

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号
WO 2020/228191 A1

(43) 国际公布日
2020 年 11 月 19 日 (19.11.2020)

- (51) 国际专利分类号:
C09B 69/10 (2006.01) **G02B 1/04** (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/104468
- (22) 国际申请日: 2019 年 9 月 5 日 (05.09.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910405059.1 2019年5月14日 (14.05.2019) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- (72) 发明人: 查宝(ZHA, Bao); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙)(ESSEN PATENT & TRADEMARK AGENCY); 中国广东省深圳市福田区深南大道6021号喜年中心A座1709-1711, Guangdong 518040 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR DYE AND OPTICAL FILM

(54) 发明名称: 一种染料的制备方法及光学膜片

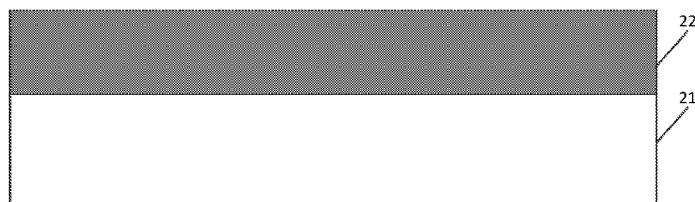


图 1

(57) Abstract: The present invention provides a preparation method for a dye and an optical film. The method comprises: adding a rhodamine dye to thionyl chloride for reaction, and removing the thionyl chloride in a reaction solution; then adding the reactant and propenoic acid 4-hydroxy R ester to anhydrous tetrahydrofuran for reaction to obtain a second reaction solution; removing the anhydrous tetrahydrofuran in the second reaction solution; and washing the reactant with dichloromethane and methanol, and performing separation by using a chromatography column to obtain a dye monomer.

(57) 摘要: 本发明提供一种染料的制备方法及光学膜片, 该方法包括: 将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应, 并将反应液中的所述二氯亚砷去除; 之后将其和丙烯酸4-羟基R酯加入无水四氢呋喃中反应, 得到第二反应液; 将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除; 采用二氯甲烷和甲醇对其进行洗涤, 并用过层析柱分离, 得到染料单体。



WO 2020/228191 A1

一种染料的制备方法及其光学膜片

技术领域

本发明涉及显示技术领域，特别是涉及一种染料的制备方法及其光学膜片。

背景技术

随着显示技术的发展，显示器的色域也在不断提升。高色域意味着显示器能够显示出更加丰富多彩的色彩，具有更强的色彩展现能力，从而有效地避免在显示过程中出现失真和色块的情况。由于色彩的种类增加，使得显示器中画面的色彩切换可以更加自然，使得画面的层次更加地分明，能够展现更多的细节和更接近真实的效果。

对于液晶显示器，由于屏幕本身并不具备自发光属性，提升色域主要是通过三原色（红、绿、蓝）的彩膜滤光片来实现；此外，也可以通过背光的调整来进行色域的提升，目前有两种主要的提升背光纯度的方式：采用蓝色 LED 和红绿荧光材料的背光；采用量子点（QD）背光技术。

然而，由于在提升色域的过程中并未对红绿蓝三原色光进行提纯，也即存在青绿光和黄橙光，因此上述两种色域提升方法使得最终发出的红绿蓝三原色光并不纯净。随着色域的提升，光的穿透也随之下降，从而难以实现在色域提升的同时实现亮度的提升。

技术问题

虽然目前通过罗丹明类材料对 RGB 之外的杂光进行吸收，但是罗丹明类染料在最大吸收峰的左侧有一个肩峰，会吸收部分的蓝光、绿光，由于罗丹明类染料容易产生团聚，引起肩峰的吸收增强，而绿光部分直接影响穿透率，从而导致穿透率下降。

因此，有必要提供一种染料的制备方法及其光学膜片，以解决现有技术所存在的问题。

技术解决方案

本发明的目的在于提供一种染料的制备方法及其光学膜片，能够在提高三原色光的纯度的同时，提高亮度。

为解决上述技术问题，本发明提供一种染料的制备方法，其包括：

将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应，得到第一反应液；

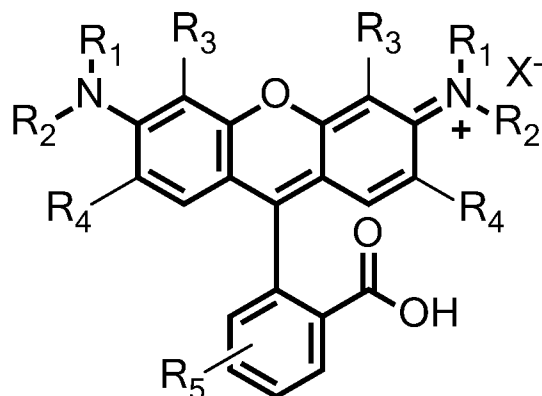
将所述第一反应液中的所述二氯亚砷去除，得到第一反应物；

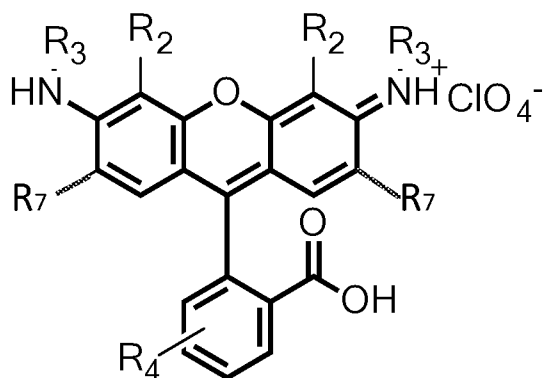
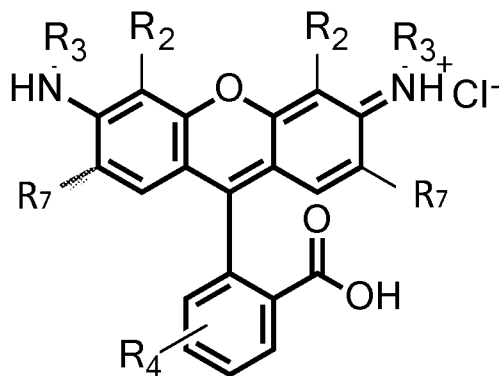
将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应，得到第二反应液；

将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除，得到第二反应物；以及

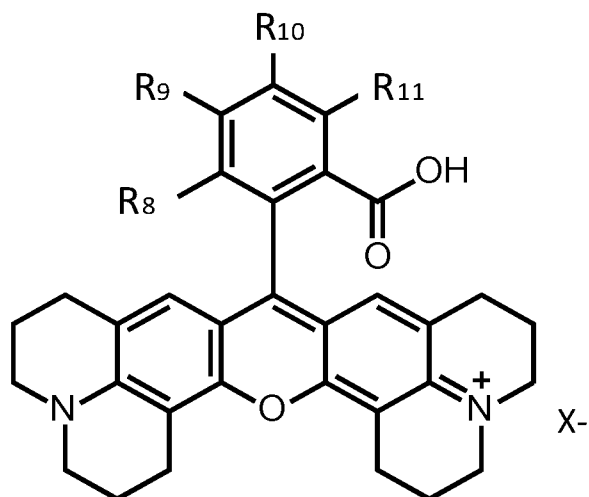
采用二氯甲烷和甲醇对所述第二反应物进行洗涤，并用过层析柱分离，得到染料单体；所述二氯甲烷与所述甲醇的体积比为 1:2；

其中，所述罗丹明类染料包括以下化学结构式：





以及



中的至少一种；

其中 X^- 包括但不限于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_2HSO_3^-$ 以及 $CFH_2SO_3^-$ ；其中 $R_1 \sim R_5$ 以及 $R_7 \sim R_{11}$ 的结构均包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30；

R_7 还可包括但不限于 -F、-Cl、-Br、-I 以及 -CN 取代基团；

$R_8 \sim R_{11}$ 还包括 -F、-Cl、-Br 以及 -I 取代基团中的至少一种以及包括氨基- NH_2 、羧基- $COOH$ 、羟基- OH 、硫酸基- SH 、醛基- CHO 、酯- COO^- 、酰基- $COCl$ 、- $COBr$ 、腈- CN 、硝基- NO_2 、氨基- NH_2 、 $=NH$ 、 $\equiv N$ 、苯以及酚环中的至少一种。

本发明还提供一种染料的制备方法，其包括：

将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应，得到第一反应液；

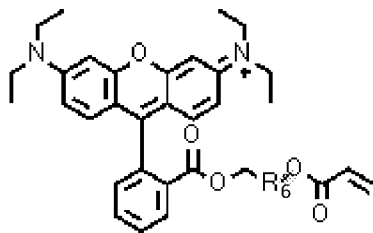
将所述第一反应液中的所述二氯亚砷去除，得到第一反应物；

将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应，得到第二反应液；

将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除，得到第二反应物；

采用二氯甲烷和甲醇对所述第二反应物进行洗涤，并用过层析柱分离，得到染料单体。

在本发明还提供一种光学膜片，光学膜层，其材料包括染料单体、树脂、光引发剂；所述染料单体包括：



；

其中 R_6 的结构包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30。

有益效果

本发明的染料的制备方法及光学膜片，通过将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应，得到第一反应液，并将所述第一反应液中的所述二氯亚砷去除，得到第一反应物；将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应，得到第二反应液，并将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除，得到第二反应物；采用二氯甲烷和甲醇对所述第二反应物进行洗涤，并用过层析柱分离，得到染料单体。由于对罗丹明类染料进行单体化，而单体化后的罗丹明类染料的稳定性较强，从而避免发生聚合反应，降低吸收蓝、滤光的能量，在提高三原色光的纯度的同时，提高了亮度。

附图说明

图 1 为本发明的光学膜片的结构示意图。

本发明的实施方式

以下各实施例的说明是参考附加的图式，用以例示本发明可用以实施的特定实施例。本发明所提到的方向用语，例如「上」、「下」、「前」、「后」、「左」、「右」、「内」、「外」、「侧面」等，仅是参考附加图式的方向。因此，使用的方向用语是用以说明及理解本发明，而非用以限制本发明。在图中，结构相似的单元是以相同标号表示。

本发明的染料的制备方法包括：

S101、将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应，得到第一反应液；

例如，在一实施方式中，将罗丹明类染料加入二氯亚砷 SOCl_2 溶剂中，使两者在预设温度下反应一段时间，得到第一反应液。

S102、将所述第一反应液中的所述二氯亚砷去除，得到第一反应物。

之后通过减压蒸馏将所述第一反应液中的所述二氯亚砷溶剂去除，得到第一反应物。可以理解的，去除二氯亚砷溶剂的方式可以为其他方式，不限于减压蒸馏方式。

其中，所述罗丹明类染料的摩尔量范围为 15mmol—30mmol。

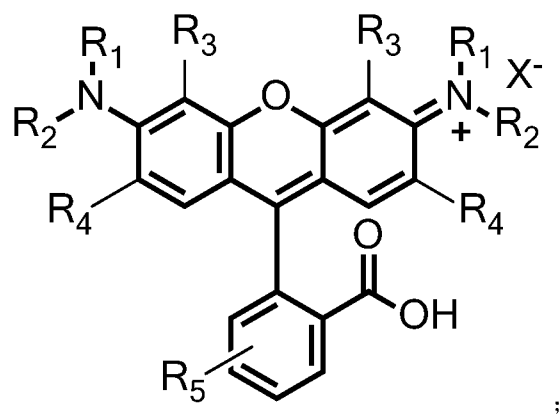
其中，所述二氯亚砷的容量范围为 20ml—60ml。

其中，所述丙烯酸 4-羟基 R 酯的摩尔量范围为 10mmol—40mmol。

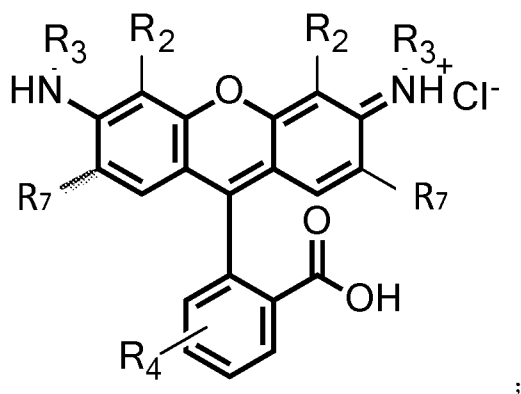
其中，所述无水四氢呋喃的容量范围为 50ml—150ml。

所述罗丹明类染料与所述二氯亚砷反应的温度范围为 80°C-100°C，优选为 90°C。

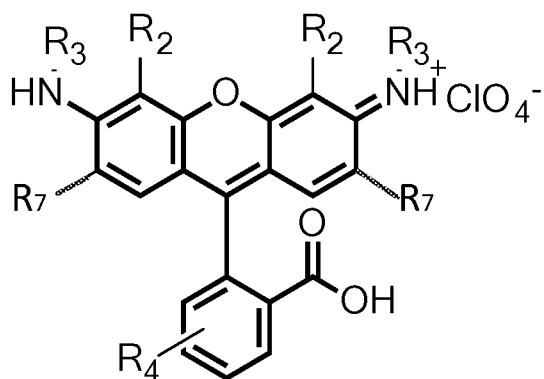
例如，所述罗丹明类染料包括罗丹明 B、罗丹明 6G、罗丹明 19、罗丹明 101 以及罗丹明 110 的衍生物中的至少一种，罗丹明 6G 的衍生物的化学结构式如下：



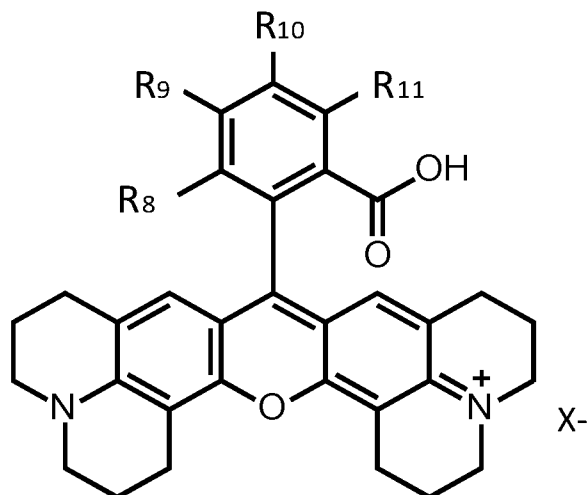
罗丹明 19 的衍生物的化学结构式如下：



罗丹明 101 的衍生物的化学结构式如下：



罗丹明 110 的衍生物的化学结构式如下：



其中 X- 包括但不限于 F-、Cl-、Br-、CF₃SO₃⁻、CF₂HSO₃⁻ 以及 CFH₂SO₃⁻；其中 R₁~R₅ 以及 R₇~R₁₁ 的结构均包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30；

R₇ 还可包括但不限于 F、Cl、Br、I 以及 CN 取代基团；

R₈~R₁₁ 还包括 F-、-Cl-、-Br 以及 -I 取代基团中的至少一种以及包括氨基-NH₂、羧基-COOH、羟基-OH、硫酸基-SH、醛基-CHO、酯基-COO-、酰基-COCl、-COBr、腈-CN、硝基-NO₂、氨基-NH₂、=NH、≡N、苯以及酚环中的至少一种。

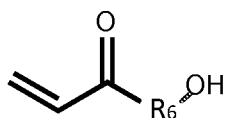
也即 R₁~R₅ 以及 R₇~R₁₁ 的结构可以是非共轭的结构（直链烷烃，或者有支链的烷烃、烷氧基的直链或者支链的烷烃、含有酯基的链状物；F 取代烷烃衍生物，其碳链长度的范围可以是 1~30 等长度不等）、R₁~R₅ 也可以是通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构或者含有杂环的化合物。杂环化合物可以是五元和六元杂环及苯并杂环化合物等。五元杂环化合物包括但不限于呋喃、噻吩、吡咯、噻唑、咪唑等；六元杂环化合物包括但不限于吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪等和稠环杂环化合物：吲哚、喹啉、蝶啶、吡啶等。

S103、将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应，得到第二反应液；例如，将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应，使其在设定温度下反应一段时间得到第二反应液。

S104、将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除，得到第二反应物；

例如，用饱和盐水清洗所述第二反应液，并用饱和碳酸氢钠溶液水洗第二反应液，以去除所述无水四氢呋喃，得到第二反应物。

其中，所述丙烯酸 4-羟基 R 酯的化学结构式如下：

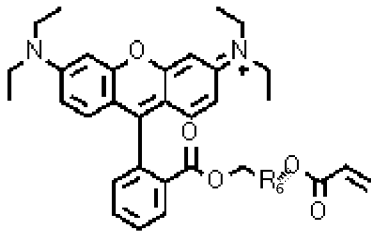


其中 R₆ 的结构包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30。

S105、采用二氯甲烷和甲醇对所述第二反应物进行洗涤，并用过层析柱分离，得到罗丹明类染料单体。

例如, 采用二氯甲烷 DCM: 甲醇 MeOH 洗涤剂对第二反应物进行洗涤, 并用过层析柱分离可以得到染料单体, 该染料单体为罗丹明类染料单体。

所述染料单体包括:



;

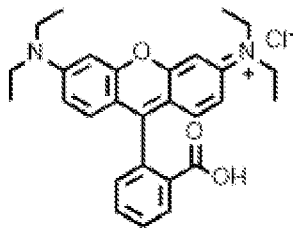
其中 R_6 的结构包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种; 所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30。

其中, 所述二氯甲烷与所述甲醇的体积比为 1:2。

以罗丹明 B 为例, 上述染料的制备方法具体包括:

S201、将罗丹明 B 加入二氯亚砷 SOCl_2 溶剂中, 使两者在 90°C 下反应 6 小时, 得到第一反应液; 之后通过减压蒸馏将所述第一反应液中的所述二氯亚砷溶剂去除, 得到第一反应物。

其中罗丹明 B 的化学结构式如下:

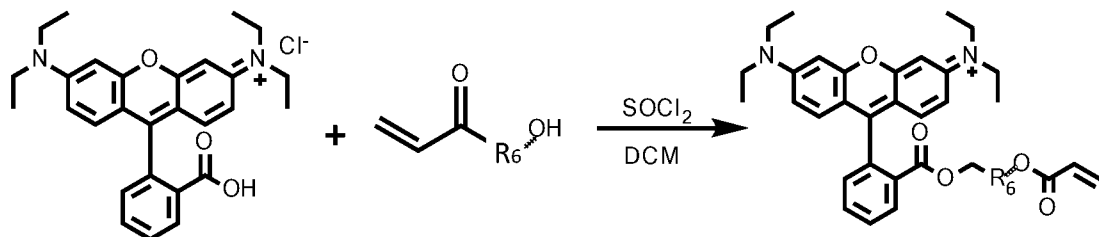


S202、将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应, 使其在 20°C 下反应 24h, 得到第二反应液;

S203、用饱和盐水清洗所述第二反应液, 并用饱和碳酸氢钠溶液水洗第二反应液, 以去除所述无水四氢呋喃, 得到第二反应物。

S204、采用二氯甲烷 DCM: 甲醇 MeOH 洗涤剂对第二反应物进行洗涤, 并用过层析柱分离得到罗丹明 B 染料单体。

上述 S201 至 S204 的简化化学方程式如下:



本发明还提供一种光学膜片, 其包括光学膜层, 其材料包括: 上述染料单体、树脂以及光引发剂; 此外还包括溶剂和添加剂。该光学膜片的制作方法包括以下步骤:

S301、将上述染料单体、树脂、光引发剂、溶剂、添加剂进行混合, 得到光学膜层的材料, 如表 1 所示:

表 1、光学膜层的材料主要的组成成分及含量

	作用	比例 (%)
高分子树脂	通过交联反应使分子量增大	12~20
罗丹明-Monomer 单体	构建交联网状结构和吸收杂光 (黄橙光和蓝绿光)	5~15
光引发剂	由光使其活性化(产生激子)	0.8~1.5
添加剂	基板密着、界面活性剂	2~2.4
溶剂	溶解、分算, 调整粘度等	59~66

其中树脂主要是采用透明的丙烯酸树脂, 其包括甲基丙烯酸二甲胺乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸环己酯以及甲基丙烯酸异辛酯中的一种或多种。

光引发剂可以是苯乙酮衍生物: α, α -二乙氧基苯乙酮、2-甲基-2-吗啉代-1-(4-甲基苯硫基)丙烷-1-酮以及 HMPP 中的一种或多种。

溶剂可以是 PGMEA(丙二醇甲醚醋酸酯)、PGME 丙二醇单甲醚以及 MEA 乙醇胺中的一种或多种混合物。

添加剂可以为硅烷偶联剂等物质。

S302、将光学膜材料经过涂布在基片上、对其进行曝光以及热烘烤, 得到含有罗丹明类染料单体的光学膜层。

例如, 如图 1 所示, 将上述光学膜材料涂布在基片 21 上、之后采用曝光的光罩 (Mask) 对其曝光, 使上述光学膜材料发生交联反应, 之后对其进行热烘烤, 得到含有罗丹明类染料单体的光学膜层 22。基片 21 可以是偏光片、保护层 (over coat, OC)、有机平坦层 (材料为全氟烷氧基树脂, PFA) 以及彩膜色阻中的一种。

由于可以根据罗丹明类染料的选择将杂光 (黄橙光和青绿光) 吸收掉, 从而提升色域, 也即在提高三原色光的纯度的同时, 提高穿透率。

由于本发明的染料是对罗丹明染料结构进行单体化 (Monomer) 得到的, 单体化后的罗丹明类染料的稳定性较强, 从而避免罗丹明分子的团聚而引起肩峰的增强, 降低因肩峰对蓝、绿光的吸收强度, 在提高三原色光的纯度的同时, 可以避免显示器的亮度损失过大降低了吸收蓝、滤光的能量, 也即在提高三原色光的纯度的同时, 提高了亮度。

此外, 由于本发明的染料是对罗丹明染料结构进行单体化 (Monomer) 得到的, 然后与透明树脂及光起始剂混合, 并使其发生曝光交联反应, 进而使罗丹明染料单体聚合, 这样可以使得罗丹明染料单体形成单分散结构, 避免罗丹明分子的团聚而引起肩峰的增强, 降低因肩峰对蓝、绿光的吸收强度, 在提高三原色光的纯度的同时, 可以避免显示器的亮度损失过大。

此外, 利用罗丹明染料单体的聚合, 可以提升染料的热稳定性。

本发明的染料的制备方法及光学膜片, 通过将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应, 得到第一反应液, 并将所述第一反应液中的所述二氯亚砷去除, 得到第一反应物; 将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应, 得到第二反应液, 并将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除, 得到第二反应物; 采用二氯甲烷和甲醇对所述第二反应物进行洗涤, 并用过层析柱分离, 得到染料单体。由于对罗丹明类染料进行单体化, 单体化后的罗丹明类染料的稳定性较强, 从而避免发生聚合反应, 降低吸收蓝、滤光的能量, 在提高三原色光的纯度的同时, 提高了亮度。

综上所述, 虽然本发明已以优选实施例揭露如上, 但上述优选实施例并非用以限制本发明, 本领域的普通技术人员, 在不脱离本发明的精神和范围内, 均可作各种更动与润饰, 因此本发明的保护范围以权利要求界定的范围为准。

权利要求书

1、一种染料的制备方法，其包括：

将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应，得到第一反应液；

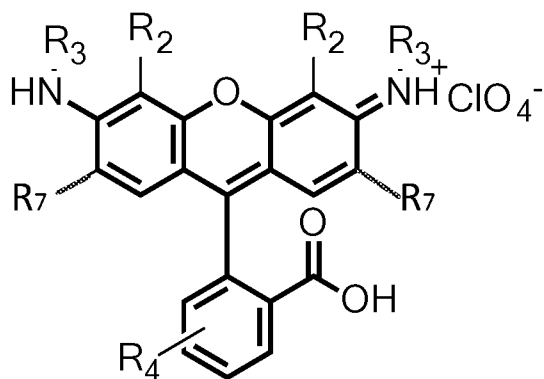
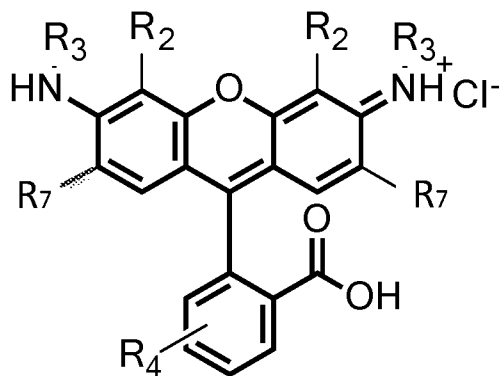
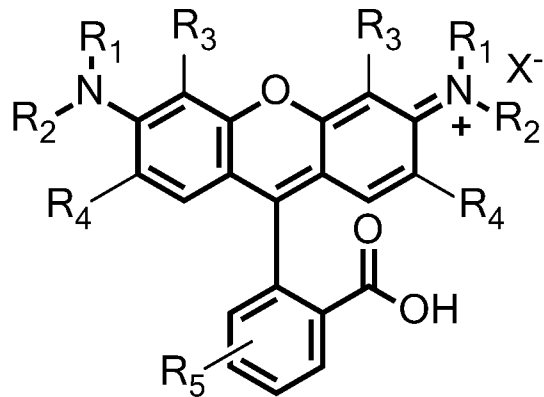
将所述第一反应液中的所述二氯亚砷去除，得到第一反应物；

将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应，得到第二反应液；

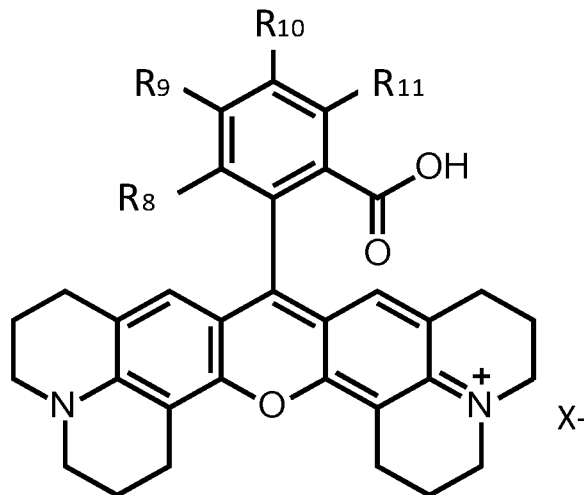
将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除，得到第二反应物；以及

采用二氯甲烷和甲醇对所述第二反应物进行洗涤，并用过层析柱分离，得到染料单体；所述二氯甲烷与所述甲醇的体积比为 1:2；

其中，所述罗丹明类染料包括以下化学结构式：



以及



中的至少一种；

其中 X^- 包括但不限于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_2HSO_3^-$ 以及 $CFH_2SO_3^-$ ；其中 $R_1 \sim R_5$ 以及 $R_7 \sim R_{11}$ 的结构均包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30；

R_7 还可包括但不限于 -F、-Cl、-Br、-I 以及 -CN 取代基团；

$R_8 \sim R_{11}$ 还包括 -F、-Cl、-Br 以及 -I 取代基团中的至少一种以及包括氨基- NH_2 、羧基- $COOH$ 、羟基-OH、硫酸基-SH、醛基- CHO 、酯基- COO^- 、酰基- $COCl$ 、- $COBr$ 、腈-CN、硝基- NO_2 、氨基- NH_2 、 $=NH$ 、 $\equiv N$ 、苯以及酚环中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的染料的制备方法，其中所述罗丹明类染料的摩尔量范围为 15mmol—30mmol。

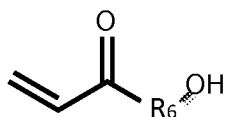
3、根据权利要求 1 所述的染料的制备方法，其中所述二氯亚砷的容量范围为 20ml—60ml。

4、根据权利要求 1 所述的染料的制备方法，其中所述丙烯酸 4-羟基 R 酯的摩尔量范围为 10mmol—40mmol。

5、根据权利要求 1 所述的染料的制备方法，其中所述无水四氢呋喃的容量范围为 50ml—150ml。

6、根据权利要求 1 所述的染料的制备方法，其中所述罗丹明类染料与所述二氯亚砷反应的温度范围为 $80^\circ C$ - $100^\circ C$ 。

7、根据权利要求 1 所述的染料的制备方法，其中所述丙烯酸 4-羟基 R 酯的化学结构式如下：



其中 R_6 的结构包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30。

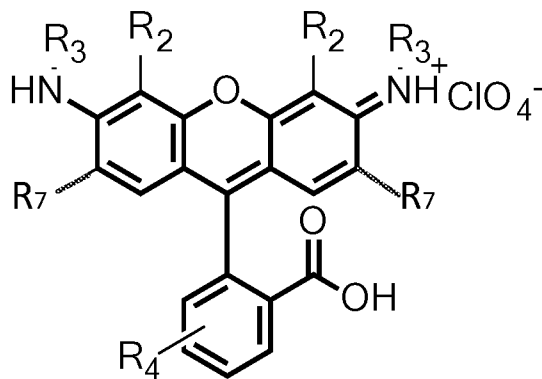
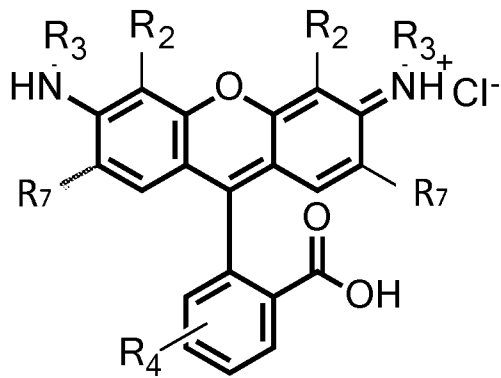
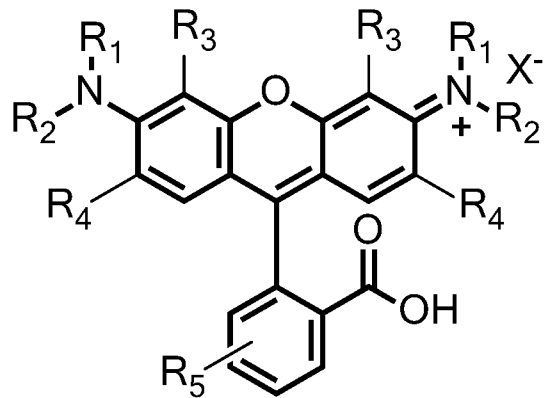
8、一种染料的制备方法，其包括：

将罗丹明类染料加入二氯亚砷中反应，得到第一反应液；

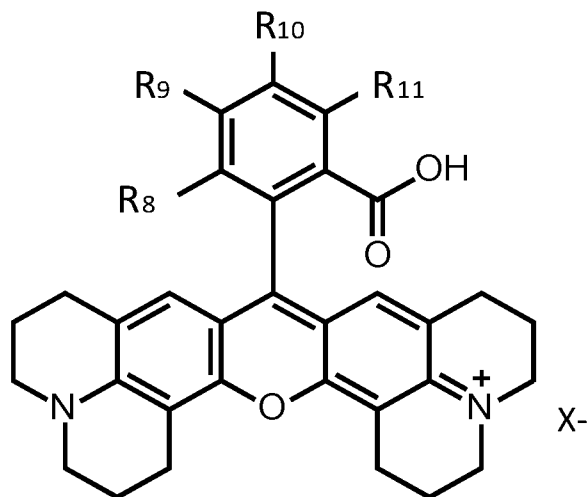
将所述第一反应液中的所述二氯亚砷去除，得到第一反应物；

将所述第一反应物、丙烯酸 4-羟基 R 酯加入无水四氢呋喃中反应，得到第二反应液；
 将所述第二反应液中的所述无水四氢呋喃去除，得到第二反应物；以及
 采用二氯甲烷和甲醇对所述第二反应物进行洗涤，并用过层析柱分离，得到染料单体。

9、根据权利要求 8 所述的染料的制备方法，其中所述罗丹明类染料包括以下化学结构式：



以及



中的至少一种；

其中 X^- 包括但不限于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_2HSO_3^-$ 以及 $CFH_2SO_3^-$ ；其中 $R_1 \sim R_5$ 以及 $R_7 \sim R_{11}$ 的结构均包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30；

R_7 还可包括但不限于 -F、-Cl、-Br、-I 以及 -CN 取代基团；

$R_8 \sim R_{11}$ 还包括 -F、-Cl、-Br 以及 -I 取代基团中的至少一种以及包括氨基- NH_2 、羧基- $COOH$ 、羟基-OH、硫酸基-SH、醛基- CHO 、酯基- COO^- 、酰基- $COCl$ 、- $COBr$ 、腈-CN、硝基- NO_2 、氨基- NH_2 、 $=NH$ 、 $\equiv N$ 、苯以及酚环中的至少一种。

10、根据权利要求 8 所述的染料的制备方法，其中所述罗丹明类染料的摩尔量范围为 15mmol—30mmol。

11、根据权利要求 8 所述的染料的制备方法，其中所述二氯亚砷的容量范围为 20ml—60ml。

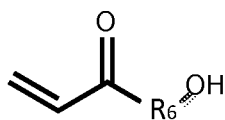
12、根据权利要求 8 所述的染料的制备方法，其中所述丙烯酸 4-羟基 R 酯的摩尔量范围为 10mmol—40mmol。

13、根据权利要求 8 所述的染料的制备方法，其中所述无水四氢呋喃的容量范围为 50ml—150ml。

14、根据权利要求 8 所述的染料的制备方法，其中所述二氯甲烷与所述甲醇的体积比为 1:2。

15、根据权利要求 8 所述的染料的制备方法，其中所述罗丹明类染料与所述二氯亚砷反应的温度范围为 80℃-100℃。

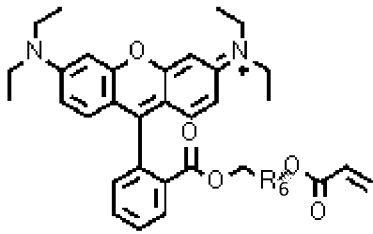
16、根据权利要求 1 所述的染料的制备方法，其中所述丙烯酸 4-羟基 R 酯的化学结构式如下：



其中 R_6 的结构包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30。

17、一种光学膜片，其包括：

光学膜层，其材料包括染料单体、树脂、光引发剂；所述染料单体包括：



;

其中 R_6 的结构包括直链烷烃、有支链的烷烃、烷氧基的直链、支链的烷烃、含有酯基的链状物、F 取代烷烃衍生物、通过烷氧基以及酯基相连接的共轭结构以及含有杂环的化合物中的至少一种；所述 F 取代烷烃衍生物基团中的碳链长度的范围为 1~30。

18、根据权利要求 17 所述的光学膜片，其中

所述树脂包括甲基丙烯酸二甲胺乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸环己酯以及甲基丙烯酸异辛酯等中的一种或多种。

19、根据权利要求 17 所述的光学膜片，其中

光引发剂可以是苯乙酮衍生物： α, α -二乙氧基苯乙酮、2-甲基-2-吗啉代-1-（4-甲基苯硫基）丙烷-1-酮以及 HMPP 中的一种或多种。

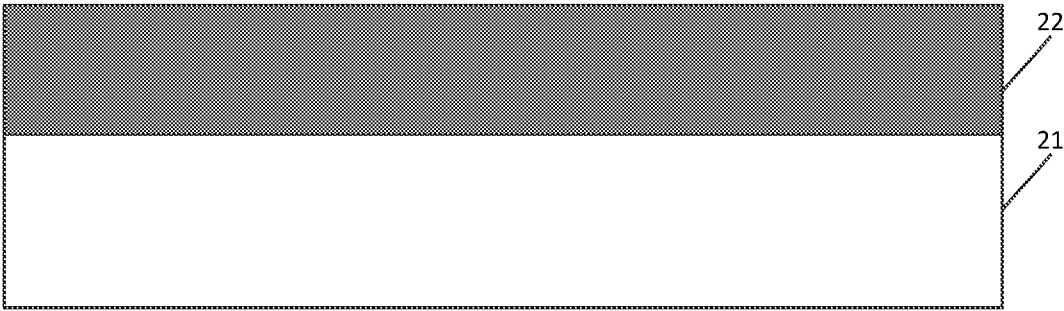


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/104468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B 69/10(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B, C09D, C07D, G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: 华星光电, 罗丹明, 若丹明, 染料, 丙烯酸, 丙烯酰, 滤光片, 膜, CHINA STAR, rhodamine, dye, dyestuff, acrylate, filter, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110194901 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 September 2019 (2019-09-03) description, paragraphs 7-72	1-19
X	CN 105073801 A (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 18 November 2015 (2015-11-18) description, paragraphs 238-253, synthesis example 5, and embodiment 35	1-19
X	US 2017137628 A1 (STOREDOT LTD) 18 May 2017 (2017-05-18) description, paragraphs 156-177	1-19
X	WO 0107430 A1 (NALCO CHEMICAL COMPANT) 01 February 2001 (2001-02-01) description, embodiment 1	1-16
A	CN 109116625 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 January 2019 (2019-01-01) see entire document	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2019

Date of mailing of the international search report

02 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/104468

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110194901	A	03 September 2019	None			
CN	105073801	A	18 November 2015	CN	105073801	B	08 March 2017
				TW	I615433	B	21 February 2018
				EP	2957578	B1	22 March 2017
				JP	WO2014126167	A1	02 February 2017
				WO	2014126167	A1	21 August 2014
				TW	201443135	A	16 November 2014
				JP	6341193	B2	13 June 2018
				EP	2957578	A4	23 December 2015
				US	2016040013	A1	11 February 2016
				US	10450462	B2	22 October 2019
				EP	2957578	A1	23 December 2015
				KR	20150119279	A	23 October 2015
US	2017137628	A1	18 May 2017	US	10472520	B2	12 November 2019
WO	0107430	A1	01 February 2001	US	2001018503	A1	30 August 2001
				AU	5935300	A	13 February 2001
CN	109116625	A	01 January 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/104468

A. 主题的分类

C09B 69/10(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09B, C09D, C07D, G02B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: 华星光电, 罗丹明, 若丹明, 染料, 丙烯酸, 丙烯酰, 滤光片, 膜, CHINA STAR, rhodamine, dye, dyestuff, acrylate, filter, membrane

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110194901 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2019年 9月 3日 (2019 - 09 - 03) 说明书第7-72段	1-19
X	CN 105073801 A (和光纯药工业株式会社) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 说明书第238-253段; 合成例5和实施例35	1-19
X	US 2017137628 A1 (STOREDOT LTD) 2017年 5月 18日 (2017 - 05 - 18) 说明书第156-177段	1-19
X	WO 0107430 A1 (NALCO CHEMICAL COMPANT) 2001年 2月 1日 (2001 - 02 - 01) 说明书实施例1	1-16
A	CN 109116625 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2019年 1月 1日 (2019 - 01 - 01) 参见全文	1-19

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 12月 16日

国际检索报告邮寄日期

2020年 1月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

王中良

电话号码 62084595

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/104468

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110194901	A	2019年 9月 3日	无	
CN	105073801	A	2015年 11月 18日	CN	105073801 B 2017年 3月 8日
				TW	1615433 B 2018年 2月 21日
				EP	2957578 B1 2017年 3月 22日
				JP	W02014126167 A1 2017年 2月 2日
				WO	2014126167 A1 2014年 8月 21日
				TW	201443135 A 2014年 11月 16日
				JP	6341193 B2 2018年 6月 13日
				EP	2957578 A4 2015年 12月 23日
				US	2016040013 A1 2016年 2月 11日
				US	10450462 B2 2019年 10月 22日
				EP	2957578 A1 2015年 12月 23日
				KR	20150119279 A 2015年 10月 23日
US	2017137628	A1	2017年 5月 18日	US	10472520 B2 2019年 11月 12日
WO	0107430	A1	2001年 2月 1日	US	2001018503 A1 2001年 8月 30日
				AU	5935300 A 2001年 2月 13日
CN	109116625	A	2019年 1月 1日	无	