(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119343428 A
(43)申请公布日 2025.01.21

(21)申请号 202380045364.9
(22)申请日 2023.06.07
(30)优先权数据
22178343.4 2022.06.10 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/065160 2023.06.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/237572 EN 2023.12.14
(71)申请人 默克专利股份有限公司
地址 德国
(72)发明人 J·布拉德福德 T·泊利特 M·科瑞利 I·加德纳
(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 19/58(2006.01)
C09K 19/04(2006.01)

权利要求书3页 说明书48页 附图1页

(54)发明名称

可聚合液晶介质和经聚合液晶膜

(57)摘要

本发明涉及可聚合LC介质,其包含一种或多种二反应性或多反应性介晶化合物、一种或多种具有(s)-构型的手性化合物、一种或多种具有(R)-构型的手性化合物,其中至少一种手性化合物包含可光异构化基团。此外,本发明还涉及其制备方法,从相应的可聚合LC介质可获得的聚合物膜,以及制备这种聚合物膜的方法。这些聚合物膜可用于例如调节液晶显示器(LCD)的光学特性、改进光利用效率或确保有机发光器件(OLED)的抗反射性和可见度,甚至用于AV/VR的目的。因此,本发明还涉及这种聚合物膜和所述可聚合LC介质在光学、电光学、装饰或安全应用中的用途,以及相应的器件。

CN 119343428 A

1.可聚合LC介质,其包含一种或多种二反应性或多反应性介晶化合物、一种或多种具有(S)构型的手性化合物和另外的一种或多种具有(R)构型的手性化合物,其中所述(S)构型的手性化合物或(R)构型的手性化合物中的至少一种选自光反应性手性化合物。

2.根据权利要求1所述的可聚合LC介质,其中所述(S)构型的手性化合物或(R)构型的手性化合物中的至少一种选自可聚合光反应性手性化合物。

3.根据权利要求1或2所述的可聚合LC介质,其中所述介质的$|HTP_{\Delta}|$在0.1μm^{-1}至100μm^{-1}的范围内。

4.根据权利要求1至3中一项或多项所述的可聚合LC介质,其进一步包含光引发剂。

5.根据权利要求4所述的可聚合LC介质,其中光引发剂的浓度与所有手性化合物的总浓度之比在1:1至1:5的范围。

6.根据权利要求1至5中一项或多项所述的可聚合LC介质,其中一种或多种二反应性或多反应性介晶化合物选自式DRM

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

其中

P^1及P^2彼此独立地表示可聚合基团,

Sp^1及Sp^2彼此独立地是间隔基团或单键,且

MG是棒状介晶基团,其优选地选自式MG

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

其中

A^1及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及S的杂原子,且任选地经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、$-SF_5$、任选地经取代的甲硅烷基、具有1至12个、优选地1至6个C原子的芳基或杂芳基,及具有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原子任选地经F或Cl替代,

R^x及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-、$-OCH_2$-、$-CH_2O$-、$-SCH_2$-、$-CH_2S$-、$-CF_2O$-、$-OCF_2$-、$-CF_2S$-、$-SCF_2$-、$-CH_2CH_2$-、$-(CH_2)_{n1}$-、$-CF_2CH_2$-、$-CH_2CF_2$-、$-CF_2CF_2$-、-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,

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2,

n1为整数1至10,优选1、2、3或4。

7.根据权利要求1至6中一项或多项所述的可聚合LC介质,其中二反应性或多反应性介晶化合物,优选式DRM及其子式的那些,的浓度优选为5至70%,非常优选10至60%,更优选20至55%。

8.根据权利要求1至7中一项或多项所述的可聚合LC介质,其包含一种或多种单反应性介晶化合物,优选选自式MRM的化合物:

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

其中P^1、Sp^1及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、任选地经取代的甲硅烷基、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原子任选地经F或Cl替代，

X是卤素，优选地F或Cl，且

R^x及R^y彼此独立地为H或具有1至12个C原子的烷基。

9.根据权利要求1至8中一项或多项所述的可聚合LC介质，其中光反应性手性化合物选自式I的可聚合光反应性手性化合物：

P-$(Sp-X)_n$-$(A^1-Z^1)_m$-G-$(-Z^2-A^2-)_l$-R I

其中

P为CH_2=CW-COO-、WCH=CH-O-或CH_2=CH-苯基-$(O)_k$-，其中W为H、CH_3或F、Cl和k为0或1，

Sp为具有1至20个C原子的间隔基团，

X为选自-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-的基团或单键，

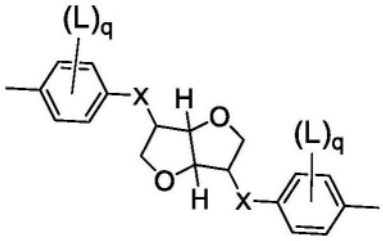
n为0或1，

Z^1和Z^2各自独立地为-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-、-OCH_2-、-CH_2O-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-C≡C-或单键，

A^1和A^2各自独立地为1,4-亚苯基，其中另外，一个或多个CH基团可被N替代，1,4-亚环己基，其中另外，一个或两个不相邻的CH_2基团可被O和/或S替代，1,4-亚环己烯基，1,4-双环(2,2,2)亚辛基，哌啶-1,4-二基，萘-2,6-二基，十氢萘-2,6-二基，或1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基，所有这些基团可以是未取代的，也可以是被卤素、氰基或硝基或具有1至7个C原子的烷基、烷氧基或酰基单取代或多取代的，其中一个或多个H原子可被F或Cl取代，

m和l各自独立地为0、1或2，

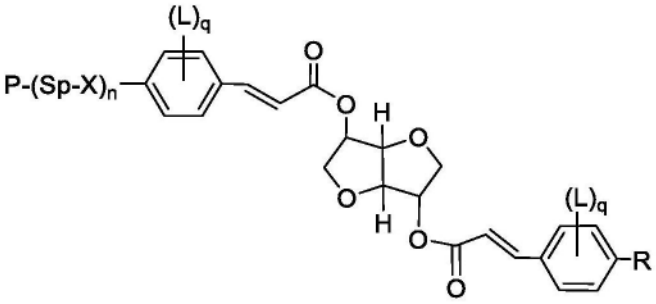
G是以下结构元素



其中q为0、1、2、3或4，且L在每种情况下独立地为卤素、氰基或硝基，或具有1至7个C原子的烷基、烷氧基或酰基，其中一个或多个H原子可被F或Cl取代，X为光反应性基团，优选肉桂酸酯基或偶氮基，且

R为具有最多25个C原子的烷基，其可为未取代的、被卤素或CN单取代或多取代的，也可以一个或多个不相邻的CH_2基团在每种情况下彼此独立地被-O-、-S-、-NH-、-$N(CH_3)$-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-或-C≡C-以使得氧原子不直接彼此连接的方式替代，或者可替代地，R为卤素、氰基或独立地具有对P-$(Sp-X)_n$-给出的含义之一。

10.根据权利要求1至9中一项或多项所述的可聚合LC介质，其中光反应性手性化合物选自式Ia的可聚合光反应性手性化合物：



Ia

其中P、Sp、X、n、L、q和R具有权利要求9中给出的含义。

11.根据权利要求1至10中一项或多项所述的可聚合LC介质,其包含一种或多种单反应性介晶化合物,其浓度为1至80％,非常优选5至70％,更优选10至60％。

12.根据权利要求1至11中一项或多项所述的可聚合LC介质的生产方法,其至少包括以下步骤:将一种或多种二反应性或多反应性介晶化合物与一种或多种具有(S)构型的手性化合物以及一种或多种具有(R)构型的手性化合物混合,其中手性化合物中的至少一种包含可光异构化基团。

13.根据权利要求1至11中一项或多项所述的可聚合LC介质用于生产表现出偏置螺距以使得手性旋转角贯穿膜厚度逐渐增加或减少的聚合物膜的用途。

14.聚合物膜的制备方法,包括以下步骤:

-将根据权利要求1至11中一项或多项所述的可聚合LC介质的层提供到基板上,该基板任选地设置有能够诱导相对于可聚合LC介质的相邻层平面配向的配向层,

-第一步,在空气中用光化辐射照射层堆叠,以及

-第二步,在惰性气体氛围中,用光化辐射照射层堆叠。

15.根据权利要求14所述的方法,其特征在于,第一步和第二步的用光化辐射照射通过暴露于UV辐射进行。

16.根据权利要求14或15所述的方法,其特征在于,第一步和第二步的照射或UV暴露在室温下进行,并且可聚合LC介质的层在第一步和第二步的照射或UV暴露期间或之间不经受热处理。

17.通过根据权利要求14至16中一项或多项所述的方法可获得的聚合物膜。

18.根据权利要求17所述的聚合物膜,其特征在于,其表现出偏置螺距,其中手性旋转角贯穿膜厚度逐渐增加或减少。

19.根据权利要求17或18所述的聚合物膜在光学组件中的用途。

20.光学组件的生产方法,其包含将根据权利要求17或18所述的聚合物膜层压到基板或另一聚合物膜上的步骤。

21.光学组件,其包含根据权利要求17或18所述的聚合物膜。

22.根据权利要求21所述的光学组件,其特征在于,其还包含+A板。

23.根据权利要求21或22所述的光学组件,其特征在于,其为QWP或抗反射组件。

24.根据权利要求17或18所述的聚合物膜或根据权利要求21至23中一项或多项所述的光学组件在光学或电光学器件中的用途。

25.光学或电光学器件,其包含根据权利要求17或18所述的聚合物膜或根据权利要求21至23中一项或多项所述的光学组件。

可聚合液晶介质和经聚合液晶膜

技术领域

[0001] 本发明涉及可聚合LC介质,其包含一种或多种二反应性或多反应性介晶化合物、一种或多种具有(s)-构型的手性化合物、一种或多种具有(R)-构型的手性化合物,其中至少一种手性化合物包含可光异构化基团。此外,本发明还涉及其制备方法,从相应的可聚合LC介质可获得的聚合物膜,以及制备这种聚合物膜的方法。这些聚合物膜可用于例如调节液晶显示器(LCD)的光学特性、改进光利用效率或确保有机发光器件(OLED)的抗反射性和可见度,甚至用于AV/VR的目的。因此,本发明还涉及这种聚合物膜和所述可聚合LC介质在光学、电光学、装饰或安全应用中的用途,以及相应的器件。

[0002] 背景和现有技术

[0003] OLED显示器用具有反射率高、就像镜子一样的金属阴极构建。重要的是,观看者只能看到OLED发出的光,而看不到从显示器反射的入射光。为了实现这一点,显示器中需要有抗反射层。

[0004] 通常,采用圆偏振器来光学地隔离入射光并消除反射。圆偏振器由线性偏振器和四分之一波长延迟器组成。为了防止任何反射光离开系统,四分之一波片(QWP)必须具有与入射光波长的四分之一精确匹配的光学延迟。理想情况下,QWP应该是消色差的,因此它对所有可见波长都表现得同样好。

[0005] 标准透明材料具有正光学色散,即折射率随着波长的增加而降低。具有标准光学色散的RM膜产生QWP,该QWP将线性偏振的输入光转换为完美的圆偏振光,反之亦然,仅适用于单一波长。所有其他波长将被转换为非理想椭圆偏振态,其中一部分光在反射后不会被偏振器吸收并传输给观看者。这导致抗反射性差,屏幕看起来可能是紫色而不是黑色。

[0006] 为了生产消色差QWP,延迟器必须具有相反(也称为负)光学色散,即折射率随着波长的增加而增加。

[0007] 制作相反光学色散QWP的一种方法是将具有正光学色散的半波片(HWP)与具有正光学色散的QWP相结合。这两个延迟器必须以指向矢相互垂直的方式层压。这种解决方案的缺点是由于必须涂覆两层单独的涂层然后将它们层压在一起而增加了工艺成本。由于层压切割工艺,产率也降低了。

[0008] 基于可聚合液晶材料的光学膜通常表现出波长依赖性延迟。在这方面,已知三种主要的光学行为:

[0009] i)“正常”或“正”光学色散,例如EP 0 940 707 B1中所述

[0010] ii)“相反”或“负”光学色散,例如WO 2016/020035 A1中所述,以及

[0011] iii)“平坦”光学色散,例如WO 2009/058396 A1中所述。

[0012] 例如,具有平坦或负色散的可聚合液晶材料可以通过向制剂中添加至少一种寻常折射率(n_o)高于非寻常折射率(n_e)的组分来制备。为此,通常需要高度共轭的取代基位于分子长轴的正交位置。这些材料在固化光学膜时吸收部分UV剂量,导致固化程度差,固化膜的热耐久性差。此外,分子嵌段在高温下在氧存在下很容易氧化。这同样适用于含有高度共轭反应性介晶的高双折射制剂,这些介晶降低了固化膜的热耐久性,通常容易变黄。

[0013] 现有技术还公开了用于具有负光学色散的双折射聚合物膜的具有H-形或T-形的可聚合化合物。例如,WO 2008/119427 A1描述了一种具有负光学色散的双折射聚合物膜,其可从包含具有H-形化合物作为负色散组分的可聚合LC介质中可获得。

[0014] 具有T-形的合适化合物和相应的具有负光学色散的双折射聚合物膜公开于例如US2015175564、WO 17079867 A1、WO16104317 A、US2015277007A1或WO 16171041A1中,并且特别是包含US 2015175564A1的式1至5表示的化合物,由WO 17/079867A1的式(I-1)至(I-5)、(I-8)、(I-14)、(I-16)至(I-36)、(I-41)、(I-54)至(I-65)、(I-75)至(I-80)、(I-82)、(I-83)、(I-86)至(I-97)和(I-121)至(I-125)表示的化合物,由WO 16104317 A1的式(A12-16)至(A12-18)、(A14-1)至(A14-3)和(A141-1)至(A143-2)表示的化合物,由US 2015/0277007A1的式(2-A)至(2-D)、(3-A)至(3-D)、(4-A)至(4-D)、(5-A)至(5-D)、(7-A)至(7-D)、(8-A)至(8-D)、(9-A)至(9-D)、(11-B)至(11-D)、(12-b)至(12-D)、(13-B)至(13-D)、(22-B)至(22-D)、(25-B)至(25-D)、(40-A)至(40-D)、(41-A)至(41-D)、(42-A)至(42-D)、(43-A)至(43-D)、(44-A)至(44-D)、(50-A)至(50-D)、(52-A)至(52-D)、(54-A)至(54-D)、(55-A)至(55-D)或(56-A)至(56-D)表示的化合物,由WO 16171041 A1的式(A)至(E)表示的化合物。

[0015] 然而,根据现有技术的负色散化合物的本体性质通常难以配向或给出具有窄退火温度工艺窗口的制剂,这不利于大规模生产。此外,聚合物膜通常较弱,耐热性较差。然而,主要的缺点是,由于合成步骤的增加,T-形和H-形材料的合成成本远高于标准LC分子的成本。一种比典型的相反色散膜更便宜的替代品将在更广泛的市场上具有竞争力,特别是对于OLED电视。

[0016] 在这方面,US2016187554 A1提出了一种光学膜,通过控制液晶层中液晶化合物的配向状态,液晶层在形成单个薄层的同时表现出所谓的相反波长色散。这些膜可用于例如调节液晶显示器(LCD)的光学特性、改进光利用效率或确保有机发光器件(OLED)的抗反射性和可见度等目的。此外,如上所述的膜可用于生成立体图像,或改进立体图像的质量。

[0017] 然而,仍然需要新颖和改进的可聚合液晶材料或由此产生的聚合物膜,其不表现出现有技术材料的缺点,或者如果它们表现出来,也只会在较小程度上表现出来。

[0018] 用于膜制备的包含它们的可聚合LC介质应表现出良好的热性能,特别是适度的熔点、在LC主体和有机溶剂中的良好溶解性以及合理的外推清亮点,并且还应表现出优异的光学性能。

[0019] 有利地,所述可聚合LC材料应优选适用于制备不同的聚合物膜,并且应该,特别是同时地,

[0020] -显示出有利的对基材的粘附性,

[0021] -对VIS-光高度透明,

[0022] -表现出随着时间的减少的推移的黄色着色(变黄),

[0023] -表现出高双折射率以减小膜厚度,

[0024] -显示出有利的高温稳定性或耐久性,以及此外

[0025] -聚合物膜应该通过兼容的、众所周知的大规模生产方法廉价生产。

[0026] 通过以下详细描述,本发明的其他目的对本领域技术人员而言是立即显而易见的。

[0027] 令人意外地,本发明的发明人已发现,通过使用下文公开和要求保护的可聚合LC介质,可以满足一个或多个,优选所有上述要求,优选同时满足。

发明内容

[0028] 本发明涉及可聚合LC介质,其包含一种或多种二反应性或多反应性介晶化合物、一种或多种具有(S)构型的手性化合物、一种或多种具有(R)构型的手性化合物,其中至少一种手性化合物包含可光异构化基团。

[0029] 本发明还涉及如上下文所述的可聚合LC介质的生产方法。

[0030] 本发明还涉及如上下文所述的可聚合LC介质在光学、电子和电光元件和器件中的用途,优选在具有平坦光学色散的光学膜、延迟器或补偿器中的用途。

[0031] 本发明尤其涉及如上下文所述的聚合物膜的生产方法。

[0032] 本发明还涉及双折射率聚合物膜,其通过聚合如上下文所述的可聚合LC介质而可获得或获得,优选在薄膜形式的取向状态下在其LC相中聚合。

[0033] 本发明尤其涉及如上下文所述的聚合物膜,其为消色差QWP。

[0034] 本发明尤其进一步涉及如上和下文所述的聚合物膜在光学组件中的用途。

[0035] 本发明还涉及这种光学、电子或电光组件或器件,其包含如上下文所述的可聚合LC介质或聚合物膜。

[0036] 所述器件包括但不限于电光显示器(例如OLED和LCD)、非线性光学(NLO)器件、光学信息存储器件、电子器件、电致发光显示器、有机光伏(OPV)器件、照明器件、传感器器件、电子照相记录器件、有机存储器件或用于AR/VR应用的器件。

[0037] 术语和定义

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 术语“液晶或介晶化合物”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(LC)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LC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LC相行为。为了简单起见,术语“液晶”

在下文中用于介晶材料和LC材料。有关定义的概述,请参见C.Tschierske,G.Pelzl and S.Diele,Angew.Chem.2004,116,6340-6368。

[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”(RM)是指可聚合的介晶或液晶化合物。

[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“二反应性”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”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] 根据本申请,术语“线性偏振光”是指至少部分线性偏振的光。优选地,配向光是偏振度大于5:1的线偏振。线性偏振光的波长、强度和能量的选择取决于可光配向材料的光敏性。通常,波长在UV-A、UV-B和/或UV-C范围内或在可见光范围内。优选地,线性偏振光包括波长小于450nm、更优选地小于420nm的光,同时线性偏振光优选地包括波长大于280nm、优选地大于320nm、更优选地大于350nm的光。

[0049] 辐照度(E_e)或辐射功率定义为入射在表面上的每单位面积(dA)的电磁辐射功率(dθ):

[0050] $E_e = d\theta/dA$。

[0051] 辐射暴露或辐射剂量(H_e)为每时间(t)的辐照度或辐射功率(E_e):

[0052] $H_e = E_e \cdot t$。

[0053] 所有温度,例如液晶的熔点T(C,N)或T(C,S),从近晶相(S)朝向列相(N)的转变T(S,N)和清亮点T(N,I)以摄氏度给出。所有温度差以度数差给出。

[0054] 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。

[0055] 在分子水平上,液晶的双折射率取决于极化率的各向异性($\Delta\alpha=\alpha_{\parallel}-\alpha_{\perp}$)。“极化率”是指原子或分子中的电子分布变形的容易程度。极化率随着电子数量的增加和电子云的扩散而增加。极化率可以使用例如Jap.J.Appl.Phys.42,(2003)p.3463中描述的方法计算。

[0056] 根据以下方程式,液晶或双折射材料层在给定波长R(λ)(单位为nm)处的“光学延迟率”定义为根据以下等式的该波长下的双折射率Δn(λ)与层厚度d(单位为nm)的乘积

[0057] $R(\lambda) = \Delta n(\lambda) \cdot d$

[0058] 光学延迟率R表示S偏振光和P偏振光在穿过双折射材料时行进的光程长度的差异,单位为纳米。“同轴”延迟是指样品表面正入射时的延迟。

[0059] 术语“负(光学)色散”是指液晶材料或层的双折射率表现相反双折射色散,其中双折射率(Δn)的大小随着波长(λ)的增加而增加,即$|\Delta n(450)| < |\Delta n(550)|$,或Δn(450)/

Δn(550)<1,其中Δn(450)和Δn(550)是分别在450nm和550nm的波长下测量的该材料的双折射率。与此相反,正(光学)色散"是指具有|Δn(450)|>|Δn(550)|或Δn(450)/Δn(550)>1的材料或层。也参见例如A.Uchiyama,T.Yatabe"Control of Wavelength Dispersion of Birefringence for Oriented Copolycarbonate Films Containing Positive and Negative Birefringent Units".J.Appl.Phys.Vol.42pp 6941-6945(2003)。"平坦(光学)色散"是指具有|Δn(450)|>|Δn(550)|或Δn(450)/Δn(550)≈1的材料或层。

[0060] 由于在给定的波长下光的延迟率被如上所述定义为双折射率和层厚度的乘积[R(λ)=Δn(λ)·d],光学色散可以用比率Δn(450)/Δn(550)表示为"双折射色散",或用比率R(450)/R(550)表示为"延迟色散",其中R(450)和R(550)分别是在450nm和550nm波长下测量的材料的延迟率。由于层厚度d不随波长变化,R(450)/R(550)等于Δn(450)/Δn(550)。因此,具有负色散或相反色散的材料或层具有R(450)/R(550)<1或者|R(450)|<|R(550)|,具有正或正常色散的材料或层具有R(450)/R(550)>1或者|R(450)|>|R(550)|,并且具有平坦色散的材料或层具有R(450)/R(550)≈1或|R(450)|≈|R(550)|。

[0061] 在本发明中,除非另有说明,否则"光学色散"是指延迟色散,即比率R(450)/R(550)。

[0062] 术语"高色散"意指色散的绝对值显示出与1的大偏差,而术语"低色散"意指色散的绝对值显示出与1的小偏差。因此,例如"高负色散"意指色散值显著小于1,"低负色散"意指色散值仅略小于1。

[0063] 材料的延迟率(R(λ))可以使用光谱椭偏仪测量,例如由J.A.Woollam Co.制造的M2000光谱椭偏仪。该仪器能够测量双折射样品的纳米级光学延迟率,例如石英,通常为370nm至2000nm的一系列波长。根据该数据,可以计算材料的色散(R(450)/R(550)或Δn(450)/Δn(550))。

[0064] 用于进行这些测量的方法在由N.Singh于2006年10月在National Physics Laboratory(London,UK)中提出,题目为"Spectroscopic Ellipsometry,Part1-Theory and Fundamentals,Part 2-Practical Examples and Part 3-measurements"。根据J.A.Woolam Co.Inc(Lincoln,NE,USA)出版的Retardation Measurement(RetMeas)Manual(2002)和Guide to WVASE(2002)(Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer)所述的测量程序。除非另有说明,该方法用于确定在本发明中描述的材料、膜和器件的延迟率。

[0065] 双折射率Δn如下定义

[0066] $\Delta n = n_e - n_o$

[0067] 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:

[0068] $n_{av.} = ((2n_o^2 + n_e^2)/3)^{1/2}$

[0069] 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。

[0070] 根据本发明的可聚合LC介质可以例如通过用具有高扭曲力的手性化合物掺杂介质来制备。然后,诱导的胆甾型螺旋的螺距p由手性化合物的浓度c和螺旋扭曲力HTP根据以下等式给出:

[0071] $p=(HTP\ c)^{-1}$

[0072] 具有相同构型的手性化合物的总HTP(HTP_{total})大致符合以下等式：

[0073] $HTP_{total}=\Sigma_i\ c_i\ HTP_i$

[0074] 其中c_i是每个单独的手性化合物的浓度,HTP_i是每个单独手性化合物的螺旋扭曲力。

[0075] 不同构型混合物中所有手性化合物的HTP($|HTP_\Delta|$)大致符合以下方等式：

[0076] $|HTP_\Delta|=(\Sigma_s\ c_s\ HTP_s)-(\Sigma_r\ c_r\ HTP_r)$

[0077] 其中c_s是具有S构型的每个单独的手性化合物的浓度,HTP_s是具有S构型的每个单独手性化合物的螺旋扭曲力,其中c_r是具有R构型的每个单独手性化合物的浓度,HTP_R是具有R构型的每个单个手性化合物的螺旋扭曲力。

[0078] 根据本发明,光反应性基团(也称为光异构化基团)是分子的官能团,在用分子可以吸收的合适波长的光照射时,通过键旋转、骨架重排、或原子或基团转移,或通过二聚化,引起分子几何构型的变化,即异构化(光异构化)。

[0079] 根据本发明,光反应性化合物(也称为可光异构化化合物)是包含一个或多个光反应性基团(或可光异构性基团)的化合物。

[0080] 光反应性基团的实例为-C=C-双键和偶氮基团(-N=N-)。包含这种光反应性基团的分子结构和子结构的实例是二苯乙烯、(1,2-二氟-2-苯基乙烯基)-苯、肉桂酸酯、4-苯基丁-3-烯-2-酮、查耳酮、香豆素、色酮、戊烯酮(pentalenone)和偶氮苯。

[0081] 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,指向矢是各向异性的轴。

[0082] 除非另外明确说明,否则所有物理特性均已根据或根据的“Merck Liquid Crys tals,Physical Properties of Liquid Crys tals”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。

[0083] 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。

[0084] 除非另外明确说明,在给出的通式中,以下术语具有以下含义：

[0085] “碳基”表示含有至少一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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 优选的芳基基团例如为苯基、联苯基、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。

[0099] 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。杂芳基也可经烷基、烷氧基、硫烷基、氟、氟烷基或其他芳基或杂芳基取代。

[0100] (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。

[0101] (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)。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。

[0102] 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。

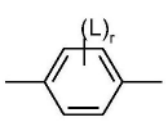
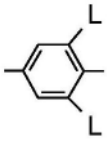
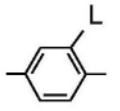
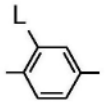
[0103] 芳基、杂芳基、(非芳族)脂环和杂环基团任选具有一个或多个取代基,所述取代基优选选自甲硅烷基、磺酸基、磺酰基、甲酰基、胺基、亚胺基、腈基、巯基、硝基、卤素、C_1-C_{12}烷基、C_6-C_{12}芳基、C_1-C_{12}烷氧基、羟基或这些基团的组合。

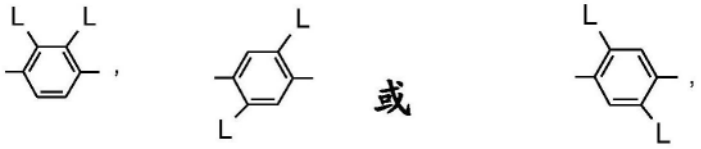
[0104] 优选的取代基为例如溶解性促进基团,例如烷基或烷氧基;吸电子基团,例如氟、硝基或腈;或者是用于提高聚合物玻璃化转变温度(Tg)的取代基,特别是大体积基团,例如叔丁基或任选取代的芳基。

[0105] 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;任选地被取代的甲硅烷基;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。

[0106] “取代的甲硅烷基或芳基”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。

[0107] 在上下文显示的式中,取代的亚苯基环

[0108]  优选为 , , ,

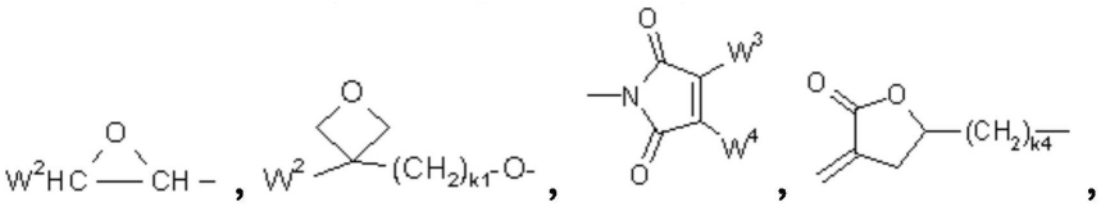
[0109] 

[0110] 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。

[0111] “卤素”表示F、Cl、Br或I,优选F或Cl,更优选F。

[0112] “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,如例如氧杂环丁基或环氧基。

[0113] 优选地,可聚合基团(P)选自$CH_2=CW^1-COO-$,$CH_2=CW^1-CO-$,

[0114] 

$CH_2=CW^2-$

[0115] $(O)_{k3}-$,$CW^1=CH-CO-(O)_{k3}-$,$CW^1=CH-CO-NH-$,$CH_2=CW^1-CO-NH-$,$CH_3-CH=CH-O-$,$(CH_2=CH)_2CH-OCO-$,$(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$,$(CH_2=CH)_2CH-O-$,$(CH_2=CH-CH_2)_2N-$,$(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$,$CH_2=CW^1-CO-NH-$,$CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$,$CH_2=CH-(CO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$,Phe-CH=CH-,其中

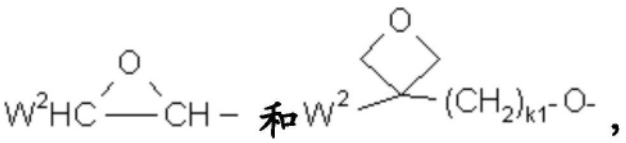
[0116] W^1表示H、F、Cl、CN、CF_3、苯基或具有1至5个C原子的烷基,特别是H、F、Cl或CH_3,

[0117] 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,

[0118] 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

[0119] 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。

[0120] 特别优选的可聚合基团P是$CH_2=CH-COO-$,$CH_2=C(CH_3)-COO-$,$CH_2=CF-COO-$,$CH_2=CH-$,$CH_2=CH-O-$,$(CH_2=CH)_2CH-OCO-$,$(CH_2=CH)_2CH-O-$,



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。

[0121] 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。

[0122] 优选地,所有多反应性可聚合化合物及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-。

[0123] 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 7,060,200B1或US2006/0172090 A1中。

[0124] 优选选自下式的多反应性可聚合基团

[0125] $-X-alkyl-CHP^{x}-CH_2-CH_2P^{y}$ $I^{*}a$

[0126] $-X-alkyl-C(CH_2P^{x})(CH_2P^{y})-CH_2P^{z}$ $I^{*}b$

[0127] $-X-alkyl-CHP^{x}CHP^{y}-CH_2P^{z}$ $I^{*}c$

[0128] $-X-alkyl-C(CH_2P^{x})(CH_2P^{y})-C_{aa}H_{2aa+1}$ $I^{*}d$

[0129] $-X-alkyl-CHP^{x}-CH_2P^{y}$ $I^{*}e$

[0130] $-X-alkyl-CHP^{x}P^{y}$ $I^{*}f$

[0131] $-X-alkyl-CP^{x}P^{y}-C_{aa}H_{2aa+1}$ $I^{*}g$

[0132] $-X-alkyl-C(CH_2P^{v})(CH_2P^{w})-CH_2OCH_2-C(CH_2P^{x})(CH_2Py)CH_2P^{z}$ $I^{*}h$

[0133] $-X-alkyl-CH((CH_2)_{aa}P^{x})((CH_2)_{bb}P^{y})$ $I^{*}i$

[0134] $-X-alkyl-CHP^{x}CHP^{y}-C_{aa}H_{2aa+1}$ $I^{*}k$

[0135] 其中

[0136] 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$-C(R^{x})=C(R^{x})-$,$-C\equiv C-$,$-N(R^{x})-$,-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,

[0137] $_{aa}$和$_{bb}$各自彼此独立地表示0、1、2、3、4、5或6,

[0138] X具有对X'指出的含义之一,和

[0139] 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。

[0140] 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

[0141] 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-、$-NR^{xx}-CO-O-$、$-O-CO-NR^{xx}-$、$-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-$、-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,

[0142] 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,

[0143] 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

[0144] Y^{xx}和Y^{yy}各自彼此独立地表示H、F、Cl或CN。

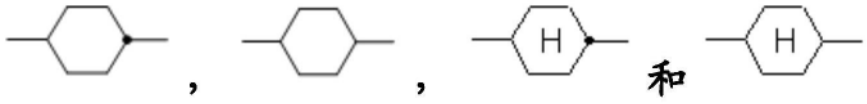
[0145] X'优选是-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、$-CO-NR^{xx}-$、$-NR^{xx}-CO-$、$-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-$或单键。

[0146] 通常的间隔基团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$-(SiR^{xx}R^{yy}-O)_{p1}-$,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。

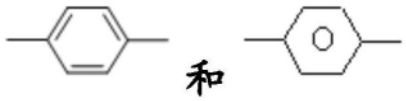
[0147] 特别优选的基团-X'-Sp'-是$-(CH_2)_{p1}-$,$-O-(CH_2)_{p1}-$,$-OCO-(CH_2)_{p1}-$,$-OCOO-(CH_2)_{p1}-$,其中p1为1-12的整数。

[0148] 特别优选的基团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。

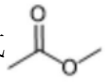
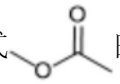
[0149] 对于本发明而言,

[0150] 

[0151] 表示反式-1,4-亚环己基,和

[0152] 

[0153] 表示1,4-亚苯基。

[0154] 对于本发明而言,基团-COO-、-C(=O)O-或-CO_2-表示式的酯基,和基团-OCO-、-OC(=O)-、-O_2C-或-OOC-表示式的酯基。

[0155] 所有浓度以重量百分比(w/w)表示,并相对于相应的混合物整体,所有温度以摄氏度表示,所有温度差以度数的差表示。

[0156] 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。

[0157] 贯穿本说明书的描述及权利要求,措词"包含"及"含有"及该措词的变化形式(例如"包含(comprising)"及"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"。

[0158] 贯穿本说明书的描述及权利要求,措辞"可获得的"及"获得的"及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"。

[0159] 发明详述

[0160] 通常,当从包含经聚合RM或经聚合RM混合物(RMM)的聚合物膜(以下也称为"RM膜")制备相反色散QWP时,RM膜或RM膜堆叠的一部分必须具有与主体垂直的指向矢取向,如上述现有技术中已知的HWP+QWP组合。

[0161] 与此相反,根据本发明的聚合物膜具有平面配向,并且通过添加少量具有高扭曲力的手性掺杂剂,在整个膜厚度的方向上诱导螺旋扭曲。结果,可以在仅使用正色散材料的单个膜中提供垂直指向矢取向。这使得材料成本低,提高了市场竞争力。

[0162] 此外,根据本发明的聚合物膜显示出偏置的螺距(或螺距梯度),即,其中手性扭曲角沿膜厚度(即,在垂直于膜平面的方向上)递增或递减。通过使用根据本发明的材料和方法,这种结构已经可以通过施加低强度UV光来实现。

[0163] 根据本发明的可聚合LC介质优选包含

[0164] -向列型RM主体混合物,其包含一种或多种二反应性或多反应性介晶化合物,以及任选的一种或多种单反应性介相化合物,和

[0165] -手性组分,其包含一种或多种具有(s)构型的手性化合物和一种或多种具有(R)构型的手性化合物,其中至少一种手性化合物是光反应性的,并且优选包含可光异构化基团,和

[0166] -任选的光引发剂。

[0167] 优选地,与制备常规平面配向RM膜的方法相比,根据本发明的聚合物膜的制备方法只需要一个额外的生产步骤。这一额外步骤是在空气中进行低强度UV暴露,以引起手性化合物的光异构化,并且不需要惰性气体气氛或对膜进行额外的加热或冷却。

[0168] 在优选的实施方案中,可聚合LC介质包含一种或多种二反应性或多反应性RM,其优选选自式DRM

[0169] P^1-Sp^1-MG-Sp^2-P^2 DRM

[0170] 其中

[0171] P^1及P^2彼此独立地表示可聚合基团,

[0172] Sp^1及Sp^2彼此独立地是间隔基团或单键,且

[0173] MG是棒状介晶基团,其优选地选自式MG

[0174] -$(A^1$-$Z^1)_n$-A^2- MG

[0175] 其中

[0176] A^1及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及S的杂原子,且任选地经L单取代或多取代,

[0177] 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、任选地经取代的甲硅烷基、芳基或杂芳基(具有1至12个、优选地1至6个C原子的),及具有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原子任选地经F或Cl替代,

[0178] R^x及R^y彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基,

[0179] 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_2CH_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,

[0180] Y^1和Y^2彼此独立地表示H,F,Cl或CN,

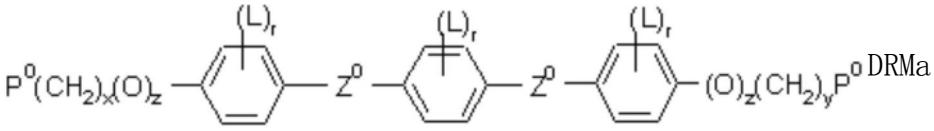
[0181] n为1,2,3或4,优选1或2,最优选2,

[0182] n1为整数1至10,优选1,2,3或4。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 优选的式DRM的RM选自式DRMa

[0186] 

[0187] 其中

[0188] 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、乙烯基氧基、丙烯基醚或苯乙烯基,

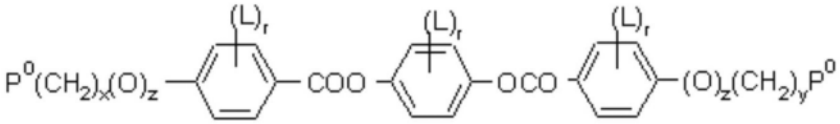
[0189] Z^0是-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-、-CF_2O-、-OCF_2-、-C≡C-、-CH=CH-,-OCO-CH=CH-、-CH=CH-COO-或单键,

[0190] L在每次出现时相同或不同地具有在式I中对于L^1所给出的含义之一,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,

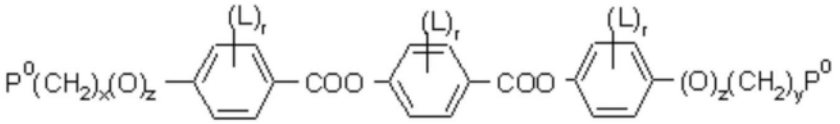
[0191] r是0、1、2、3或4,

[0192] x及y彼此独立地为0或1至12的相同或不同的整数,z是0或1,且若相邻的x或y是0,则z是0。

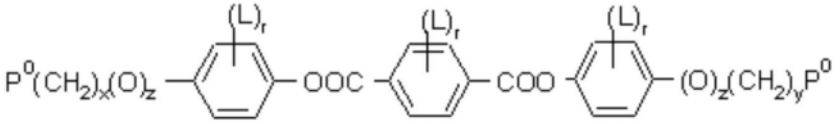
[0193] 非常优选的式DRM的RM选自下式:



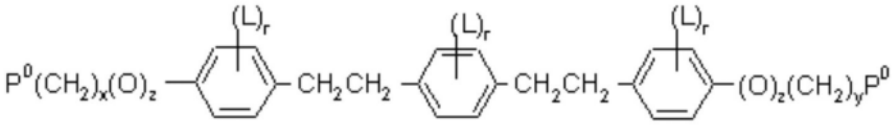
DRMa 1



DRMa 2

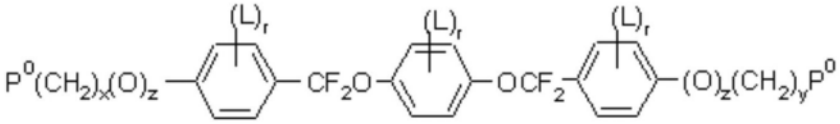


DRMa 3

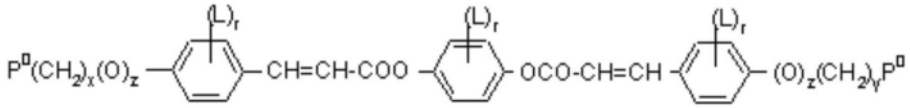


DRMa 4

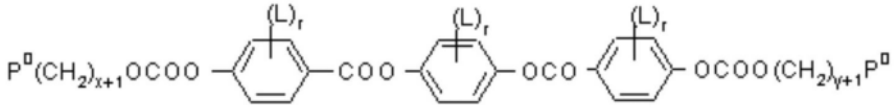
[0194]



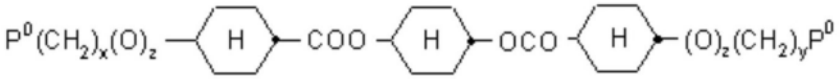
DRMa 5



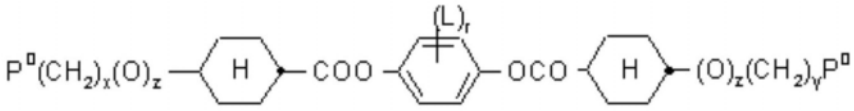
DRMa 6



DRMa 7

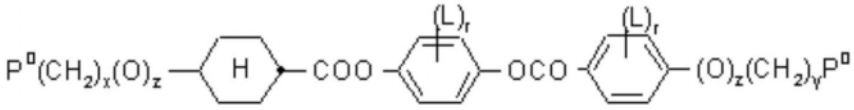


DRMb

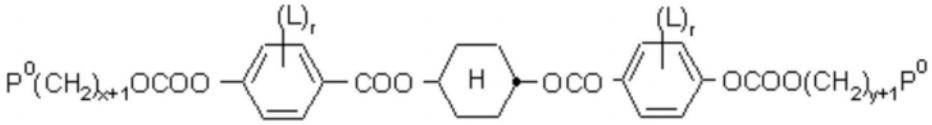


DRMc

[0195]



DRMd



DRMe

[0196] 其中P^0、L、r、x、y和z如式DRMa中所定义。

[0197] 尤其优选的是式DRMa1、DRMa2和DRMa3的化合物,特别是式DRMa1的化合物。

[0198] RM混合物中二反应性或多反应性RM,优选式DRM及其子式的RM的浓度优选为1％至60％,非常优选为10％至60％,更优选为20％至55％。

[0199] 在优选实施方案中,除了优选选自式DRM的二反应性RM或多反应性RM之外,可聚合LC介质还包含一种或多种单反应性RM

[0200] 这些额外的单反应性RM优选选自式MRM的化合物:

[0201] P^1-Sp^1-MG-R MRM

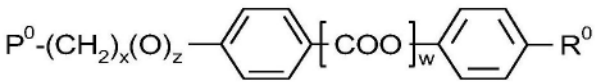
[0202] 其中P^1、Sp^1及MG具有式DRM中所给出的含义,

[0203] 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、任选地经取代的甲硅烷基、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原子任选地经F或Cl替代,

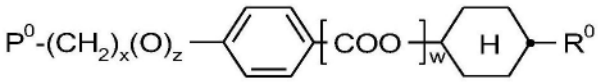
[0204] X是卤素,优选地F或Cl,且

[0205] R^x及R^y彼此独立地为H或具有1至12个C原子的烷基。

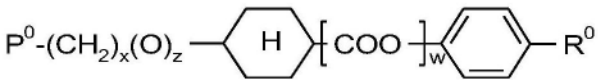
[0206] 优选式MRM的RM选自下式。



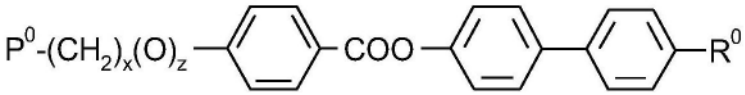
MRM1



MRM2

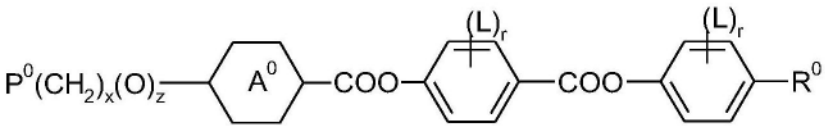


MRM3

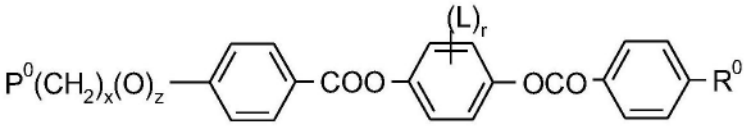


MRM4

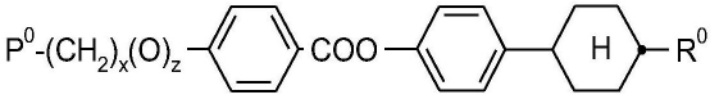
[0207]



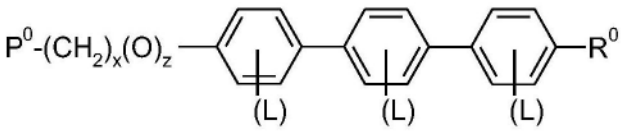
MRM5



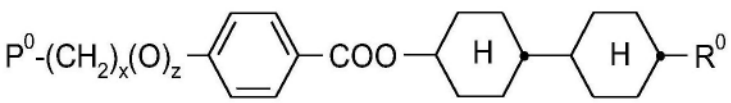
MRM6



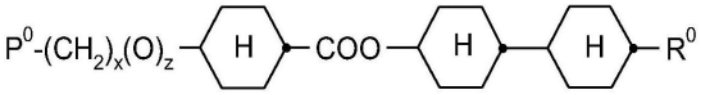
MRM7



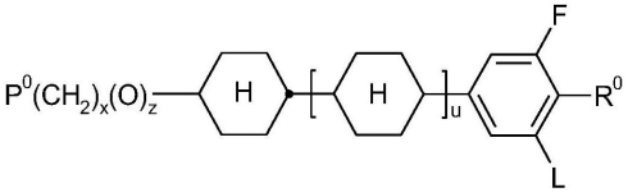
MRM8



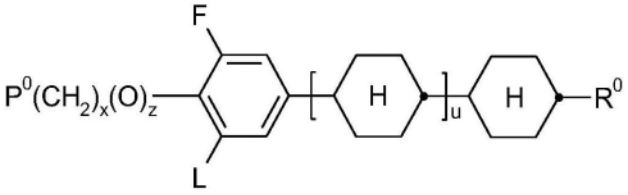
MRM9



MRM10

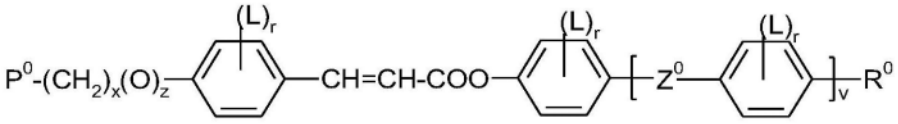


MRM11

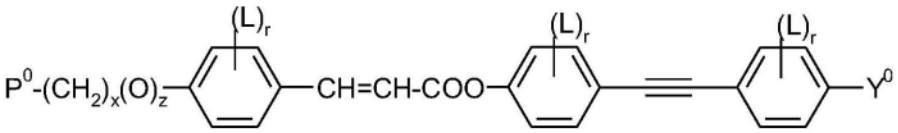


MRM12

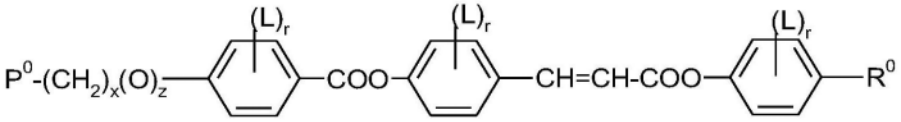
[0208]



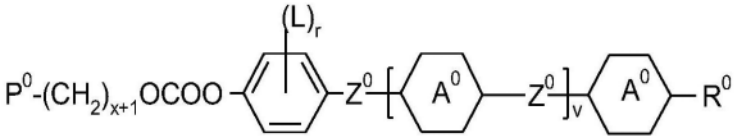
MRM13



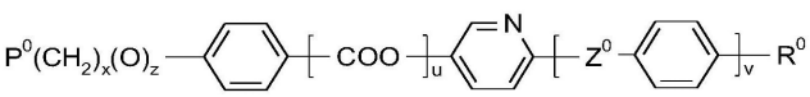
MRM14



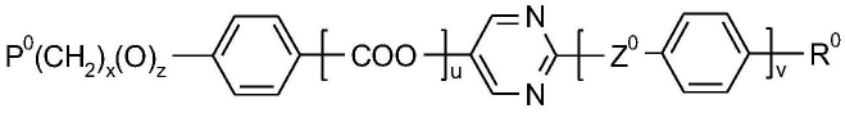
MRM15



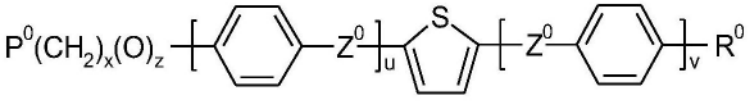
MRM16



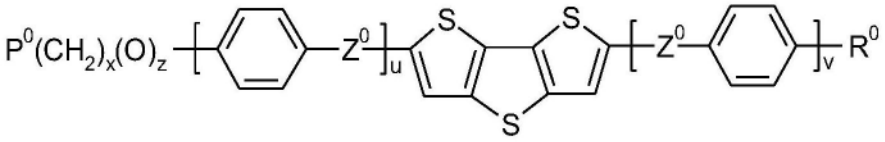
MRM17



MRM18

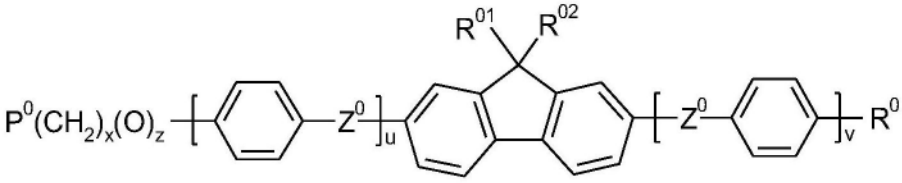


MRM19

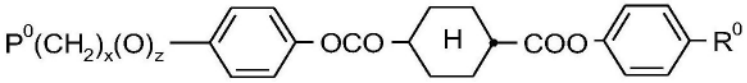


MRM20

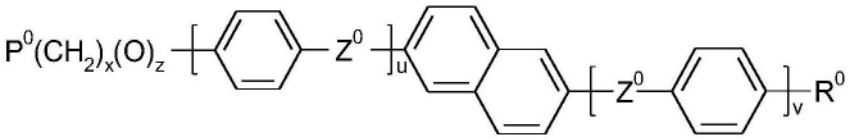
[0209]



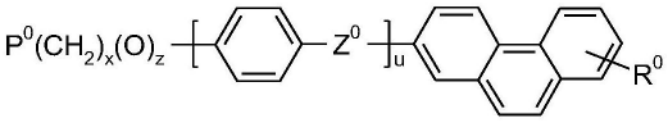
MRM21



MRM22



MRM23



MRM24

[0210] 其中P^0、L、r、x、y及z如式DRMa中所定义，

[0211] 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$P-(CH_2)_y-(O)_z-$

[0212] 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，

[0213] 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，

[0214] Z^0是-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-、-CF_2O-、-OCF_2-、-CH=CH-,-OCO-CH=CH-、-CH=CH-COO-或单键,

[0215] A^0在多次出现的情形下彼此独立地为未经取代或经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-亚环已基,

[0216] $R^{01,02}$彼此独立地为H、R^0或Y^0,

[0217] u及v彼此独立地为0、1或2,

[0218] w是0或1,

[0219] 且其中苯环及萘环可另外经一个或多个相同或不同基团L取代。

[0220] 尤其优选的是式MRM1、MRM2、MRM3、MRM4、MRM5、MRM6、MRM7的化合物,特别是式MRM1、MRM4、MRM6和MRM7的化合物。

[0221] 可聚合LC介质中的所有单反应性RM的浓度优选为1至80%,非常优选5至70%,更优选10至60%。

[0222] 式DRM、MRM及其子式的化合物可以以类似于本领域技术人员已知的和在有机化学标准著作,例如Houben-Weyl,Methoden der organischen Chemie[Methods of Organic Chemis try],Thieme-Verlag,Stut tgart中描述的方法制备。

[0223] 在优选的实施方案中,在根据本发明的整个可聚合液晶介质中的可聚合介晶化合物的比例在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。

[0224] 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(优选选自如上下文中给出的式DRM、MRM的化合物)在根据本发明的整个可聚合液晶介质中的比例优选地在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。

[0225] 在优选的实施方案中,在根据本发明的整个可聚合液晶介质中的二反应性或多反应性可聚合介晶化合物的比例优选地在5至99重量%的范围内,更优选在10至97重量%的范围内,甚至更优选在15至95重量%的范围内。

[0226] 在另一个优选的实施方案中,如果存在的话,在根据本发明的整个可聚合液晶质中的单反应性可聚合介晶化合物的比例优选地在5至80重量%的范围内,更优选在10至75重量%的范围内,甚至更优选在15至70重量%的范围内。

[0227] 在另一个优选的实施方案中,如果存在的话,在根据本发明的整个可聚合液晶介质中的多反应性可聚合介晶化合物的比例优选地在1至30重量%的范围内,更优选在2至20重量%的范围内,甚至更优选在3至10重量%的范围内。

[0228] 在另一个优选的实施方案中,在根据本发明的整个可聚合液晶介质中的二反应性或多反应性可聚合介晶化合物的比例在20至70重量%的范围内,更优选在30至60重量%的范围内,且在根据本发明的整个可聚合液晶介质中的单反应性可聚合介晶化合物的比例在10至60重量%的范围内,更优选在20至50重量%的范围内。

[0229] 在另一个优选的实施方案中,可聚合LC介质不包含具有多于两个可聚合基团的可聚合介晶化合物。

[0230] 在另一个优选的实施方案中,可聚合LC介质不包含具有少于两个可聚合基团的可聚合介晶化合物。

[0231] 在进一步优选的实施方案中,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MRM1、MRM7、MRM9和MRM10,以及一种或多种二反应性介晶化合物,优选选自式DRMa1。

[0232] 在进一步优选的实施方案中,可聚合LC介质包含至少两种单反应性介晶化合物,优选选自式MRM1、MRM7、MRM9和MRM10的化合物,以及一种或多种二反应性介晶化合物,优选选自式DRMa1。

[0233] 在进一步优选的实施方案中,可聚合LC介质包含至少两种单反应性介晶化合物,优选选自式MRM1、MRM7、MRM9和MRM10的化合物,以及至少两种二反应性介晶化合物,优选选自式DRMa1的化合物。

[0234] 在进一步优选的实施方案中,可聚合LC介质包含至少两种二反应性介晶化合物,优选选自式DRMa1的化合物。

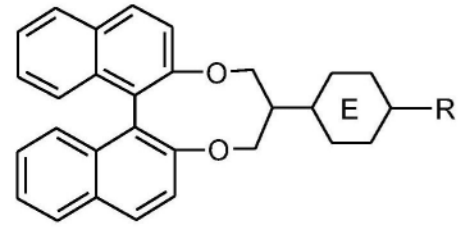
[0235] 可聚合LC介质优选表现出向列LC相,或近晶LC相和向列LC相,非常优选在室温下表现出向列LC相。

[0236] 优选地,可聚合LC介质所用的手性化合物各自单独地或彼此组合地具有20μm^{-1}或更大、优选地40μm^{-1}或更大、更优选在60μm^{-1}或更大的范围内、最优选地在80μm^{-1}或更大至260μm^{-1}的范围内的螺旋扭曲力(HTP)绝对值。

[0237] 手性化合物优选包含联萘基、异山梨醇或异甘露醇基团。光反应性手性化合物优选另外包含肉桂酸酯基团、二苯乙烯基团、偶氮基团或席夫碱(-CH=N-)基团,优选肉桂酸酯基团。

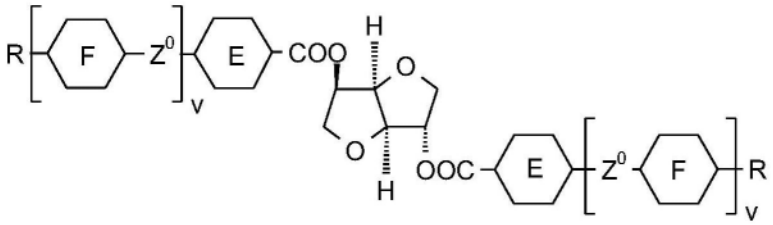
[0238] 手性化合物可以是可聚合的或不可聚合的。可聚合手性化合物优选包含一个或多个、优选两个如上下文所述的可聚合基团P,优选选自丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团,非常优选选自丙烯酸酯基团。

[0239] 优选地,不可聚合手性化合物选自式C-I至C-III的化合物,

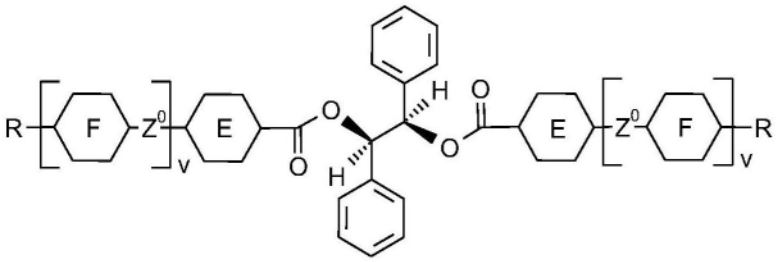


C-I

[0240]



C-II

[0241]  C-III

[0242] 后者包括相应的(S,S)对映异构体,

[0243] 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为0或1,Z^0为-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-或单键,R为具有1至12个C原子的烷基、烷氧基或烷酰基。

[0244] 特别优选包含一种或多种不必须显示液晶相的手性化合物的可聚合LC介质。

[0245] 式C-II化合物及其合成描述于WO 98/00428中。式C-III化合物及其合成描述于GB 2 328 207中。

[0246] 进一步地,通常使用的手性化合物是例如市售的R/S-5011、R/S-811和CB-15(来自Merck KGaA,Darms tadt,Germany)。

[0247] 上述手性化合物R/S-5011和式C-I、C-II和C-III的(其他)化合物表现出非常高的螺旋扭曲力(HTP),因此特别适用于本发明的目的。

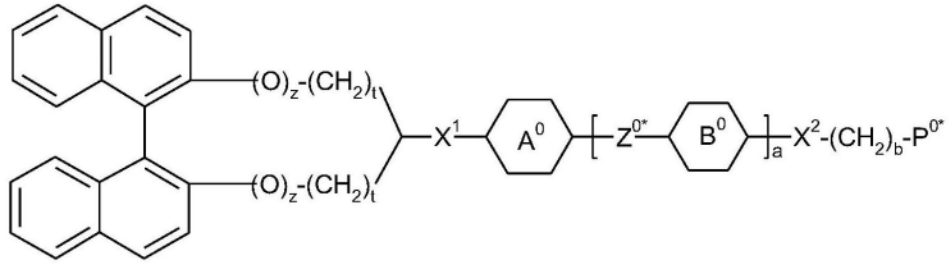
[0248] 可聚合LC介质优选包含1至5种,特别是1至3种,非常优选1或2种手性化合物,优选选自上述式C-II和/或式C-III和/或R-5011或S-5011,非常优选手性化合物为R-5011、S-5011。

[0249] 优选地,可聚合LC介质包含一种或多种非反应性手性化合物和/或一种或多种单反应性、二反应性和/或多反应性手性化合物。

[0250] 进一步优选地,可聚合LC介质仅包含可聚合手性化合物,优选选自二反应性化合物。

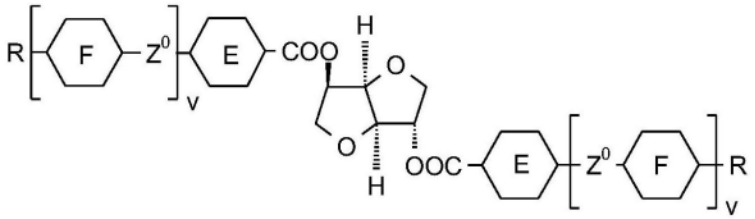
[0251] 合适的介晶反应性手性化合物优选包含一个或多个通过直接键或通过连接基团连接在一起的环元素,其中这些环元素中的两个任选地可以直接或经由与所述连接基团相同或不同的连接基团彼此连接。环元素优选选自四元、五元、六元或七元环,优选五元或六元环。

[0252] 优选的单反应性或二反应性手性化合物选自式CRMa、CRMb和CRMc的化合物:

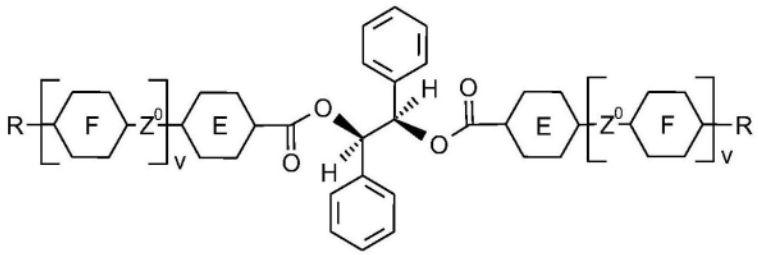


CRMa

[0253]



CRMb



CRMc

[0254] 其中

[0255] P^{0*}表示可聚合基团P，

[0256] Sp^{*}表示间隔基团Sp，

[0257] R表示P^{0}-或P^{0}-Sp^{*}-，

[0258] A^{0}和B^{0}在多次出现的情况下彼此独立地是未取代的或被1、2、3或4个如上定义的基团L取代的1,4-亚苯基,或反式-1,4-亚环已基，

[0259] X^{1}和X^{2}彼此独立地为-O-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-或单键，

[0260] Z^{0*}在多次出现的情况下彼此独立地是-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，

[0261] t彼此独立地为0、1、2或3，

[0262] a为0、1或2，

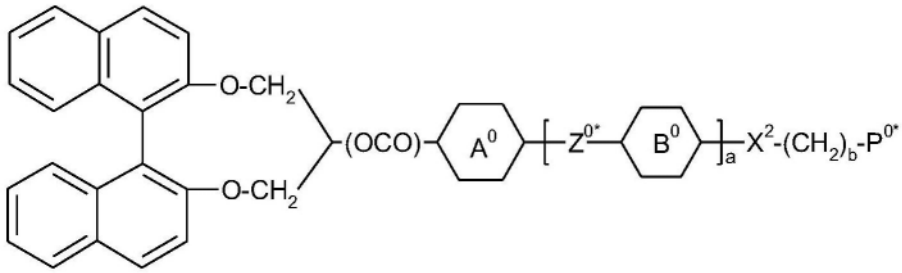
[0263] b为0或1至12的整数，

[0264] z为0或1，

[0265] 并且其中萘环可以另外被一个或多个相同或不同的基团L取代其中，

[0266] L彼此独立地为F、Cl、CN、卤代的具有1至5个C原子的烷基、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。

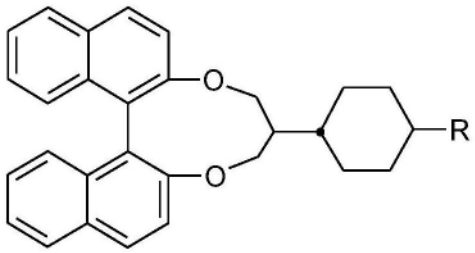
[0267] 式CRM化合物优选选自下式的化合物

[0268] 

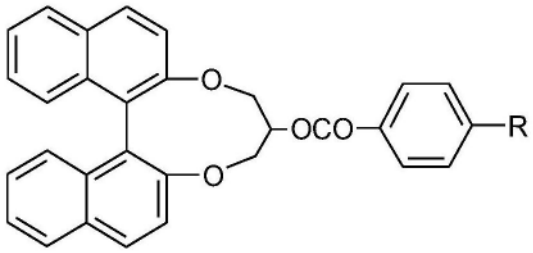
CRMaa

[0269] 其中A^0、B^0、Z^{0*}、P^{0*}、a和b具有式CRM中给出的含义或上下文中给出的优选含义之一,并且(OCO)表示-O-CO-或单键。

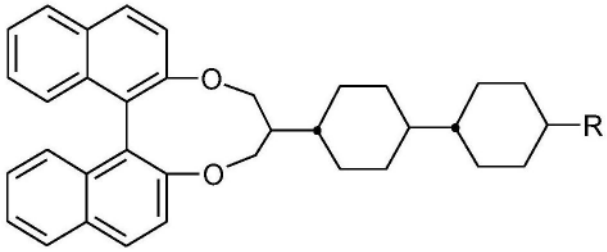
[0270] 尤其优选的式CRM化合物选自以下子式:



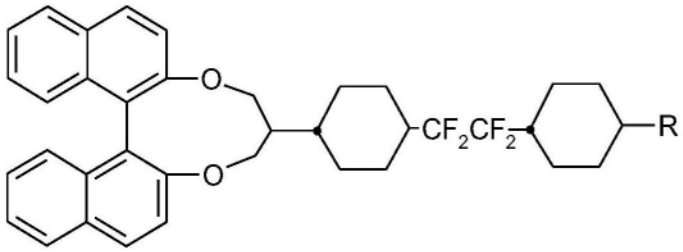
CRMaa-1

[0271] 

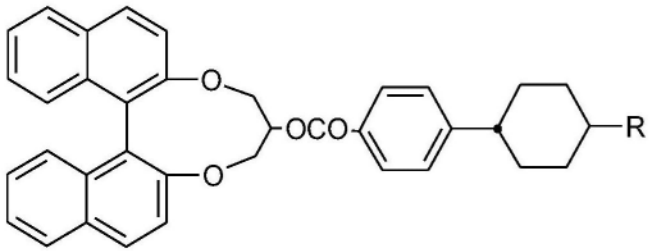
CRMaa-2



CRMaa-3

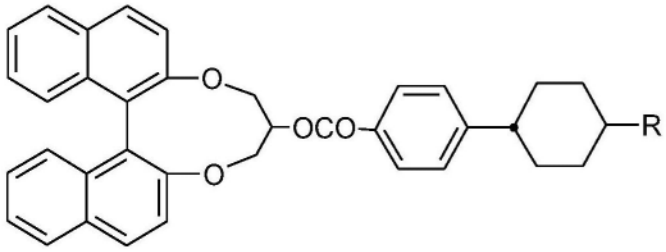


CRMaa-4

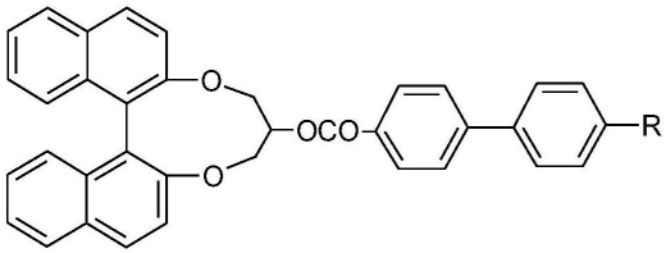


CRMaa-5

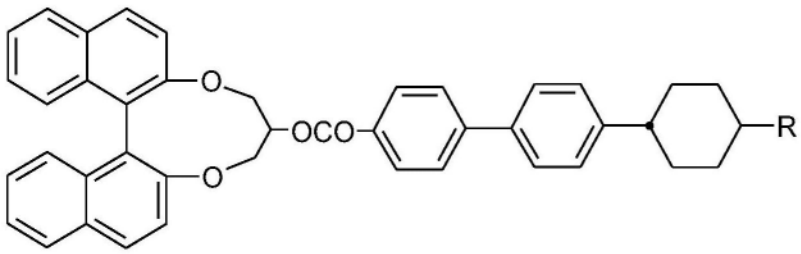
[0272]



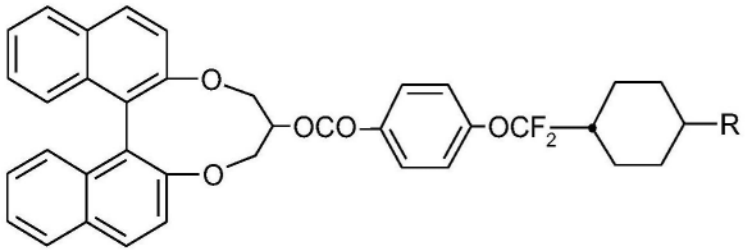
CRMaa-6



CRMaa-7

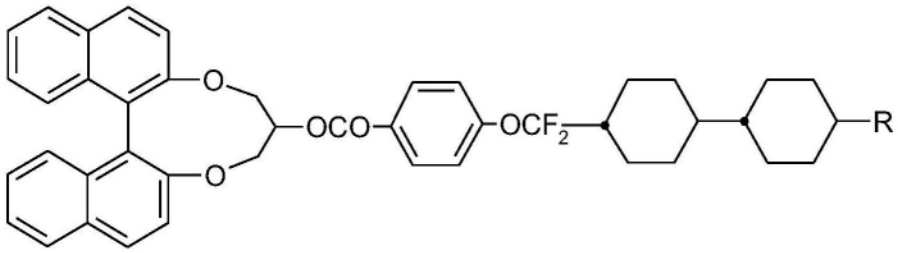


CRMaa-8



CRMaa-9

[0273]



CRMaa-10

[0274] 其中R为如式CRMaa中所定义的-X^2-$(CH_2)_x$-P^{0*},并且苯环和萘环未被取代或者被1、2、3或4个如上下文所定义的基团L取代。

[0275] 在优选实施方案中,可聚合LC介质包含至少一种R构型的光反应性手性化合物和至少一种S构型的手性化合物,优选选自式CRMa至CRMc的手性化合物。

[0276] 在优选实施方案中,可聚合LC介质包含至少一种S构型的光反应性手性化合物,和至少一种R构型的手性化合物,优选选自式CRMa至CRMc的手性化合物。

[0277] 在优选实施方案中,可聚合LC介质包含至少一种R或S构型的光反应性手性化合物。

[0278] 在优选实施方案中,光反应性手性化合物的构型被选择为与不包含光反应性基团的手性化合物的构型不同。例如,如果选择具有R构型的手性化合物,则优选具有S构型的光反应性手性化合物,反之亦然。因此,具有不同构型的各个手性化合物的HTP的各个值可以根据其各自的螺旋扭曲力相互补偿,从而得到最终的HTP绝对值,以下也称为$|HTP_\Delta|$。

[0279] 在优选实施方案中,可聚合LC介质包含一种或多种具有(S)构型的手性化合物,以及另外的一种或多种具有(R)构型的手性化合物,其中所述(S)构型的手性化合物或(R)构型的手性化合物中的至少一种选自光反应性手性化合物,并且所得$|HTP_\Delta|$在0.1μm^{-1}至100μm^{-1}的范围内,更优选在0.5μm^{-1}至50μm^{-1}的范围内,最优选在1μm^{-1}至25μm^{-1}的范围内。

[0280] 光反应性手性化合物优选选自可聚合光反应性手性化合物,优选为式I的化合物:

[0281] P-$(Sp-X)_n$-$(A^1-Z^1)_m$-G-$(-Z^2-A^2-)_l$-R I

[0282] 其中,

[0283] P为CH_2=CW-COO-、WCH=CH-O-或CH_2=CH-苯基-$(O)_k$-,其中W为H、CH_3或F、Cl和k为0或1,

[0284] Sp为具有1至20个C原子的间隔基团,

[0285] X为选自-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-的基团或单键,

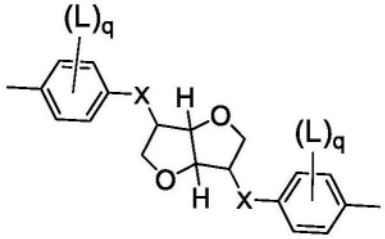
[0286] n为0或1,

[0287] Z^1和Z^2各自独立地为-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-、-OCH_2-、-CH_2O-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-C≡C-或单键,

[0288] A^1和A^2各自独立地为1,4-亚苯基,其中另外,一个或多个CH基团可被N替代,1,4-亚环己基,其中另外,一个或两个不相邻的CH_2基团可被O和/或S替代,1,4-亚环己烯基,1,4-双环(2,2,2)亚辛基,哌啶-1,4-二基,萘-2,6-二基,十氢萘-2,6-二基,或1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基,所有这些基团可以是未取代的,也可以是被卤素、氰基或硝基或具有1至7个C原子的烷基、烷氧基或酰基单取代或多取代的,其中一个或多个H原子可被F或Cl取代,

[0289] m和l各自独立地为0、1或2,

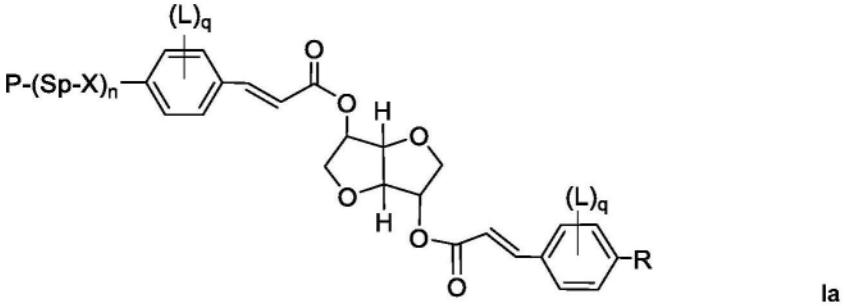
[0290] G是以下结构元素

[0291] 

[0292] 其中q为0、1、2、3或4,且L在每种情况下独立地为卤素、氰基或硝基,或具有1至7个C原子的烷基、烷氧基或酰基,其中一个或多个H原子可被F或Cl取代,X为光反应性基团,优选肉桂酸酯基或偶氮基团,且

[0293] R为具有最多25个C原子的烷基,其可为未取代的、被卤素或CN单取代或多取代的,也可以一个或多个不相邻的CH_2基团在每种情况下彼此独立地被-O-、-S-、-NH-、-N(CH_3)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-或-C≡C-以使得氧原子不直接彼此连接的方式替代,或者可替代地,R为卤素、氰基或独立地具有对P-(Sp-X)$_n$-给出的含义之一。

[0294] 在本发明优选实施方案中,根据式I的光反应性手性化合物是式Ia的化合物

[0295] 

Ia

[0296] 其中P、Sp、X、n、L、q和R具有式I中给出的含义。

[0297] 式Ia的化合物中,P优选为丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,非常优选为丙烯酸酯基,(Sp-X)$_n$优选为-O-(CH_2)$_{p1}$-、-OCO-(CH_2)$_{p1}$-,非常优选为-O-(CH_2)$_{p1}$-,其中p1为1至6的整数,R优选为P-(Sp-X)$_n$-,n优选为1并且q优选为0。

[0298] 在本发明的另一个优选实施方案中,根据式I或Ia选择光反应性手性化合物,其中R具有上文给出的P-(Sp-X)$_n$-的含义之一。

[0299] 在本发明的另一个优选实施方案中,光反应性手性化合物是式I或Ia的化合物,其中R是卤素、氰基或任选氟化的具有1至15个C原子的非手性或手性烷基或烷氧基。

[0300] 在本发明的另一个优选实施方案中,光反应性手性化合物是式I或Ia的化合物,其中n为1且Sp为具有1至15个C原子的亚烷基,并且X为-O-、-O-CO-、-CO-O-或单键。

[0301] 卤素优选为F、Cl或Br,尤其优选为F。

[0302] 在式I的光反应性手性化合物中,优选以下化合物:

[0303] P-Sp-X-G-R I1

[0304] P-Sp-X-A^1-Z^1-G-Z^2-A^2-R I2

[0305] P-Sp-X-A^1-Z^1-G-R I3

[0306] P-Sp-X-G-Z^2-A^2-R I4

[0307] P-Sp-X-A^1-Z^1-A^1-Z^1-G-R I5

[0308] P-Sp-X-G-Z^2-A^2-Z^2-A^2-R I6

[0309] P-Sp-X-A^1-Z^1-A^1-Z^1-G-Z^2-A^2-R I7

[0310] P-Sp-X-A^1-Z^1-G-Z^2-A^2-Z^2-A^2-R I8

[0311] P-Sp-X-A^1-Z^1-A^1-Z^1-G-Z^2-A^2-Z^2-A^2-R I9

[0312] 其中P、Sp、X、A^1、A^2、Z^1、Z^2、G和R具有如上文针对如上文所述的式I给出的含义。

[0313] 在这些光反应性手性化合物中,特别优选的是式I1至I4的化合物,非常特别优选的是式I1和I2的化合物。

[0314] 特别优选的式I1的光反应性手性化合物是其中n为1且R为具有1至15个C原子的烷基或烷氧基或具有P-Sp-X-的含义的化合物。此外,式I1化合物中的-Sp-X-优选为具有1至12个C原子的亚烷基或亚烷基氧基。

[0315] 在式I2至I9的光反应性手性化合物中,尤其优选的是其中R为烷基或烷氧基或者具有对P-Sp-X-给出的含义并且Z^1和Z^2各自独立地为-COO-、-OCO-、-CH_2-CH_2-或单键的化合物。

[0316] 在A^1和A^2表示杂环基的光反应性手性化合物中,特别优选含有吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基或1,3-二噁烷-2,5-二基的化合物。

[0317] 下面列出了一小部分特别优选的式I2、I3和I4的光反应性手性化合物。为了简单起见,PheS是1,4-亚苯基,其在2和/或3位被S取代,其中S具有如上所述式I中给出的L的含义之一。此外,Pyd是吡啶-2,5-二基,Pyr是嘧啶-2,5-二基,Cyc是1,4-亚环己基,Dio是反式-1,3-二噁烷-2,5-二基,Dit是反式-1,3-二噻烷-2,5-二基,Nap是四氢萘-2,6-二基或十氢萘-2,6-二基或萘-2,6-二基。符号Pyd、Pyr、Dio和Dit在每种情况下都包括2种可能的位置异构体。

[0318] 特别优选的式I2的光反应性手性化合物为下式化合物:

[0319] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-Phe-R I2-1

[0320] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-PheS-R I2-2

[0321] P-Sp-X-PheS-Z^1-G-Z^2-Phe-R I2-3

[0322] P-Sp-X-PheS-Z^1-G-Z^2-PheS-R I2-4

[0323] P-Sp-X-Cyc-Z^1-G-Z^2-Cyc-R I2-5

[0324] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-Cyc-R I2-6

[0325] P-Sp-X-Cyc-Z^1-G-Z^2-Phe-R I2-7

[0326] P-Sp-X-PheS-Z^1-G-Z^2-Cyc-R I2-8

[0327] P-Sp-X-Cyc-Z^1-G-Z^2-PheS-R I2-9

[0328] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-Pyr-R I2-10

[0329] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-Pyd-R I2-11

[0330] P-Sp-X-Pyd-Z^1-G-Z^2-Pyd-R I2-12

[0331] P-Sp-X-Pyd-Z^1-G-Z^2-PheS-R I2-13

[0332] P-Sp-X-Pyr-Z^1-G-Z^2-PheS-R I2-14

[0333] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-Dio-R I2-15

[0334] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-Dit-R I2-16

[0335] P-Sp-X-Dio-Z^1-G-Z^2-Dio-R I2-17

[0336] P-Sp-X-Dit-Z^1-G-Z^2-Dit-R I2-18

[0337] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-Z^2-Nap-R I2-19

[0338] P-Sp-X-Nap-Z^1-G-Z^2-Cyc-R I2-20

[0339] 在式I2-1至I2-20的化合物中,除非另有说明,P、Sp、X、G、Z^1、Z^2和R具有对于上文所述的式I给出的含义。

[0340] 在式I2-1至I2-20的化合物中,R非常特别优选为P-Sp-X-或具有1至15个C原子的烷基或烷氧基。此外,这些化合物中的Z^1非常特别优选为酯基(-CO-O-或-O-CO-)、-CH_2CH_2-或单键。

[0341] 在式I2-1至I2-20的化合物中,优选式I2-1至I2-9的化合物。尤其优选式I2-1至I2-4的化合物。

[0342] 特别优选的式I3的光反应性手性化合物是下式化合物:

[0343] P-Sp-X-Phe-Z^1-G-R I3-1

[0344] P-Sp-X-PheS-Z^1-G-R I3-2

[0345] P-Sp-X-Cyc-Z^1-G-R I3-3

[0346] P-Sp-X-Dio-Z^1-G-R I3-4

[0347] P-Sp-X-Dit-Z^1-G-R I3-5

[0348] P-Sp-X-Pyr-Z^1-G-R I3-6

[0349] P-Sp-X-Pyd-Z^1-G-R I3-7

[0350] P-Sp-X-Nap-Z^1-G-R I3-8

[0351] 特别优选的式I4的光反应性手性化合物是下式化合物:

[0352] P-Sp-X-G-Z^2-Phe-R I4-1

[0353] P-Sp-X-G-Z^2-PheS-R I4-2

[0354] P-Sp-X-G-Z^2-Cyc-R I4-3

[0355] P-Sp-X-G-Z^2-Dio-R I4-4

[0356] P-Sp-X-G-Z^2-Dit-R I4-5

[0357] P-Sp-X-G-Z^2-Pyr-R I4-6

[0358] P-Sp-X-G-Z^2-Pyd-R I4-7

[0359] P-Sp-X-G-Z^2-Nap-R I4-8

[0360] 在式I3-1至I3-8和I4-1至I4-8化合物中,除非另有说明,P.Sp、X、G、Z^1、Z^2和R具有如上文针对式I给出的含义。

[0361] 在式I3-1至I3-8和I4-1至I4-8的优选化合物中,特别优选的是其中R为P-Sp-X-或具有1至15个C原子的烷基或烷氧基且Z^1为-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-或单键的那些。

[0362] 如果R是烷基或烷氧基,即其中末端CH_2基团被-O-替代,则其可以是直链或支链的。其优选为直链,具有2、3、4、5、6、7或8个碳原子,因此优选为乙基、丙基、丁基、戊基、己

基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基，此外还有甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、甲氧基、壬氧基、癸氧基、十一氧基、十二氧基、十三氧基或十四氧基。

[0363] 氧杂烷基，即其中一个CH_2基团被-O-替代，优选为例如直链2-氧杂丙基(=甲氧基甲基)、2-(=乙氧基甲基)、3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧杂戊基、2-、3-、4-或5-氧杂己基、2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基、2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基或者2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。

[0364] L和S优选为F、Cl、CN、NO_2、CH_3、C_2H_5、OCH_3、OC_2H_5、$COCH_3$、COC_2H_5、CF_3、OCF_3，特别是F、Cl、CN、CH_3、C_2H_5、OCH_3、$COCH_3$和OCF_3，最优选为F、CH_3、OCH_3和$COCH_3$。

[0365] 在式I化合物中，P为CH_2=CW-COO-、WCH=CH-O-或CH_2=CH-Phenyl-$(O)_k$-，其中W为H、CH_3或Cl，且k为0或1。

[0366] P优选为乙烯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯基醚基或环氧基，尤其优选为丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。

[0367] 至于间隔基团Sp，可以使用对于该目的而言本领域技术人员已知的所有基团。间隔基团Sp优选通过酯基或醚基或单键与可聚合基团P连接。间隔基团Sp优选为具有1至20个C原子、特别是1至12个C原子的直链或支链亚烷基，其中，此外，一个或多个不相邻的CH_2基团可以被-O-、-S-、-NH-、-N(CH_3)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(卤素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-替代。

[0368] 典型的间隔基团例如为-$(CH_2)_o$-、-$(CH_2CH_2O)_r$-、-CH_2CH_2-、-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-或-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-，其中o为2至12的整数，r为1至3的整数。

[0369] 优选的间隔基团例如为亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一基、亚十二基、亚十八基、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-甲基亚氨基亚乙基和1-甲基亚烷基。

[0370] 特别优选的是其中n为1的式I化合物。

[0371] 在优选实施方案中，聚合物是通过共聚包含其中n为0的式I化合物和其中n为1的式I化合物的混合物获得的共聚物。

[0372] 当R或Q^2分别为式P-Sp-X-或P-Sp-的基团时，介晶核两侧的间隔基团可以相同或不同。

[0373] 式I的手性光反应性化合物可以例如根据或类似于GB 2 314 839B中描述的方法制备。

[0374] 优选地，不具有光反应性基团的手性化合物，尤其是选自式C-I、C-II、C-III、CRMa、CRMb和CRMc或它们的子式的化合物以及R/S-5011的那些，在整个根据本发明的可聚合液晶介质中的比例在0.05至2重量％的范围内，非常优选0.1至1重量％的范围内，最优选0.1至0.5重量％的范围内。

[0375] 优选地，具有光反应性基团的手性化合物，尤其是选自式I或其子式的化合物的那些，在整个根据本发明的可聚合液晶介质中的比例在0.05至1重量％的范围内，非常优选0.1至0.8重量％的范围内，最优选0.1至0.4重量％的范围内。

[0376] 优选地，在整个根据本发明的可聚合液晶介质中不具有光反应性基团的手性化合物的比例小于在整个根据本发明的可聚合液晶介质中具有光反应性基团的手性化合物的

比例。进一步优选地,在根据本发明的可聚合液晶介质中具有光反应性基团的手性化合物与不具有光反应性基团的手性化合物的重量%的比率为2:1至1:1,更优选为1.8:1至1.4:1,最优选为1.7:1至1.5:1。

[0377] 在进一步优选的实施方案中,可聚合的LC介质任选包含一种或多种选自由以下组成的组的添加剂: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。

[0378] 在另一个优选的实施方案中,可聚合LC介质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介质中这些添加剂的量优选是0至30%,非常优选0至25%。

[0379] 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。

[0380] 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。

[0381] 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。

[0382] 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。

[0383] 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。

[0384] 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、三环癸烯基醇的丙烯酸酯,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。

[0385] 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。

[0386] 该基团包括例如二元醇和多元醇,例如乙二醇、丙二醇及其更高缩合的代表,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。

[0387] 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。

[0388] 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。

[0389] 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。

[0390] 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。

[0391] 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。

[0392] 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。

[0393] 例如,稀释剂的组包括:

[0394] 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及其异构体,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-和三乙二醇及二-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。

[0395] 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。

[0396] 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-乙二醇及二-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。

[0397] 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介质的总重量。

[0398] 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。

[0399] 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。

[0400] 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。

[0401] 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。

[0402] 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。

[0403] 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。

[0404] 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®** Foamex825、**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®** Antifoam1-60、**TEGO®** Antifoam 1-62、**TEGO®** Antifoam 1-85、**TEGO®** Antifoam2-67、**TEGO®** Antifoam WM 20、**TEGO®** Antifoam 50、**TEGO®** Antifoam105、**TEGO®** Antifoam 730、**TEGO®** Antifoam MR 1015、**TEGO®** Antifoam MR 1016、**TEGO®** Antifoam 1435、**TEGO®** Antifoam N、**TEGO®** Antifoam KS 6、**TEGO®** Antifoam KS10、**TEGO®** Antifoam KS 53、**TEGO®** Antifoam KS 95、**TEGO®** Antifoam KS100、**TEGO®** Antifoam KE 600、**TEGO®** Antifoam KS 911、**TEGO®** Antifoam MR 1000、**TEGO®** Antifoam KS1100、**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®-A 530商购得到。

[0405] 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介质的总重量。

[0406] 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。

[0407] 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。

[0408] 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。

[0409] 例如,这样的助剂还可以从BYK以BYK®-300BYK®-306、BYK®-307、BYK®-310、BYK®-320、BYK®-333、BYK®-341、Byk®354、Byk®361、Byk®361N、BYK®388得到。

[0410] 这样的助剂也可例如购自3M,如FC4430®。

[0411] 这样的助剂也可例如购自Cytonix,如FluorN®561或FluorN®562。

[0412] 这样的助剂也可例如购自Merck KGaA,如Tivida®FL 2300及Tivida®FL 2500。

[0413] 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介质的总重量。

[0414] 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。

[0415] 合适的辐射固化助剂的实例是可得自TEGO的产品TEGO®Rad2100、TEGO®Rad 2200、TEGO®Rad 2500、TEGO®Rad 2600和TEGO®Rad 2700和可得自BYK的产品

BYK®-371。

[0416] 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。

[0417] 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。

[0418] 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介质的总重量。

[0419] 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。

[0420] 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。

[0421] 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。

[0422] 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及沉积,并因此(如果必要的话)特别适用于着色的组合物中。

[0423] 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。

[0424] 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)。

[0425] 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。

[0426] 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。

[0427] 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。

[0428] 这样的疏水剂例如可从Tego以Tego® Phobe WF、Tego® Phobe1000、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® Phobe1300、Tego® Phobe 1310和Tego® Phobe 1400商购得到。

[0429] 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介质的总重量。

[0430] 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粘附性。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。

[0431] 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粘附性中起到作用。

[0432] 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。

[0433] 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。

[0434] 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。

[0435] 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。

[0436] 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介质中,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介质的总重量。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。

[0437] 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。

[0438] 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。

[0439] 可以提及的其它光、热和/或氧化稳定剂的实例是以下物质:

[0440] 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,

[0441] 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,

[0442] 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”),

[0443] 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,

[0444] 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,

[0445] 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,

[0446] 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,

[0447] 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,

[0448] 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,

[0449] 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,

[0450] 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,

[0451] 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,

[0452] 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,

[0453] 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,

[0454] 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,

[0455] 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;

[0456] 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,

[0457] 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,

[0458] 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,

[0459] 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,

[0460] 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)及其与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及邻-和对-乙氧基-二取代草酰苯胺的混合物,以及

[0461] 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。

[0462] 在另一个优选的实施方案中,可聚合的LC介质包含优选选自**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及**Irganox®**1010。

[0463] 在另一个优选的实施方案中,该可聚合LC介质包含一种或多种,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、Irgacure1300、Irgacure、Irgacure 2022、Irgacure 2100、Irgacure 2959或Darcure TPO。尤其地,可聚合LC介质包含优选一种或多种肟酯光引发剂,优选选自市售OXE02(Ciba AG)、NCI930、N1919T(Adeka)、SPI-03或SPI-04(Samyang)。

[0464] 在整个可聚合LC介质中聚合引发剂的浓度优选为0.5至10%,非常优选为0.8至8%,更优选为1至6%。

[0465] 优选地,可聚合LC介质包含光引发剂浓度与所有手性化合物整体浓度之间的给定比率,其在1:1至1:5的范围内,更优选在1:1至1:4的范围内,甚至更优选在1:1至1:3的范围内。

[0466] 在优选实施方案中,可聚合LC介质溶解在合适的溶剂中,该溶剂优选选自有机溶剂。

[0467] 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。

[0468] 在可聚合LC介质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%。

[0469] 优选地,可聚合LC介质包含,

[0470] a)一种或多种二反应性或多反应性可聚合介晶化合物,

[0471] b)任选的一种或多种单反应性可聚合介晶化合物,优选选自式MRM1、MRM7、MRM9和/或MRM10及其相应子式的化合物,

[0472] c)一种或多种(S)构型的手性介晶化合物,优选选自式CRMa、CRMb或CRMc的化合物,更优选式CRMaa及其子式,

[0473] d)一种或多种(R)构型的光反应性手性介晶化合物,优选选自式I的化合物,非常优选选自式Ia,

[0474] e)任选的一种或多种抗氧化添加剂,

[0475] f)任选的一种或多种粘合促进剂,

[0476] g)任选的一种或多种表面活性剂,

[0477] h)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,

[0478] i)任选的一种或多种在用于引发光聚合的波长处显示出最大吸收的染料,

[0479] j)任选的一种或多种链转移剂,

[0480] k)任选的一种或多种其他稳定剂,

[0481] l)任选的一种或多种润滑剂和流动助剂,以及

[0482] m)任选的一种或多种稀释剂,

[0483] n)任选的不可聚合的向列性组分,

[0484] o)任选的一种或多种有机溶剂。

[0485] 可替代地,可聚合LC介质包含,

[0486] a)一种或多种二反应性或多反应性可聚合介晶化合物,

[0487] b)任选的一种或多种单反应性可聚合介晶化合物,优选选自式MRM1、MRM7、MRM9和/或MRM10及其相应的子式的化合物,

[0488] c)一种或多种(R)构型的手性介晶化合物,优选选自式CRMa、CRMb或CRMc的化合物,更优选式CRMaa及其子式,

[0489] d)一种或多种(S)构型的光反应性手性介晶化合物,优选选自式I的化合物,非常优选选自式Ia,

[0490] e)任选的一种或多种抗氧化添加剂,

[0491] f)任选的一种或多种粘合促进剂,

[0492] g)任选的一种或多种表面活性剂,

[0493] h)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,

[0494] i)任选的一种或多种在用于引发光聚合的波长下显示最大吸收的染料,

[0495] j)任选的一种或多种链转移剂,

[0496] k)任选的一种或多种其他稳定剂,

[0497] l)任选的一种或多种润滑剂和流动助剂,以及

[0498] m)任选的一种或多种稀释剂,

[0499] n)任选的不可聚合的向列性组分,

[0500] o)任选的一种或多种有机溶剂。

[0501] 根据本发明的可聚合LC介质以本身常规的方式制备,例如通过将一种或多种上述

光反应性手性化合物与如上文定义的一种或多种二反应性LC化合物和一种或多种手性化合物混合,并且任选地与其他添加剂混合来制备。

[0502] 本发明还涉及制备聚合物膜的方法,包括以下步骤,优选由以下步骤组成:

[0503] -将如上下文所述的可聚合LC介质的层提供到基板上,该基板任选地设置有能够诱导相对于可聚合LC介质的相邻层的平面配向的配向层,

[0504] -第一步,在空气中用光化辐射,优选用UV辐射照射层堆叠(第一UV步骤),以及

[0505] -第二步,在惰性气体氛围中,用光化辐射,优选用UV辐射照射层堆叠(第二UV步骤)。

[0506] 本发明还涉及通过该方法可获得的聚合物膜。

[0507] 更优选地,根据本发明聚合物的制备方法包括以下步骤:

[0508] -将如上下文所述的可聚合LC介质或其溶液层例如通过旋涂或印刷方法提供到基板上,并任选地除去存在的任何溶剂,所述基板优选配备有诱导平面配向层的配向层,例如经摩擦的聚酰亚胺层或光配向层,

[0509] -将可聚合LC介质层暴露于UV光,这导致包含可光异构化基团的手性化合物的光异构化,并提供具有偏置螺旋间距的手性结构,优选暴露于非偏振UV光,非常优选暴露于非偏振UVA光,剂量例如为40至500mJ/cm^2,优选在环境温度下的空气环境中(“第一UV步骤”),

[0510] -将可聚合LC介质层暴露于UV光,这导致可聚合介晶化合物的光聚合,优选暴露于非偏振UV光,非常优选暴露于非偏振UVA光,例如剂量为200至2000mJ/cm^2,优选在惰性气体氛围中,例如氮气,以及在环境温度下(“第二UV步骤”)。

[0511] 优选地,在根据本发明的方法中,所有照射或UV暴露步骤均在室温下进行,并且可聚合LC介质的层在照射或UV暴露步骤期间或之间不经历热处理。

[0512] 第一照射或第一UV步骤导致包含可光异构化基团的手性化合物的光异构化,并提供具有偏置螺旋间距的手性结构。第二照射或第二UV步骤导致可聚合介晶化合物的光聚合,从而固定手性结构。

[0513] 可以例如通过旋涂、印刷或其他已知的技术将该可聚合LC介质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。

[0514] 可以通过常规的涂覆技术如旋涂、棒涂或刮涂将可聚合LC介质施加到基板上。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(s tamp)或印刷板印刷,将可聚合LC介质施加到基板上。

[0515] 合适的基板介质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)、环烯烃聚合物(COP)、或公知的滤色材料,优选三乙酰纤维素(TAC)、环烯烃聚合物(COP)或公知的滤色材料。

[0516] 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平面或垂面配向:

[0517] 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。

[0518] 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。因此,需要能够诱导与相邻的可聚合LC介质平面配向的另外的配向层。

[0519] 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。促进平面配向的一种方法是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。其他合适的平面配向层是本领域中已知的,如例如经摩擦的聚酰亚胺或通过光配向制备的配向层,如在US 5,602,661、US 5,389,698或US 6,717,644中所描述的。

[0520] 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.Crys t.Liq.Crys t.78,Supplement 1(1981),第1-77页给出。

[0521] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的方法包含其中允许可聚合LC介质静置一段时间以便将可聚合LC介质均匀地重新分布在基板上的方法步骤(本文中称为"退火")。

[0522] 在优选实施方案中,在将可聚合LC介质提供到基板上之后,将层堆叠退火10秒至1小时、优选20秒至10分钟、最优选30秒至2分钟的时间。退火优选在室温下进行。

[0523] 可聚合LC介质优选由在以混合物形式沉积到基板上时自发配向的化合物组成。因此,优选在UV暴露之前不对LC介质进行热处理以配向介晶或液晶化合物。

[0524] 如果需要,可以在高温退火后将层堆叠冷却至室温。可以借助冷却辅助装置主动地进行冷却,或者仅通过让层堆叠静置给定时间来被动地进行冷却。

[0525] 在优选实施方案中,在第一UV步骤中,例如如WO 01/20394、GB 2,315,072或WO 98/04651中所述,将可聚合LC介质暴露于光化辐射。

[0526] 光化辐射是指用光,例如UV光、IR光或可见光照射,用X射线或γ射线照射,或用高能粒子,例如离子或电子照射。优选地,第一UV步骤通过光照射进行,特别是用UV光,尤其是用UVA光。

[0527] 作为光化辐射源,例如,可以使用单个UV灯或一组UV灯。使用高灯功率时,可以缩短固化时间。光化辐射的另一个可能来源是激光,例如UV激光、IR激光或可见激光。

[0528] 固化时间尤其取决于光反应性化合物的反应性、涂层的厚度以及UV灯的功率和所选波长等。固化时间优选为≤5分钟,非常优选为≤3分钟,最优选为≤1分钟。对于大规模生产,优选≤30秒的短固化时间。

[0529] 第一UV步骤中合适的UV辐射功率优选在5至300mWcm^{-2}的范围内,更优选在50至250mWcm^{-2}的范围内,并且最优选在100至180mWcm^{-2}的范围内。

[0530] 与施加的UV辐射有关并且作为时间的函数,合适的UV剂量优选在20至1000mJcm^{-2}的范围内,更优选在30至800mJcm^{-2}的范围内,非常优选在40至500mJcm^{-2}的范围内,最优选在40至200mJcm^{-2}的范围内。

[0531] 第一照射步骤或第一UV步骤优选在空气中进行。

[0532] 第一照射步骤或第一UV步骤优选在室温下进行。

[0533] 第二照射步骤中的可聚合LC介质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。

[0534] 光聚合的固化时间尤其取决于可聚合LC介质的反应性,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。

[0535] 光聚合的合适的UV辐射功率优选在100至1000mWcm^{-2}的范围内,更优选在200至800mWcm^{-2}的范围内和最优选在300至600mWcm^{-2}的范围内。

[0536] 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16500mJcm^{-2}的范围内,更优选在50至7200mJcm^{-2}的范围内,非常优选在100至3500mJcm^{-2}的范围内和最优选在200至2000mJcm^{-2}的范围内。

[0537] 光聚合(第二照射步骤或第二UV步骤)优选在惰性气体气氛中,优选在氮气气氛中进行。

[0538] 光聚合(第二照射步骤或第二UV步骤)优选在室温下进行。

[0539] 根据本发明的经聚合的LC膜的优选厚度由对于膜或最终产品所需的光学性质决定。

[0540] 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。

[0541] 光聚合后,可将所得聚合物膜从基板上移除并通过本领域技术人员已知的层压工艺与其他基板或光学膜组合。合适的基板和光学膜在上文给出并且尤其包括偏振器,特别是线性偏振器。

[0542] 不受理论的束缚,发明人认为,在第一UV步骤期间空气中的氧的存在会抑制自由基聚合。利用此效应,可以在膜深度中具有梯度地部分聚合膜。暴露于氧的膜顶部聚合速率低。基板界面处的膜底部受氧的抑制要小得多,因此聚合更容易发生。

[0543] 由于至少一种光反应性手性化合物的存在,光异构化发生在第一UV步骤期间,并且当暴露于UV光时,光反应性手性化合物的螺旋扭曲力(HTP)会降低。在聚合物密度较高的区域,手性结构的变化会受到物理抵抗。在膜的顶部或表面,聚合物密度低,因此可以更自由地改性手性结构。然而,在邻近基板的膜底部,发生更多的光聚合,聚合物密度较高,因此手性结构的变化受到阻碍。这导致膜中存在手性螺距梯度。因此,在进行上述方法后,经聚合的LC介质在聚合物膜主平面或膜厚度方向上表现出加速手性旋转。优选地,经聚合的LC介质表现出偏置螺距,使得手性旋转角贯穿膜厚度逐渐增加或减小。

[0544] 在根据本发明的聚合物膜中,优选最小扭曲角为0°。进一步优选最大扭曲角在70至150°的范围内,非常优选80至120°,最优选90至110°。优选地,扭曲角在膜厚度方向上在为0°至150°,非常优选0°至120°,最优选0°至100°变化。优选地,较低扭曲值位于聚合物膜邻近于基板的一侧,所述聚合物膜在所述基板上制备。聚合物膜中的平均扭曲角优选在10至40°的范围内,非常优选15至35°,最优选20至30°。

[0545] 优选地,根据本发明的聚合物膜具有负光学色散。优选地,根据本发明的聚合物膜

的光学延迟率在550nm处为110nm至170nm,非常优选130nm至150nm;并且在450nm处为90nm至140nm,非常优选110nm至120nm。

[0546] 总之,根据本发明的经聚合的LC膜和可聚合LC介质可用于光学组件或元件。

[0547] 根据本发明的经聚合的LC膜和可聚合LC介质可以用于透射或反射类型的显示器中,尤其地,它们可以用于常规的OLED显示器或LCD,特别是OLED显示器。

[0548] 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。

[0549] 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 Chemis try],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。

[0550] 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。

[0551] 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)。

[0552] 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。

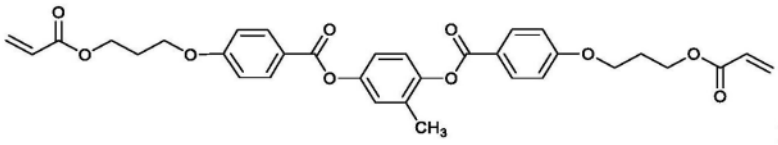
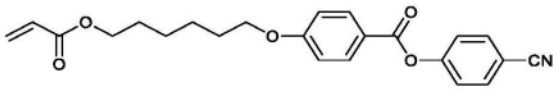
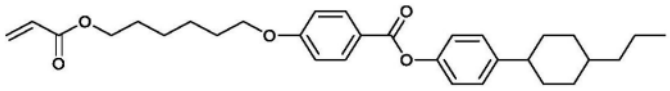
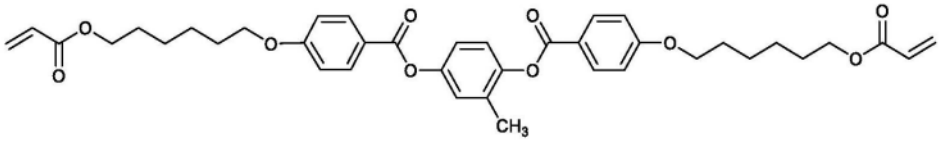
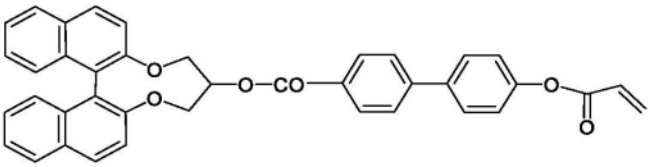
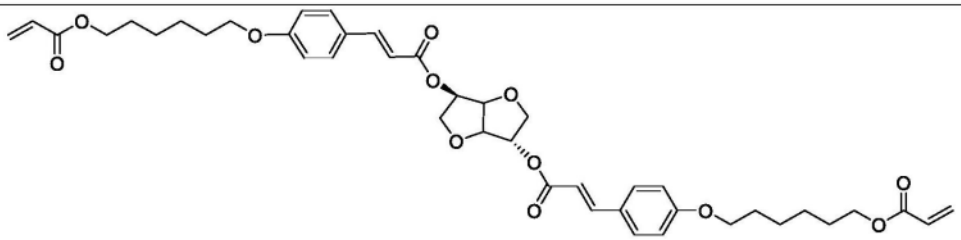
[0553] 现将参考下列工作实施例更详细描述本发明,该实施例仅是说明性的且不限制本发明的范围。

具体实施方式

[0554] 实施例1

[0555] 按照下表制备混合物RMM1:

[0556]

RMM 1	浓度
化合物	% w/w
 RM-A	42.92
 RM-B	28.96
 RM-C	15.13
 RM-D	10.72
 (S)-构型 CD-1	0.29
 (R)-构型 CD-2	0.45
NCI®-930 (光引发剂)	0.60
BYK®-310 (表面活性剂)	0.85
Irganox®1076 (稳定剂)	0.08

[0557] **Irganox®**1076是可商购获得(Ciba AG,Base 1,Switzerland)的稳定剂。**NCI®**-930是可商购获得(Adeka Coorporation,Japan)的光引发剂。**BYK®**-310是可商购获得(BYK,Germany)的表面活性剂。

[0558] 聚合物成膜工艺

[0559] 以质量计,通过将RMM-1混合物以36%固体比64%溶剂的比例溶解在甲苯:环己酮

(7:3)的溶剂共混物中,从而将其转化为制剂。将Nissan PAL HSPA-152用MB#3棒涂在60μm TAC基材上。然后将基材在110℃下烘烤60秒,并用线栅偏振器进行偏振暴露,使用高压汞灯(LH6 fusion)67mW/cm^2和12mJ/cm^2,UVA。将制剂用MB#6棒涂在从Nissan PAL HSPA-152获得的配向层上,在60℃下退火60秒,然后利用高压汞灯(LH6 fusion)180mW/cm^2和40mJ/cm^2 UVA进行UV光暴露。在第一UV步骤之后,用氮气吹扫样品60秒,最后利用高压汞灯(LH6 fusion),520mW/cm^2和220mJ/cm^2 UVA进行UV光暴露。

[0560] 光学结果

[0561] 使用Axometrics Axostep测量聚合物膜,每个聚合物膜测量两次,一次膜朝上(光源、基板、聚合物膜、探测器),一次膜朝下(光源、聚合物膜、基板、探测器)。光谱偏振状态绘制在庞加莱(Poincaré)球上,偏振椭圆随每个波长而变化,但每个都具有左旋。由于在z方向上的扭曲的不对称性,膜不能逆向作用。

[0562] 为了生产消色差圆偏振器,聚合物膜的背面(扭曲度较低的一侧)层压有线性偏振器,其中偏振器透射轴与配向的LC介质的初始指向矢成45°角。

[0563] 当光穿过聚合物膜底部进入时,它首先穿过低扭曲区域。在这种配置中,水平线性偏振输入光被转换为右旋圆偏振(RHCP)光,并且对于所有可见波长都同样有效。

[0564] 当光穿过聚合物膜顶部进入时,它首先穿过高扭曲区域。在这种配置中,右旋圆偏振输入光被转换为水平线性偏振光,并且对于所有可见波长都同样有效。

[0565] 光线追踪用于模拟选定用于输入偏振状态的输出偏振状态。

[0566] 在膜朝上测量中,光线追踪显示了水平输入光如何转换为RHCP输出,并且所有光谱偏振状态都紧密聚集在庞加莱球的+S3极点上(S=[1,0,0,1])。

[0567] 在膜朝下测量中,光线追踪显示RHCP输入光转换为水平线性偏振输出,并且光谱偏振态紧密聚集在庞加莱球的+S1(S=[1,1,0,0])极点上。

[0568] 用Axometrics Axoscan测量的Muel ler矩阵数据已用于模拟贯穿膜的指向矢取向的进程。加速扭曲概况如图2所示。

[0569] 防反射视觉性能

[0570] 通过将实施例1的聚合物膜布置在反射表面(例如OLED显示器的金属阴极)与线性偏振器之间,创建抗反射堆叠S1。

[0571] 为了进行比较,如上所述创建参比抗反射堆叠R1和R2,但其中在参比堆叠R1中,实施例1的聚合物膜被由H型化合物制成的具有四分之一波长延迟和负色散的聚合物膜所替代,并且在参比堆叠R2中,实施例1的聚合物膜被具有四分之一波长延迟但正色散的聚合物膜所替代。

[0572] 使用DMS测量三个堆叠的抗反射性能,如图1所示。可以看出,与参比堆叠R1和R2相比,包含实施例1的聚合物膜的堆叠S1显示出最低的反射率。

[0573] 实施例2

[0574] 按照下表制备混合物RMM2至RMM7:

[0575]

	浓度 % w/w					
化合物	RMM2	RMM3	RMM4	RMM5	RMM6	RMM7
RM-A	42.89	42.89	42.92	42.87	42.54	42.26
RM-B	28.94	28.94	28.95	28.93	28.70	28.51
RM-C	15.12	15.12	15.12	15.12	15.00	14.90
RM-D	10.72	10.72	10.73	10.71	10.63	10.56
CD-1	0.33	0.33	0.29	0.33	0.33	0.33
CD-2	0.51	0.51	0.46	0.51	0.51	0.51
BYK®-310 (表面活性剂)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85

[0576]

Irganox®1076 (稳定剂)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
SPI03 (光引发剂)	0.56	-	-	-	-	-
TR-PBG-304 (光引发剂)	-	0.56	-	-	-	-
NCI-930 (光引发剂)	-	-	0.60	0.60	-	-
N1919-T (光引发剂)	-	-	-	-	1.36	-
Irgacure® 651 (光引发剂)	-	-	-	-	-	2.00

[0577] SPI03是可商购获得的光引发剂(Samyang,Korea)

[0578] TR-PBG-304是可商购获得的光引发剂(Tronly,China)

[0579] N1919-T是可商购获得的光引发剂(Adeka Cooperation,Japan)

[0580] Irgacure®651是可商购获得的光引发剂(Ciba AG,Basel,Switzerland)。

[0581] 由RMM2至RMM7分别制备聚合物膜,并按照实施例1所述测量光学结果。所有聚合物膜显示出期望的手性结构,并在Axoscan上测量时具有相似的光学性能。

[0582] 这表明光引发剂的类型对于产生期望的手性结构的机制并不重要,并且可以使用多种光引发剂。

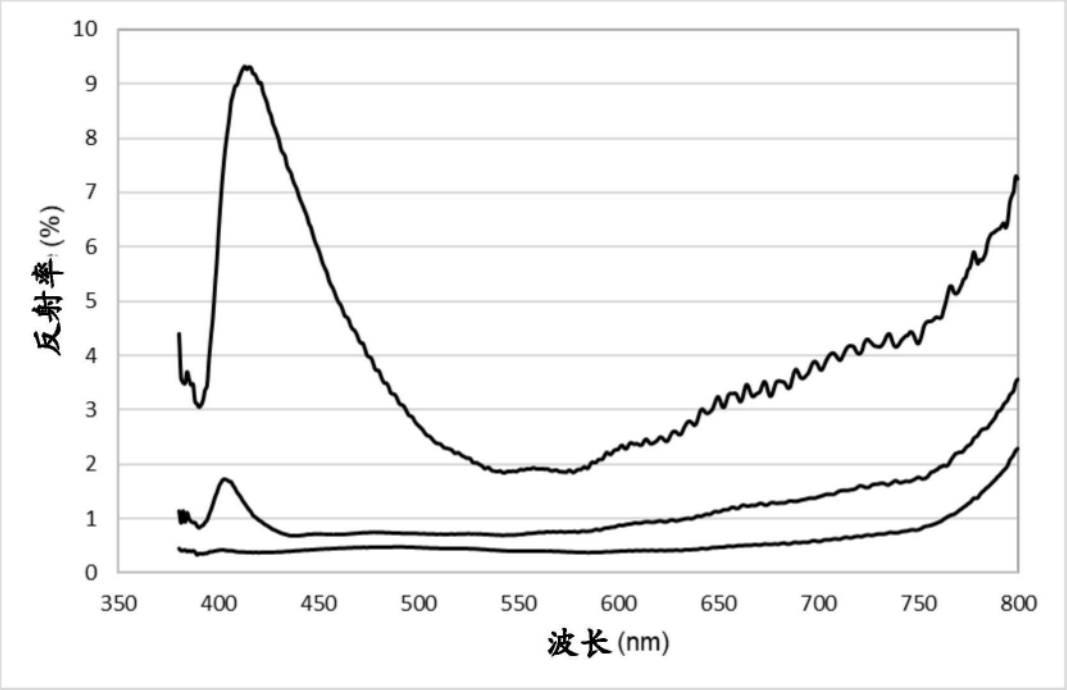

反射率 (%)
波长 (nm)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800

图1

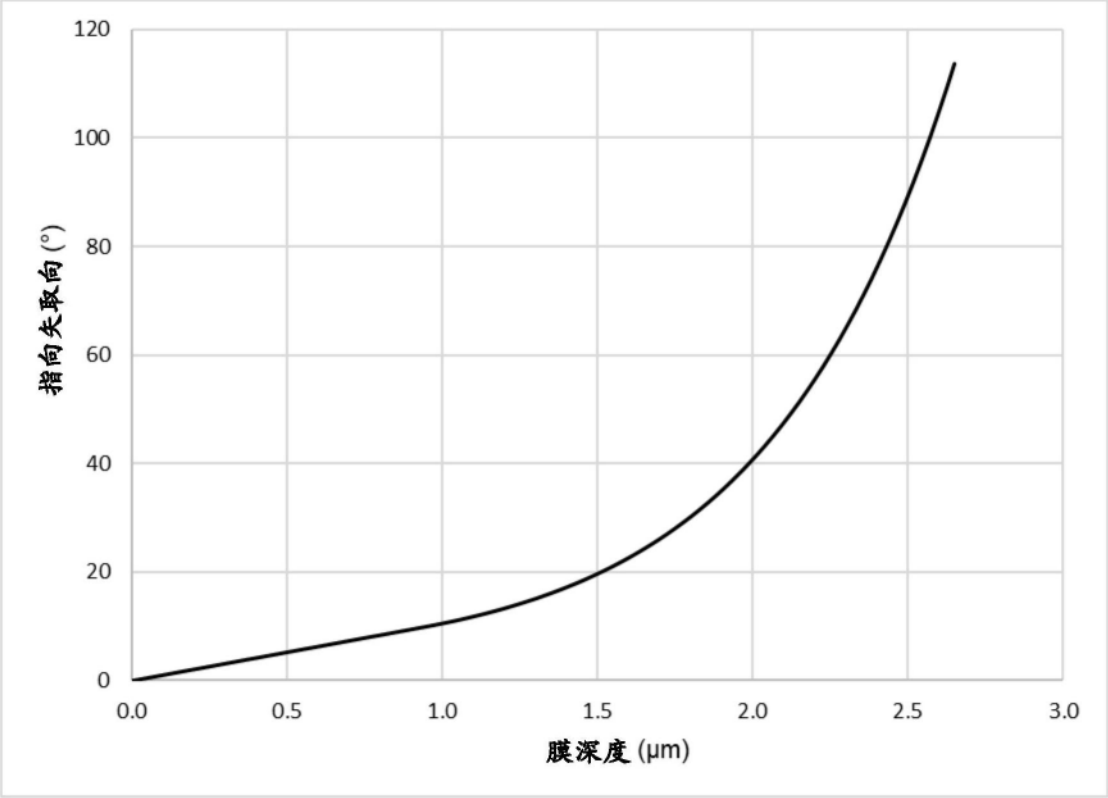

指向矢取向 (°)
膜深度 (μm)
0
20
40
60
80
100
120
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0

图2