

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 19/40 (2006.01)

C09K 19/42 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480024477.8

[45] 授权公告日 2009年7月8日

[11] 授权公告号 CN 100510002C

[22] 申请日 2004.7.6

[21] 申请号 200480024477.8

[30] 优先权

[32] 2003.8.29 [33] US [31] 10/652,700

[86] 国际申请 PCT/US2004/021610 2004.7.6

[87] 国际公布 WO2005/023964 英 2005.3.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.27

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 马克·D·拉德克利夫

理查德·J·波科尔尼

特伦斯·D·斯波恩

史蒂文·D·所罗门松

[56] 参考文献

JP 2002322273 A 2002.11.8

CN 1196798 A 1998.10.21

EP 1256617 A1 2002.11.13

CN 1289066 A 2001.3.28

US 2003152712 A1 2003.8.14

EP 0357850 A1 1990.3.14

EP 1055721 A2 2000.11.29

审查员 朱伟

[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 2 页 说明书 29 页 附图 2 页

[54] 发明名称

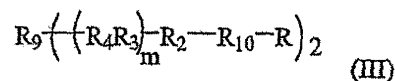
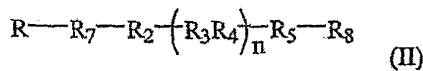
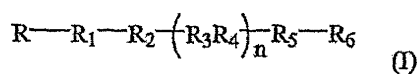
胆甾醇型液晶共聚物和添加剂

[57] 摘要

本发明提供了胆甾醇型液晶组合物，其包含：

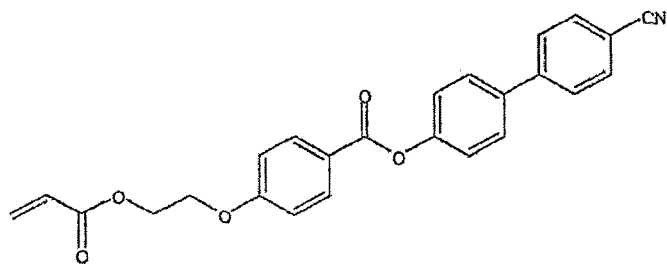
a) 胆甾醇型液晶化合物或胆甾醇型液晶前体；以及  
b) 由式(I)、式(II)或式(III)表示的化合物：其中 n 为 1、2、3 或 4；m 为 1、2 或 3；R 为丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、异氰酸酯基团、环氧基团或硅烷基团；R<sub>1</sub> 为 (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烯基或 (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) 亚炔基；R<sub>2</sub> 为化学键、-O-、-C(O)O-、-O(O)C-、-OC(O)O-、-C(O)N-、-CH=N-、-N=CH- 或 -NC(O)-；R<sub>3</sub> 为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基；R<sub>4</sub> 为化学键、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烯基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 亚炔基、羰基、-O-、-C(O)O-、-O(O)C-、-OC(O)O-、-C(O)N-、-CH=N-、-N=CH- 或 -NC(O)-；R<sub>5</sub> 为化学键、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基；R<sub>6</sub> 为氢、氰基、卤代、

(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 硫代烷基、COCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub> 或 SCF<sub>3</sub>；R<sub>7</sub> 为 (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) 亚烷基、(C<sub>2</sub>) 亚烯基或 (C<sub>2</sub>) 亚炔基；R<sub>8</sub> 为氢、卤代、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 硫代烷基、COCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub> 或 SCF<sub>3</sub>；R<sub>9</sub> 为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基；并且 R<sub>10</sub> 为 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烯基或 (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 亚炔基。



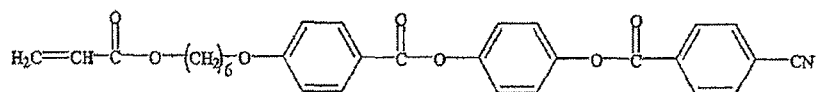
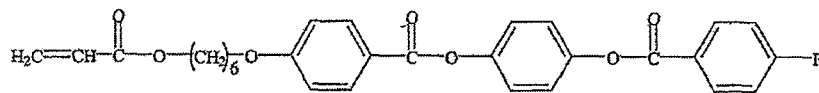
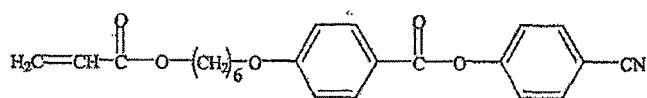
1. 一种胆甾醇型液晶组合物，其包含

a) 胆甾醇型液晶化合物，该胆甾醇型液晶化合物包含手性分子单元和非手性分子单元，并且所述非手性分子单元为下式(C2)表示的化合物：

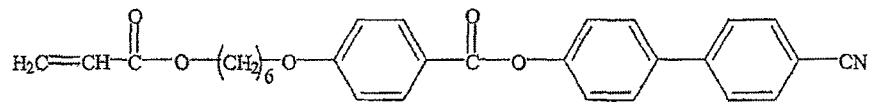


(C2) ; 以及

b) 化合物(I)，其中所述化合物(I)的化学式为以下化学式之一：



、和



其中所述手性分子单元和所述非手性分子单元不同于所述化合物  
(I)。

2. 一种光学显示器，其具有：

显示介质；以及

包含权利要求 1 所限定的胆甾醇型液晶组合物的反射偏振片。

## 胆甾醇型液晶共聚物和添加剂

### 技术领域

本发明总体上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，并且具体地涉及到用于包含在胆甾醇型液晶组合物中的胆甾醇型液晶共聚物和添加剂。

### 背景技术

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。

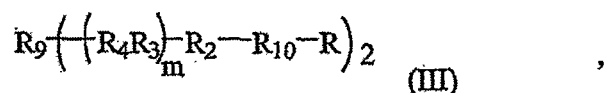
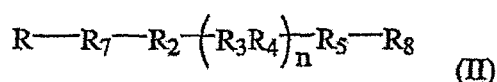
已经开发了用于这些显示器以及其它应用中的反射偏振片。反射偏振片优先反射一种偏振光并透射与该偏振光相反或正交的另一种偏振光。被反射的光能被循环利用，从而有可能使更高百分比的光转化为偏振光，进而使更多的光透射。优选的反射偏振片透射和反射光线而不吸收相对大量的光。优选反射偏振片在所需波长范围内对透射偏振光的吸收最多为 10%。大多数的 LCD 在宽的波长范围内操作，因此，反射偏振片必须一般也在宽的波长范围内操作。

本发明提供了用于这类应用的组合物和制造光学体的方法。

### 发明概述

总的来说,本发明涉及用于显示器(如液晶显示器)的光学体,并涉及包含所述光学体的显示器和其它器件。

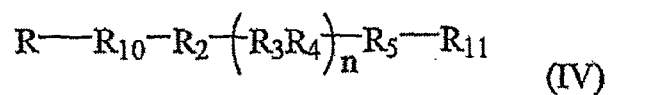
在一个实施方案中,胆甾醇型液晶组合物包含:a)胆甾醇型液晶化合物或胆甾醇型液晶前体;以及 b)由式(I)、式(II)或式(III)表示的化合物:



其中  $n$  为 1、2、3 或 4;  $m$  为 1、2 或 3;  $R$  为丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、异氰酸酯基团、环氧基团或硅烷基团;  $R_1$  为  $(C_3-C_8)$  亚烷基、 $(C_3-C_8)$  亚烯基或  $(C_3-C_8)$  亚炔基;  $R_2$  为化学键、 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$  或  $-NC(O)-$ ;  $R_3$  为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基;  $R_4$  为化学键、 $(C_1-C_8)$  亚烷基、 $(C_2-C_8)$  亚烯基、 $(C_2-C_8)$  亚炔基、羰基、 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$  或  $-NC(O)-$ ;  $R_5$  为化学键、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基;  $R_6$  为氢、氰基、卤代、 $(C_1-C_8)$  烷氧基、 $(C_1-C_8)$  烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、 $(C_1-C_4)$  硫代烷基、 $COCH_3$ 、 $CF_3$ 、 $OCF_3$  或  $SCF_3$ ;  $R_7$  为  $(C_1-C_2)$  亚烷基、 $(C_2)$  亚烯基或  $(C_2)$  亚炔基;  $R_8$  为氢、卤代、 $(C_1-C_8)$  烷氧基、 $(C_1-C_8)$  烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、 $(C_1-C_4)$  硫代烷基、 $COCH_3$ 、 $CF_3$ 、 $OCF_3$  或  $SCF_3$ ;  $R_9$  为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基; 并且  $R_{10}$  为  $(C_1-C_8)$  亚烷基、 $(C_2-C_8)$  亚烯基或  $(C_2-C_8)$  亚炔基。

另一个实施方案为包含 a) 与 b) 的反应产物的胆甾醇型液晶组合物, 其中 a) 和 b) 分别为: a) 胆甾醇型液晶前体; b) 由式(I)、式(II)或式(III)表示的化合物。

在另一个实施方案中,胆甾醇型液晶膜包含:胆甾醇型液晶聚合物; 以及式(IV)表示的化合物:



其中,  $n$  为 1、2、3 或 4;  $R$  为丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、异氰酸酯基团、环氧基团或硅烷基团;  $R_{10}$  为  $(C_1-C_8)$  亚烷基、 $(C_2-C_8)$  亚烯基或  $(C_2-C_8)$  亚炔基;  $R_2$  为化学键、 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$  或  $-NC(O)-$ ;  $R_3$  为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基;  $R_4$  为化学键、 $(C_1-C_8)$  亚烷基、 $(C_2-C_8)$  亚烯基、 $(C_2-C_8)$  亚炔基、羰基、 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$  或  $-NC(O)-$ ;  $R_5$  为化学键、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基; 并且  $R_{11}$  为氢、氰基、卤代、 $(C_1-C_8)$  烷氧基、 $(C_1-C_8)$  烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、 $(C_1-C_4)$  硫代烷基、 $COCH_3$ 、 $CF_3$ 、 $OCF_3$  或  $SCF_3$ 。

在另一个实施方案中, 形成胆甾醇型液晶膜的方法包括: 在基底上设置任何的上述胆甾醇型液晶组合物; 并且使该胆甾醇型液晶组合物配向以形成胆甾醇型液晶膜。

以上的本发明概述并非意在描述本发明的每个公开的实施方案或每个实践方案。随后的附图、发明详述和实施例更具体地举例说明了这些实施方案。

## 附图说明

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

图 1 为本发明的液晶显示器的一个实施方案的示意图; 并且

图 2 为本发明的液晶显示器的另一个实施方案的示意图;

图 3 为本发明的液晶显示器的另一个实施方案的示意图; 并且

图 4 为根据实施例 2 形成的光学体的透光率谱图。

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所述的具体实施方案。相反, 其目的是要包括在本发明的精神和

范围内的所有的变体、等同物和替代物。

## 发明详述

本发明的聚合物光学膜被认为可应用于光学补偿器,来用于显示器(如液晶显示器)以及包含光学补偿器的显示器和其它器件。虽然本发明不这样被限定,但是可通过对以下描述的例子进行讨论来获得对本发明不同方面的理解。

对于以下定义的术语,除非在权利要求书或在本说明书中别处给出了不同的定义,都应该应用这些定义。

如本文中所用,术语“烷基”是指可任选地经一个或多个杂原子替代的直链或支链的一价烃基,所述杂原子独立地选自 S、O、Si 或 N。烷基通常包括具有 1-20 个原子的那些烷基。烷基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括(例如)烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。本文中使用的“烷基”的例子包括(但不限于)甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基和异丙基等。

如本文中所用,术语“亚烷基”是指可任选地经一个或多个杂原子替代的直链或支链的二价的烃基,所述杂原子独立地选自 S、O、Si 或 N。亚烷基通常包括具有 1-20 个原子的那些亚烷基。亚烷基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括(例如)烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。本文中使用的“亚烷基”的例子包括(但不限于)亚甲基、1,2-亚乙基、丙-1,3-二基、丙-1,2-二基等。

如本文中所用,术语“亚烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键并可任选地经一个或多个杂原子替代的直链或支链的二价烃基,所述杂原子独立地选自 S、O、Si 或 N。亚烯基通常包括具有 2-20 个原子的那些亚烯基。亚烯基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括(例如)烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。本文中使用的“亚烯基”的例子包括(但不限于)乙烯-1,3-二基、丙烯-1,3-二基等。

如本文中所示，术语“亚炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键并可任选地经一个或多个杂原子替代的直链或支链的二价烃基，所述杂原子独立地选自 S、O、Si 或 N。亚炔基通常包括具有 2-20 个原子的那些亚炔基。亚炔基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。

如本文中所示，“环烷基”是指脂环族烃基。环烷基通常包括具有 3-12 个碳原子的那些环烷基。环烷基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的环烷基环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“环烷基”的例子包括（但不限于）环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基等。

如本文中所示，术语“环烯基”是指在环体系中具有至少一个碳-碳双键的脂环族一价烃基。环烯基通常包括具有 3-12 个碳原子的那些环烯基。环烯基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的环烯基环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“环烯基”的例子包括（但不限于）环戊烯基、环己烯基等。

如本文中所示，术语“亚环烷基”是指脂环族二价烃基。亚环烷基通常包括具有 3-12 个碳原子的那些亚环烷基。亚环烷基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的亚环烷基环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“亚环烷基”的例子包括（但不限于）环丙-1,1-二基、环丙-1,2-二基、环丁-1,2-二基、环戊-1,3-二基、环己-1,2-二基、环己-1,3-二基、环己-1,4-二基、环庚-1,4-二基或环辛-1,5-二基等。

如本文中所示，术语“亚环烯基”是指在环体系中具有至少一个碳

-碳双键的被取代的脂环族二价烃基。亚环烯基通常包括具有 3-12 个碳原子的那些亚环烯基。亚环烯基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的亚环烯基环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“亚环烯基”的例子包括（但不限于）4,5-环戊烯-1,3-二基、4,5-环己烯-1,2-二基等。

如本文中所示，术语“杂环”或术语“杂环基”是指经一个或多个杂原子替代并且具有 0-5 个不饱和度的单价的 3-12 元非芳香环，所述杂原子独立地选自 S、O 或 N。杂环基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的杂环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、亚环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“杂环”的例子包括（但不限于）四氢呋喃基、吡喃基、1,4-二氧杂环己基、1,3-二氧杂环己基、哌啶基、吡咯烷基、吗啉基、四氢噻喃基、四氢噻吩基等。

如本文中所示，术语“亚杂环基”是指包含一个或多个杂原子并具有 0-5 个不饱和度的二价的 3-12 元非芳香族杂环基团，所述杂原子独立地选自 S、O 或 N。亚杂环基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的亚杂环基环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“亚杂环基”的例子包括（但不限于）四氢呋喃-2,5-二基、吗啉-2,3-二基、吡喃-2,4-二基、1,4-二氧杂环己-2,3-二基、1,3-二氧杂环己-2,4-二基、哌啶-2,4-二基、哌啶-1,4-二基、吡咯烷-1,3-二基、吗啉-2,4-二基等。

如本文中所示，术语“芳基”是指单价的不饱和芳香族碳环基团，其可具有单个环（如苯基），或具有多个稠合环（如萘基或蒽基）。芳基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的

氨基或卤代。这样的芳基环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、亚环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“芳基”的例子包括（但不限于）苯基、2-萘基、1-萘基、联苯基、2-羟基苯基、2-氨基苯基、2-甲氧基苯基等。

如本文中所示，术语“亚芳基”是指二价的不饱和芳香族碳环基团，其可具有单个环（如亚苯基），具有多个稠合环（如亚萘基或亚蒽基）。亚芳基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的“亚芳基”环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。如本文中所示，“亚芳基”的例子包括（但不限于）苯-1,2-二基、苯-1,3-二基、苯-1,4-二基、萘-1,8-二基、蒽-1,4-二基等。

如本文中所示，术语“杂芳基”是指包含一个或多个杂原子的单价的 5-7 元芳环基团，所述杂原子独立地选自 S、O 或 N。杂芳基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的“杂芳基”环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。本文中使用的“杂芳基”的例子包括（但不限于）呋喃基、噁吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、四唑基、噻唑基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻二唑基、异噻唑基、吡啶基、哒嗪基、吡嗪基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噁吩基、吲哚基和吲唑基等。

如本文中所示，术语“亚杂芳基”是指包含一个或多个杂原子的二价的 5-7 元芳环基团，所述杂原子独立地选自 S、O 或 N。亚杂芳基可未被取代或被不与本发明组合物的指定功能相抵触的那些取代基取代。取代基包括（例如）烷氧基、羟基、巯基、氨基、被烷基取代的氨基或卤代。这样的“亚杂芳基”环可任选地稠合于一个或多个另外的杂环、杂芳基环、芳基环、环烯基环或环烷基环。本文中使用的“亚杂芳基”的例子包括（但不限于）呋喃-2,5-二基、噁吩-2,4-二基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、1,3,4-噻二唑-2,5-二基、1,3-噻唑-2,4-二基、1,3-噻唑-2,5-二基、

吡啶-2,4-二基、吡啶-2,3-二基、吡啶 2,5-二基、嘧啶-2,4-二基、喹啉-2,3-二基等。

如本文中所用，术语“卤素”或“卤代”包括碘、溴、氯和氟。

如本文中所用，术语“巯基”和“硫氢基”是指取代基-SH。

如本文中所用，术语“羟基”是指取代基-OH。

如本文中所用，术语“氨基”是指取代基-NH<sub>2</sub>。

术语“聚合物”应理解为包括聚合物、共聚物(如，使用两种或多种不同的单体形成的聚合物)、低聚物及其组合，也包括可以通过(例如)共挤出或反应(包括酯交换)形成可共混的共混物的聚合物、低聚物或共聚物。除非另外说明，嵌段共聚物和无规共聚物都包括在内。

术语“共聚物”是指由两种或多种具有不同结构的单体形成的聚合物。

术语“偏振”是指平面偏振、圆偏振、椭圆偏振或任何其它非随机偏振态，其中光束的电矢量不是随机地变向而是维持恒定取向或以系统方式改变。平面内偏振是指电矢量保持在单个平面内；而在圆偏振或椭圆偏振中，光束的电矢量以系统方式旋转。

重量百分数、重量百分比、重量%等为同义词，是指物质的浓度，为该物质的重量除以组合物的重量并乘以 100。

由端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如，1-5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)。

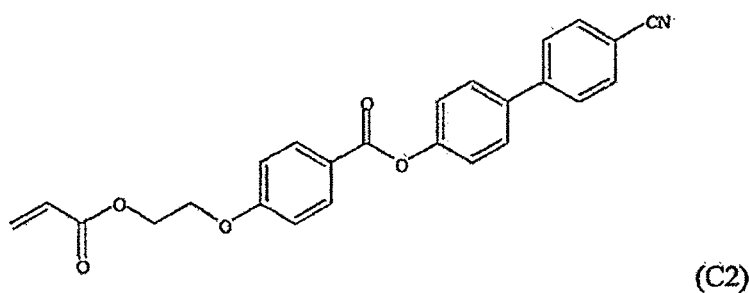
如本说明书和所附权利要求书中所用，单数形式“一种”、“一个”、“该”包括多个所指物，除非所述内容清楚地表示不是这样。因此，例如，包含“化合物”的组合物包括两种或多种化合物的混合物。如本说明书和所附权利要求书中所用，术语“或”使用时的意思通常包括“和/或”，除非所述内容清楚地表示不是这样。

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，并且可以包括单体、聚合物、低聚物、非单体分子，或其任何组合。非单体分子的例子可在美国专利申请 No. 10/373,213 中找到。手性和非手性分子的混合物的例子可以在美国专利申请 No. 10/373,126 中找到。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。

胆甾醇型液晶层的螺距是指向矢或液晶原(mesogen)旋转 $360^\circ$  (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或胆甾醇型液晶前体)与另一种(通常为)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组合内发生选择性反射。

胆甾醇型液晶化合物和前体(包括胆甾醇型液晶聚合物)是通常已知的胆甾醇型液晶化合物和前体,并且可在本发明的组合物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。非手性分子单元的例子为式C2表示的化合物:



可如欧洲专利申请公开 No. 834754 中所述来制备式 C2。市售的非手性

分子单元的例子为得自位于美国北卡罗来纳州 Charlotte 市的 BASF 公司的 Paliocolor LC242。市售的手性分子单元的例子为得自位于美国北卡罗来纳州 Charlotte 市的 BASF 公司的 Paliocolor LC756。然而，在本文中并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的组合物中。

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；固化的方法和要求；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。

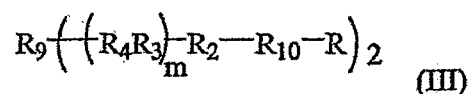
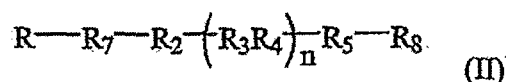
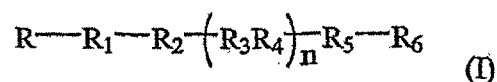
一般使用手性分子或手性分子与包含液晶原基团的非手性分子（包括单体）的混合物形成作为胆甾醇型液晶聚合物的胆甾醇型液晶化合物。液晶原基团通常是作为液晶组成的刚性杆状或盘状分子或分子的一部分。液晶原基团的例子包括（但不限于）对位取代的环状基团，如对位取代的苯环。这些液晶原基团可任选地通过隔离基团键合于聚合物骨架。隔离基团可包含具有（例如）苯、吡啶、嘧啶、炔、酯、亚烷基、烯烃、醚、硫醚、硫酯和酰胺官能度的官能团。

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、聚烯烃或聚丙烯二酸酯骨架）。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。

可将小分子加入到液晶聚合物中或作为共聚物结合到液晶聚合物

中。这些小分子可以改善胆甾醇型体系的光学透明度并同时产生更好的配向一致性和因此更好的反射效率。这种组合使得选择性反射的对比度 (contrast ratio) 改善。这些改善是由加入到胆甾醇型液晶组合物中的由下述式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物定义的可聚合型小分子产生的, 或是由与胆甾醇型前体或聚合物共聚的小分子产生的 (其中所述小分子由下述式 I、式 II 或式 III 表示的化合物定义)。

在本发明的一个实施方案中, 适当的本发明的胆甾醇型液晶组合物包含: a) 胆甾醇型液晶化合物或胆甾醇型液晶前体, 以及 b) 式 I、式 II 或式 III 表示的化合物:



其中  $n$  为 1、2、3 或 4,  $m$  为 1、2 或 3。R 为丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、异氰酸酯基团、环氧基团或硅烷基团。R<sub>1</sub> 为 (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烯基或 (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) 亚炔基。R<sub>2</sub> 为化学键、-O-、-C(O)O-、-O(O)C-、-OC(O)O-、-C(O)N-、-CH=N-、-N=CH- 或 -NC(O)-。R<sub>3</sub> 为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基。R<sub>4</sub> 为化学键、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 亚烯基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 亚炔基、羰基、-O-、-C(O)O-、-O(O)C-、-OC(O)O-、-C(O)N-、-CH=N-、-N=CH- 或 -NC(O)-。R<sub>5</sub> 为化学键、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基。R<sub>6</sub> 为氢、氰基、卤代、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 硫代烷基、COCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub> 或 SCF<sub>3</sub>。R<sub>7</sub> 为 (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) 亚烷基、(C<sub>2</sub>) 亚烯基或 (C<sub>2</sub>) 亚炔基。R<sub>8</sub> 为氢、卤代、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) 烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 硫代烷基、COCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub> 或 SCF<sub>3</sub>。R<sub>9</sub> 为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基。R<sub>10</sub>

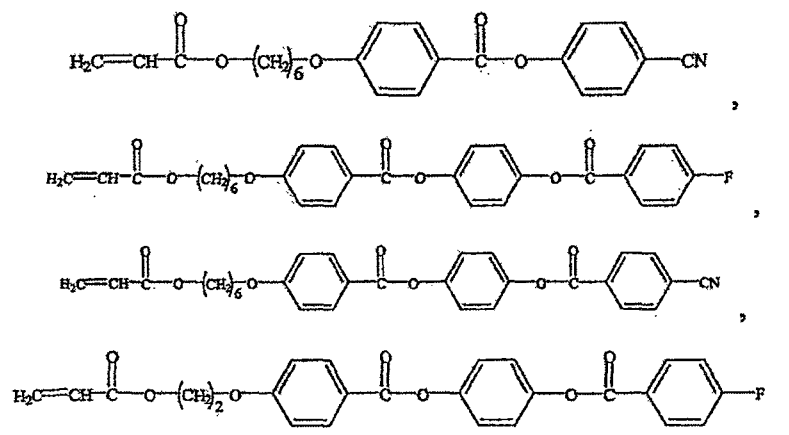
为(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)亚烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)亚烯基或(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)亚炔基。

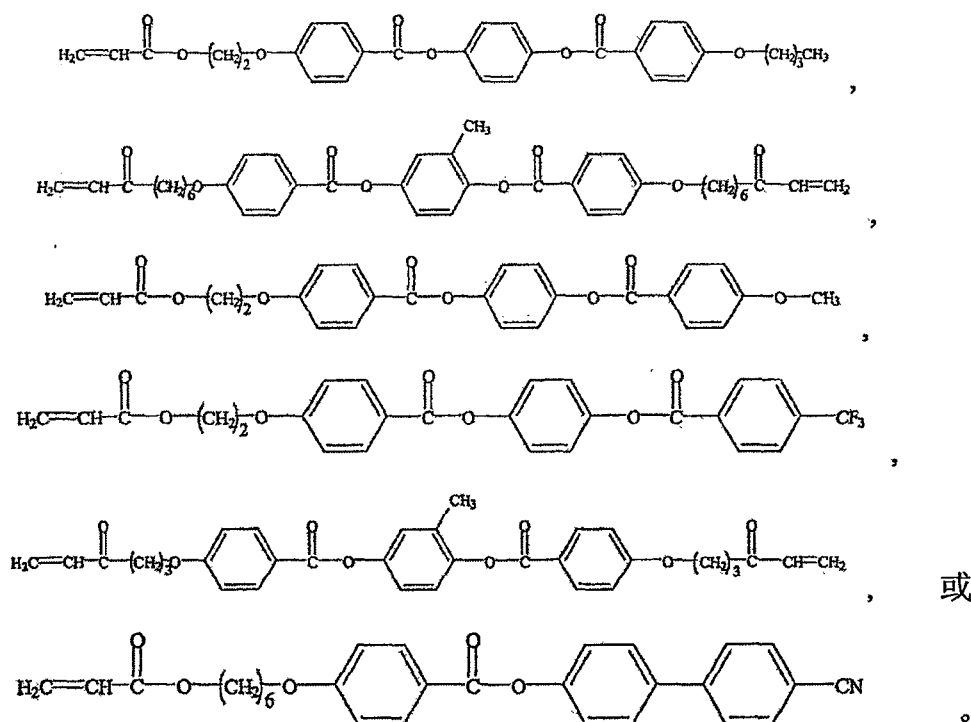
在式 I 的一个实施方案中, n 为 1 或 2, R 为丙烯酸酯基团, R<sub>1</sub> 为 (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)亚烷基, R<sub>2</sub> 为 -O-, R<sub>3</sub> 为亚苯基, R<sub>4</sub> 为 -C(O)O- 或 -O(O)C-, R<sub>5</sub> 为化学键或亚苯基, 并且 R<sub>6</sub> 为 F 或氰基。

在式 II 的一个实施方案中, n 为 1 或 2, R 为丙烯酸酯基团, R<sub>7</sub> 为 (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)亚烷基, R<sub>2</sub> 为 -O-, R<sub>3</sub> 为亚苯基, R<sub>4</sub> 为 -C(O)O- 或 -O(O)C-, R<sub>5</sub> 为化学键或亚苯基, 并且 R<sub>8</sub> 为 F、CF<sub>3</sub>、甲氧基或丁氧基。

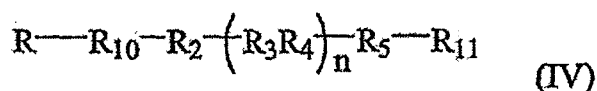
在式 III 的一个实施方案中, m 为 1 或 2, R<sub>9</sub> 为亚苯基, R<sub>4</sub> 为 -C(O)O- 或 -O(O)C-, R<sub>3</sub> 为亚苯基, R<sub>2</sub> 为 -O-, R<sub>10</sub> 为 (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)亚烷基, 并且 R 为丙烯酸酯基团。

适当的由式 I、式 II 或式 III 表示的化合物的一些例子为:





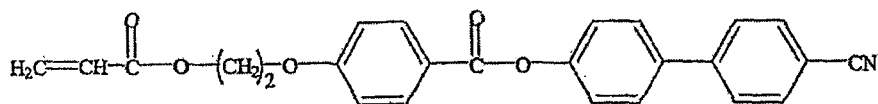
在本发明的另一个实施方案中,适当的本发明的胆甾醇型液晶膜包含胆甾醇型液晶聚合物和下式 IV 表示的化合物:



其中 n 为 1、2、3 或 4。R 为丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、异氰酸酯基团、环氧基团或硅烷基团。R<sub>10</sub> 为(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)亚烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)亚烯基或(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)亚炔基。R<sub>2</sub> 为化学键、-O-、-C(O)O-、-O(O)C-、-OC(O)O-、-C(O)N-、-CH=N-、-N=CH-或-NC(O)-。R<sub>3</sub> 为亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基。R<sub>4</sub> 为化学键、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)亚烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)亚烯基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)亚炔基、羰基、-O-、-C(O)O-、-O(O)C-、-OC(O)O-、-C(O)N-、-CH=N-、-N=CH-或-NC(O)-。R<sub>5</sub> 为化学键、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环基、亚芳基或亚杂芳基。R<sub>11</sub> 为氢、氰基、卤代、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、硝基、氨基、羧基、巯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)硫代烷基、COCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub> 或 SCF<sub>3</sub>。

在式 IV 的一个实施方案中, n 为 1 或 2, R 为丙烯酸酯基团, R<sub>10</sub> 为(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)亚烷基, R<sub>2</sub> 为-O-, R<sub>3</sub> 为亚苯基, R<sub>4</sub> 为-C(O)O-或-O(O)C-, R<sub>5</sub> 为化学键或亚苯基, 并且 R<sub>11</sub> 为 F、氰基、CF<sub>3</sub>、甲氧基或丁氧基。

适当的式 IV 表示的化合物的一个例子为:



胆甾醇型液晶聚合物通常包含如上所述的手性分子单元和非手性分子单元。手性分子单元和非手性分子单元可以不同于由式 I、式 II 或式 III 表示的化合物。非手性分子单元可为(例如)上述式 C2 表示的化合物。

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占组合物总固体含量约 1 重量%到 35 重量%、5 重量%到 20 重量%或 10 重量%到 15 重量%的一种或多种由式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物。在另一个实施方案中,胆甾醇型液晶组合物具有占组合物总固体含量约 10 重量%到 20 重量%的一种或多种由式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物。

在一些实施方案中,式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物与胆甾醇型液晶化合物(包括胆甾醇型液晶聚合物)或胆甾醇型液晶前体的重量比为 1:99 到 1:3。在一些实施方案中,式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物与胆甾醇型液晶化合物(包括胆甾醇型液晶聚合物)或胆甾醇型液晶前体的重量比为 1:10 到 1:5。

据信向本发明的胆甾醇型液晶组合物中加入式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物被认为是在形成配向的液晶层过程中有助于胆甾醇型液晶前体或化合物的配向。因为式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物可用于赋予本发明的胆甾醇型液晶组合物这一特征,所以它们通常被称为具有“相容性”。相容性的一个指标是当将式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物加入到胆甾醇型液晶化合物或前体中时或当将式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物作为共聚物结合到液晶聚合物中时,至

少一个胆甾醇型液晶层被更一致地配向。例如，可以通过测量含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的胆甾醇型液晶组合物的干膜的透射率，并与未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的类似组合物的透射率作比较，来观察相容性。

在另一个实施方案中，使用本发明的胆甾醇型液晶组合物制得的膜在所需的波长范围内或在特定波长下测量的透射率比使用未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的类似胆甾醇型液晶组合物制得的膜的透射率更高。

然后通过使用（例如）Lambda 900 分光光度计（得自位于美国加利福尼亚州 Santa Clara 市的 Perkin Elmer 公司）在光路中设置 Glan-Thomas 偏振片和 1/4 波长膜来测量经涂覆的膜的光谱。使 1/4 波长轴保持与偏振片轴成 45° 角。将偏振片和将 1/4 波片先后置于光路中并将仪器调零。然后将样品置于光路中，使其位于 1/4 波片后并面对 1/4 波片。记录 350 nm 到 800 nm 的光谱以使记录覆盖可见光谱。不相容的涂层可产生能使光散射的雾霾，而使通过透射率（% pass transmission）降低到低于（例如）65%。

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通过透射率(% $T_{\text{pass}}$ )可以是可由本发明的胆甾醇型液晶组合物最终得到的胆甾醇型液晶膜的某些性能（如胆甾醇型液晶膜的透明性）的指标。膜的“通过透射率”相当于该膜针对应该通过的偏振的透射水平。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在特定波长范围内或在特定波长下的通过透射率大于由未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的胆甾醇型液晶组合物形成的胆甾醇型液晶膜的通过透射率。在另一个实施方案中，通过透射率至少为约 65%、75%、85%或 90%。通常优选较大的通过透射率值。在另一个实施方案中，通过透射率比未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的类似组合物的通过透射率大 1-50%、5-40%、10-30%或至少 30%。例如，% $T_{\text{pass}}$  的数值可以在与最小透射率(如下所述)的波长相同的波长下测定。

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最小透射率或消光率(% $T_{\text{min}}$ )可以是可由本发明的胆甾醇型液晶组合物最终得

到的胆甾醇型液晶膜的某些性能（如胆甾醇型液晶膜的配向性质）的指标。在最小透射率或消光率时的波长相当于在膜最大反射时的波长。消光率可以以类似于透射率的方式来测量，但是偏振片的位置从上述透射率测量中的位置旋转了 90 度。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率值比未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的胆甾醇型液晶组合物所形成的胆甾醇型液晶膜的消光率值低。在另一个实施方案中的消光率不大于约 5%、10%、12% 或 15%。在另一个实施方案中的消光率值比未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的类似的液晶组合物或膜的消光率值小至少 1%、2%、3%、4% 或 5%。

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最大对比度(CR)可以是可由本发明的胆甾醇型液晶组合物最终得到的胆甾醇型液晶膜的某些性能（如胆甾醇型液晶膜的光学性能）的指标。最大对比度(CR)可以通过  $\%T_{\text{pass}}$  除以  $\%T_{\text{min}}$  得到的值确定。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最大对比度(CR)比未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的胆甾醇型液晶组合物所形成的胆甾醇型液晶膜的最大对比度(CR)大。在另一个实施方案中，最大对比度(CR)至少为约 6、10、12、15 或 16。在另一个实施方案中的最大对比度(CR)比未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的类似的液晶组合物或膜的最大对比度大至少 5%、10%、25%、50%、100%、150%、200% 或 300%。在另一个实施方案中的最大对比度(CR)比未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的类似的液晶组合物或膜的最大对比度大 5% 到 300%、10% 到 200%、25% 到 100%。

用于进行消光率试验的方法的一个例子包括以下过程。在适当的溶剂中将式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物与胆甾醇型液晶聚合物混合。用于这类混合物的示例性组合物包含：13% 的胆甾醇型液晶聚合物，2.3% 的式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物，以及 84.7% 的溶剂。将包含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物和胆甾醇型液晶聚合物的溶液涂覆在具有配向表面的透明的塑料膜上。能提供天然液晶配向表面的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)取向膜可购自 3M 公司(位于美

国明尼苏达州 St. Paul 市，产品为 SCOTCHPAR®718386 型)或 DuPont 公司(位于美国特拉华州 Wilmington 市)。将涂层干燥，并在可使胆甾醇型液晶前体处于其向列相的温度下退火。通常用能得到约 4 微米或几个螺距长度的干膜厚度的量来涂覆溶液。

本发明的胆甾醇型液晶组合物还可以包括溶剂。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可起到溶剂的作用。所述的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从胆甾醇型液晶组合物中被基本上除去。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，使溶剂化的液晶前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本发明组合物的组分的任何溶剂，其具体的例子包括(但不限于)四氢呋喃、环己酮、环丙酮、甲基乙基酮和 1,3-二氧戊环。也可在本发明的组合物中使用溶剂的组合。

本发明的胆甾醇型液晶组合物也可包含聚合引发剂，该聚合引发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。

可以将式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物以一定的量加入到胆甾醇型液晶聚合物中，所述量足以使式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物能在胆甾醇型液晶层形成之后或在胆甾醇型液晶层配向之后被固化或交联，以形成交联的胆甾醇型液晶膜。可以将式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物以一定的量加入到胆甾醇型液晶聚合物中，所述量足以使式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物在胆甾醇型液晶层形成之后或在胆甾醇型液晶层配向之后能与设置在胆甾醇型液晶层上的附加层进行固化或交联，以形成这样的胆甾醇型液晶膜，该膜与设置其上的附加层交联或化学结合。

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）镨盐光引发剂、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、氧化磷、环己基苯基酮、胺取代的苯乙酮和二苯甲酮。虽然通常使用紫外线(UV)辐射来活化光引发剂，然而可使用其它光源或辐射(电子束)。可基于对特定波长的光的吸收来选择光引发剂。

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。

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，来从本发明的胆甾醇型液晶组合物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，然而无论如何都不意味着对本发明构成限制。

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取向。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 No. 6,395,354)对基板进行取向。光配向基板在美国专利 No. 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，这些工艺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，这些技术包括：使存在的溶剂蒸发；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(包括限制空气流动的那些方法)干燥。限制空气流动的方法和/或装置的例子可以在美国专利No. 5,581,905、5,694,701和6,134,808以及美国专利申请No. 10/373,127中找到。

可将胆甾醇型液晶组合物形成这样的层,该层在特定光波长谱带宽度范围内基本上反射具有一种圆偏振的光(如左或右圆偏振光)而基本上透射具有另一种圆偏振的光(如右或左圆偏振光)。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,然而应该认识到,可使用已知的技术测定这些材料对非垂直入射光的响应。

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的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 $\lambda_0$ 和光谱带宽 $\Delta\lambda$ 取决于胆甾醇型液晶的螺距 $p$ 。中心波长 $\lambda_0$ 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(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)中。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，该系统具有显示介质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四分之一波片，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相背的那一侧。

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)。

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，然而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，但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可具有背面反射器(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为具有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具有显示介质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可任选地具有波片，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式偏振反射片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具有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具有相延迟显示介质608、部分反射片603、胆甾醇型液晶反射式偏振反射片604、背光层606和吸收偏振片602。显示器系统可任选地具有波片，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，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中，背光片606被激活并且光选择性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，并选择性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的反射偏振片具有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

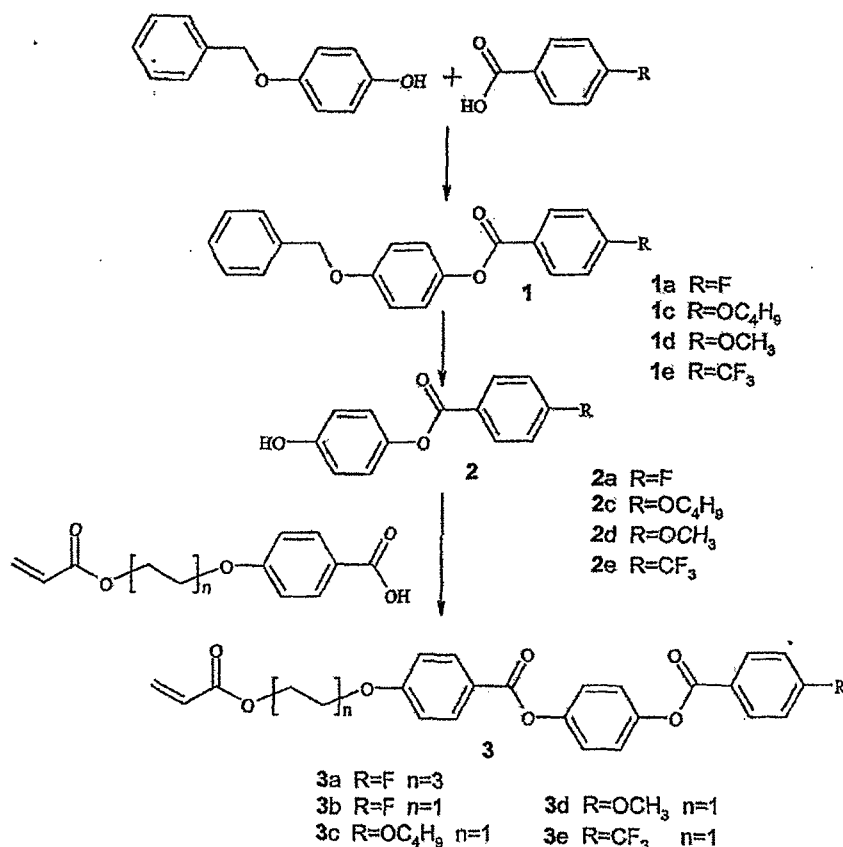
散相反射偏振片、金属化背反射片、棱镜型背反射片、漫反射背反射片、多层介电背反射片和全息背反射片。

## 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Milwaukee市的Aldrich公司。

### 实施例 1：几种化合物的合成

制备在本文中公开的几种化合物的反应图解如下所述：



4-[[6-(丙烯酰氧基)己基]氧基]苯甲酸 4-[(4-氟苯甲酰基)氧基]苯酯(3a)的制备：

向反应烧瓶中加入 36.8g(0.257 摩尔)的 4-氟苯甲酸、53.21 g(0.526 摩尔)的三乙胺和 284 g 的乙二醇二甲醚，将溶液冷却到-30℃并加入

30.12 g(0.263 摩尔)的甲磺酰氯。再在-30℃下保持搅拌一小时，然后加入 52.60 g(0.263 摩尔)的 4-(苄氧基)苯酚和 3.2 g(0.026 摩尔)的 4-(二甲基氨基)吡啶。然后将得到的混合物回温到室温，然后升温到 50℃，维持三小时。最后，将混合物冷却到室温并用 1 升水稀释。通过过滤收集粗品 **1a** 并用水洗。通过从 1.5 升乙腈重结晶将中间体 **1a** 纯化，得到白色固体。

将 30 克的 **1a** 溶解于 440 ml 的 THF 中，并在 1 克的 10%碳载钯的存在下在室温和 60psi(约 4.13 Pa)的氢气压力下氢化过夜。通过过滤除去催化剂，并将溶剂在旋转蒸发器上汽提，以得到纯的 **2a**。

向反应烧瓶中加入 11.08g(0.038 摩尔)的 4-{{6-(丙烯酰氧基)己基}氧基}苯甲酸、7.67g(0.076 摩尔)的三乙胺和 110g 的乙二醇二甲醚，将溶液冷却到-30℃并加入 4.34 g(0.038 摩尔)的甲磺酰氯。再在-30℃下保持搅拌一小时，然后加入 8.80g(0.038 摩尔)的中间体 **2a** 和 0.46g(0.004 摩尔)的 4-(二甲基氨基)吡啶。然后将得到的混合物回温到室温，然后升温到 50℃，维持三小时。最后，将混合物冷却到室温并用 300 ml 水稀释。通过过滤收集粗产物，并用水洗。通过从乙腈重结晶将产物 **3a** 纯化。

4-[2-(丙烯酰氧基)乙氧基]苯甲酸 4-[(4-氟苯甲酰基)氧基]苯酯(**3b**)的制备:

除了使用 4-[2-(丙烯酰氧基)乙氧基]苯甲酸代替 4-{{6-(丙烯酰氧基)己基}氧基}苯甲酸之外，通过与 **3a** 的制备过程相同的过程来制备 **3b**。

4-[2-(丙烯酰氧基)乙氧基]苯甲酸 4-[(4-丁氧基苯甲酰基)氧基]苯酯(**3c**)的制备:

除了使用 4-丁氧基苯甲酸代替 4-氟苯甲酸之外，通过与 **3b** 的制备过程相同的过程来制备 **3c**。

4-[2-(丙烯酰氧基)乙氧基]苯甲酸 4-[(4-甲氧基苯甲酰基)氧基]苯酯(**3d**)的制备:

除了使用 4-甲氧基苯甲酸代替 4-氟苯甲酸之外，通过与 **3b** 的制备过程相同的过程来制备 **3d**。

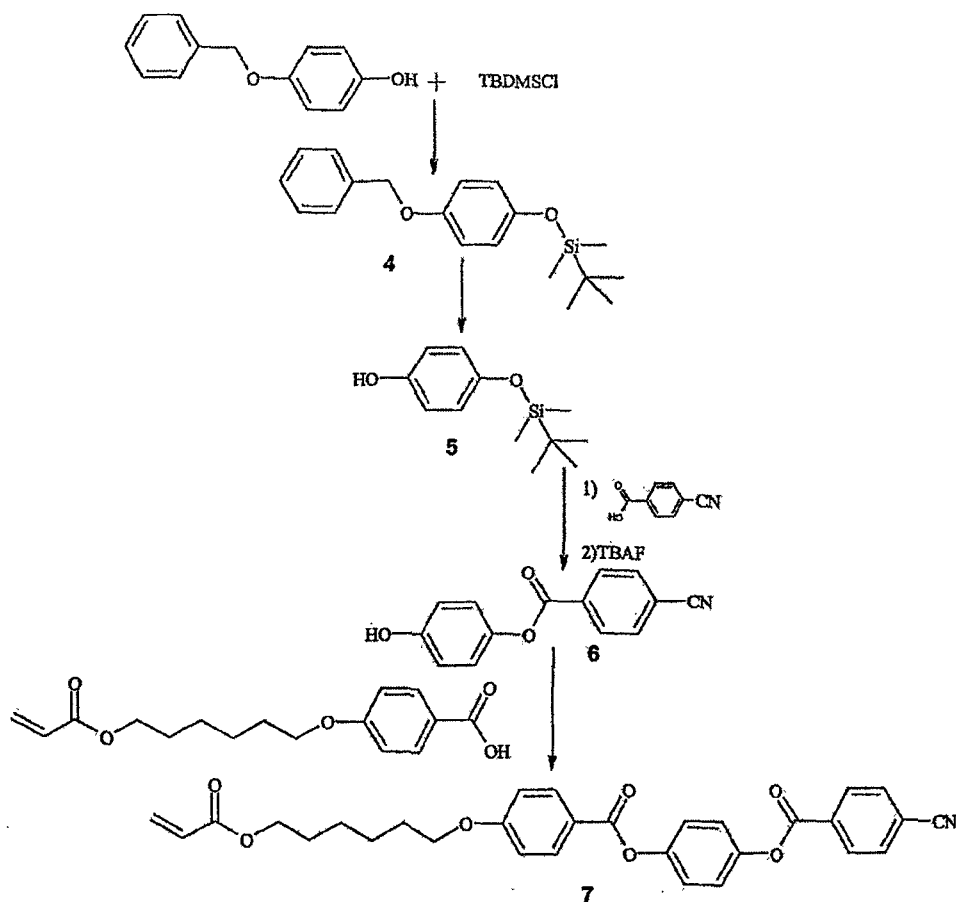
4-[2-(丙烯酰氧基)乙氧基]苯甲酸 4-[(4-三氟甲基苯甲酰基)氧基]苯酯(**3e**)的制备:

除了使用 4-三氟甲基苯甲酸代替 4-氟苯甲酸之外，通过与 **3b** 的制备过程相同的过程来制备 **3e**。

4-{[6-(丙烯酰氧基)己基]氧基}苯甲酸 4-[(4-氰基苯甲酰基)氧基]苯酯(**7**)的制备:

将叔丁基二甲基氯硅烷(80g, 0.531 摩尔)、4-(苄氧基)苯酚(106.28g, 0.531 摩尔)、咪唑(90.33g, 1.327 摩尔)在 508 ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中的混合物在室温下搅拌 2 天。然后将混合物用冰浴冷却并缓慢地加入 400 ml 水。通过过滤收集得到的固体，用水洗，然后从 532 ml 乙腈重结晶。得到的中间体 **4** 为大的透明晶体形式。然后，在室温下将 35g 的 **4** 在四氢呋喃中在 10% 的碳载钯的存在下在 60 psi(约 4 Pa)氢气压力下氢化，以得到中间体 **5**。

向反应烧瓶中加入 9.03g(0.061 摩尔)的 4-氰基苯甲酸、12.43g(0.123 摩尔)的三乙胺和 105.68g 的乙二醇二甲醚。将溶液冷却到 -30°C 并加入 7.04 g(0.061 摩尔)的甲磺酰氯，再在 -30°C 下保持搅拌一小时，然后加入 15g(0.061 摩尔)的 **5** 和 0.75g(0.006 摩尔)的 4-(二甲基氨基)吡啶。然后将得到的混合物回温到室温，然后升温到 50°C，维持三小时。最后，将混合物冷却到室温并用 298 ml 水稀释。通过过滤收集得到的固体，并用水洗，然后从乙腈重结晶，以得到白色固体。然后将白色固体(10g, 0.028 摩尔)与氟化四丁基铵(7.76g, 0.029 摩尔)在 N,N-二甲基甲酰胺中搅拌 1.5 小时，随后真空汽提所有的挥发性物质，以得到粗品 **6**，然后将其通过柱色谱法纯化(硅胶，用 10% 的甲醇的氯仿溶液洗脱)。

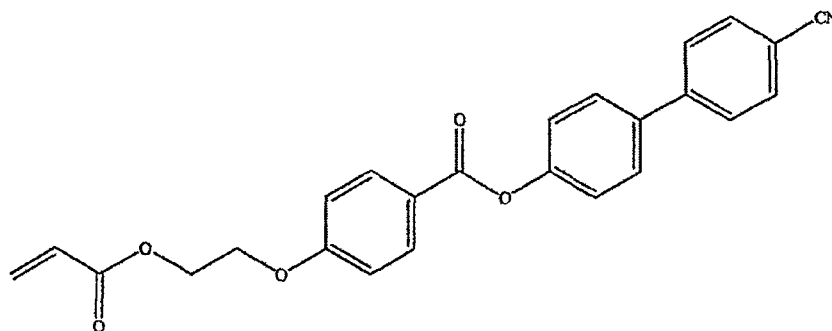


向反应烧瓶中加入 11.08 g(0.038 摩尔)的 4-[[6-(丙烯酰氧基)己基]氧基]苯甲酸、7.67g(0.076 摩尔)的三乙胺和 110 g 的乙二醇二甲醚。将溶液冷却到 $-30^{\circ}\text{C}$ ，并加入 4.34 g(0.038 摩尔)的甲磺酰氯。再在 $-30^{\circ}\text{C}$ 下保持搅拌一小时，然后加入 9.09g(0.038 摩尔)的中间体 6 和 0.46g(0.004 摩尔)的 4-(二甲基氨基)吡啶。然后将得到的混合物回温到室温，然后升温到 $50^{\circ}\text{C}$ ，维持三小时。最后，将混合物冷却到室温并用 300 ml 水稀释。通过过滤收集粗产物，并用水洗。将产物 7 通过从乙醇重结晶来纯化。

#### 实施例 2：几种化合物的作用

可如欧洲专利申请公开 No. 834754 中所述来制备 4-(2-丙烯酰氧基-乙氧基)-苯甲酸 4'-氰基-联苯-4-基酯（又名氰基联苯基苯甲酸酯氧基乙基丙烯酸酯（cyano biphenyl benzoate ethyl acrylate）或 C2），其为具

有以下结构的向列型液晶单体：

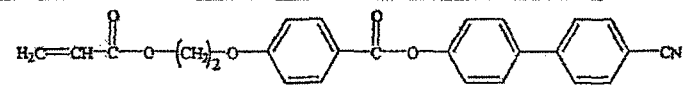
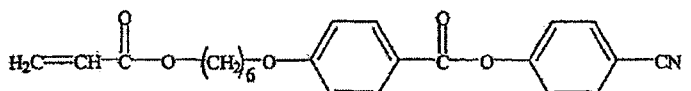
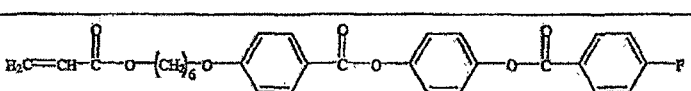
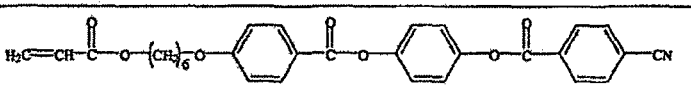
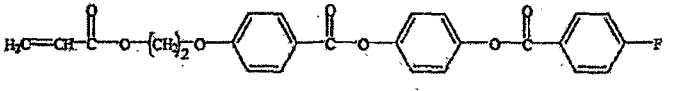
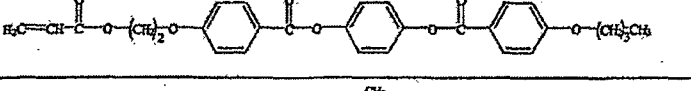
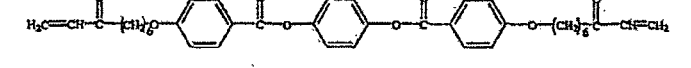


### 添加剂

将 12 重量%的氰基联苯基苯甲酸酯氧基乙基丙烯酸酯、1 重量%的 Paliocolor LC756(得自位于美国北卡罗来纳州 Charlotte 市的 BASF 公司)、0.2 重量%的 Paliocolor LC242(得自位于美国北卡罗来纳州 Charlotte 市的 BASF 公司)、45 重量%的二氧化戊环、37 重量%的环己酮、2 重量%的四溴化碳和 0.3%的 Vazo 52(得自位于美国特拉华州 Wilmington 市的 DuPont 公司)混合，并在氮气下在约 60°C 加热约 14 小时，以形成聚合物溶液。

在 14 小时之后，将式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物(以表 1 中所示量)加入到聚合物溶液中。以占初始固体的 15.5 重量%的量加入该添加剂，通常与另外的溶剂一起加入。将得到的溶液在 60°C 的温度下混合，直到澄清。然后将混合的溶液涂覆到 100 微米厚度的 PET 膜(可为由位于美国明尼苏达州 St. Paul 市的 3M 公司出品的 SCOTCHPAR™)上。将经涂覆的膜在约 120°C 烘焙约 12 分钟。然后使用 Lambda 900 分光光度计(得自位于美国加利福尼亚州 Santa Clara 市的 Perkin Elmer 公司)在光路中设置 Glan-Thomas 偏振片和 Newport 零级消色差 1/4 波长膜测量各个经涂覆的膜的光谱。将偏振片和四分之一波片取向以给出光谱的最小透射率(消光率)(%T<sub>min</sub>)。在产生 %T<sub>min</sub> 值的波长下，通过将偏振片旋转 90° 测量光谱的通过透射率(%T<sub>pass</sub>)。通过将 %T<sub>pass</sub> 除以 %T<sub>min</sub> 得到最大对比度(CR)。观察到的数值在以下表 1 中给出。

表 1

添加剂	%T <sub>min</sub>	%T <sub>pass</sub>	CR
对照 (没有加入小分子)	12	66.8	5.5
	9.5	90	9.4
	11	88	7.9
	13	83	6.4
	8.8	88	10
	6.7	90	13
	9.8	90	9.1
	13	87	6.8

如从表 1 中可以看出的, 虽然使用的所有添加剂与液晶聚合物都相容(它们都具有 >65% 的通过透射率), 但是由此形成的胆甾醇型液晶膜具有不同的消光率结果。大于 80% 的通过透射率使膜具有优异的透明性。与没有任何添加剂的组合物(对照)相比, 使用添加剂的组合物都产生具有同样或更好(即更低)消光率的胆甾醇型液晶层。低于 10% 的透射率的消光率值表示优异的配向性质。另外, 与对照相比, 经过试验的所有添加剂都产生了最大对比度得到提高的胆甾醇型液晶膜。

图 4 说明了样品的光透射率光谱的例子。线 120 和 130 为未含有式 I、式 II、式 III 或式 IV 表示的化合物的光学体的反射偏振和通过偏振的透射率光谱。线 100 和 110 为含有表示为 C2 的小分子(如上所述其作为胆甾醇型液晶聚合物的添加剂)的光学体的反射偏振和通过偏振的透射率光谱(在图中的注释分别为: C2 聚合物加 C2 添加剂; 以及 C2

聚合物加 C2 添加剂，通过透射率），C2 为：

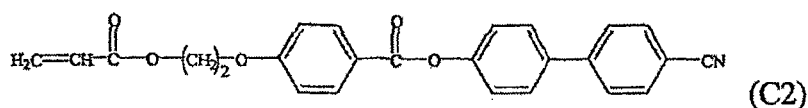


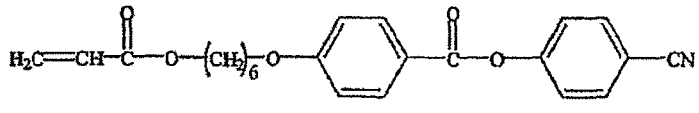
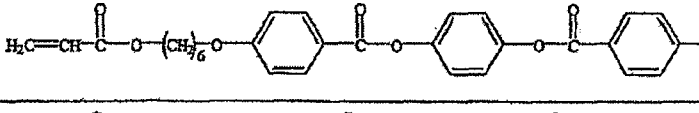
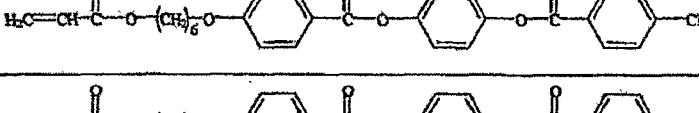
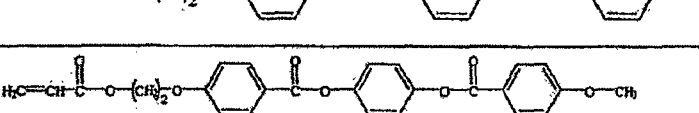
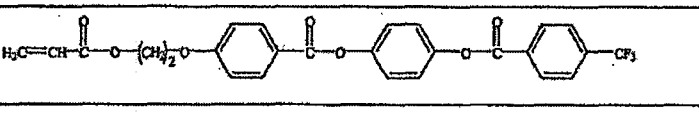
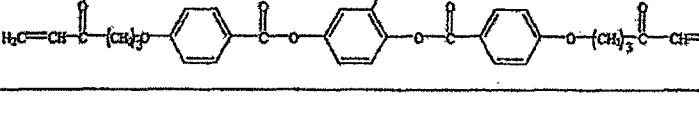
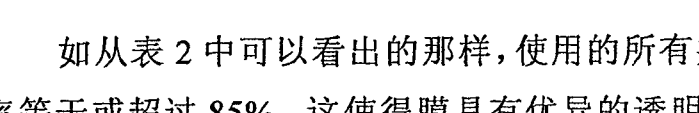
图 4 图示表明，由于加入小分子，光谱透明性得到改善(% $T_{\text{pass}}$ )并且光谱消光率(% $T_{\text{min}}$ )得到降低，从而产生改善的最大对比度(CR)。由显示了在给定波长下的通过透射率(%T)的双箭头线的长度而将对比度图示出来。

### 共聚物

将 12 重量%的氰基联苯基苯甲酸酯氧基乙基丙烯酸酯，1 重量%的 Paliocolor LC756(得自位于美国北卡罗来纳州 Charlotte 市的 BASF 公司)，0.2 重量%的 Paliocolor LC242(得自位于美国北卡罗来纳州 Charlotte 市的 BASF 公司)，45 重量%的二氧化戊环，37 重量%的环己酮，2 重量%的四溴化碳，以及 0.3%的 Vazo 52(得自位于美国特拉华州 Wilmington 市的 DuPont 公司)和式 I、式 II 或式 III 表示的化合物合并。

以占初始固体的 15.5 重量%的量加入式 I、式 II 或式 III 表示的化合物(表 2 中所示量)，通常与另外的溶剂加入。将得到的溶液混合直到澄清，并在氮气下在 60°C 的温度下加热约 14 小时。然后将混合的溶液涂覆到 100 微米厚度的 PET 膜(可为由位于美国明尼苏达州 St. Paul 市的 3M 公司出品的 Scotch Par<sup>TM</sup>)上。将经涂覆的膜在约 120°C 下烘焙约 12 分钟。然后使用 Lambda 900 分光光度计(得自位于美国加利福尼亚州 Santa Clara 市的 Perkin Elmer 公司)在光路中设置 Glan-Thomas 偏振片和 Newport 零级消色差 1/4 波长膜测量各个经涂覆的膜的光谱。将偏振片和四分之一波片取向以给出光谱的最小透射率(消光率)(% $T_{\text{min}}$ )。在产生 % $T_{\text{min}}$  值的波长下，通过将偏振片旋转 90°测量光谱的通过透射率(% $T_{\text{pass}}$ )。可以通过将 % $T_{\text{pass}}$  除以 % $T_{\text{min}}$  得到最大对比度(CR)。观察到的数值在以下表 2 中给出。

表 2

共聚物	%T <sub>min</sub>	%T <sub>pass</sub>	CR
对照 (没有加入小分子)	12	66.8	5.5
	5.5	88	16
	5.5	88	16
	13	85	6.5
	5.7	88	15
	6.1	88	14
	7.9	88	11
	10	90	8.8

如从表 2 中可以看出的那样,使用的所有共聚的小分子使通过透射率等于或超过 85%,这使得膜具有优异的透明性。与对照相比,使用小分子的组合物都产生具有同样或更好(即更低)消光率的胆甾醇型液晶层。低于 10%的透射率的消光率值表示优异的配向性质。另外,与对照相比,经过试验的所有共聚物都产生最大对比度得到提高的胆甾醇型液晶膜。

不应认为本发明限于上述具体实施例,而是应该理解为如在所附权利要求书中清晰阐述的那样覆盖本发明的所有方面。本发明可适用的各种变体、等价方法以及多种结构对于本发明涉及领域的技术人员而言通过阅读本说明书是显而易见的。

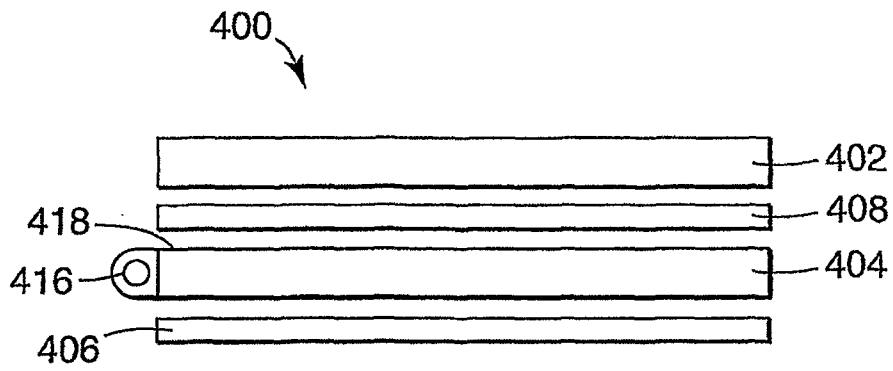


图 1

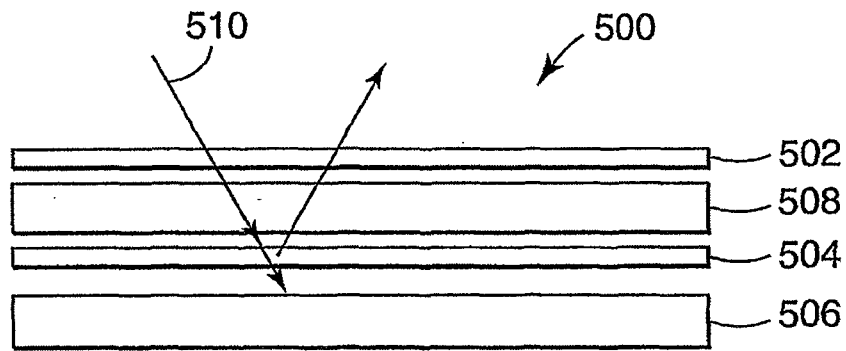


图 2

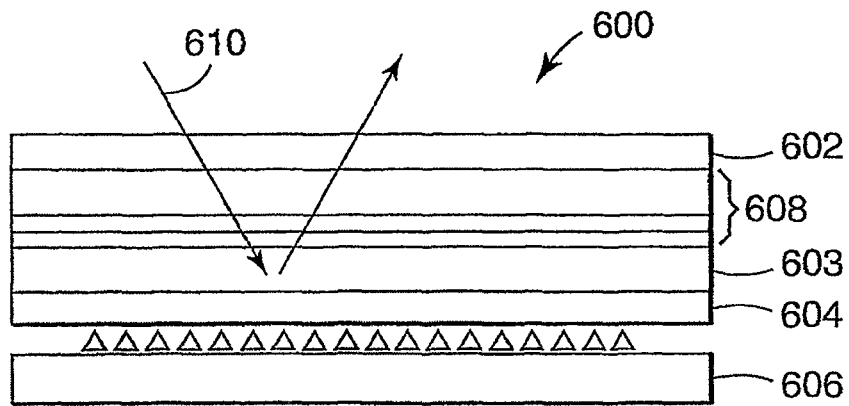


图 3

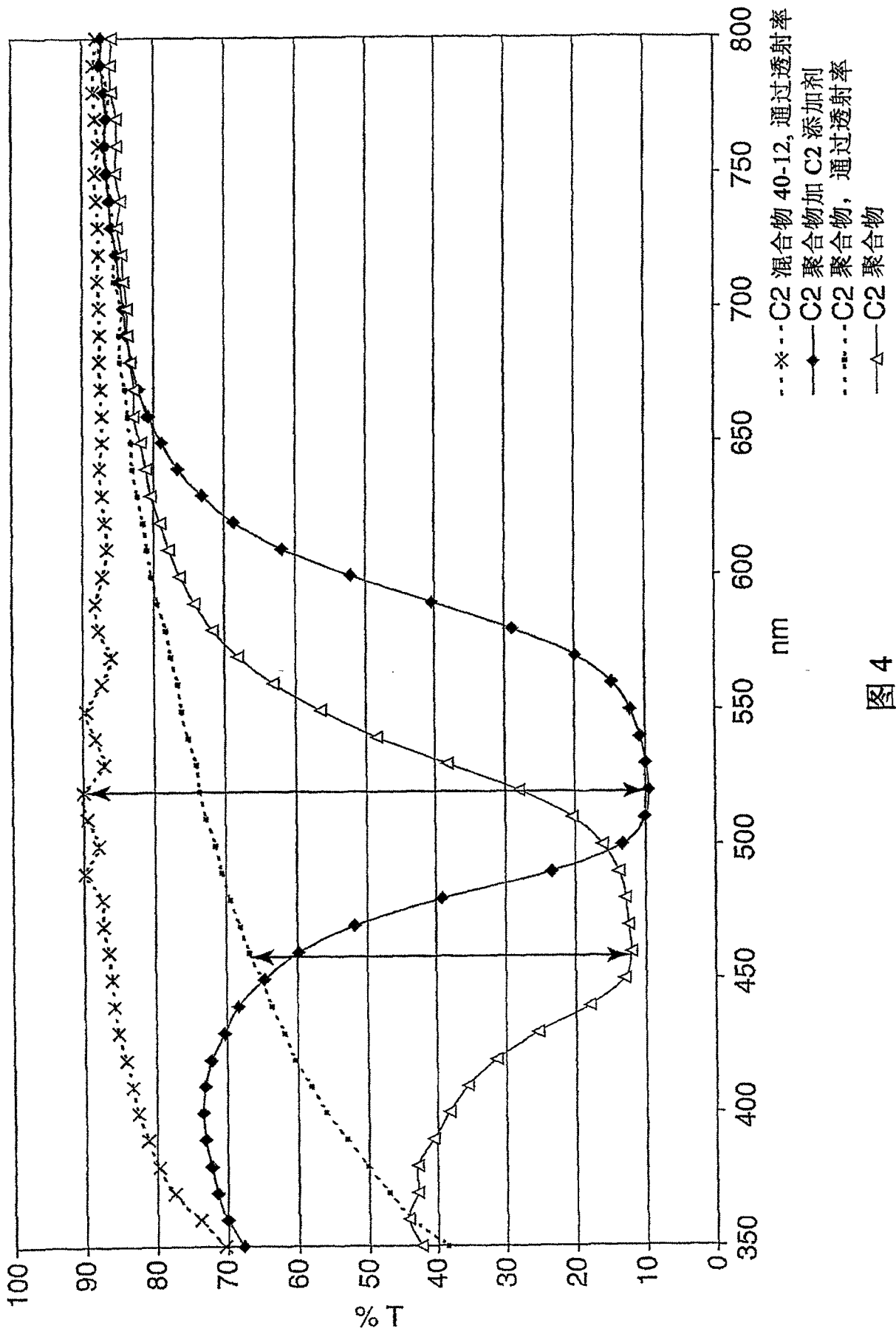


图 4