

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480004945.5

[51] Int. Cl.

C09K 19/56 (2006.01)

C09K 19/54 (2006.01)

C09K 19/38 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 3 月 29 日

[11] 公开号 CN 1753971A

[22] 申请日 2004.1.16

[21] 申请号 200480004945.5

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 24 [33] US [31] 10/373,213

[86] 国际申请 PCT/US2004/001114 2004. 1. 16

[87] 国际公布 WO2004/076589 英 2004. 9. 10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.23

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 特伦斯·D·斯波恩

马克·D·拉德克利夫

理查德·J·波科尔尼

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

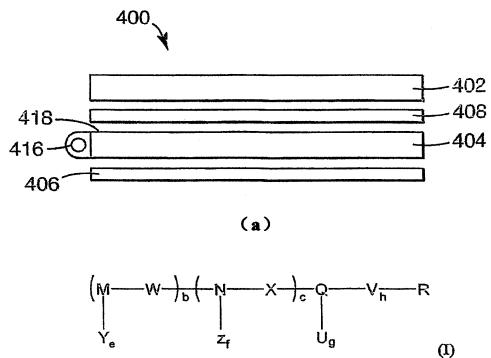
权利要求书 7 页 说明书 22 页 附图 1 页

[54] 发明名称

胆甾醇型液晶添加剂

[57] 摘要

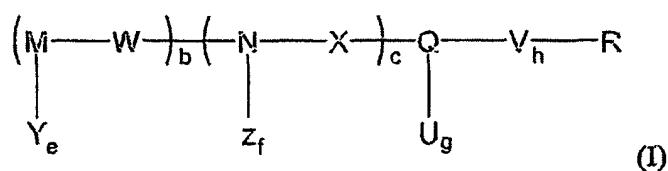
本发明提供了胆甾醇型液晶组合物，其包括至少一种胆甾醇型液晶前体和至少一种非液晶添加剂，非液晶添加剂为式(I)的非液晶化合物。本发明还提供了由本发明的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜和光学体。本发明另外提供包括显示介质、反射偏振片的光学显示器，所述偏振片包括本发明的胆甾醇型液晶组合物。



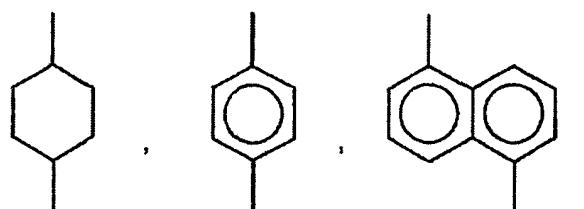
1. 胆甾醇型液晶组合物，其包括：

至少一种胆甾醇型液晶前体；和

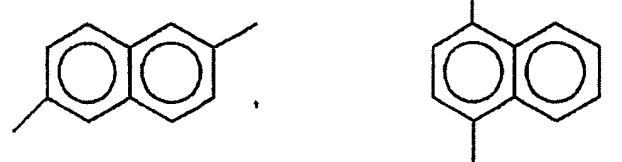
5 至少一种式 I 所示的非液晶添加剂：



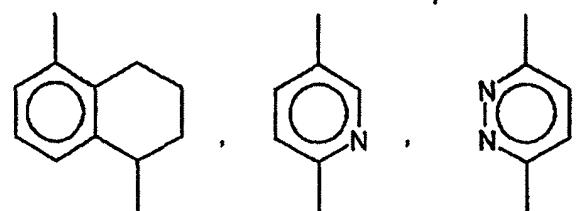
10 其中 M、N 和 Q 各自独立地为：



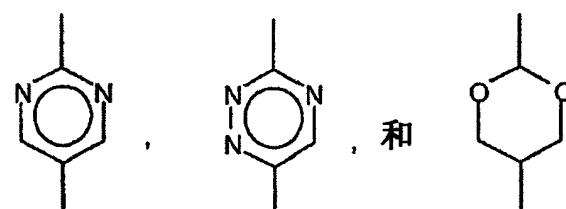
15



20

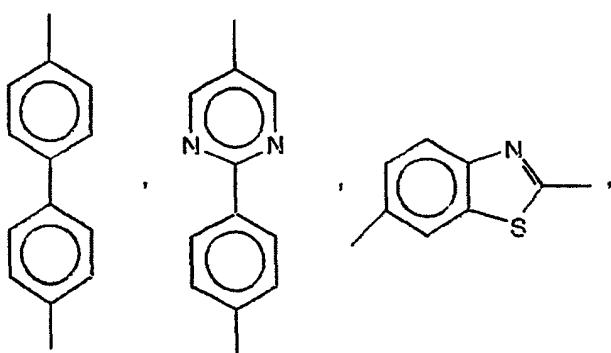


25

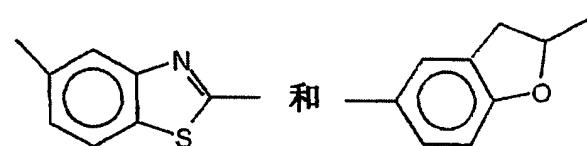


30

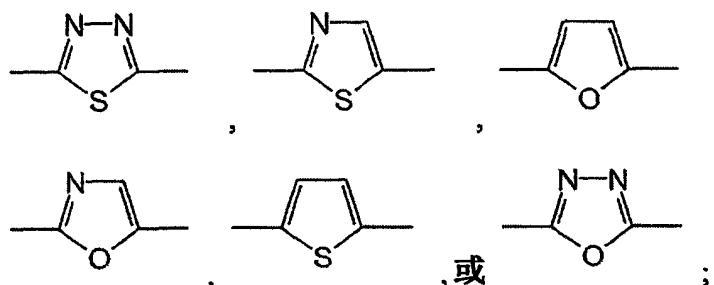
5



10



15



b 和 c 各自独立地为 0 或 1;

W、X 和 V 各自为非定向的且独立地为共价键、-C(=O)-O-、
20 -C(=O)-S-、-C(=O)-Se-、-C(=O)-Te-、-(CH₂)_k-、-(CH=CH)-、-(C≡C)-、
-CH=N-、-CH₂-O-、-C(=O)-、-O-、-O-C(=O)-O-或其组合，其中k为1
到8；

Y、Z 和 U 各自独立地为-H、-Cl、-F、-Br、-I、-OH、-O(CH₂)_jCH₃
(其中j为0到8)、-CH₃、-CF₃、-OCF₃、-CN、-NO₂、芳基、芳基烷氧
25 基、羧酸、硫醚或酰胺，其中j为0到8；

e、f 和 g 各自独立地为0、1、2、3或4；

h为1、2或3；和

R为-H、-OH、-CN、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、芳基、芳基烷氧
基、羧酸、卤素、硫醚或酰胺。

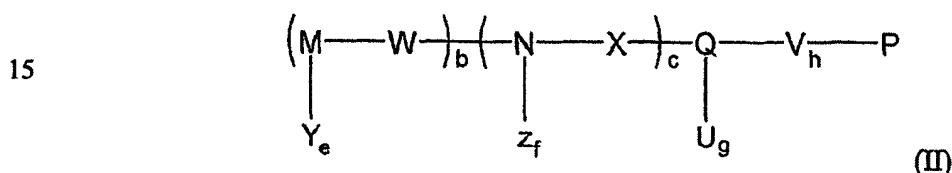
30

2. 权利要求1的组合物，其中所述胆甾醇型液晶组合物的透射率不大于没有所述添加剂的胆甾醇型液晶组合物的透射率。

5 3. 权利要求1的组合物，其中由所述胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜的消光度小于由没有所述添加剂的胆甾醇型液晶组合物形成的膜的消光度。

10 4. 权利要求1的组合物，其中由所述胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜的消光度比由没有所述添加剂的胆甾醇型液晶组合物形成的膜的消光度低至少5%。

5. 权利要求1的组合物，其中至少一种胆甾醇型液晶前体包括式II所示的化合物，



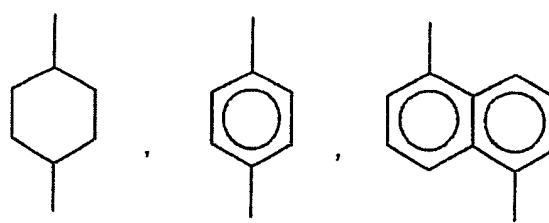
其中a为1、2或3；

其中M、N和Q各自独立地为：

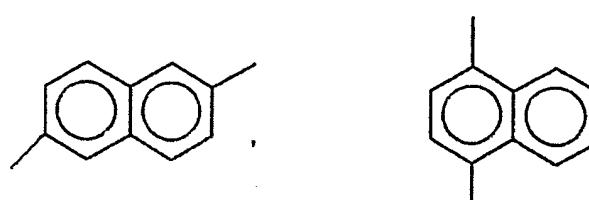
20

25

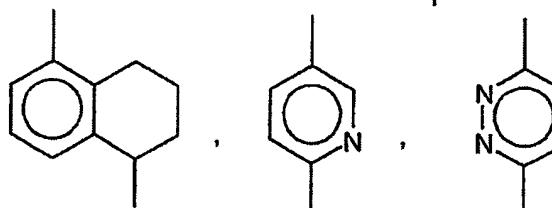
30



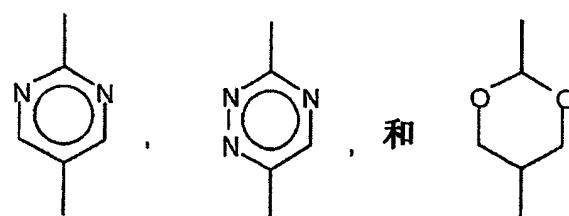
5



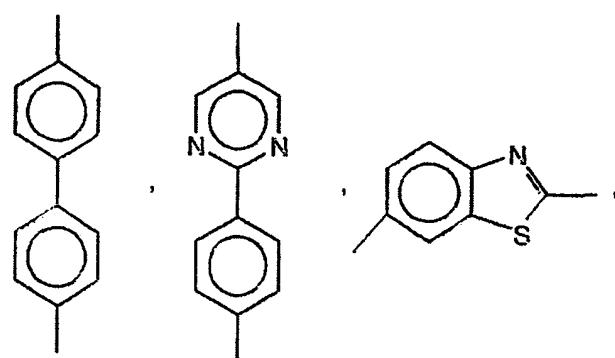
10



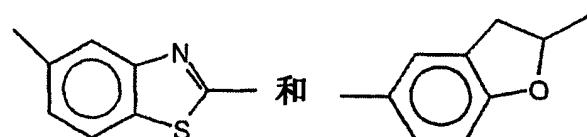
15



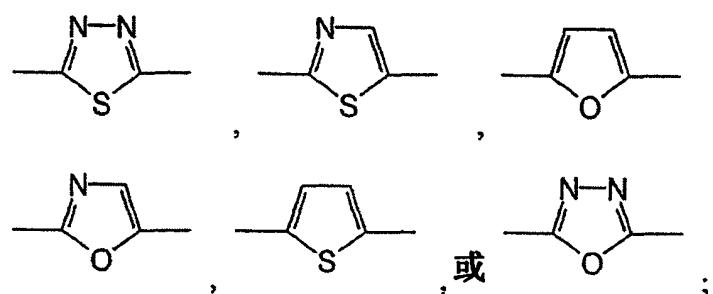
20



25



30



W、X和V各自为非定向的且独立地为共价键、-C(=O)-O-、
-C(=O)-S-、-C(=O)-Se-、-C(=O)-Te-、-(CH₂)_k-、-(CH=CH)-、-(C≡C)-、
-CH=N-、-CH₂-O-、-C(=O)-、-O-、-O-C(=O)-O-或其组合，其中k为1
5 到8；

Y、Z和U各自独立地为-H、-Cl、-F、-Br、-I、-OH、-O(CH₂)_jCH₃、
-CH₃、-CF₃、-OCF₃、-CN、-NO₂、芳基、芳基烷氧基、羧酸、硫醚或
酰胺，其中j为0到8；

e、f和g各自独立地为0、1、2、3或4；

10 h为1、2或3；和

P为丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、异氰酸酯基、
环氧基或硅烷基。

6. 权利要求5的组合物，其中在式I和式II中至少Q相同。

15

7. 权利要求5的组合物，其中在式I和式II中Q、U、V、g和h相同，
并且式I中的b和c都为0。

20

8. 权利要求5的组合物，其中在式I和式II中至少Q、U、V、X、N、
Z、f、g和h相同，并且式I中的b为0，c为1。

9. 权利要求5的组合物，其中在式I和式II中至少Q、U、V、X、N、
Z、W、M、Y、e、f、g和h相同，并且式I中的b和c为1。

25

10. 权利要求5的组合物，其中所述胆甾醇型液晶前体为4-(2-丙烯
酰氧基-乙氧基)-苯甲酸4'-氰基-联苯-4-基酯，所述添加剂为4'-氰基
-1,1'-联苯-4-基 4-甲氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-乙氧基苯
甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丙氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯
-4-基 4-丁氧基苯甲酸酯或其组合。

30

11. 权利要求5的组合物，其中式I所示添加剂的量相对于组合物的总固体含量为约1到35重量%。

5 12. 权利要求5的组合物，其中式I所示添加剂的量相对于组合物的总固体含量为约10到20重量%。

13. 权利要求5的组合物，其中式I所示添加剂的量相对于组合物的总固体含量为约15重量%。

10 14. 权利要求1的胆甾醇型液晶组合物，其另外包括溶剂。

15. 权利要求 1 的胆甾醇型液晶组合物，其另外包括起到引发剂、终止剂、固化剂、交联剂、抗臭氧剂、抗氧化剂、增塑剂、稳定剂、吸光染料或颜料作用的至少一种化合物。

15

16. 一种由权利要求1的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶层。

20 17. 一种光学体，其包括权利要求16所述的胆甾醇型液晶层。

18. 一种光学显示器，其包括：

显示介质；和

包括权利要求1所述的胆甾醇型液晶组合物的反射偏振片。

25 19. 光学显示器，其包括：

显示介质；和

包括权利要求16所述的胆甾醇型液晶组合物的反射偏振片。

20. 权利要求19的光学显示器，其中在式I和式II中至少Q相同。

30

21. 权利要求19的光学显示器，其中在式I中式II中Q、U、V、g和h相同，并且式I中的b和c都为0。

5 22. 权利要求19的光学显示器，其中在式I和式II中至少Q、U、X、N、Z、f、g和h相同，并且式I中的b为0，c为1。

23. 权利要求 19 的光学显示器，其中在式 I 和式 II 中至少 Q、U、V、X、N、Z、W、M、Y、e、f、g 和 h 相同，并且式 I 中的 b 和 c 为 1。

胆甾醇型液晶添加剂

5 发明领域

本发明总体涉及用于形成胆甾醇型液晶膜和光学体如反射偏振片的胆甾醇型液晶组合物，并具体地讲涉及在胆甾醇型液晶组合物中包含的添加剂。

10 发明背景

光学装置如偏振片和反射片可用于包括液晶显示器(LCD)的各种应用中。液晶显示器大致分为两类：背光式（如透射式）显示器，其中光线来自显示面板的后面；和前光式（如反射式）显示器，其中光线来自显示器的正面（如环境光）。这两种显示方式可以结合以形成半透反射式显示器，这种显示器在例如暗淡的光线条件下可为背光式，或者可在明亮的环境光线下可读。

常规的背光式 LCD 一般使用吸收偏振片，并可具有小于 10% 的透光率。常规的反射式 LCD 也是基于吸收偏振片的，一般具有小于 25% 的反射率。这些显示器的低的透光率或反射率使显示器的亮度降低并可能需要高的功耗。

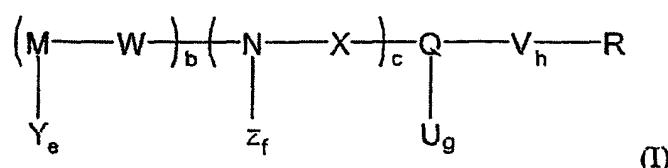
已经开发了用于这些显示器以及其它应用中的反射偏振片。反射偏振片优先反射一种偏振光并透射与该偏振光相反或正交的另一种偏振光。被反射的光能被循环利用，从而有可能使更高百分比的光转化为偏振光，进而使更多的光透射。优选的反射偏振片透射和反射光线而不吸收相对大量的光。优选反射偏振片在所需波长范围内对透射偏振光的吸收最多为 10%。大多数的 LCD 在宽的波长范围内操作，因此，反射偏振片必须一般也在宽的波长范围内操作。

本发明提供了用于这些应用的组合物和制造光学体的方法。

30 发明概述

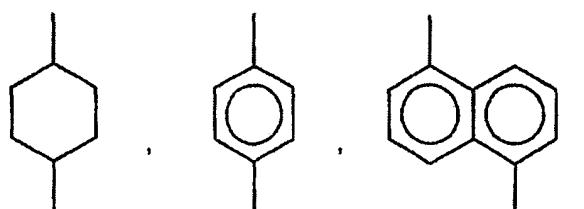
本发明的一个实施方案提供胆甾醇型液晶组合物，其包括至少一种胆甾醇型液晶前体和至少一种式 I 所示的非液晶添加剂：

5

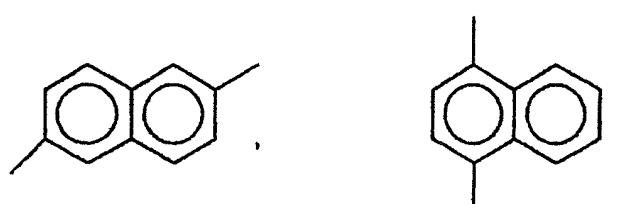


其中 M、N 和 Q 各自独立地为：

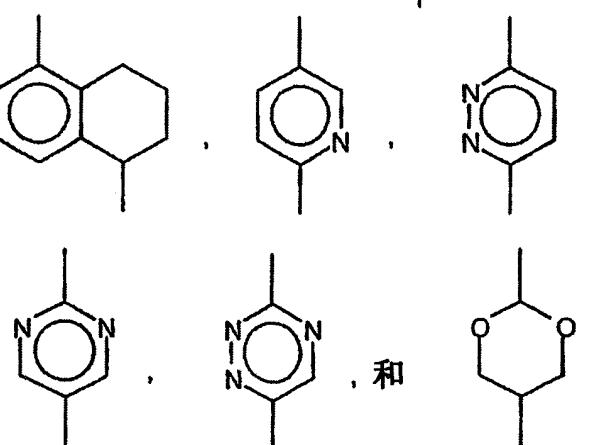
10



15

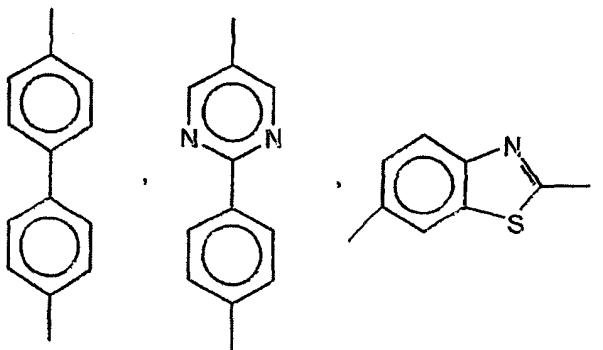


20

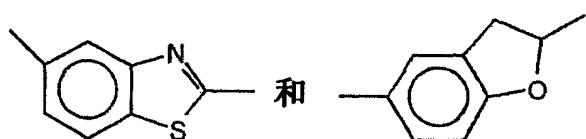


25

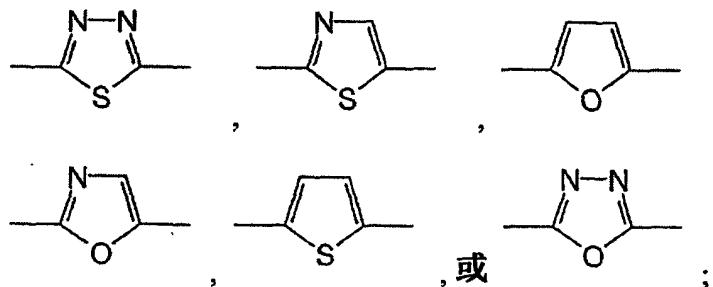
30



10



15



b 和 c 各自独立地为 0 或 1;

W、X和V各自为非定向的且独立地为共价键、-C(=O)-O-、
-C(=O)-S-、-C(=O)-Se-、-C(=O)-Te-、-(CH₂)_k-（其中k为1到8）、
20 -(CH=CH)-、-(C≡C)-、-CH=N-、-CH₂-O-、-C(=O)-、-O-、-O-C(=O)-O-
或其组合；

Y、Z和U各自独立地为-H、-Cl、-F、-Br、-I、-OH、-O(CH₂)_jCH₃
(其中j为0到8)、-CH₃、-CF₃、-OCF₃、-CN、-NO₂、芳基、芳基烷氧
基、羧酸、硫醚或酰胺；

25 e、f和g各自独立地为0、1、2、3或4；

h为1、2或3；

R为-H、-OH、-CN、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、芳基、芳基烷氧
基、羧酸、卤素、硫醚或酰胺。

本发明的另一个实施方案提供由本发明的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜。还提供了包括反射偏振片的光学体，所述反射偏振片包括由本发明的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶。

上述发明概述不企图描述各个公开的实施方案或本发明的每种
5 实施方式。随后的附图和详细的说明部分更具体地举例说明这些实施方案。

附图简述

通过结合附图考虑以下本发明多种实施方案的详细说明，可以更
10 完全地理解本发明，其中：

图1为根据本发明的液晶显示器的一个实施方案的示意图；和

图2为根据本发明的液晶显示器的另一个实施方案的示意图；

图3为根据本发明的液晶显示器的又一个实施方案的示意图。

虽然本发明可有多种变体和替代形式，但其细节是以附图中的例子显示出来的，并将被具体描述。然而，应该理解，其目的不在于将本发明限于本文中所述的具体实施方案。相比之下，其目的是要包括本发明范围内的所有的变体、等同物和替代物。
15

优选实施方案的详细说明

通常，本发明的胆甾醇型液晶组合物包括至少一种胆甾醇型液晶
20 材料和至少一种非液晶添加剂。胆甾醇型液晶组合物也可包含至少一种溶剂，并且可包含起到引发剂、终止剂、固化剂、交联剂、抗臭氧剂、抗氧化剂、增塑剂、稳定剂以及吸收紫外线、红外线或可见光的染料和颜料作用的化合物。本发明的胆甾醇型液晶组合物可用于形成胆甾醇型液晶层。
25

胆甾醇型液晶材料通常包括手性分子或手性部分或手性和非手性分子的混合物，并且可为单体、聚合物或低聚物。胆甾醇型液晶材料可包括一种或多种胆甾醇型液晶化合物（包括胆甾醇型液晶聚合物）、一种或多种胆甾醇型液晶前体（其可用于形成胆甾醇型液晶化合物）或其组合。胆甾醇型液晶化合物通常包括至少一个本质上为手
30

5

性的分子单元（即没有对称平面）和至少一个本质上为液晶原的分子单元（即表现出为液晶相）。胆甾醇型液晶化合物也称为手性的向列型液晶化合物。胆甾醇型液晶化合物可形成其中液晶的分子和光学指向矢（即局部分子平均排列方向的单位向量）以螺旋的方式沿着垂直于指向矢的维度（螺旋轴）旋转的胆甾醇型液晶相。

10

15

胆甾醇型液晶层的螺距是指向矢或液晶原（mesogen）旋转 360 °。（在垂直于指向矢的方向）经过的距离。该距离通常为 250 到 600 nm 或以上。一般可通过将至少一种手性化合物（如胆甾醇型液晶化合物）与另一种化合物（一般为向列型液晶化合物）以不同的比例混合或结合（如通过共聚作用），使胆甾醇型液晶层的螺距改变。在这种情况下，螺距取决于胆甾醇型液晶组合物中手性化合物的相对摩尔比或重量比。通常选择螺距值在所关注的波长的数量级上。指向矢的螺旋式扭转导致介电张量在空间上的周期性变化，该周期性变化又引起光的波长选择性反射。例如，可以选择螺距使得光在可见波长、紫外波长或红外波长或其任何组合内发生选择性反射。

20

胆甾醇型液晶化合物和前体（包括胆甾醇型液晶聚合物）通常为已知的，并且可在本发明中使用本领域技术人员已知的任何胆甾醇型液晶化合物。适当的胆甾醇型液晶化合物和前体的例子在美国专利号为 4,293,435、5,332,522、5,886,242、5,847,068、5,780,629 和 5,744,057 的专利文献中有所描述。然而，在上述文献中没有公开的其它胆甾醇型液晶化合物和前体也可用于本发明中。

25

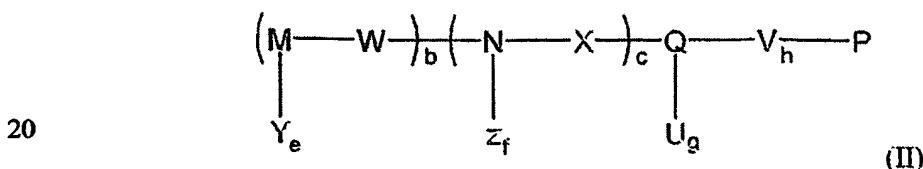
通常，至少部分地根据具体应用或光学体（胆甾醇型液晶化合物或前体最终要被使用在该光学体中）的情况来选择胆甾醇型液晶化合物或前体。在胆甾醇型液晶化合物或前体的选择中，可考虑的特征的例子包括但不限于：折射率；螺距；可加工性；清晰度；颜色；在所关注的波长范围内的低吸收性；与其它组分（如向列型液晶化合物）的相容性；容易生产性；用以形成胆甾醇型液晶聚合物的胆甾醇型液晶化合物、前体或单体的可用性；流变能力；固化的办法和要求；溶剂的容易除去性；物理和化学性质（如挠性、抗拉强度、耐溶剂性、抗刮性和相变温度）；以及容易纯化性。

30

一般使用手性分子或手性分子与包括液晶原基团的非手性分子(包括单体)的混合物形成作为胆甾醇型液晶聚合物的胆甾醇型液晶化合物。液晶原基团通常是作为液晶组成的刚性杆状或盘状分子或分子的一部分。液晶原基团的例子包括但不限于对位取代的环状基团,如对位取代的苯环。这些液晶原基团可任选地通过隔离基团键合于聚合物骨架。隔离基团可包含具有例如苯、吡啶、嘧啶、炔、酯、亚烷基、烯烃、醚、硫醚、硫酯和酰胺官能度的官能团。

适当的胆甾醇型液晶聚合物包括但不限于具有手性的或非手性的聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚硅氧烷或聚酯酰亚胺骨架的聚合物,所述骨架含有可任选地通过刚性或挠性共聚单体分开的液晶原基团。其它适当的胆甾醇型液晶聚合物的例子具有带手性和非手性液晶原侧链基团的聚合物骨架(例如,聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚硅氧烷、聚烯烃或聚丙二酸酯骨架)。所述侧链基团可任选地通过隔离基团(如亚烷基或烯化氧隔离基团)与骨架分开,以提供挠性特征。

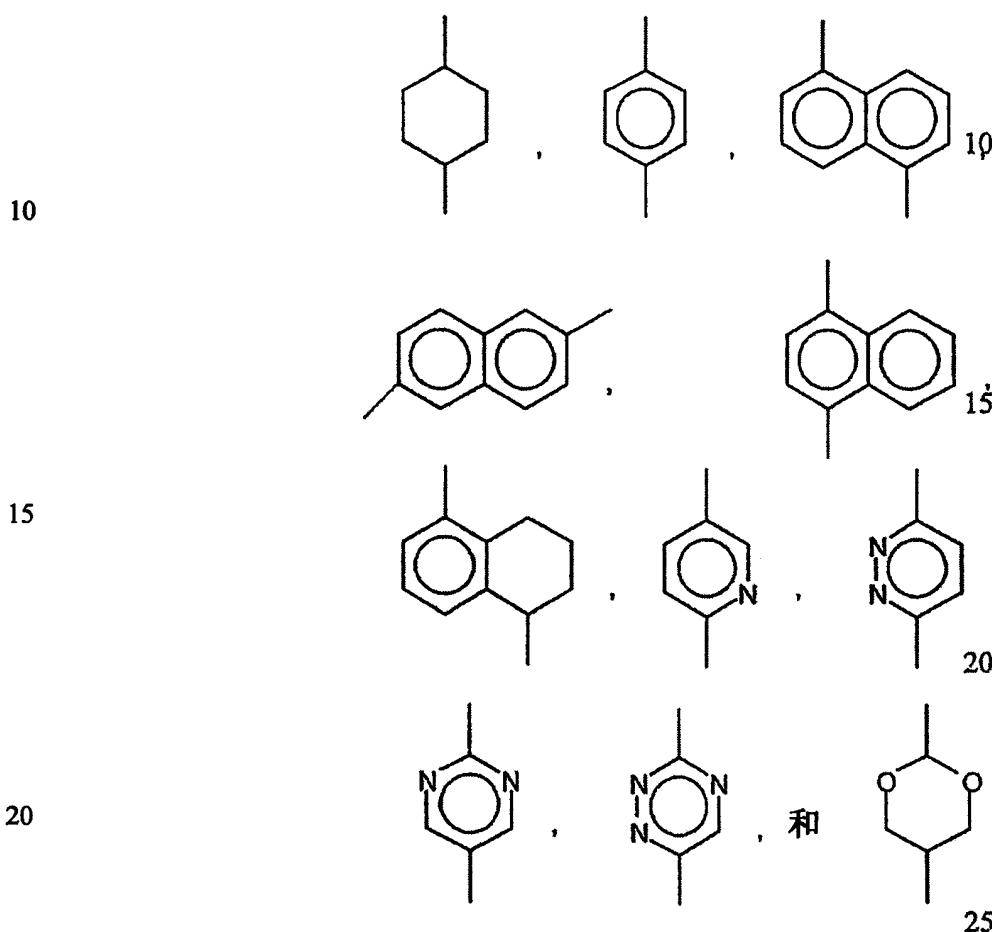
在本发明的一个实施方案中,根据本发明的合适的胆甾醇型液晶组合物包括式II所示的化合物:



其中a为1、2或3;

其中M、N和Q各自独立地为:

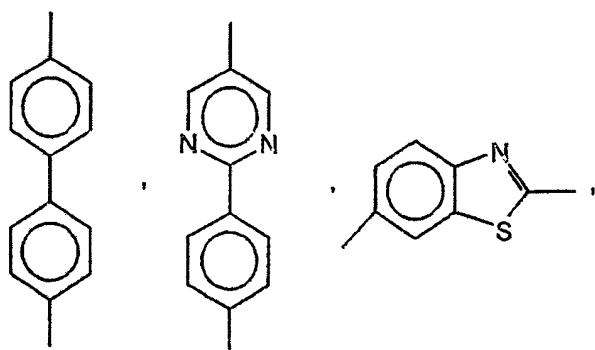
5



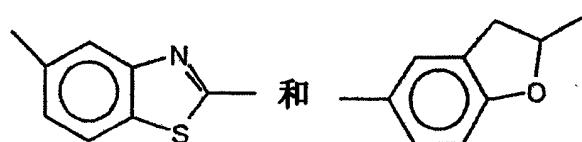
25

30

5

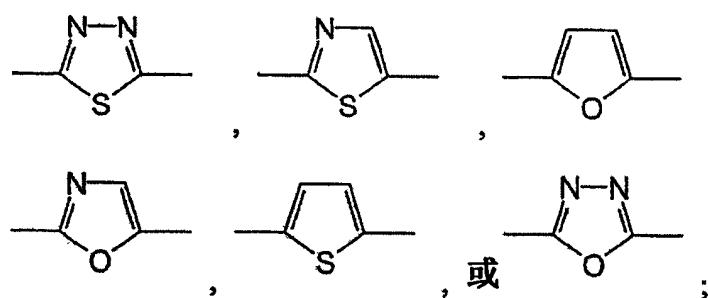


10



15

20



25

W、X和V各自为非定向的且独立地为共价键、-C(=O)-O-、
 -C(=O)-S-、-C(=O)-Se-、-C(=O)-Te-、-(CH₂)_k-（其中k为1到8）、
 -(CH=CH)-、-(C≡C)-、-CH=N-、-CH₂-O-、-C(=O)-、-O-、-O-C(=O)-O-
 或其组合；

Y、Z和U各自独立地为-H、-Cl、-F、-Br、-I、-OH、-O(CH₂)_jCH₃
 （其中j为0到8）、-CH₃、-CF₃、-OCF₃、-CN、-NO₂、芳基、芳基烷氧
 基、羧酸、硫醚或酰胺；

30

e、f和g各自独立地为0、1、2、3或4；和

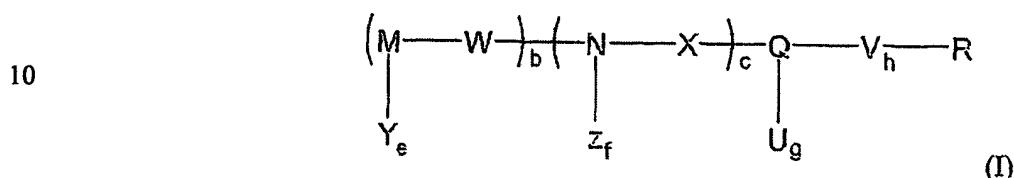
h为1、2或3；和

P为丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、异氰酸酯基、环氧基或硅烷基。

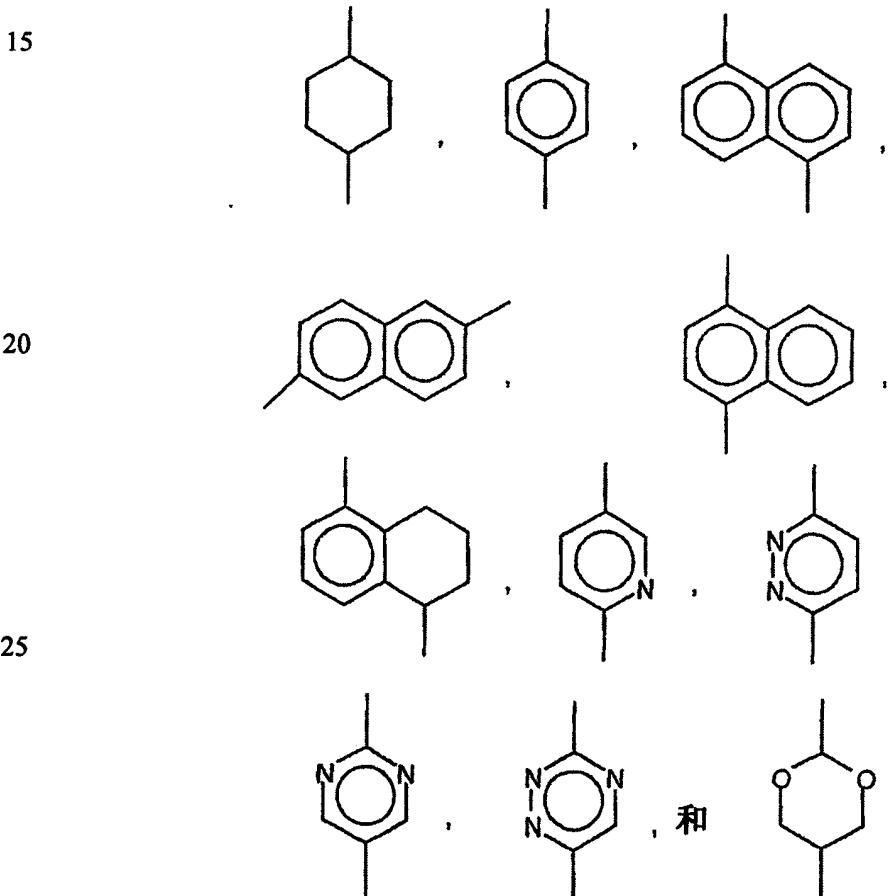
在某些实施方案中，P为丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。

可用于本发明的胆甾醇型液晶组合物中作为胆甾醇型液晶前体的式II化合物的例子包括但不限于4-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-苯甲酸4'-氰基-联苯-4-基酯(cyanobiphenyl benzoate ethyl acrylate)。

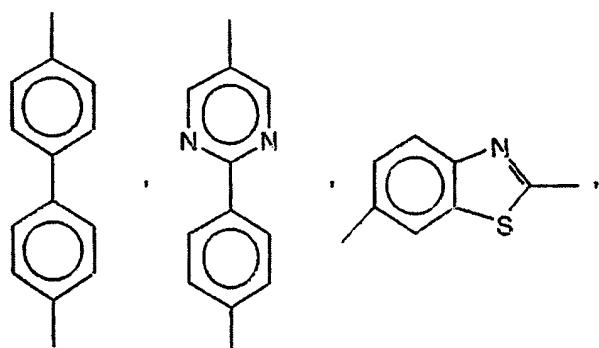
本发明的胆甾醇型液晶组合物还包括至少一种式I所示的非液晶添加剂(即，不是液晶的添加剂)，



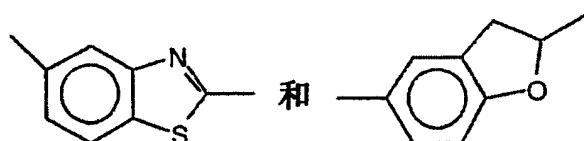
其中M、N和Q各自独立地为：



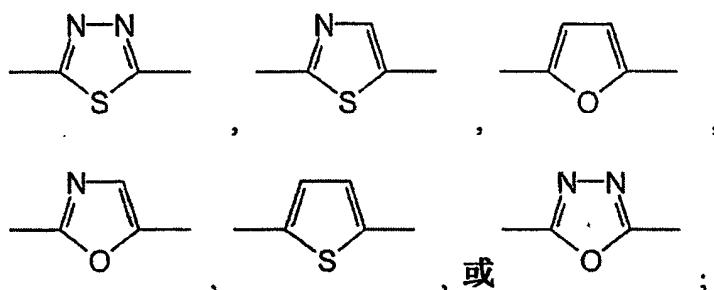
5



10



15



20

b 和 c 各自独立地为 0 或 1;

W、X和V各自为非定向的且独立地为共价键、-C(=O)-O-、
-C(=O)-S-、-C(=O)-Se-、-C(=O)-Te-、-(CH₂)_k-（其中k为1到8）、
-(CH=CH)-、-(C≡C)-、-CH=N-、-CH₂-O-、-C(=O)-、-O-、-O-C(=O)-O-
或其组合；

Y、Z和U各自独立地为-H、-Cl、-F、-Br、-I、-OH、-O(CH₂)_jCH₃
(其中j为0到8)、-CH₃、-CF₃、-OCF₃、-CN、-NO₂、芳基、芳基烷氧
基、羧酸、硫醚或酰胺；

e、f和g各自独立地为0、1、2、3或4；

h为1、2或3；

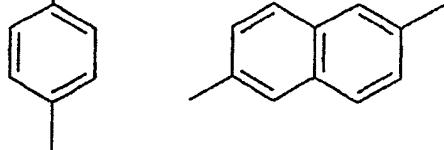
R为-H、-OH、-CN、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、芳基、芳基烷氧基、羧酸基、卤素、硫醚或酰胺。

如本文中使用的，非液晶的化合物是当熔融时形成各向同性相而不是向列型或胆甾醇型液晶相的化合物。

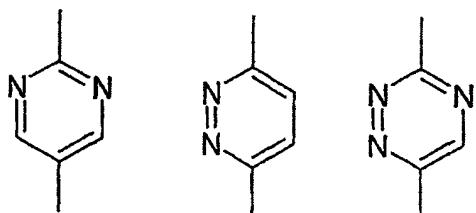
5 可在本发明的胆甾醇型液晶组合物中用作非液晶添加剂的式I所示化合物的例子包括（但不限于）4'-羟基-1,1'-联苯-4-腈、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-甲氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-乙氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丙氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丁氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-环氧乙烷、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-甲基酯基苯甲酸酯和 4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-庚氧基苯甲酸酯。
10

独立地在式II所示的胆甾醇型液晶前体或式I所示的非液晶添加剂（或前体和添加剂两者）中独立地用作一个或多个M、N或Q的特别适合的部分的一个子集为：

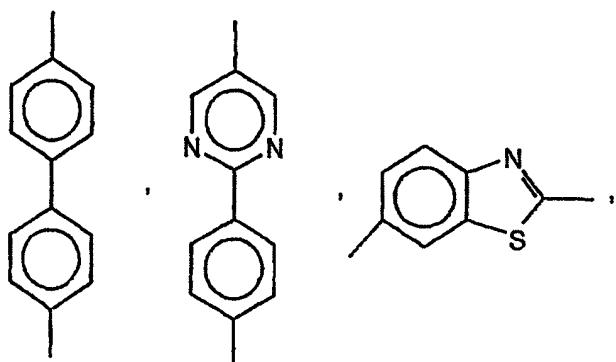
15



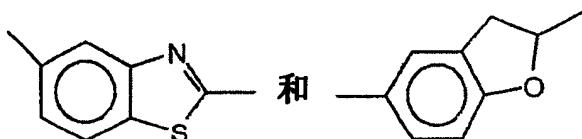
20



25



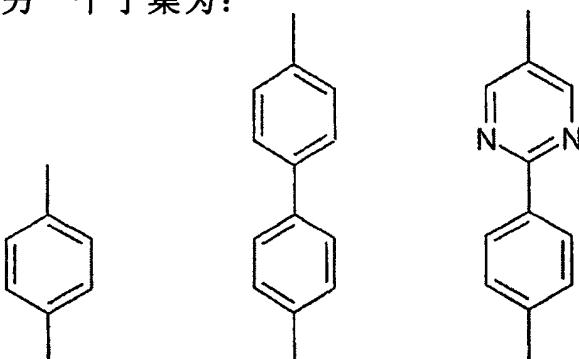
30



5

独立地在式II所示的胆甾醇型液晶前体或式I所示的非液晶添加剂(或前体和添加剂两者)中独立地用作一个或多个M、N或Q的特别适合的部分的另一个子集为：

10



15

在某些实施方案中，选择N和Q为不同的部分。在某些实施方案中，M、N和Q都是苯撑基。在某些实施方案中，b优选地为0。

20

在式 II 所示的胆甾醇型液晶前体或式 I 所示的非液晶添加剂(或前体和添加剂两者)中独立地用作一个或多个W、X 和 V 的特别适当的部分的子集为共价键、-C(=O)-O-、-C(=O)-S-、-(CH₂)_k- (其中 k 为 1 到 8)、-(CH=CH)-、-(C≡C)-、-CH=N-、-C(=O)-、-O-、-O-C(=O)-O- 或其组合。在式 II 所示的胆甾醇型液晶前体或式 I 所示的非液晶添加剂(或前体和添加剂两者)中独立地用作一个或多个W、X 和 V 的特别适当的部分的另一个子集为共价键、-C(=O)-O-、-(CH₂)_k- (其中 k 为 1 到 8)、-(C≡C)-、-CH=N-、-C(=O)-、-O-C(=O)-O- 或其组合。在式 II 所示的胆甾醇型液晶前体或式 I 所示的非液晶添加剂(或前体和添加剂两者)中用作 V 的特别适合的部分的又一个子集为共价键、-C(=O)-O-、-O-或其组合。

25

在式II所示的胆甾醇型液晶前体或式I所示的非液晶添加剂(或前体和添加剂两者)中独立地用作一个或多个Y、Z和U的特别适合的部分的另一子集为-H、-Cl、-F、-Br、-I、-OH、-O(CH₂)_jCH₃ (其中j为0到8)、-CH₃、-CF₃、-OCF₃、-CN或-NO₂。在式II所示的胆甾醇型液晶

30

前体或式I所示的非液晶添加剂（或前体和添加剂两者）中独立地用作一个或多个Y、Z和U的特别适当的部分的子集为-OH、-O(CH₂)_jCH₃（其中j为0到8）或-CH₃。在某些实施方案中，Y也可为C1-C8烷基。

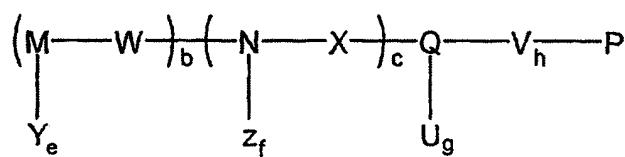
在许多实施方案中，e、f和g中的一个或多个独立地为0、1或2。

5 特别适合的R部分为-OH、-CN、C₁-C₈烷氧基和卤素（特别是-F）。优选地，R与Z不同。

特别适合的P部分为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和硅烷。

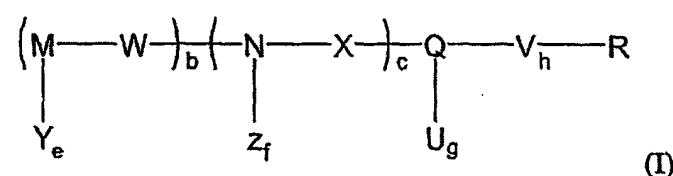
本发明的一个实施方案包括胆甾醇型液晶组合物，其包括至少一种式II所示的胆甾醇型液晶前体

10



(其中M、N、P、Q、U、V、W、X、Y、Z、^(II)Z、a、e、f、g和h定义如上) 和至少一种式I所示的非液晶添加剂

15



20

其中M、N、Q、R、U、V、W、X、Y、Z、b、c、e、f、g和h定义如上，并且其中在式I和式II中至少Q相同。

25

在另一个实施方案中，在式I和式II中Q、U、V、g和h相同，并且至少式I中的b和c为0。在另一个实施方案中，在式I和式II中至少Q、U、V、X、N、Z、f、g和h相同并且至少式I中的b为0，c为1。在另一个实施方案中，在式I和式II中至少Q、U、V、X、N、Z、W、M、Y、e、f、g和h相同并且至少式II中的b和c为1。

30

在这些实施方案之一中用作式II所示的胆甾醇型液晶前体和式I所示的非液晶添加剂的化合物的例子包括（但不限于）作为式II所示的胆甾醇型液晶前体的4-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-苯甲酸4'-氰基-联苯-4-基酯；以及作为式I所示的非液晶添加剂的4'-羟基-1,1'-联苯-4-腈、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-甲氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-

乙氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丙氧基苯甲酸酯、4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丁氧基苯甲酸酯和4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-庚氧基苯甲酸酯。

已经阅读了本说明书的本领域技术人员应该理解，本发明的胆甾醇型液晶组合物可包括多于一种的式 I 所示的非液晶添加剂，并且也可包括多于一种的式 II 所示的胆甾醇型液晶前体。

在本发明的一个实施方案中，胆甾醇型液晶组合物通常具有相对于组合物的总固体含量为约1到35重量%的一种或多种式I所示的非液晶添加剂。在另一个实施方案中，胆甾醇型液晶组合物具有相对于组合物的总固体含量为约10到20重量%的一种或多种式I所示的非液晶添加剂。在又一的实施方案中，胆甾醇型液晶组合物具有相对于组合物的总固体含量为约15重量%的一种或多种式I所示的非液晶添加剂。

在某些实施方案中，非液晶添加剂与液晶前体的重量比在 1:99 到 1:3 的范围。在某些实施方案中，非液晶添加剂与液晶前体的重量比在 1:10 到 1:5 的范围。

认为向本发明的胆甾醇型液晶组合物中加入式I所示的非液晶添加剂有助于在形成液晶层过程中胆甾醇型液晶前体的排列。因为式I所示的非液晶添加剂可用于赋予本发明的胆甾醇型液晶组合物这种特征，它们通常被称为“相容的”。相容性的一个指标是当使用添加剂时，至少一个胆甾醇型液晶层更均一地排列。例如，可以通过比较具有添加剂的胆甾醇型液晶组合物的干膜的透射率与没有非液晶添加剂的类似的组合物的干膜的透射率的测量值而观察相容性。在另一个实施方案中，测量的透射率比没有非液晶添加剂的组合物的透射率高。

然后通过在光路中使用具有 Glan-Thomas 偏振片和 1/4 波长膜的 Lambda 900 分光光度计(Perkin Elmer, Santa Clara, CA)测量涂覆膜的光谱。维持 1/4 波长轴与偏振片轴成 45°。首先将未涂覆的聚酯薄膜置于光路中的 1/4 波片后面，用作空白并将仪器调零。然后将样品置于光路中的 1/4 波片后面并面对 1/4 波片。记录从 400nm 到 500nm 的光谱。使用 400nm 到 500nm 的范围是因为其覆盖了可见光谱的蓝光部

分。不相容的涂层可产生散射光的混浊。通常，在光谱的蓝光部分发生更多的散射。将光谱每 10nm 取平均值，得到样品的透射率%。

由本发明的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜的消光度可以是最终由本发明的胆甾醇型液晶组合物得到的胆甾醇型液晶膜的某些性质的指标。可以以类似于透射率的方式测量消光度，但是在透射率测量中使用的偏振片在旋转 90 度的位置上。在一个实施方案中，由本发明的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜的消光度低于由不含非液晶添加剂的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜的消光度。在另一个实施方案中，消光度不大于约 15%。在另一个实施方案中，消光度比不含添加剂的组合物低至少 5%。
10

进行消光度试验方法的一个例子包括以下过程。将测定为是相容的或不相容的添加剂与胆甾醇型液晶前体在适当的溶剂中混合。用于这种混合物的示例性组合物包括 17% 的胆甾醇型液晶前体、3% 的添加剂和 80% 的溶剂。将包含化合物和胆甾醇型液晶前体的溶液涂布在具有基准表面的透明塑料膜上。例如，提供天然的液晶基准表面的聚对苯二甲酸乙二醇酯取向(PET)膜可购自 3M(SCOTCHPAKTM 型 718386, St. Paul, MN)或 DuPont(Wilmington, DE)。将涂层干燥，然后使其在一定的温度下退火，该温度使得胆甾醇型液晶前体处于其向列相但低于由此形成的液晶聚合物的向列型到各向同性转变温度。溶液的涂布为给出约 4 微米(μm)的干后厚度。
15
20

本发明的胆甾醇型液晶组合物还包括一种溶剂。在有些情况下，一种或多种胆甾醇型液晶前体或胆甾醇型液晶组合物的其它组分也可起到溶剂的作用。在本发明的组合物中，一种或多种溶剂或起到溶剂作用的其它化合物通常在加工过程中被基本上除去。它们可通过例如干燥组合物以使溶剂蒸发或反应一部分溶剂(如，使溶剂化的液晶单体反应而形成液晶聚合物)的方法被除去。可使用本领域技术人员已知的能够溶解该组合物的组分的任何溶剂，其具体例子包括(但不限于)四氢呋喃、环己酮、环丙酮、丁酮和 1,3-二氧杂环戊烷。也可在本发明的组合物中使用溶剂的组合。
25

30 本发明的胆甾醇型液晶组合物也可包括聚合引发剂，该聚合引发

5

剂起到能引发组合物的单体或其它低分子量化合物的聚合或交联的作用。适当的聚合引发剂包括那些可以产生自由基从而引发和扩散聚合或交联反应的化合物。可基于多种因素选择自由基引发剂，其包括但不限于稳定性或半衰期。优选地是，自由基引发剂不会通过吸收或其它方式在胆甾醇型液晶层中产生任何附加颜色。

10

自由基引发剂一般为热自由基引发剂或光引发剂。在热分解时产生自由基的热自由基引发剂包括例如过氧化物、过硫酸盐或偶氮腈化合物。光引发剂可通过电磁辐射或粒子辐射活化。适当的光引发剂的例子包括但不限于锍盐光引发剂、有机金属光引发剂、阳离子型金属盐光引发剂、光分解型有机硅烷、潜在磺酸、氧化膦、环己基苯基酮、胺取代的苯乙酮和二苯甲酮。虽然可使用其它光源或辐射（电子束），但通常，使用紫外线(UV)辐射来活化光引发剂。可基于对特定波长的光的吸收来选择光引发剂。

15

另外本发明的胆甾醇型液晶组合物也可包含具有以下试剂的作用的化合物：分散剂；终止剂；固化剂；交联剂；抗臭氧剂；抗氧化剂；增塑剂；稳定剂；粘度调节剂如增稠剂和填料；聚结剂（能起到改善沉积到基板上的粒子之间紧密接触程度的作用）；以及用于吸收紫外线、红外线或可见光的染料和颜料。

20

可使用本领域技术人员已知的、从本发明的胆甾醇型液晶组合物形成胆甾醇型液晶层的任何方法。此外，也可利用对现有的形成胆甾醇型液晶层的方法的改进和改变，以从本发明的胆甾醇型液晶组合物来形成胆甾醇型液晶层。以下论述的方法提供了可用于形成本发明的胆甾醇型液晶层的方法和技术的例子，但是这决不意味着以任何方式对本发明构成限制。

25

形成胆甾醇型液晶层的一种方法包括对基板表面施用胆甾醇型液晶组合物。可通过多种方法将胆甾醇型液晶组合物施用于表面，其中包括（但不限于）涂覆和喷涂。或者，可在涂覆胆甾醇型液晶层之前对基板的表面进行配向。可通过使用例如拉伸技术、用人造丝或其它布擦拭或溶致性配向（美国专利 6,395,354）对基板进行取向。光配向基板在美国专利 4,974,941、5,032,009、5,389,698、5,602,661、5,838,407

和 5,958,293 中有所描述。

在涂覆之后，将胆甾醇型液晶组合物转化为液晶层。通常，该工艺包括使组合物干燥和使干燥的组合物退火，或者，这些过程可在一定程度上同时发生。可通过多种技术完成胆甾醇型液晶层的形成，其中包括：将所含的溶剂蒸发；使胆甾醇型液晶组合物交联；通过使用例如加热、辐射（如光化辐射）、光（如紫外光、可见光或红外光）、电子束或这些或类似技术的组合，对胆甾醇型液晶组合物进行退火或固化（如聚合）。

形成液晶层的方法的一个例子包括将胆甾醇型液晶组合物沉积在已取向的基板上。在沉积之后，在胆甾醇型液晶组合物玻璃态转化温度以上加热该组合物到液晶相。然后将组合物冷却到玻璃态转化温度以下并使组合物保留在液晶相状态。

形成液晶层的另一种工艺包括将胆甾醇型液晶组合物沉积到基板上，并通过使组合物干燥和退火，以除去溶剂来使低聚液晶配向。本发明的胆甾醇型液晶组合物可通过本领域技术人员已知的任何方法干燥，包括限制空气流动的那些方法。限制空气流动的方法和/或装置的例子可以在美国专利 5,581,905、5,694,701 和 6,134,808 中找到。

可将胆甾醇型液晶组合物形成为在特定光波长谱带宽度范围内基本上反射具有一种偏振态（如左或右圆偏振光）的光而基本上透射具有另一种偏振态的光的胆甾醇型液晶层。这种特征表示的是对垂直于以胆甾醇型液晶材料的指向矢入射的光的反射或透射。以其它角度入射的光一般被胆甾醇型液晶材料椭圆偏振，并且布拉格反射峰值一般从其同轴的波长发生蓝移。胆甾醇型液晶材料的特征通常表现为与垂直入射的光相关，如以下那样，然而需要认识到，可使用已知的技术测定这些材料对非垂直入射光的响应。

本发明的胆甾醇型液晶层可被单独使用或与其它胆甾醇型液晶层或其它类型层或装置结合使用来形成光学体，例如反射偏振片。胆甾醇型液晶偏振片在一种反射偏振片中使用。胆甾醇型液晶偏振片的螺距类似于多层反射偏振片的光学层厚度。螺距和光学层厚度分别决定了胆甾醇型液晶偏振片和多层反射偏振片的中心波长。胆甾醇型液

晶偏振片的旋转性指向矢形成了重复单元，该重复单元类似于在多层反射偏振片中使用的具有相同光学层厚度的多个层。

被胆甾醇型液晶层反射的光的中心波长 λ_0 和光谱带宽 $\Delta\lambda$ 取决于胆甾醇型液晶的螺距 p。中心波长 λ_0 通过 $\lambda_0 = 0.5 (n_o + n_e) p$ 近似计算，其中 n_o 和 n_e 为胆甾醇型液晶对平行于液晶指向矢偏振的光的折射率 (n_e) 和对于垂直于液晶指向矢偏振的光的折射率 (n_o)。谱带宽度 $\Delta\lambda$ 通过 $\Delta\lambda = 2\lambda_0(n_e - n_o)/(n_e + n_o) = p(n_e - n_o)$ 近似计算。

可通过层压或层叠使两个已经成形的胆甾醇型液晶层形成胆甾醇型液晶偏振片，所述液晶层各自设置在单独的基板上、并具有不同的螺距（如，各层具有不同组合物，例如手性和向列型液晶化合物或单体的重量比不同）。加热这两个层以使液晶材料在两层之间扩散。两层之间材料的扩散一般引起各层的螺距在两层各自原螺距大小之间的范围内变化。形成胆甾醇型液晶偏振片的其它方法在例如美国专利申请号为 09/790,832、09/791,157 和 09/957,724 的专利文献中描述。

胆甾醇型液晶光学体可用于多种光学显示器和其它应用中，包括透射式（如背光式）显示器、反射式显示器和半透反射式显示器。例如，图 1 说明一种示例性的背光式显示器系统 400 的示意性剖视图，其包括显示介质 402、背光片 404、如上所述的胆甾醇型液晶反射偏振片 408 和可任选的反射片 406。该显示器系统可任选地包括波片，作为胆甾醇型液晶反射偏振片的一部分或作为用于将来自液晶反射偏振片的圆偏振光转化为线式偏振光的独立部件。观察者的位置在显示设备 402 与背光片 404 相反的那一侧。

显示介质 402 通过透射背光片 404 发射出的光为观察者显示信息或图像。显示介质 402 的一个例子为只透射具有一种偏振态的光的液晶显示器(LCD)和偏振片。

背光片 404 提供用于观察显示器系统 400 的光，该背光片 404 包括例如光源 416 和导光片 418，虽然也可使用其它逆光系统。虽然图 1 中表示的导光片 418 的横截面为矩形，背光片可使用具有任何适当形状的导光片。例如，导光片 418 可为楔形的、沟槽形的、假楔形导光片等。主要是考虑导光片 418 应该能够接受来自光源 416 的光并发射

那种光。因此，导光片 418 可包括背反射片（如可任选的反射片 406）、提取装置和其它部件，以便完成所需功能。

如上所述，反射偏振片 408 为包括至少一个胆甾醇型液晶光学体的光学膜。反射偏振片 408 被设置成基本上透射由导光片 418 出射的具有一种偏振态的光和基本上反射由导光片 418 出射的具有另一种不同偏振态的光。

图 2 为一种类型的反射式液晶显示器 500 的示意图。这种反射式液晶显示器 500 包括显示介质 508、胆甾醇型液晶反射偏振镜 504、吸光背层 506 和吸收偏振片 502。液晶显示器 500 可任选地包括波片，作为胆甾醇型液晶反射偏振片 504 的一部分，或作为将来自液晶装置的混合偏振光转化为适当偏振光的独立部件。

液晶显示器 500 首先通过能使光 510 偏振的吸收偏振片 502 来起作用。然后偏振光通过显示介质 508，其中光的圆偏振成分之一从胆甾醇型液晶反射偏振反射片 504 反射并反向通过显示介质 508 和吸收偏振片 502。另一个圆偏振成分通过胆甾醇型液晶反射偏振片 504 并被背层 506 吸收。如上所述，这种反射式液晶显示器 500 的反射偏振片 504 包括一个胆甾醇型液晶光学体。胆甾醇型液晶光学体的具体选择取决于多个因素，诸如例如，成本、大小、厚度、材料和所关注的波长范围。

图 3 为一种类型的半透反射式液晶显示器 600 的示意图。该半透反射式液晶显示器 600 包括相延迟显示介质 608、部分反射片 603、胆甾醇型液晶反射偏振反射片 604、背光片 606 和吸收偏振片 602。显示器系统可任选地包括波片，该波片作为胆甾醇型液晶反射偏振片 604 的一部分或作为将来自液晶装穿过显示介质 608，从部分反射片 603 反射，并反向通过显示介质 608 和吸收偏振片 602。在昏暗的环境光的情况下，背光片 606 被激活并且光可任选地通过胆甾醇型液晶偏振片 604，该胆甾醇型液晶偏振片 604 经过匹配能为显示器提供适当的偏振光。相反手性的光被反射回来，经过循环，并可任选地通过胆甾醇型偏振片 604，以有效增加背光的亮度。如上所述，这种反射式液晶显示器 600 的反射偏振片包括一个胆甾醇型液晶光学体。胆甾醇型

液晶光学体的具体选择可取决于多种因素，诸如例如，成本、大小、厚度、材料和所关注的波长范围。

胆甾醇型液晶光学体可与能改善液晶显示器的其它特性或为液晶显示器提供其它特性的各种其它组件和膜使用。所述组件和膜包括例如光增亮膜、延迟板（包括四分之一波片和膜），多层或者连续/分散相反射偏振片、金属化背反射片、棱镜型背反射片、漫反射背反射片、多层介电背反射片和全息背反射片。置的混合偏振光转化为适当偏振光的单独部件。在反射式模式中，明亮的环境光610被吸收偏振片602偏振，

10 实施例

除非另外说明，以下实施例中的所有化学品可得自位于美国威斯康星州密尔沃基市的 Aldrich, Inc.

实施例 1：各种非液晶添加剂的合成

4'-氯基-1,1'-联苯-4-基 4-甲氧基苯甲酸酯通过以下方法制备，首先在氮气环境下、在配备机械搅拌器和温度计的圆底烧瓶中，将 40 g (0.26 摩尔) 的 4 -甲氧基苯甲酸、53.2 g (0.525 摩尔) 的三乙胺和 400 ml 的 1,2-二甲氧基乙烷合并。将溶液冷却到-30°C，这时加入 30.1 g (0.263 摩尔) 的甲烷磺酰氯。继续搅拌并使温度在-30°C 维持约 1 小时。然后，加入 51.32 g (0.263 摩尔) 的 4'-羟基-1,1'-联苯-4-腈和 3.2 g (0.026 摩尔) 的 4-二甲氨基吡啶并将该混合物加热到 50°C，并维持在该温度搅拌约 3 小时。然后将该混合物冷却到室温并加入 1 升的 H₂O。将沉淀的固体产物通过过滤收集并用水洗和空气干燥。然后粗产物从最少量的四氢呋喃重结晶，得到所需的物质。

通过使用以下表 1 中所示的化合物代替 4-甲氧基苯甲酸，使用相同的过程制备其它示例性添加剂。

表 1

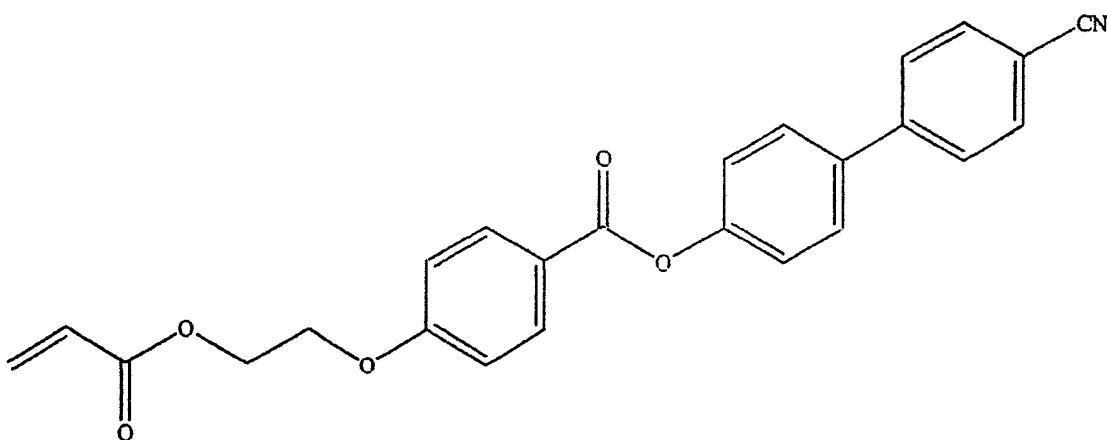
示例性添加剂	化合物
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-乙氧基苯甲酸酯	4-乙氧基苯甲酸
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丙氧基苯甲酸酯	4-丙氧基苯甲酸
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丁氧基苯甲酸酯	4-丁氧基苯甲酸
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-庚氧基苯甲酸酯	4-庚氧基苯甲酸

实施例2：各种不同添加剂的作用

可如欧洲专利申请公开第834754号中所述制备4-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-苯甲酸 4'-氰基-联苯-4-基酯(又名丙烯酰氧基乙氧基苯甲酸 氰基联苯酯)，其为具有以下结构的胆甾醇型液晶单体：

10

15



20

25

将 18.5 重量% 的 4-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-苯甲酸 4'-氰基-联苯-4-基酯、1.18 重量% 的 Paliocolor LC 756 (BASF, Charlotte, NC)、59.2 重量% 的四氢呋喃、19.6 重量% 的环己酮、0.93 重量% 的四溴化碳和 0.59% 的 Vazo 52 (Wilmington, DE) 合并，在约 60℃ 加热约 14 小时。

25

14 小时之后，将不同的非液晶添加剂加入到初始溶液中。加入的添加剂的量为初始固体重量的 15%。在 60℃ 的温度下将得到的溶液混合直到澄清。然后将混合的溶液涂布到 100 微米厚度的 PET 膜 (Scotch

PakTM, 3M)上。将涂布的膜在约120℃烘焙约12分钟。然后使用在光路中具有Glan-Thomas偏振片和Newport零级消色差1/4波长膜的Lambda 900分光光度计(Perkin Elmer, Santa Clara, CA)测量各个涂覆膜的光谱。然后使偏振片定向,以得到最小的透射率(消光度)并记录光谱。在120nm范围内的谱带宽度内将光谱中的最小值取平均值,并在以下表2中给出。

表 2

添加剂	消光度 (%透射 率)	通过透射率
对照(无添加剂)	17.1	99.3
4'-羟基-1,1'-联苯-4-腈	11.0	99.1
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-甲氧基苯甲酸酯	9.5	99.3
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-乙氧基苯甲酸酯	10.1	99.0
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丙氧基苯甲酸酯	8.1	99.1
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-丁氧基苯甲酸酯	9.6	99.2
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-庚氧基苯甲酸酯	29.1	98.2
4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 苯甲酸酯	10.6	99.2

从表1可以看出,虽然使用的所有添加剂都与液晶聚合物相容(它们都具有>90%的通过透射率),由此形成的胆甾醇型液晶膜具有不同的消光度结果。除了具有4'-氰基-1,1'-联苯-4-基 4-庚氧基苯甲酸酯之外,它们都产生消光度比没有任何添加剂(对照)的组合物的消光度低的胆甾醇型液晶层。

上述说明书、实施例和数据提供了对本发明的组合物的制备和使用的完整描述。因为可在不脱离本发明的精神实质和范围的基础上进行许多实施方案,本发明存在于权利要求中。

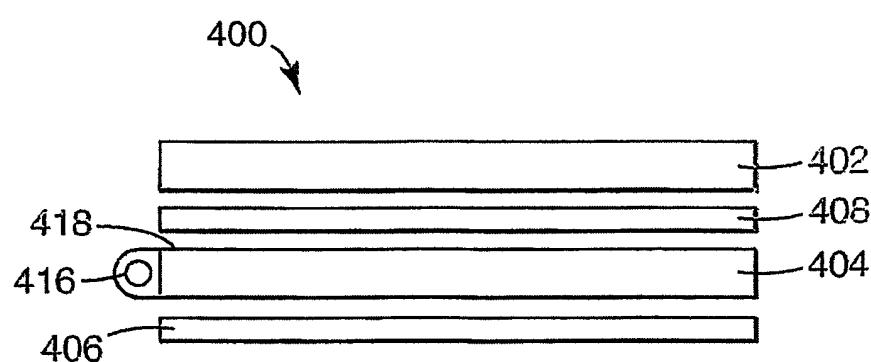


图 1

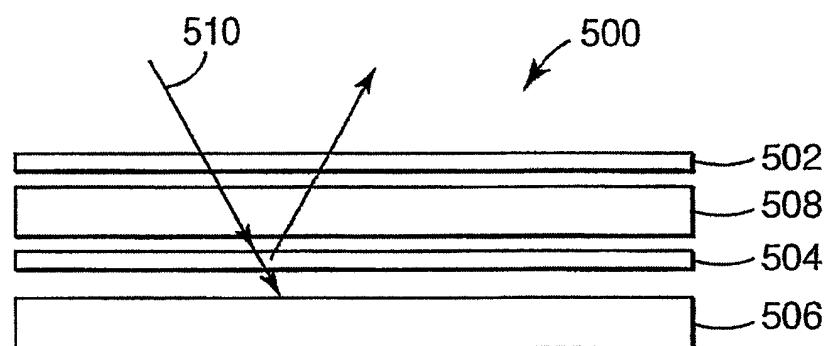


图 2

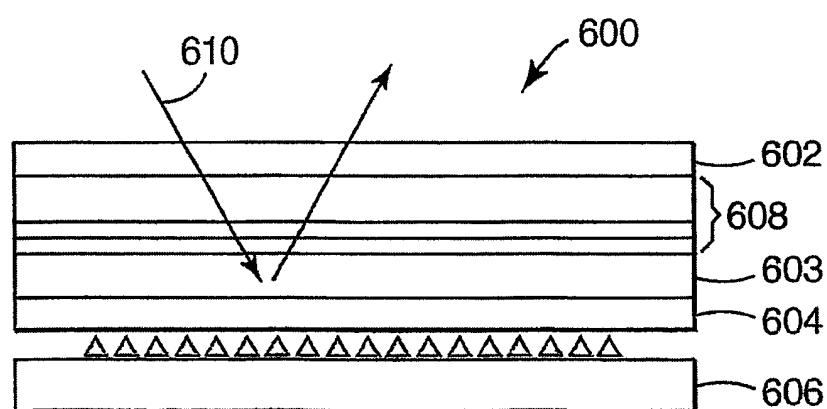


图 3