



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101652452 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 200880002498. 8

(22) 申请日 2008. 01. 11

(30) 优先权数据

0700606. 7 2007. 01. 11 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 07. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/050309 2008. 01. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/084109 EN 2008. 07. 17

(73) 专利权人 克里索普提克斯株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 V·库兹明 A·诺克尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

C07D 333/76 (2006. 01)

C09K 19/12 (2006. 01)

C09K 19/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2001/0044552 A1, 2001. 11. 22,

WO 2006025474 A1, 2006. 03. 09,

JP 特开 2005-281259 A, 2005. 10. 13,

审查员 王富强

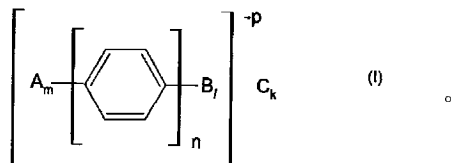
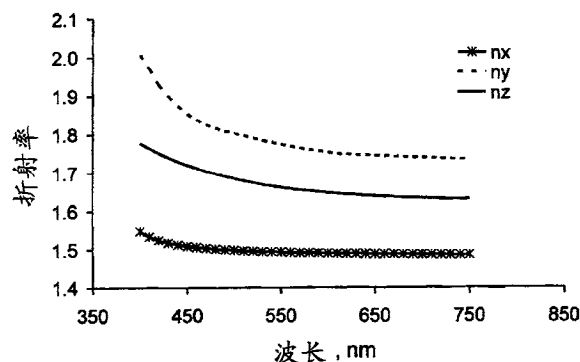
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

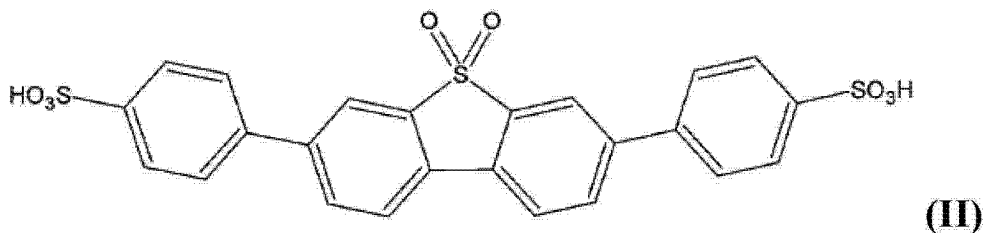
多环有机化合物、光学各向异性膜及其生产方法

(57) 摘要

本发明公开了对可见光谱区域内的电磁辐射基本透明的多环有机化合物, 以及含有至少一种所述多环有机化合物的光学各向异性膜, 以及它们的制备方法。所述多环有机化合物具有通式 (I), 其中, A 和 B 为酸基团, n 为范围为 3 至 10 的苯环数目; m 为 0、1、2 或 3; l 为 1、2 或 3; p 为 1、2、3、4、5 或 6; C 为选自 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Gd^{3+} 及其任意组合的抗衡离子; k 为用于补偿等于 $(-p)$ 的负电荷所必需的抗衡离子的数量,

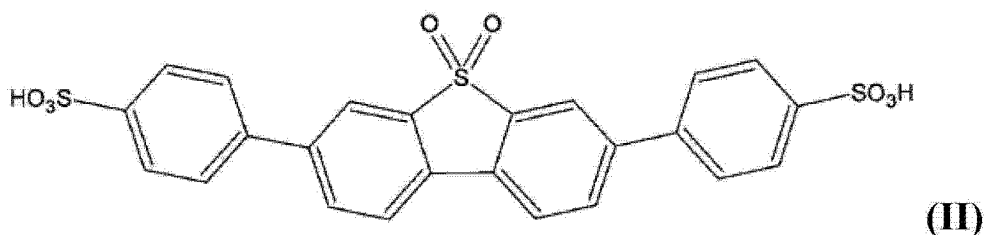


1. 一种结构式(II)的多环有机化合物：



其中所述有机化合物对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的,并且所述有机化合物的溶液能够在基质上形成一层基本透明且光学各向异性的固体层。

2. 一种在具有前表面和后表面的基质上的光学各向异性膜,包括涂敷在基质前表面上的一层有机层,其中所述有机层包括至少一种结构式(II)的多环有机化合物：



其中所述有机层对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的。

3. 权利要求2的光学各向异性膜,其中所述各向异性膜基本上不溶于水和/或与水混溶的溶剂。

4. 权利要求2和3中任一项的光学各向异性膜,其中所述有机层为一种双轴延迟层,它在基质表面的法线方向上具有一个折射率(n_z),对应于基质表面的平面内互相垂直的两个方向上还有两个折射率(n_x 和 n_y),其中所述折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 满足下述条件: $n_y > n_z > n_x$ 。

5. 权利要求2和3中任一项的光学各向异性膜,其中所述基质对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的。

6. 权利要求2和3中任一项的光学各向异性膜,其中所述基质由聚合物制成。

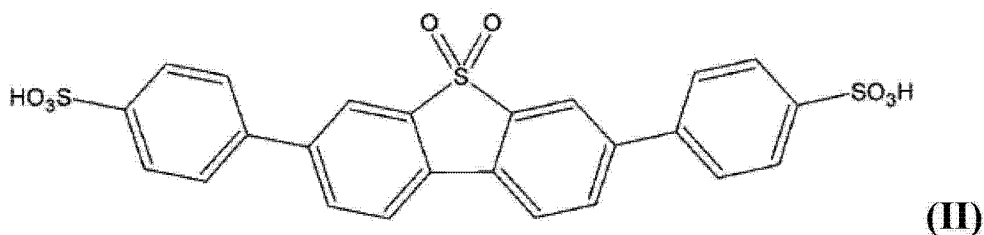
7. 权利要求2和3中任一项的光学各向异性膜,其中所述基质由玻璃制成。

8. 权利要求2和3中任一项的光学各向异性膜,还包括涂敷在所述有机层上部上的一层另外的透明粘合层。

9. 权利要求8的光学各向异性膜,还包括涂敷在所述透明粘合层上的一层保护涂层。

10. 一种生产基质上的光学各向异性膜的方法,包括以下步骤：

- (1) 制备一种结构式(II)的多环有机化合物的溶液；



其中所述有机化合物对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的,

- (2) 在基质上涂敷溶液的液体层；以及

- (3) 干燥从而形成固体层。

11. 权利要求 10 的方法,还包括在干燥步骤之前,在水溶液层上施加外部的定向作用,其中所述施加定向作用的步骤与所述涂敷溶液的步骤同时进行或在所述涂敷溶液步骤之后进行。

12. 权利要求 10 至 11 中任一项的方法,其中所述溶液为基于水和 / 或与水混溶的溶剂的水溶液。

13. 权利要求 10 至 11 中任一项的方法,其中所述干燥步骤在 20-60℃范围内的温度下通过气流进行。

14. 权利要求 10 至 11 中任一项的方法,其中在将溶液涂敷之前,对所述基质进行预处理以使其表面具有亲水性。

15. 权利要求 10 至 11 中任一项的方法,其中对所述形成的固体层使用金属盐溶液进行处理。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述金属盐包括选自 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Sr^{2+} 阳离子的阳离子。

17. 权利要求 10 至 11 中任一项的方法,其中所述多环有机化合物的溶液为一种溶致液晶溶液。

18. 权利要求 10 至 11 中任一项的方法,其中按涂敷水溶液、定向作用和干燥的顺序使技术操作重复进行两次或两次以上并且每个得到的固体层使用水溶液形成,该溶液与前次循环中使用的相同或不同。

多环有机化合物、光学各向异性膜及其生产方法

[0001] 本发明涉及对于可见光谱区域的电磁辐射基本透明的多环有机化合物。基于这类化合物的光学各向异性膜可用作液晶显示器的补偿器,更具体而言,可用作延迟器。

[0002] 近年来,液晶显示器(LCD)技术成功地替代了阴极射线管(CRT)用作电视、计算机(例如笔记本电脑或台式计算机)、手表、移动电话等的监视器。然而,LCD仍有一些需要解决的技术问题,例如发光视角效果、对比度下降和亮度转换等。

[0003] 因此,技术的发展提出了开发基于新材料的具有所需可控特性的光学元件的任务。光学各向异性的薄膜是解决方案中的一种。

[0004] 光学各向异性薄膜是现有技术中公知的。聚乙烯醇(PVA)膜通过单轴延展和有机染料或碘的着色而具有光学各向异性。然而,基于PVA的薄膜的特征是热稳定性较低,这为某些实际应用带来了很大的局限性。基于PVA的膜在例如Liquid Crystals-Applications and Uses, B Bahadur(ed.), World Scientific, Singapore-New York(1990), Vol. 1, 第101页中有所描述。

[0005] 不仅聚合物,而且单独的化合物在某些条件下也能够形成薄膜。某些类型的有机染料被用于制造光学各向异性薄膜。通过将染料分子形成的超分子的水性液晶(LC)溶液涂敷于基质表面上,然后蒸发水分,形成基于所述染料的膜。通过所述基质表面的初级机械取向,或者通过对基质上的LC膜材料施加外部的机械、电磁或其它的定向力,从而使得涂敷的薄膜具有各向异性。

[0006] 在 J. Lydon, Chromonics, Handbook of Liquid Crystals, Wiley VCH, Weinheim(1998), Vol. 2B, 第981-1007页中,描述了有机染料形成液晶相的能力、由所述染料溶液制备膜的方法以及基于染料的薄膜的光学特性。

[0007] 与有机染料分子具有类似分子结构但是不具有可见光谱区域内的吸收能力的有机共轭化合物,可用于生产用于液晶显示器的延迟器和补偿器。

[0008] 取代的三联苯是现有技术已知的。如 Journal of Organic Chemistry, 1956, 第1152-1155页所述,用氯磺酸或20%的浓硫酸在较高温度下对p-三联苯进行的磺化生成4'-7-二磺基-3-苯基二苯并噻吩二氧化物。然而,由这种p-三联苯的衍生物不能形成光学各向异性膜。

[0009] 延迟器和补偿器是在没有吸收的光谱区域内具有相延迟特性的膜。所述膜的相延迟或补偿特性是通过其被称为双折射指数(Δn)的双折射特性测定的。

[0010] $\Delta n = |n_o - n_e|$,

[0011] 其中 Δn 是对于异常波的折射率(n_e)和正常波的折射率(n_o)之间的差值。所述 n_e 和 n_o 值根据介质中分子的取向和光的传播方向而变化。例如,当光传播的方向与光学轴或晶轴一致时,主要观察到的是正常偏振。当光沿着与光学轴垂直或成一定角度的方向传播时,从介质中出射的光会分离为异常部分和正常部分。

[0012] 还有一点很重要,基于有机芳香化合物的膜除了具有独特的光特性之外,还具有高环境稳定性的特性,特别是热稳定性和辐射稳定性(光稳定性)。

[0013] 通常,有机共轭化合物不易溶于水。但是分子中引入一些官能团可改进其水溶性,

例如为此目的可使用某些酸基团如各种极性基团。

[0014] 含有取代的低聚苯基（联苯基和三联苯基）链的化合物是现有技术中已知的。例如，GB 专利 No. 1441571 中描述了能够形成液晶相的对位取代的联苯基，所述对位取代基例如为硝基或羟基。

[0015] 例如，在 GB 专利 No. 1433130 中描述了在低聚苯基链的末端苯环中引入两种不同的对位取代基（即烷基和氰基）以及所述化合物形成液晶相的能力。

[0016] GB 专利 No. 2227742 中描述了在宽的温度范围内能够形成液晶相的化合物，所述化合物包括氟化三联苯基链，其中末端苯环中的对位取代基为烷基。

[0017] US 专利申请 No. 2001, 044, 552 中描述了能够形成液晶层的含有磺烷基取代的三联苯基链的化合物以及基于上述化合物的自形成单层。

[0018] 由于所述光学膜可用于上述多种技术涂敷的涂层，因此它们应用的环境经常具有高湿度以及其它侵蚀性条件。因此，需要新的制造光学薄膜的材料，所述光学膜在可见光谱区域内中基本透明，同时还在高湿度条件下稳定。另外重要的是需要一种用于制造所述光学膜的简单而可重复的生产方法。

[0019] 在本发明说明书和权利要求书中使用的各种术语的定义如下。

[0020] 本文中所使用的术语“多环有机化合物”指的是具有至少两个取代的或非取代的苯环序列，它们以式 (I) 中如下所示的方式键合；所述序列中任选含有至少一个通过另外的共价键连接两个相邻苯环的二价基团，并且所述序列中任选含有至少一个位于两个相邻苯环之间的杂环基团。

[0021] 术语“二价基团”意为可形成两个独立共价键的桥接基团，或者换言之，意为具有可用于与另外的化学片段键合的任何二价基团。

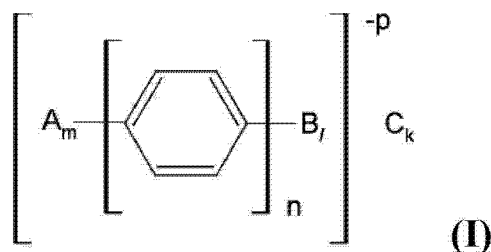
[0022] 所使用的术语“杂环基团”意为一种单芳香环、双芳香环或三芳香环的体系，所述体系中含有至少一个选自氮、硫或氧的杂原子，除非特别指明，所述芳香环通过碳或氮相连接。

[0023] 所使用的术语“酸基团”意为这样一种基团：它能够被碱溶液中和而形成在水中可离子化的盐基团。

[0024] 术语“薄膜”表示厚度小于约 1000 微米的膜。

[0025] 在第一方面中，本发明提供了一种通式 (I) 的有机化合物：

[0026]

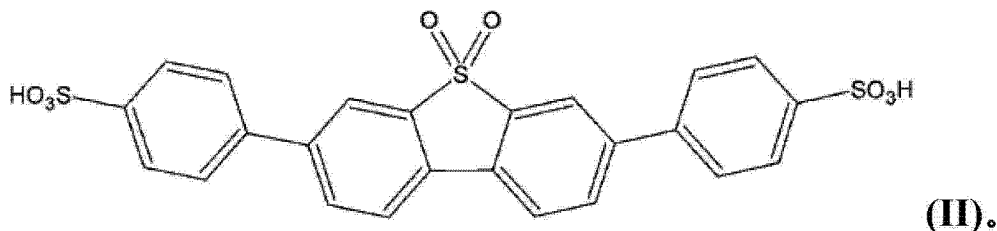


[0027] 其中，n 为范围为 3 至 10 的苯环数目；A 和 B 为酸基团，m 为 0、1、2 或 3；l 为 1、2 或 3；p 为 1、2、3、4、5 或 6；C 为选自 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Gd^{3+} 及其任意组合的抗衡离子；k 为补偿等于 (-p) 的负电荷所必需的抗衡离子的数量。所述有机化合物对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的，并且所述有机化合物的溶液能够在基质上形成一层基本透明并且光学各向异性的固体膜。

[0028] 在一个实施方案中,所述有机化合物还可包括相同或不同的二价基团 X_i ,所述二价基团 X_i 通过另外的共价键与两个相邻的苯环键合,如结构式 (III) 和 (IV) 所示,其中 i 为范围为 1 至 $(n-1)$ 的数字。在另一个实施方案中,所述二价基团选自 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 和 $-NH-$ 。所述酸基团 A 和 B 独立地优选选自磺酸基团、羧酸基团和膦酸基团。

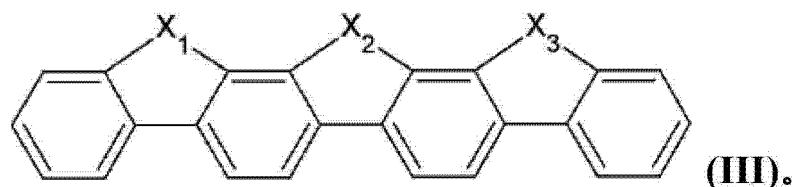
[0029] 在本发明的另一个实施方案中,所述有机化合物具有结构式 (II)

[0030]



[0031] 在本发明的另一个实施方案中,所公开的有机化合物具有结构式 (III) 并包括二价基团 X_1 、 X_2 和 X_3 ,其中所有基团 X_i (在结构式 III 中,作为实例, i 被限定为 3) 均位于相对于形成苯环链的键而言的任何一侧

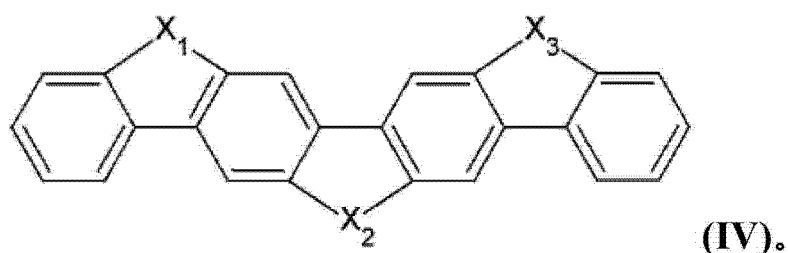
[0032]



[0033] 在本发明的另一个实施方案中,所公开的有机化合物具有与式 (III) 类似的结构式,并包括二价基团 X_i ,其中 i 可为 1 至 $(n-1)$ 之间的任意数值,并且所有基团 X_i 均位于相对于形成苯环链的键而言的任何一侧。

[0034] 在本发明的另一个实施方案中,所公开的有机化合物具有结构式 (IV) 并包括二价基团 X_1 、 X_2 和 X_3 ,其中基团 X_i (在式 IV 中,作为实例, i 被限定为 3) 位于相对于形成苯环链的键而言的两侧。在本发明化合物中的二价基团的一种可能位置示于结构式 (IV) 中:

[0035]



[0036] 在本发明的另一个实施方案中,所公开的有机化合物具有与式 (IV) 类似的结构式,并包括二价基团 X_i ,其中 i 可为 1 至 $(n-1)$ 之间的任意数值,并且基团 X_i 位于相对于形成苯环链的键而言的两侧。

[0037] 在另一个实施方案中,式 (I) 的多环化合物包括基团 X_i 相对于形成所述低聚苯环链的键而言的任意位置组合。

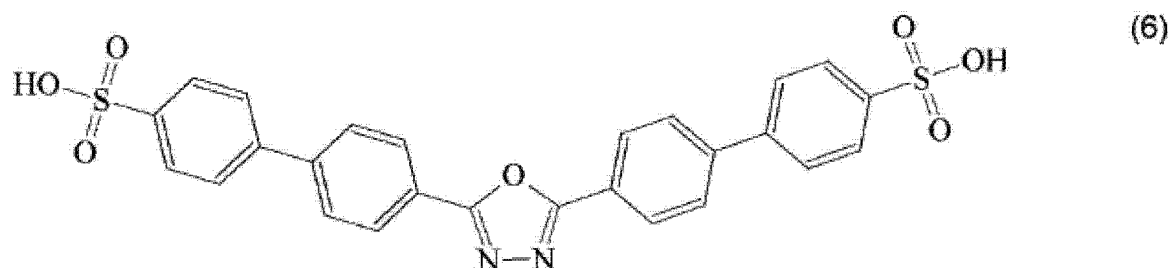
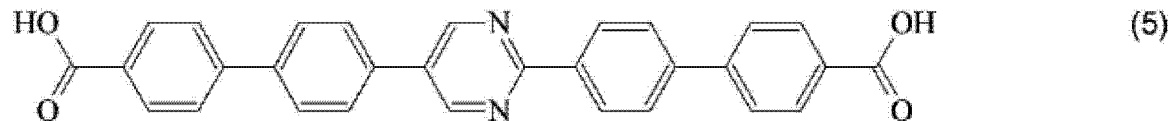
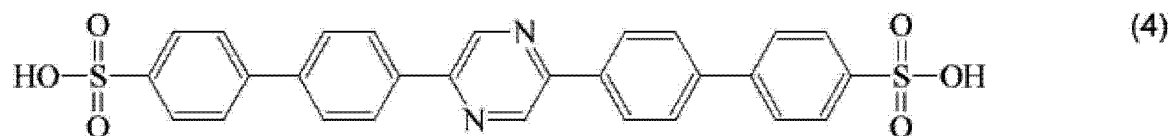
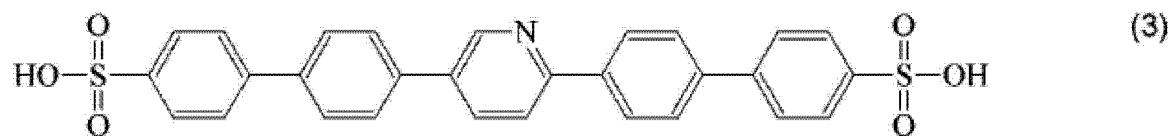
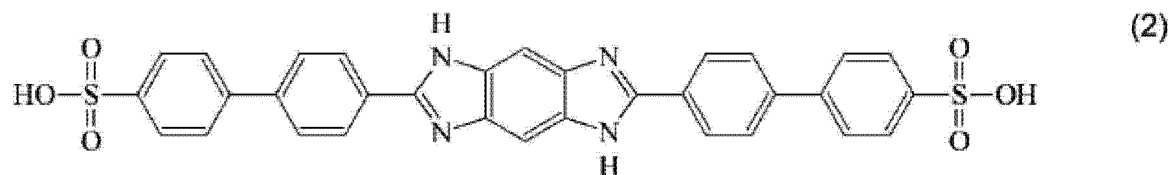
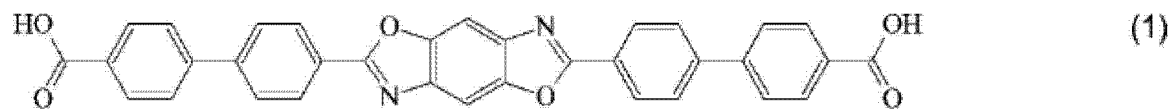
[0038] 在本发明的一个实施方案中,所述有机化合物还包括至少一个位于两个相邻苯环之间的杂环基团。在本发明的另一个实施方案中,所述有机化合物还包括至少两个相同或不同的位于两个相邻苯环之间的杂环基团。

[0039] 在所述有机化合物的一个优选实施方案中,所述杂环基团选自苯并二噁唑、苯并二咪唑、吡啶、吡嗪、嘧啶和 1,3,4-噁二唑。

[0040] 表 1 示出了含有至少一个杂环基团并具有对应于结构式 1-6 的结构通式的有机化合物的实例。

[0041] 表 1. 含有杂环基团的有机化合物的实例

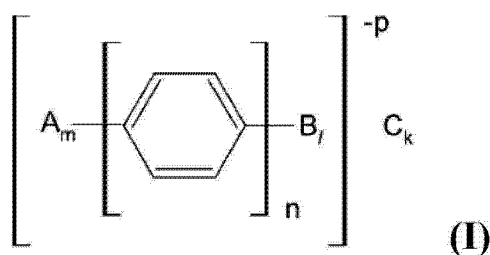
[0042]



[0043] 所公开有机化合物的低聚苯基链提供了足以在可见光谱区域中不发生光吸收的电子共轭;另一方面,所述链提供了刚性主体。在末端苯环中的酸基团为有效形成液晶相的分子定向提供了额外的可能性。

[0044] 在第二方面中,本发明提供了一种在具有前表面和后表面的基质上的光学各向异性膜,其包括涂敷在基质前表面上的至少一层有机层,其中所述层包括至少一种通式 (I) 的有机化合物:

[0045]



[0046] 其中, n 为范围为 3 至 10 的苯环数目; A 和 B 为酸基团, m 为 0、1、2 或 3; l 为 1、2 或 3; p 为 1、2、3、4、5 或 6; C 为选自 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Gd^{3+} 及其任意组合的抗衡离子; k 为补偿等于 $(-p)$ 的负电荷所必需的抗衡离子的数量。所述有机层对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的。

[0047] 在所公开光学各向异性膜的另一个实施方案中, 所述有机化合物还可包括相同或不同的二价基团 X_i , 所述二价基团 X_i 通过另外的共价键与两个相邻的苯环键合, 其中“ i ”为范围为 1 至 $(n-1)$ 的数字。

[0048] 在所述光学各向异性膜的另一个实施方案中, 所述有机化合物包括至少一个二价基团 X_i , 所述二价基团 X_i 选自 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 和 $-NH-$ 。

[0049] 在所述光学各向异性膜的一个实施方案中, 所述酸基团 A 和 B 独立地选自磺酸基团、羧酸基团和膦酸基团。在所述光学各向异性膜的另一个实施方案中, 所述有机化合物具有上述结构式 (II)。在所述光学各向异性膜的又一个实施方案中, 所述有机化合物具有上述结构式 (III) 并包括如上所述的二价基团 X_1 、 X_2 和 X_3 。在所述光学各向异性膜的另一个实施方案中, 所公开的有机化合物具有与式 (III) 类似的结构式, 并包括二价基团 X_i , 其中 i 可为 1 至 $(n-1)$ 之间的任意数值, 并且所有基团 X_i 均位于相对于形成苯环链的键而言的任意一侧。

[0050] 在所述光学各向异性膜的另一个实施方案中, 所述有机化合物具有上述结构式 (IV) 并包括如上所述的二价基团 X_1 、 X_2 和 X_3 。在所述光学各向异性膜的另一个实施方案中, 所公开的有机化合物具有与式 (IV) 类似的结构式并包括二价基团 X_i , 其中 i 可为 1 至 $(n-1)$ 之间的任意数值, 并且基团 X_i 位于相对于形成苯环链的键而言的两侧。

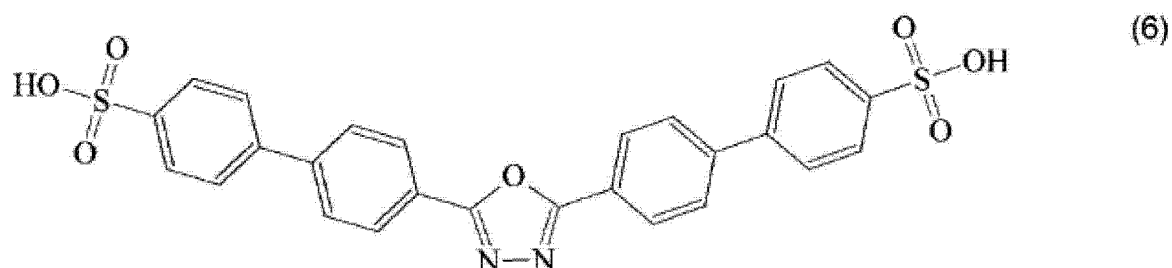
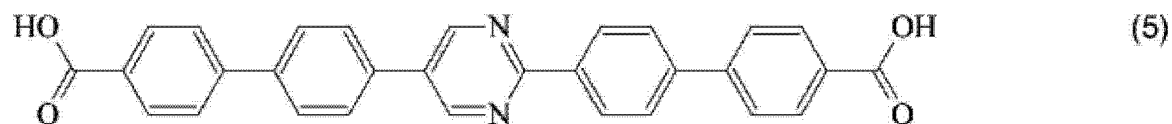
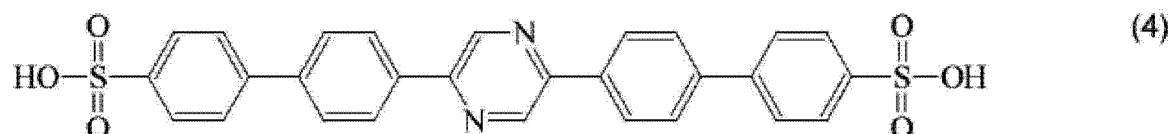
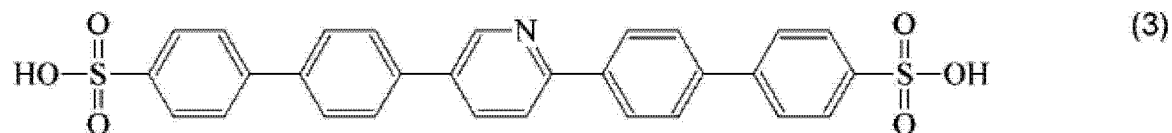
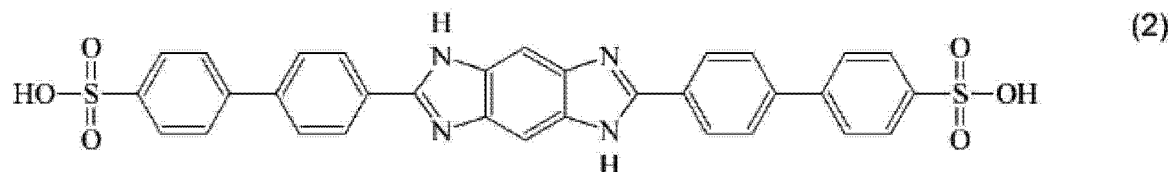
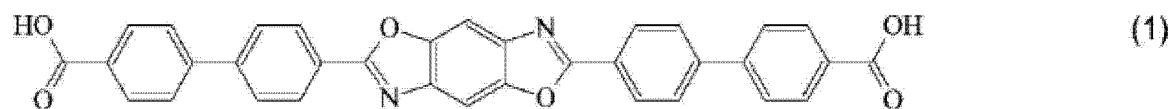
[0051] 在另一个实施方案中, 式 (I) 的多环化合物包括基团 X_i 相对于所述低聚苯环链而言的任意位置组合。

[0052] 在本发明的一个实施方案中, 所述光学各向异性膜包括式 (I) 化合物, 所述化合物中至少一个杂环基团位于两个相邻苯环之间。在所述光学各向异性膜的另一个实施方案中, 所述有机化合物还包括位于两个相邻苯环之间的至少两个的相同或不同的杂环基团。在所述光学各向异性膜的一个优选实施方案中, 所述杂环基团选自苯并二噁唑、苯并二咪唑、吡啶、吡嗪、嘧啶和 1, 3, 4-噁二唑。

[0053] 在所述光学各向异性膜的一个实施方案中, 所述有机化合物选自具有对应于表 1 所给出的结构 1-6 的结构通式的化合物。

[0054] 表 1. 含有杂环基团的有机化合物的实例

[0055]



[0056] 在另一个实施方案中,所述光学各向异性膜基本上不溶于水和 / 或与水混溶的溶剂。

[0057] 在本发明光学各向异性膜的另一个实施方案中,所述有机层为一种双轴延迟层,它在基质表面的法线方向上具有一个折射率 (n_z),对应于基质表面的平面内互相垂直的两个方向上还有两个折射率 (n_x 和 n_y)。在又一个实施方案中,所述各折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 满足下述条件:

[0058] $n_x < n_z < n_y$ 。

[0059] 在所公开光学各向异性膜的又一个实施方案中,所述基质对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的。在又一个实施方案中,所述基质由聚合物制成。在所公开光学各向异性膜的又一个实施方案中,所述基质由玻璃制成。

[0060] 所公开的本发明还提供了一种还包括置于所述光学各向异性膜上部上的一层另外的透明粘合层的光学各向异性膜。在本发明的另一个实施方案中,所述光学各向异性膜还包括置于光学各向异性膜上部上的一层另外的透明粘合层。在本发明的一个实施方案中,所述光学各向异性膜还包括在上述透明粘合层上形成的一层保护涂层。

[0061] 在本发明的又一个实施方案中,所述光学各向异性膜包括两层或两层以上的有机层,所述有机层中的各层含有不同的具有结构通式 (I) 的多环有机化合物,以保证能够

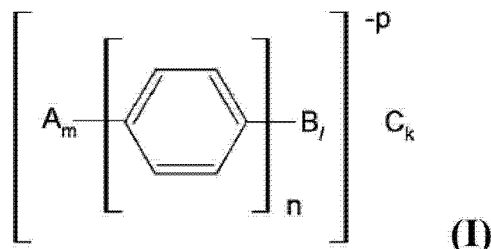
吸收在 UV 光谱区域内的至少一个预定波长亚区域的电磁辐射。

[0062] 本发明还提供了一种在潮湿环境下具有高稳定性特征的膜。

[0063] 在第三方面中,本发明提供了一种在基质上生产光学各向异性膜的方法,其包括以下步骤:

[0064] (1) 制备具有结构通式 (I) 的多环有机化合物的溶液或所述化合物结合物的溶液;

[0065]



[0066] 其中, n 为范围为 3 至 10 的苯环数目; A 和 B 为酸基团; m 为 0、1、2 或 3; l 为 1、2 或 3; p 为 1、2、3、4、5 或 6; C 为选自 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Gd^{3+} 及其任意组合的抗衡离子; k 为补偿等于 $-p$ 的负电荷所必需的抗衡离子的数量; 其中所述有机化合物对于可见光谱区域内的电磁辐射是透明的;

[0067] (2) 在基质上涂敷溶液的液体层; 以及

[0068] (3) 干燥从而形成固体层。

[0069] 在本发明的一个实施方案中,所述方法还包括:在涂敷液体层的同时或在所述涂敷步骤之后但在干燥步骤之前,对溶液的液体层施加外部的定向作用。所述外部定向作用可通过在用任何工具将溶液铺在表面上时施加的机械力例如剪切力而产生,所述工具选自 Mayer 棒(一种缠绕有线的圆柱状棒)、槽形喷嘴(slot-die)或本领域已知的任何其它工具。除了机械力之外,还可使用电力、电磁力、重力或其它能够使膜在基质上以所需模式发生取向的任何力。

[0070] 在一个实施方案中,本发明提供了一种相对简便且成本低廉的方法,用于生产具有相延迟特性的有机光学各向异性膜,特别是光学延迟器或补偿器。在另一个实施方案中,本发明提供了通过喷涂水溶液而在基质上涂敷液体层的方法。在本发明的又另一个实施方案中,用于 LLC 相形成的低浓度液晶溶液为制备光学薄膜提供了可能。在一个实施方案中,本发明提供了一种形成不溶于水的光学薄膜的方法。在另一个实施方案中,本发明提供了具有对潮湿变化低敏感度特征的膜,从而使得所得的膜具有高环境稳定性。

[0071] 在本发明方法的另一个实施方案中,所述溶液也保证对在 UV 光谱区域内的至少一个预定波长亚区域中的电磁辐射有最大吸收。溶液吸收电磁辐射时所处的那部分 UV 光谱区域被称为亚区域。

[0072] 在本发明方法的又另一个实施方案中,所述有机化合物可包括相同或不同的二价基团 X_i ,所述二价基团 X_i 通过另外的共价键与两个相邻的苯环键合,其中“ i ”为范围为 1 至 $(n-1)$ 的数字。

[0073] 在本发明方法的一个实施方案中,所述具有结构通式 (I) 的化合物中的酸基团 A 和 B 独立地选自磺酸基团、羧酸基团和膦酸基团。在本发明方法的另一个实施方案中,所述有机化合物具有上述结构式 (II)。

[0074] 在本发明方法的又一个实施方案中,所述有机化合物具有结构式(III)并包括如上所述的二价基团 X_1 、 X_2 和 X_3 。在本发明方法的另一个实施方案中,本发明的有机化合物具有与式(III)类似的结构式并包括二价基团 X_i ,其中 i 可为1至 $(n-1)$ 之间的任意数值,并且所有基团 X_i 均位于相对于形成苯环链的键而言的任何一侧。

[0075] 在本发明方法的又一个实施方案中,所述有机化合物具有上述结构式(IV)并包括如上所述的二价基团 X_1 、 X_2 和 X_3 。在本发明方法的另一个实施方案中,本发明的有机化合物具有与式(IV)类似的结构式,并包括二价基团 X_i ,其中 i 可为1至 $(n-1)$ 之间的任意数值,并且基团 X_i 位于相对于形成苯环链的键而言的两侧。

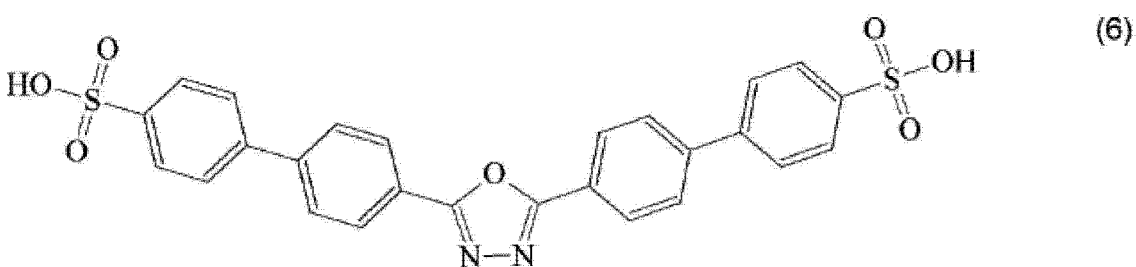
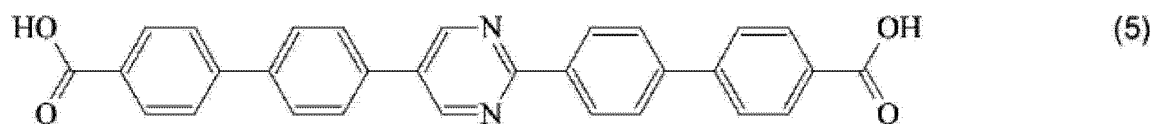
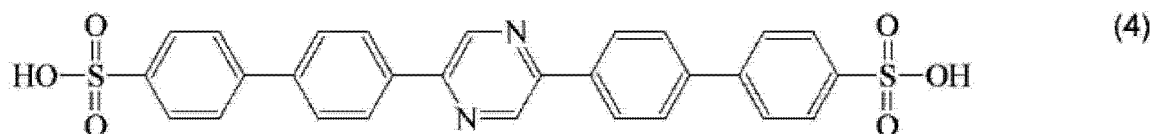
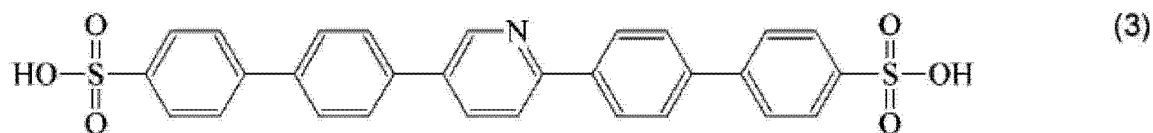
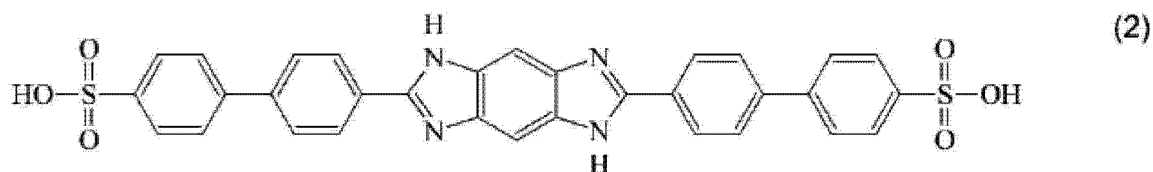
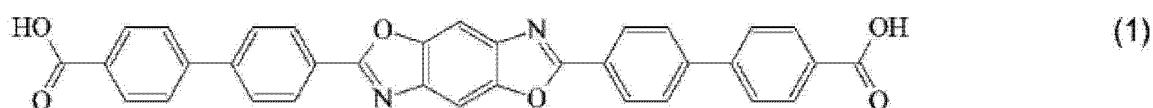
[0076] 在本发明方法的另一个实施方案中,式(I)的多环化合物包括基团 X_i 相对于所述低聚苯环链而言的任意位置组合。

[0077] 在本发明的一个实施方案中,所公开的方法还包括具有至少一个位于有机化合物的两个相邻苯环之间的杂环基团。在本发明方法的另一个实施方案中,所述有机化合物还包括至少两个位于两个相邻苯环之间的相同或不同的杂环基团。在一个优选实施方案中,所述杂环基团选自苯并二噁唑、苯并二咪唑、吡啶、吡嗪、嘧啶和1,3,4-噁二唑。

[0078] 在本发明方法的一个实施方案中,所述有机化合物选自具有对应于表1所示的结构1-6的结构通式的化合物。

[0079] 表1. 含有杂环基团的有机化合物的实例

[0080]



[0081] 在至少一个酸基团为 SO_3^- 的实施方案中,所述方法优选包括一个用含有阳离子的金属盐溶液处理膜的另外步骤,所述阳离子选自 $\text{Ba}^{(2+)}$ 、 Pb^{2+} 和 Sr^{2+} 阳离子。

[0082] 在本发明方法的又另一个实施方案中,所述溶液为基于水和 / 或可与水混溶的溶剂的水溶液。

[0083] 在本发明的另一个实施方案中,对所述基质进行预处理以使其表面具有亲水性。

[0084] 在本发明方法的又另一个实施方案中,所述水溶液为一种溶致液晶溶液。

[0085] 在另外的实施方案中,所述干燥步骤在较高的温度下进行。在一个优选的实施方案中,所述温度在约 20–60°C 的范围内。

[0086] 在又另一个实施方案中,按溶液液体层涂敷、定向步骤和干燥步骤的顺序使技术操作重复进行两次或两次以上并且每个得到的固体层使用水溶液形成,该溶液与前次循环中使用的相同或不同。

[0087] 在参照附图和阅读以下实施例的详细描述和以下提供的所附权利要求书之后,本发明的其它目的和优势将变得显而易见,附图中:

[0088] 图 1 显示的是一种基于式 (II) 化合物的薄双折射板的折射率与波长之间的对应关系。

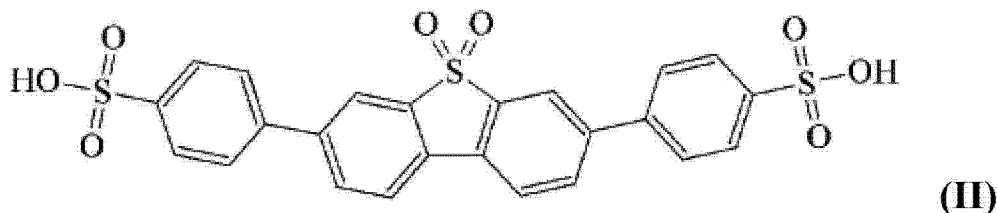
[0089] 下述实施例是本发明的某些化合物的制备方法和使用方法的详细描述。提供下述

实施例是为了示例说明本发明的实施方案,并不意在限制本发明的范围。在下述实施例中,所有百分比均为重量百分比,所有温度均为摄氏温度。

[0090] 实施例 1

[0091] 实施例 1 描述式 (II) 多环有机化合物的制备。

[0092]



[0093] 通过 1,1':4',1'':4'',1''':4'''-四联苯的磺化来制备 4,4'-(5,5-二氧二苯并[b,d]噻吩-3,7-二基)二苯磺酸(II)。将 1,1':4',1'':4'',1''':4'''-四联苯(10g)注入 0%-20%的浓硫酸(100ml)中。将反应物在加热或室温条件下搅拌 5 小时。然后将反应混合物用水(170ml)稀释。最终得到的硫酸浓度变为约 55%。将沉淀过滤并用冰乙酸(约 200ml)冲洗。将滤饼在烘箱中以约 110℃干燥。上述过程得到 8g 的 4,4'-(5,5-二氧二苯并[b,d]噻吩-3,7-二基)二苯磺酸。

[0094] 对产物进行 ^1H NMR 分析(Bruker Avance-600, DMSO- d_6 , δ , ppm), 得到如下结果: 7.735(d, 4H, 4CH^{Ar} (3, 3', 5, 5')) ; 7.845(d, 4H, 4CH^{Ar} (2, 2', 6, 6')) ; 8.165(dd, 2H, 2CH^{Ar} (2, 8)) ; 8.34(m, 4H, 4CH^{Ar} (1, 9, 4, 6))。使用 UV/VIS Varian Cary 500 光谱仪对水溶液中的产物进行电子吸收光谱分析, 结果显示最大吸收为: $\lambda_{\text{max}1}=218\text{nm}$ ($\epsilon=3.42\times 10^4$), $\lambda_{\text{max}2}=259\text{nm}$ ($\epsilon=3.89\times 10^4$), 和 $\lambda_{\text{max}3}=314\text{nm}$ ($\epsilon=4.20\times 10^4$)。使用 Bruker Daltonics Ultraflex TOF/TOF 对产物进行质谱分析, 结果如下: 分子离子 ($M^+=529$), $\text{FW}=528.57$ 。

[0095] 实施例 2

[0096] 实施例 2 描述使用溶致液晶溶液形成光学各向异性膜的制备方法。

[0097] 按照实施例 1 所述获得 4,4'-(5,5-二氧二苯并[b,d]噻吩-3,7-二基)二苯磺酸(1g), 然后与 3.8ml 蒸馏水和 1.1ml 的 10% 钠盐水溶液混合, 然后在室温(23℃)下搅拌直至形成溶致液体溶液(大约 1 小时)。

[0098] 制备 LCD 级钙钠玻璃基质用于涂敷。将所述基质置于 NaOH(w/w10%) 和 KMnO_4 (w/w 0.1%) 水溶液中, 进行超声浴 30 分钟, 然后用去离子水冲洗, 用压缩空气流进行干燥。使用 #15 号 Mayer 棒以 200mm/s 的线速度(湿度=30%, 温度=23℃)将上述溶致液晶溶液涂敷在经预处理的玻璃基质上。再使用压缩空气流对经涂敷的溶液进行干燥直至形成光学各向异性膜。

[0099] 所产生的光学各向异性膜的厚度在 420 至 450 μm 的范围内。可通过改变水溶液中所述有机化合物的浓度来调节所述厚度。所形成的光学各向异性膜在可见光谱区域内为澄清(无色)和透明的。图 1 显示了根据本发明形成的光学各向异性膜的折射率与波长之间的对应关系。

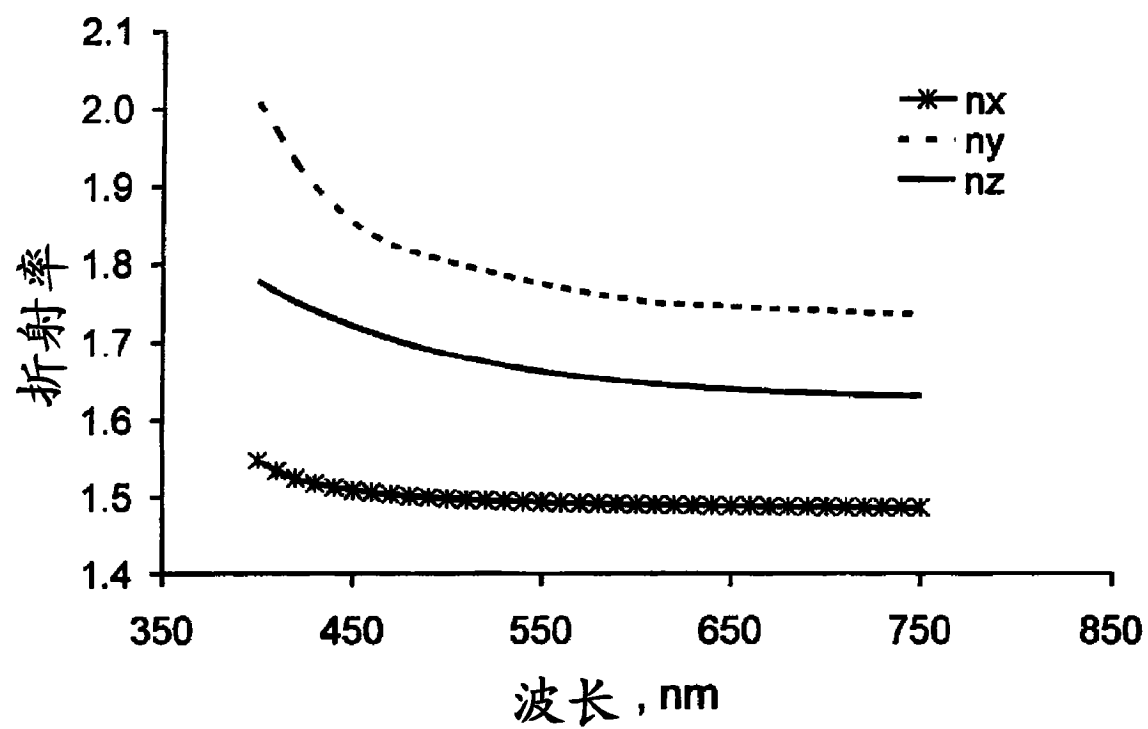


图 1