



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109642162 B

(45) 授权公告日 2022.12.09

(21) 申请号 201780053999.8  
 (22) 申请日 2017.09.04  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 109642162 A  
 (43) 申请公布日 2019.04.16  
 (30) 优先权数据  
 16187212.2 2016.09.05 EP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2019.03.04  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/EP2017/072044 2017.09.04  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02018/042026 EN 2018.03.08  
 (73) 专利权人 默克专利股份有限公司  
 地址 德国达姆施塔特  
 (72) 发明人 H·阿拉斯 K·阿德莱姆  
 S·马尔卡希 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 姜煌  
 (51) Int.Cl.  
 C08F 8/14 (2006.01)  
 C09K 19/52 (2006.01)  
 C08F 16/06 (2006.01)  
 C08F 18/08 (2006.01)  
 C09K 19/04 (2006.01)

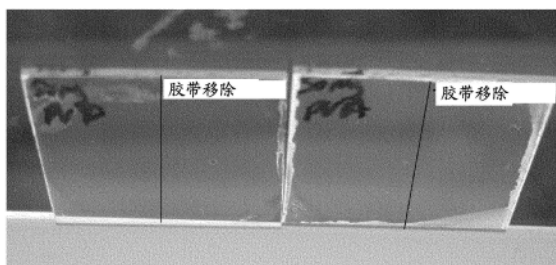
(56) 对比文件  
 US 5830953 A,1998.11.03  
 US 5631051 A,1997.05.20  
 JP 2009221284 A,2009.10.01  
 JP 2014055218 A,2014.03.27  
 WO 0144307 A2,2001.06.21  
 WO 2005005573 A1,2005.01.20  
 CN 105531353 A,2016.04.27  
 CN 104558307 A,2015.04.29  
 CN 101437923 A,2009.05.20  
 US 2013289206 A1,2013.10.31  
 JP 2001106722 A,2001.04.17  
 Charles R. Nuttelman et al.Synthesis and characterization of photocrosslinkable, degradable poly(vinyl alcohol)-based tissue engineering scaffolds.《Biomaterials》.2002,第23卷(第17期),  
 Penny Martens et al.Synthesis and characterization of degradable hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers.《Polymer》.2002,第43卷(第23期),  
 胡焱清等.改性聚乙烯醇涂布工艺的研究.《包装工程》.2009,(第02期),  
 王耿衍.UV固化水性聚乙烯醇缩丁醛的制备与研究.《万方数据》.2014,

审查员 郭少文

权利要求书3页 说明书42页 附图3页

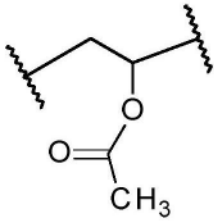
(54) 发明名称  
 基于官能化聚乙烯醇的UV可固化附着力促进剂

(57) 摘要  
 提出了尤其适用于显示器中的新颖附着力促进剂。相比于氨基硅氧烷类,将其包括在可聚合LC混合物中造成在基板上的优异的附着力,同时不会随时间推移着色。该新颖添加剂对基板上LC的配向没有影响,同时改进附着力。

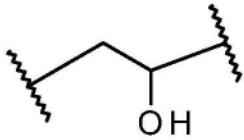


CN 109642162 B

1. 一种可聚合LC材料,其包含一种或多种可聚合介晶化合物及至少一种聚合物,该聚合物包含一种或多种重复单元A和/或B,

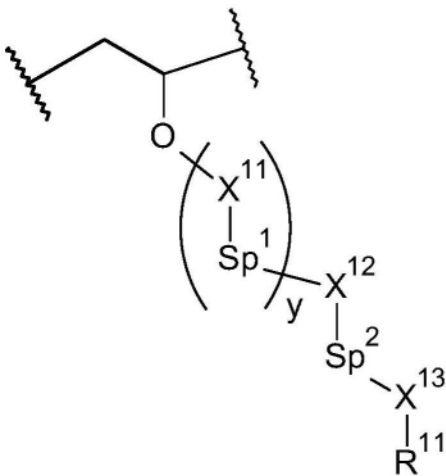


A



B

及一种或多种重复单元C,



C

其中

(a)  $Sp^1$ 代表包含碳基或烃基,或由碳基或烃基组成的第一间隔基;

(b)  $X^{11}$ 代表 $CH_2$ 、 $CO$ 、 $-S-CO$ 或 $-NH-CO-$ 部分;

(c)  $y$ 代表1,其中 $Sp^1$ 如上所定义但在每次出现时彼此独立且 $X^{11}$ 如上所定义但在每次出现时彼此独立;

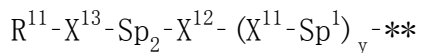
(d)  $X^{12}$ 表示 $CO$ 、 $O$ 、 $N$ 、 $S$ 或酯基;

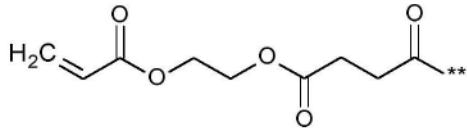
(e)  $Sp^2$ 代表包含碳基或烃基,或由碳基或烃基组成的第二间隔基;

(f)  $X^{13}$ 代表 $O$ 、 $N$ 或 $S$ ;

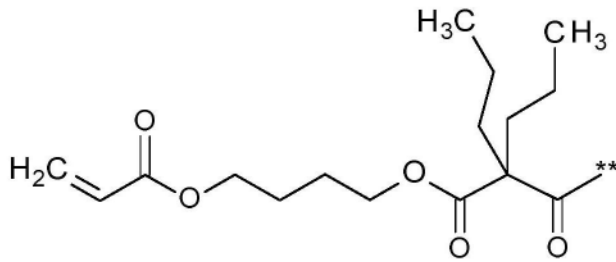
(g)  $R^{11}$ 代表可聚合基团,

其中以下化合物对应于该聚合物中该重复单元C的侧链,其定义为

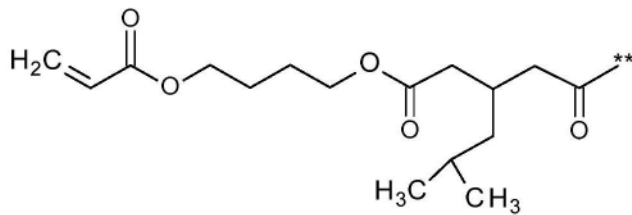




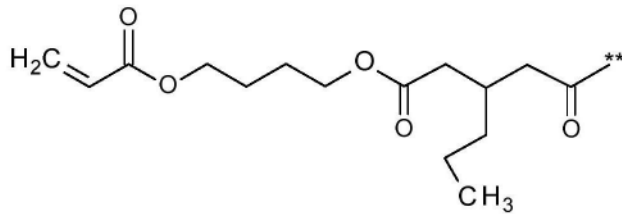
化合物 B



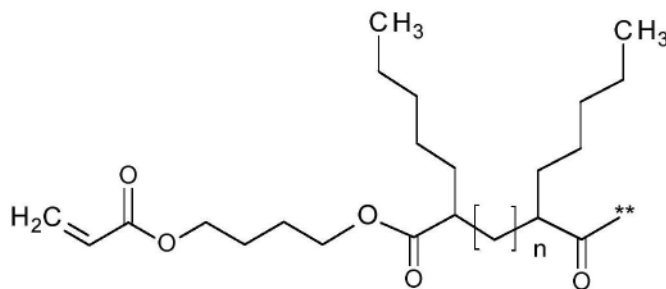
化合物 F



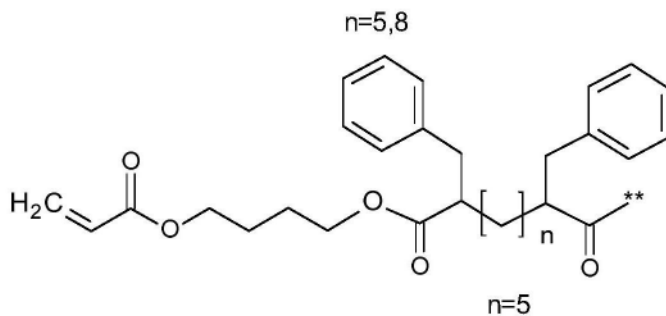
化合物 G



化合物 H



化合物 L



化合物 M。

2. 根据权利要求1的可聚合LC材料,其中该聚合物具有在5,000至205,000g/mol的范围内的分子量。

3. 根据权利要求1或2的可聚合LC材料,其中作为整体,该聚合物中该重复单元A的量在0摩尔%至80摩尔%的范围内。

4. 根据权利要求1或2的可聚合LC材料,其中作为整体,该聚合物中该重复单元B的量在1摩尔%至90摩尔%的范围内。

5. 根据权利要求1或2的可聚合LC材料,其中作为整体,该聚合物中该重复单元C的量在10摩尔%至80摩尔%的范围内。

6. 根据权利要求1或2的可聚合LC材料,其中该可聚合介晶化合物选自一种或多种单反应性、双反应性和/或多反应性可聚合介晶化合物。

7. 一种根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料中包含的聚合物作为附着力促进剂的用途。

8. 一种聚合物膜,其是由根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料,通过包括以下步骤的方法可获得的:

-将该可聚合LC材料的层提供至基板上,

-使该可聚合LC材料聚合,及

-任选地,从该基板移除该经聚合的LC材料,和/或任选将该经聚合的LC材料提供至另一基板上。

9. 一种增加由可聚合LC材料可获得的聚合物膜与基板、膜或表面的附着力的方法,其是通过将至少一种根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料中包含的聚合物添加至可聚合LC材料中,随后聚合来实现。

10. 一种根据权利要求8的聚合物膜或根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料的用途,其用于光学、电光学、信息储存、装饰及安全应用。

11. 一种根据权利要求8的聚合物膜或根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料的用途,其用于液晶显示器、OLED显示器、3D显示器、投影系统、偏振器、补偿器、配向层、彩色滤光片、装饰图像、液晶颜料、具有随空间变化的反射颜色的反射膜、多色图像、不可伪造的文件。

12. 根据权利要求11的用途,其中所述偏振器是圆偏振器。

13. 一种根据权利要求8的聚合物膜或根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料的用途,其用于身份证或信用卡或钞票。

14. 一种光学组件或器件,其包含至少一种根据权利要求8的聚合物膜或根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料。

15. 补偿器、配向层、彩色滤光片、装饰图像、液晶透镜、液晶颜料、具有随空间变化的反射颜色的反射膜、用于装饰或信息储存的多色图像、偏振器或图案化延迟器,其包含至少一种根据权利要求8的聚合物膜或根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料。

16. 圆偏振器,其包含至少一种根据权利要求8的聚合物膜或根据权利要求1至6中任一项的可聚合LC材料。

## 基于官能化聚乙烯醇的UV可固化附着力促进剂

### 发明领域

[0001] 本发明属于基于官能化、可聚合聚乙烯醇 (PVA) 的附着力促进剂领域,尤其适用于可聚合LC混合物、光学膜、OLED显示器、LC显示器且涉及包含所述促进剂的应用、可聚合LC混合物、光学膜、层合结构、OLED显示器及LC显示器,以及使用所述促进剂制造可聚合LC混合物、层合结构或光学膜的方法。

### 背景技术

[0002] 附着力促进剂是能够在两种不可混溶的化合物的界面处提供物理或化学结合的化合物。该产品特别适用于附着力经受机械力或涂布困难的区域。主要问题是借助于由可聚合液晶材料或反应性介晶 (RM) 制备的光学膜涂布液晶显示器,如例如在EP 3044289 A1 (MERCK) 中所描述。

[0003] 从现有技术熟知各种附着力促进剂,尤其是基于经氯及顺丁烯二酸酐改性的聚烯烃或在替代方案中由烷氧硅烷制备的那些。举例而言,US20070077372A1 (ROCKWELL) 公开了基于芳族聚酰亚胺类UV固化丙烯酸酯的UV可固化附着力促进剂。

[0004] 用于+C及+A板膜中的RM混合物的附着力促进剂对于光学特性及性能具有高的要求。最常用的附着力促进剂是称为TEGO ADDID 900 (N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1,2-乙烷二胺)的材料。

[0005] 在所选择的混合物组合物中此类型添加剂的黄化仍是主要问题。下表A展示用于涂布RMS的含有附着力促进剂的混合物在标准溶剂中的UV-vis数据。混合物在加速老化测试中在70°C下加热72小时。在72小时加速测试之后,混合物使用UV-vis光谱法来测量且在425nm处的%T用作混合物变黄程度的指标。

[0006] 表A

[0007] 在环戊酮中混合物的透射数据

添加剂	72 h 后在 425nm 处的%T
[3-(2-氨基乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷	0
[3-(2-氨基乙基氨基)丙基]三乙氧基硅烷	0.45
3-氨基丙基三甲氧基硅烷	2.05
3-氨基丙基三乙氧基硅烷	2.1

[0009] 与现有技术已知的附着力促进剂添加剂有关的另一也熟知的问题是关于在“不完美”条件下的差的配向及附着力。

[0010] 举例而言,在聚合期间,某些可聚合材料,例如丙烯酸酯,经历聚合物收缩[参见例如,R.A.M.Hikmet,B.H.Zwerver及D.J.Broer Polymer (1992),33,89]。此收缩在聚合膜中

引起大量应变且减小该膜与基板之间的附着力。

[0011] 因此,本发明的目的是提供特别适用于光学膜的新颖的附着力促进剂,其克服上述现有技术的特定缺点。特别地,该新颖的促进剂当在固化之前直接添加至可聚合LC材料配制剂中时必须不对基板上的光学膜造成负面影响,而是应在可聚合LC配制剂固化之后同时呈现光学膜与基板的优异附着力,同时随时间推移光学膜无任何着色。

[0012] 有利地,用于制备均一配向的光学膜的可聚合LC材料应

[0013] -展示与基板的有利附着力,

[0014] -无需使用独立的粘合层,

[0015] -无需使用独立的配向层,

[0016] -呈现均一的垂面配向,

[0017] -对可见光高度透明,

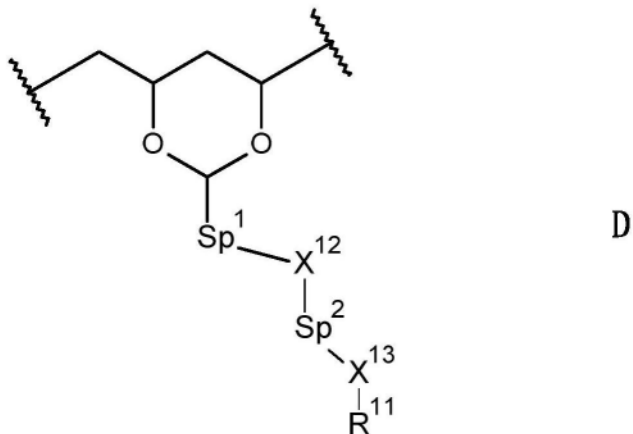
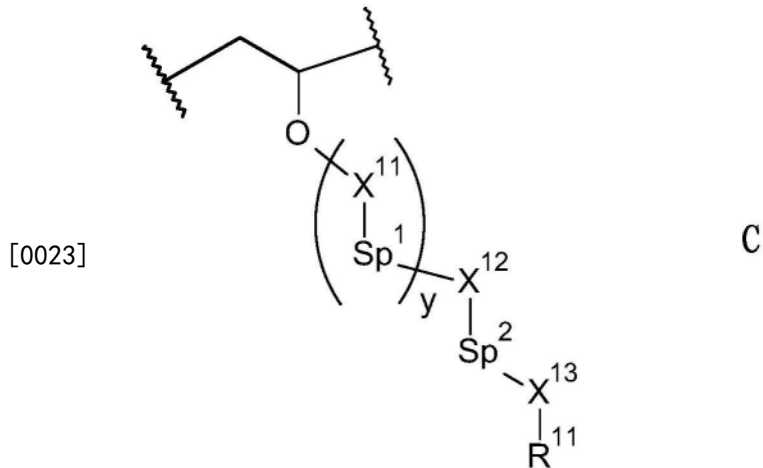
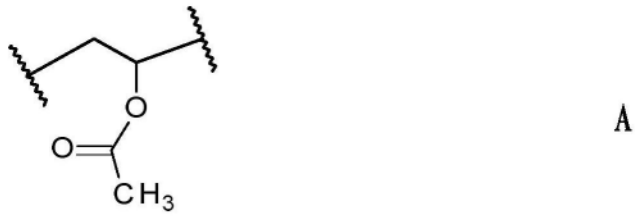
[0018] -随时间推移呈现减少的着黄色及

[0019] -展示有利的高温稳定性,尤其是在内嵌(in-cell)应用中。

[0020] 本领域技术人员由以下详细说明立即明了本发明的其他目的。

[0021] 本发明的说明

[0022] 本发明的第一目的涉及一种聚合物,其包含一种或多种重复单元A和/或B,及一种或多种重复单元C和/或D,优选由一种或多种重复单元A和/或B及一种或多种重复单元C和/或D组成,



[0024] 其中

[0025] (a)  $Sp^1$ 代表包含碳基或烃基,或由碳基或烃基组成的第一间隔基;

[0026] (b)  $X^{11}$ 代表 $CH_2$ 、 $CO$ 、 $-S-CO$ 或 $-NH-CO$ 部分;

[0027] (c)  $y$ 表示0或1至10的整数,优选为3,最优选为1,其中 $Sp^1$ 如上述所定义,但在每次出现时彼此独立,且 $X^{11}$ 如上述所定义,但在每次出现时彼此独立;

[0028] (d)  $X^{12}$ 表示 $CO$ 、 $O$ 、 $N$ 、 $S$ 或酯基;

[0029] (e)  $Sp^2$ 代表包含碳基或烃基,或由碳基或烃基组成的第二间隔基;

[0030] (f)  $X^{13}$ 代表 $O$ 、 $N$ 或 $S$ ;

[0031] (g)  $R^{11}$ 表示可聚合基团,优选为环氧基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基,更优选为丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基且最优选为丙烯酰基。

[0032] 在上文及下文中,“碳基”指示含有至少一个碳原子且不含有其他原子(诸如 $-C\equiv$

C-)或任选含有一个或多个其他原子,诸如卤素、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge(例如羰基等)的单价或多价有机基团。“烃基”指示碳基,其另外含有一个或多个H原子及任选一个或多个杂原子,诸如卤素、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

[0033] “卤素”表示F、Cl、Br或I,优选为F。

[0034] 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。具有超过3个C原子的碳基或烃基可为直链、支链和/或环状的且可含有螺键联或稠合环。

[0035] 在上文及下文中,术语“烷基”、“芳基”、“杂芳基”等还涵盖例如亚烷基、亚芳基、亚杂芳基等多价基团。术语“芳基”表示芳族碳基或由其衍生的基团。术语“杂芳基”表示含有一个或多个杂原子的根据上文定义的“芳基”。

[0036] 优选碳基及烃基是具有1至40个C原子,优选1至25个C原子,尤其优选1至18个C原子的任选经取代的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基及烷氧基羰氧基;具有6至40个C原子,优选6至25个C原子的任选经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原子的任选经取代的烷基芳基、芳基烷基、烷基芳氧基、芳基烷氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基及芳氧基羰氧基。

[0037] 更优选的碳基及烃基是 $C_1-C_{40}$ 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、 $C_6-C_{40}$ 芳基烷氧基、 $C_2-C_{40}$ 杂芳基、 $C_4-C_{40}$ 环烷基、 $C_4-C_{40}$ 环烯基等。尤其优选的是 $C_1-C_{22}$ 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、 $C_6-C_{20}$ 芳基烷基及 $C_2-C_{20}$ 杂芳基。

[0038] 更优选的碳基及烃基是未经取代或经F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代的具有1至40个,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,且其中一个或多个不相邻 $CH_2$ 基团可各自彼此独立地由 $-C(R^x)=C(R^x)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^x)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 以使得O和/或S原子不直接彼此连接的方式替代。

[0039]  $R^x$ 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,其中另外,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原子可经如下替代:氟、具有6至40个C原子的任选经取代的芳基或芳氧基、或具有2至40个C原子的任选经取代的杂芳基或杂芳氧基。

[0040] 优选的烷基是例如甲基、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、环戊基、正己基、环己基、2-乙基己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、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。

[0041] 优选的烯基是例如乙烯基、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。

[0042] 优选的炔基是例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等。

[0043] 优选的烷氧基是例如甲氧基、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、正十一烷氧基及正十二烷氧基等。

[0044] 优选的氨基为例如二甲氨基、甲氨基、甲基苯氨基、苯氨基等。

[0045] 芳基及杂芳基可为单环或多环的,即其可具有一个环(诸如苯基)或者两个或大于



两个环,该环也可稠合(诸如萘基)或共价键联(诸如联二苯),或含有稠合环与键联环的组合。杂芳基含有一个或多个杂原子,其优选选自O、N、S及Se。

[0046] 特别优选的是具有6-25个C原子的单-、双-或三环芳基以及具有2-25个C原子的单-、双-或三环杂芳基,其任选含有稠合环并且为任选取代的。进一步优选的是5-、6-或7-元芳基和杂芳基,其中此外,一个或多个CH基团可被N、S或O以O原子和/或S原子彼此不直接相连的方式替代。

[0047] 优选的芳基例如为苯基、联二苯、联三苯、[1,1':3',1'']联三苯-2'-基、萘基、蒽、联萘、菲、芘、二氢芘、□、花、并四苯、并五苯、苯并芘、苈、茛、茛并苈、螺二苈等,优选为1,4-苯基、1,3-苯基或1,2-苯基。

[0048] 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,例如吡啶、异吡啶、吡嗪、吡唑、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、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩嗪、氮杂吡唑、苯并吡啶、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。

[0049] (非芳族)脂环基团和杂环基团既包含饱和的环,即仅含有单键的环,和部分不饱和的环,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。

[0050] (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)。特别优选饱和的基团。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<sub>2</sub>基团可被-O-和/或-S-替代。

[0051] 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、茛满、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-桥亚甲基茛满-2,5-二基。

[0052] 芳基、杂芳基、碳基及烃基任选具有一个或多个取代基,该取代基优选地选自包含以下各者的组:甲硅烷基、磺酸基、磺酰基、甲酰基、胺、亚胺、腈、巯基、硝基、卤素、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>1-12</sub>烷氧基、羟基或这些基团的组合。

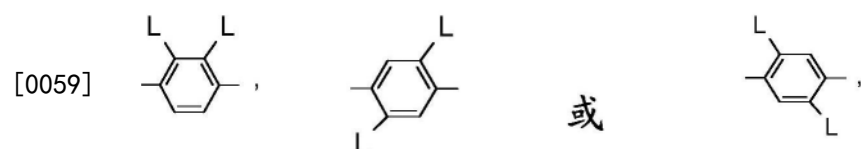
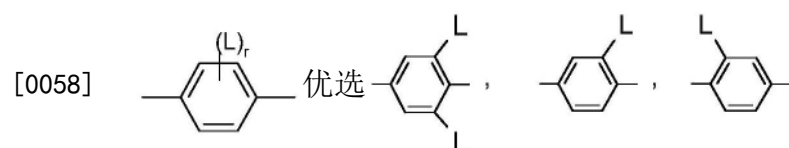
[0053] 优选的取代基例如为促进可溶性的基团,诸如烷基或烷氧基,吸电子基团,诸如氟基、硝基或腈,或用于增加聚合物的玻璃转变温度(Tg)的取代基,具体而言是大的(bulky)基团(例如,叔丁基或任选经取代的芳基)。

[0054] 优选的取代基,下文也称作“L”,为例如F、Cl、Br、I、-OH、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)Y<sup>1</sup>、-C(=O)R<sup>x</sup>、-C(=O)OR<sup>x</sup>、-N(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>,其中R<sup>x</sup>具有上文所提及的含义,且Y<sup>1</sup>指示卤素;任选经取代的甲硅烷基;具有4至40个环原子,优选4至20个环原子的任选经取代的芳基或杂芳基;及具有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、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子可任选经F或Cl替代。

[0055] “经取代的甲硅烷基或芳基”优选意指经卤素、-CN、R<sup>0</sup>、-OR<sup>0</sup>、-CO-R<sup>0</sup>、-CO-O-R<sup>0</sup>、-O-CO-R<sup>0</sup>或-O-CO-O-R<sup>0</sup>取代,其中R<sup>0</sup>具有上文所提及的含义。

[0056] 尤其优选的取代基L为例如F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>,以及苯基。

[0057] 在上文及下文展示的式中,经取代的亚苯基环



[0060] 其中L在每次出现时相同或不同地具有上文及下文所给出的含义之一,且优选为F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>或P-Sp-,非常优选为F、Cl、CN、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>或P-Sp-,最优选为F、Cl、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>或OCF<sub>3</sub>。

[0061] 可聚合聚乙烯醇(PVA)优选具有在约5,000至约205,000g/mol的范围内,更优选在约9,000至150,000g/mol的范围内的分子量。

[0062] 作为整体,聚合物中重复单元A的量优选在0摩尔%至80摩尔%的范围内,更优选在5摩尔%至75摩尔%的范围内,甚至更优选在10摩尔%至70摩尔%的范围内,尤其为约12摩尔%、约20摩尔%或约22摩尔%。

[0063] 作为整体,聚合物中重复单元B的量优选在1摩尔%至90摩尔%的范围内,更优选在10摩尔%至80摩尔%的范围内,甚至更优选在25摩尔%至50摩尔%的范围内,尤其为约30摩尔%。

[0064] 作为整体,聚合物中重复单元C的量优选在10摩尔%至80摩尔%的范围内,更优选在5摩尔%至75摩尔%的范围内,甚至更优选在10摩尔%至60摩尔%的范围内,尤其在10摩尔%至50摩尔%的范围内。

[0065] 作为整体,聚合物中重复单元D的量优选在10摩尔%至80摩尔%的范围内,更优选在5摩尔%至75摩尔%的范围内,甚至更优选在10摩尔%至60摩尔%的范围内,尤其在10至50摩尔%的范围内。

[0066] 作为整体,聚合物中重复单元A、B、C及D的相加量优选在70摩尔%至100摩尔%的范围内,更优选大于95摩尔%,甚至更优选大于98摩尔%,尤其大于99摩尔%,且特别地为约100摩尔%。

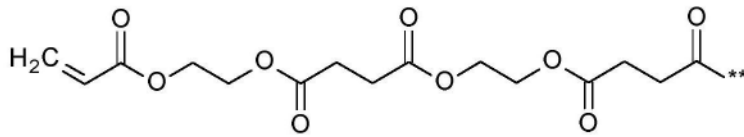
[0067] 在一优选实施方式中, 聚合物包含以下, 优选由以下组成: 一种或多种重复单元A和/或B及一种或多种重复单元C组成, 且无重复单元D。

[0068] 在另一优选实施方式中, 聚合物包含以下, 优选由以下组成: 一种或多种重复单元A和/或B及一种或多种重复单元D, 且无重复单元C。

[0069] 在一优选实施方式中, 根据本发明的聚合物衍生自具有在约9,000至约150,000g/mol范围内的分子量, 及在约30摩尔%至约50摩尔%或约75摩尔%至约90摩尔%之间的水解程度的可商购PVA, 例如30摩尔%水解的PVA9-10K、80摩尔%水解的PVA9-10K、88摩尔%水解的PVA 31K、88摩尔%水解的PVA 130K。

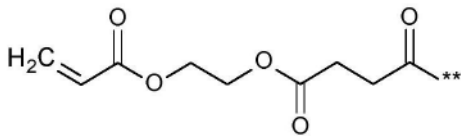
[0070] 如以下汇编的以下化合物A至N优选对应于聚合物中重复单元C的侧链, 其定义为

[0071]  $R^{11}-X^{13}-Sp_2-X^{12}-(X^{11}-Sp^1)_y-^{**}$

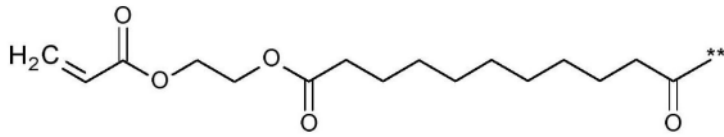


化合物 A

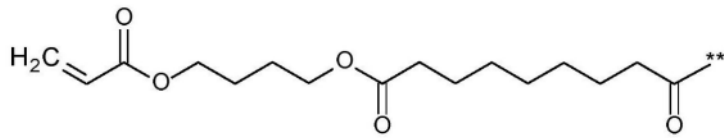
[0072]



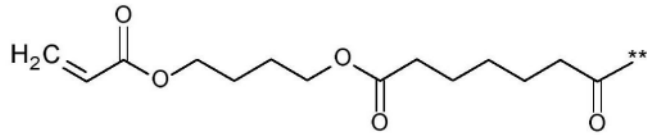
化合物 B



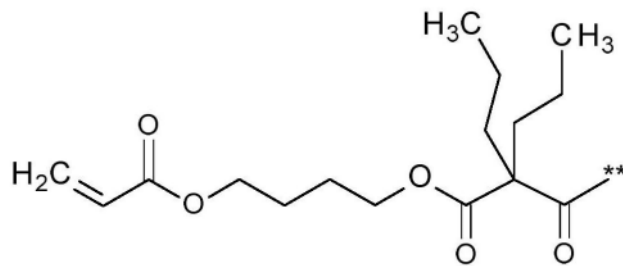
化合物 C



化合物 D

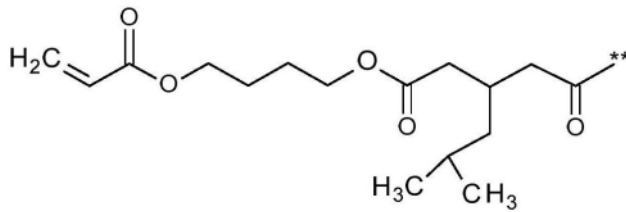


化合物 E

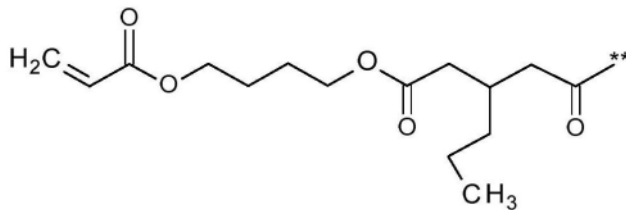


化合物 F

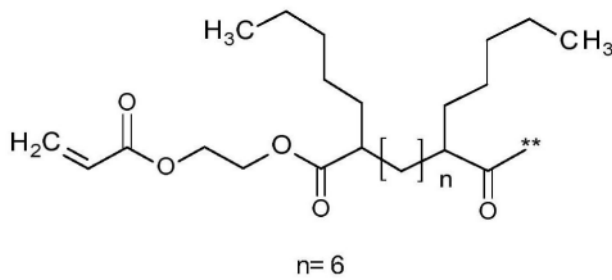
[0073]



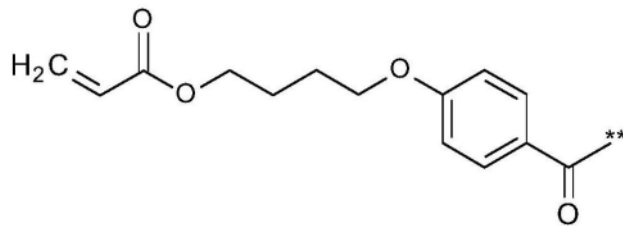
化合物 G



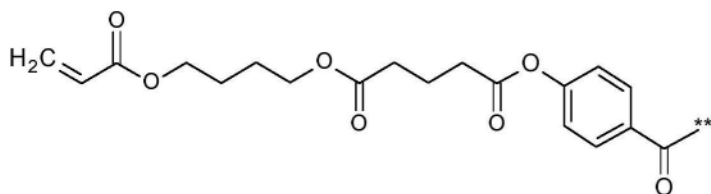
化合物 H



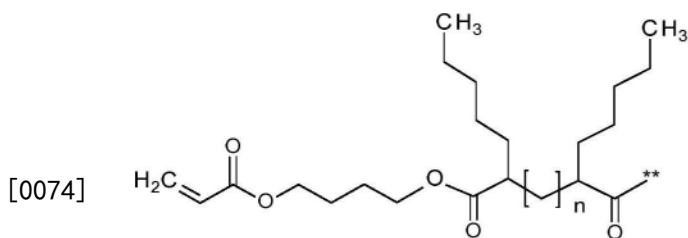
化合物 I



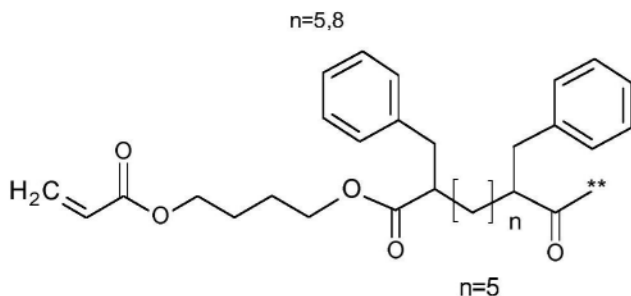
化合物 J



化合物 K



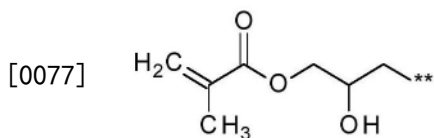
化合物 L



化合物 M

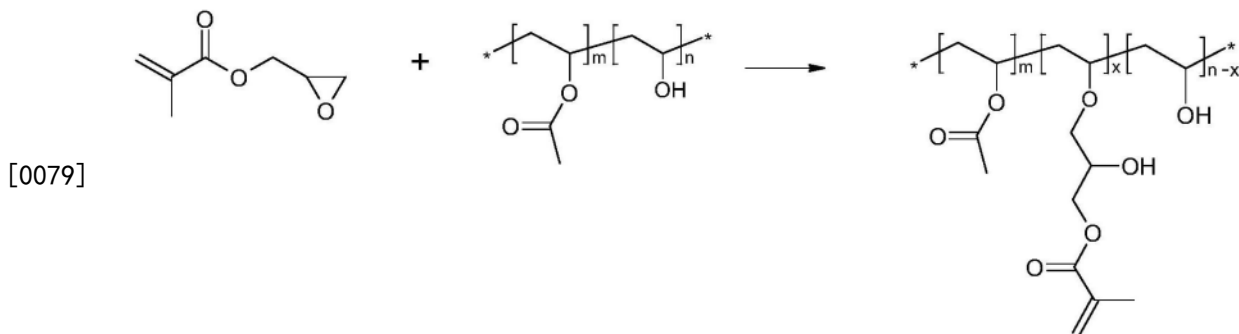
[0075] 包含具有根据化合物A至M的侧链的重复单元C的聚合物可通过化合物A至M的相应羧酸与所用PVA的水解部分(重复单元B)酯化制备,从而提供根据本发明的相应聚合物。

[0076] 在另一优选实施方式中,包含重复单元C的聚合物具有根据化合物N的侧链,

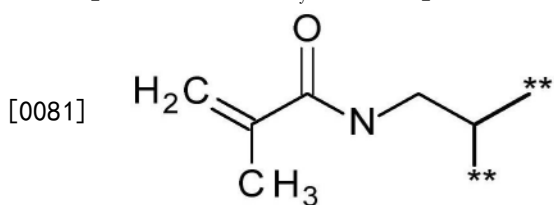


化合物 N

[0078] 相应聚合物可由所用PVA的水解部分与化合物N的相应环氧化物前体之间反应获得,如下所说明且不将范围限制于该特定说明:

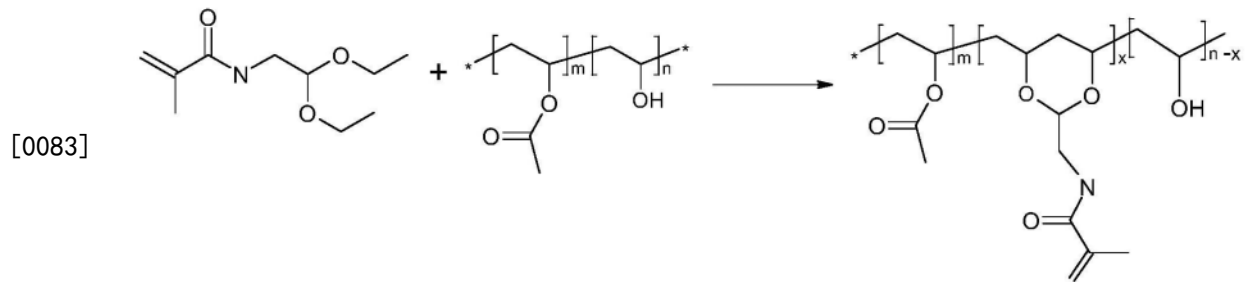


[0080] 在另一优选实施方式中,包含重复单元D的聚合物具有根据化合物O的侧链R<sup>11</sup>-X<sup>13</sup>-Sp<sub>2</sub>-X<sup>12</sup>-(X<sup>11</sup>-Sp<sup>1</sup>)<sub>y</sub>-CH(\*\*)<sub>2</sub>,



化合物 O

[0082] 相应聚合物可由所用PVA的两个水解部分与化合物O的相应二甲基或二乙基缩醛前体之间反应获得,如以下所说明且不将范围限制于该特定说明:



[0084] 据观察,根据本发明的新颖聚合物当在固化之前直接添加至该可聚合LC材料中时对基板上可聚合LC材料的配向无负面影响,不过,根据本发明的新颖聚合物在固化之后改进附着力且保持光学膜的良好配向品质。

[0085] 根据本发明的聚合物的最小量优选为总体可聚合LC材料的0.1重量%,特别地为0.5重量%,最优选为1重量%。根据本发明的聚合物的最小量优选为总体可聚合LC材料的10重量%,非常优选为5重量%,特别地为3重量%。

[0086] 因此,本发明进一步涉及包含一种或多种可聚合介晶化合物及至少一种根据本发明的聚合物的可聚合液晶(LC)材料,由如上文及下文所描述的可聚合LC材料可获得,优选获自该可聚合LC材料的聚合物膜或光学膜,及制造如上文及下文所描述的聚合物膜的方法。

[0087] 用于根据本发明的可聚合LC材料的适合可聚合化合物优选选自介晶或液晶化合物。因此,可聚合LC材料通常包含一种或多种可聚合手性或非手性介晶或液晶化合物。

[0088] 优选的可聚合的单反应性、双反应性或多反应性液晶化合物公开于例如WO 93/22397、EP 0 261 712、DE 195 04 224、WO 95/22586、WO 97/00600、GB 2 351 734、US 5,518,652、US 5,750,051、US 5,770,107及US 6,514,578。

[0089] 然而,这些文献中公开了的化合物仅视为举例,而不应限制本发明的范围。

[0090] 根据本发明的适合可聚合LC材料包含一种或多种可聚合的单反应性、双反应性或多反应性液晶化合物,其优选选自式I I化合物,

[0091] P-Sp-MG-R<sup>0</sup> II

[0092] 其中

[0093] P为可聚合基团,优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚、环氧基、氧杂环丁烷或苯乙烯基,

[0094] Sp为间隔基团或单键,

[0095] MG为棒状介晶团,其优选选自式M,

[0096] M为-(A<sup>21</sup>-Z<sup>21</sup>)<sub>k</sub>-A<sup>22</sup>-(Z<sup>22</sup>-A<sup>23</sup>)<sub>l</sub>-,

[0097] A<sup>21</sup>至A<sup>23</sup>在每次出现时彼此独立地为芳基、杂芳基、杂环基或脂环基,其任选经一个或多个相同或不同的基团L取代,优选为1,4-亚环己基或1,4-亚苯基、1,4吡啶、1,4-噻啶、2,5-噻吩、2,6-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩、2,7-芴、2,6-萘、2,7-菲,其任选经一个或多个相同或不同的基团L取代,

[0098] Z<sup>21</sup>及Z<sup>22</sup>在每次出现时彼此独立地为-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-S-CO-、-CO-S-、-O-COO-、-CO-NR<sup>01</sup>-、-NR<sup>01</sup>-CO-、-NR<sup>01</sup>-CO-NR<sup>02</sup>-、-NR<sup>01</sup>-CO-O-、-O-CO-NR<sup>01</sup>-、-OCH<sub>2</sub>-、-

CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、-SCH<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CH<sub>2</sub>S<sup>-</sup>、-CF<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、-OCF<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CF<sub>2</sub>S<sup>-</sup>、-SCF<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CH=N<sup>-</sup>、-N=CH<sup>-</sup>、-N=N<sup>-</sup>、-CH=CR<sup>01</sup><sup>-</sup>、-CY<sup>01</sup>=CY<sup>02</sup><sup>-</sup>、-C≡C<sup>-</sup>、-CH=CH-COO<sup>-</sup>、-OCO-CH=CH-或单键, 优选为-COO<sup>-</sup>、-OCO<sup>-</sup>、-CO-O<sup>-</sup>、-O-CO<sup>-</sup>、-OCH<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>、-C≡C<sup>-</sup>、-CH=CH-COO<sup>-</sup>、-OCO-CH=CH-或单键,

[0099] L为F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR<sup>xx</sup>R<sup>yy</sup>、-C(=O)OR<sup>xx</sup>、-C(=O)R<sup>xx</sup>、-NR<sup>xx</sup>R<sup>yy</sup>、-OH、-SF<sub>5</sub>, 或具有1至12个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基, 其中一个或多个H原子任选经F或Cl替代, 优选F、-CN或具有1至6个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基。

[0100] R<sup>xx</sup>及R<sup>yy</sup>彼此独立地指示H或具有1至12个C原子的烷基,

[0101] R<sup>0</sup>为H, 具有1至20或更多个C原子, 优选1至15个C原子的任选氟化的烷基、烷氧基、硫烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基, 或为Y<sup>0</sup>或P-Sp<sup>-</sup>,

[0102] Y<sup>0</sup>为F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、OCN、SCN, 具有1至4个C原子的任选经氟化的烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基, 或具有1至4个C原子的单氟化、低氟化或多氟化烷基或烷氧基, 优选为F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>, 或具有1至4个C原子的单氟化、低氟化或多氟化烷基或烷氧基,

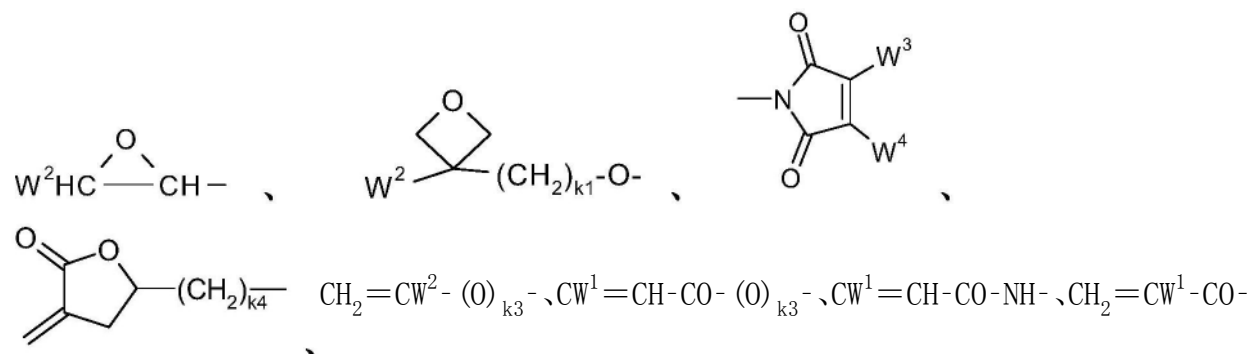
[0103] R<sup>01</sup>及R<sup>02</sup>各自彼此独立地指示H或具有1至12个C原子的烷基, 及

[0104] Y<sup>01</sup>及Y<sup>02</sup>各自彼此独立地指示H、具有1至12个C原子的烷基、芳基、F、Cl或CN, 且

[0105] K及1各自独立地为0、1、2、3或4, 优选为0、1或2, 最优选为1。

[0106] 可聚合基团P优选选自含有C=C双键或C≡C三键的基团, 及适于开环聚合的基团, 诸如氧杂环丁烷或环氧化物基团。

[0107] 非常优选可聚合基团P选自由以下组成的组: CH<sub>2</sub>=CW<sup>1</sup>-COO<sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>=CW<sup>1</sup>-CO<sup>-</sup>、



NH<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>-CH=CH-O<sup>-</sup>、(CH<sub>2</sub>=CH)<sub>2</sub>CH-OCO<sup>-</sup>、(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH-OCO<sup>-</sup>、(CH<sub>2</sub>=CH)<sub>2</sub>CH-O<sup>-</sup>、(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CO<sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>=CW<sup>1</sup>-CO-NH<sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>=CH-(COO)<sub>k1</sub>-Phe-(O)<sub>k2</sub><sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>=CH-(CO)<sub>k1</sub>-Phe-(O)<sub>k2</sub><sup>-</sup>、Phe-CH=CH<sup>-</sup>, 其中W<sup>1</sup>表示H、F、Cl、CN、CF<sub>3</sub>、苯基或具有1至5个C原子的烷基, 尤其H、F、Cl或CH<sub>3</sub>, W<sup>2</sup>表示H或具有1至5个C原子的烷基, 尤其H、甲基、乙基或正丙基, W<sup>3</sup>及W<sup>4</sup>各自彼此独立地指示H、Cl或具有1至5个C原子的烷基, Phe表示1,4-亚苯基, 其任选经一个或多个如上文定义但不同于P-Sp的基团L取代, 且k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>及k<sub>3</sub>各自彼此独立地表示0或1, k<sub>3</sub>优选指示1, 且k<sub>4</sub>为1至10的整数。

[0108] 尤其优选的基团P为CH<sub>2</sub>=CH-COO<sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO<sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>=CF-COO<sup>-</sup>、CH<sub>2</sub>=CH<sup>-</sup>、-

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} -$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2 \text{CH} - \text{O} \text{CO} -$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2 \text{CH} - \text{O} -$ 、

$\text{W}^2 \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{CH} \end{array} -$  及  $\text{W}^2 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{C} \end{array} (\text{CH}_2)_{k_1} - \text{O} -$ ，特别地为乙烯基氧基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸

酯、氟丙烯酸酯、氯丙烯酸酯、氧杂环丁烷及环氧化物，最优选为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0109] 在本发明的另一优选实施方式中，所有可聚合化合物及其子式含有一个或多个支链基团而非一个或多个基团P-Sp，该支链基团含有两个或更多个可聚合基团P(多反应性可聚合基团)。

[0110] 此类型的适合基团及含有其的可聚合化合物描述于例如US7,060,200B1或US2006/0172090 A1中。尤其优选的是选自下式的多反应性可聚合基团：

[0111]  $-\text{X-alkyl-CHP}^1-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P}^2$  I\*a

[0112]  $-\text{X-alkyl-C}(\text{CH}_2\text{P}^1)(\text{CH}_2\text{P}^2)-\text{CH}_2\text{P}^3$  I\*b

[0113]  $-\text{X-alkyl-CHP}^1\text{CHP}^2-\text{CH}_2\text{P}^3$  I\*c

[0114]  $-\text{X-alkyl-C}(\text{CH}_2\text{P}^1)(\text{CH}_2\text{P}^2)-\text{C}_{aa}\text{H}_{2aa+1}$  I\*d

[0115]  $-\text{X-alkyl-CHP}^1-\text{CH}_2\text{P}^2$  I\*e

[0116]  $-\text{X-alkyl-CHP}^1\text{P}^2$  I\*f

[0117]  $-\text{X-alkyl-CP}^1\text{P}^2-\text{C}_{aa}\text{H}_{2aa+1}$  I\*g

[0118]  $-\text{X-alkyl-C}(\text{CH}_2\text{P}^1)(\text{CH}_2\text{P}^2)-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{P}^3)(\text{CH}_2\text{P}^4)\text{CH}_2\text{P}^5$  I\*h

[0119]  $-\text{X-alkyl-CH}((\text{CH}_2)_{aa}\text{P}^1)((\text{CH}_2)_{bb}\text{P}^2)$  I\*i

[0120]  $-\text{X-alkyl-CHP}^1\text{CHP}^2-\text{C}_{aa}\text{H}_{2aa+1}$  I\*k

[0121] 其中alkyl指示单键或具有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 $\text{CH}_2$ 基团可各自彼此独立地经 $-\text{C}(\text{R}^x)=\text{C}(\text{R}^x)-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^x)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 以使得O和/或S原子彼此不直接连接的方式替代，且其中另外，一个或多个H原子可经F、Cl或CN替代，其中 $\text{R}^x$ 具有上述含义且优选指示如上所定义的 $\text{R}^0$ ，

[0122] aa及bb各自彼此独立地表示0、1、2、3、4、5或6，

[0123] X具有针对X'所指示之含义之一，且

[0124]  $\text{P}^{1-5}$ 各自彼此独立地具有上文针对P所指示的含义之一。

[0125] 优选的间隔基团Sp选自式 $\text{Sp}'-\text{X}'$ ，使得基团“P-Sp”符合式“P-Sp'-X'”，其中

[0126]  $\text{Sp}'$ 指示任选经F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代的具有1至20个C原子，优选1至12个C原子的亚烷基，且其中另外，一个或多个不相邻的 $\text{CH}_2$ 基团可各自彼此独立地经 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{01}-$ 、 $-\text{SiR}^{01}\text{R}^{02}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{01}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^{01}-$ 、 $-\text{NR}^{01}-\text{CO}-\text{NR}^{01}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 以使得O和/或S原子彼此不直接连接的方式替代，

[0127]  $\text{X}'$ 指示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^{01}-$ 、 $-\text{NR}^{01}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^{01}-\text{CO}-\text{NR}^{01}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}-$ 、 $-\text{SCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CR}^{01}-$ 、 $-\text{CY}^{01}=\text{CY}^{02}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 或单键，

[0128]  $\text{R}^{01}$ 及 $\text{R}^{02}$ 各自彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基，及

[0129]  $\text{Y}^{01}$ 及 $\text{Y}^{02}$ 各自彼此独立地指示H、F、Cl或CN。



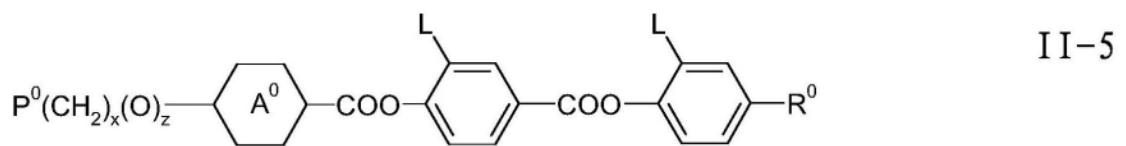
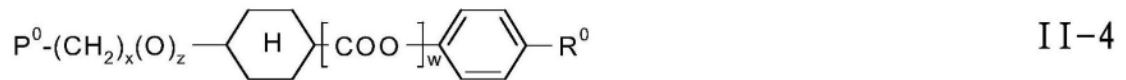
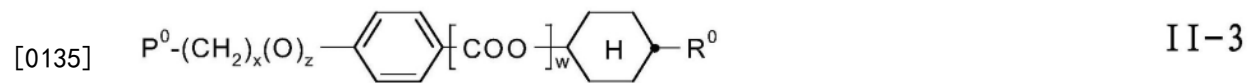
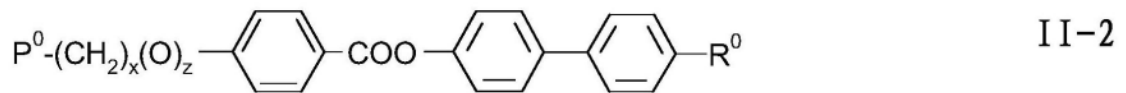
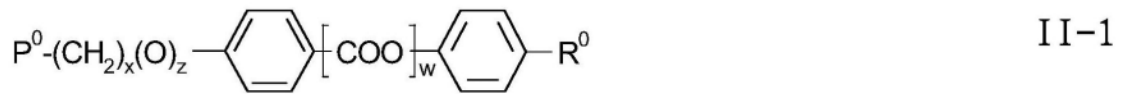
[0130] X' 优选为 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR<sup>0</sup>-、-NR<sup>01</sup>-CO-、-NR<sup>01</sup>-CO-NR<sup>01</sup>- 或单键。

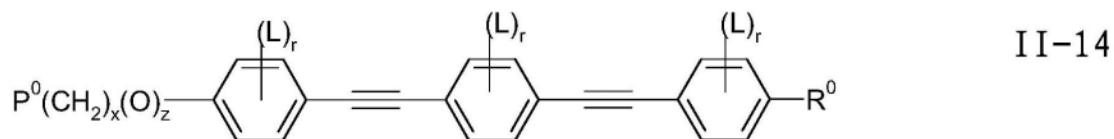
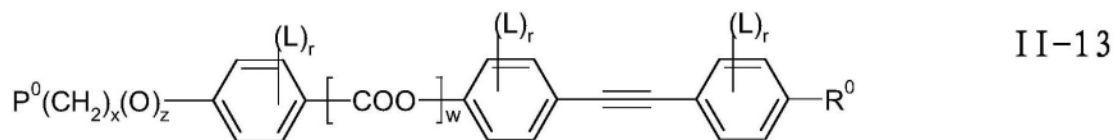
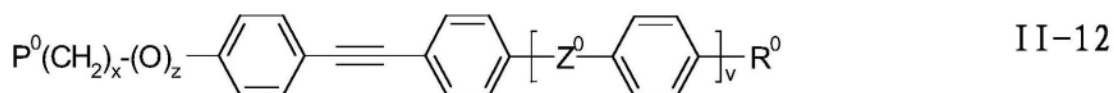
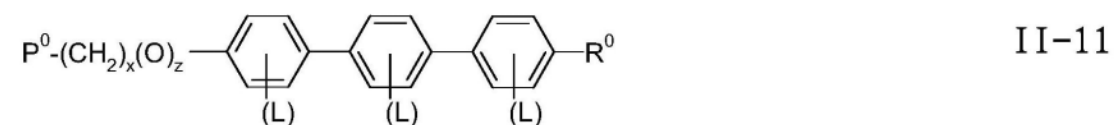
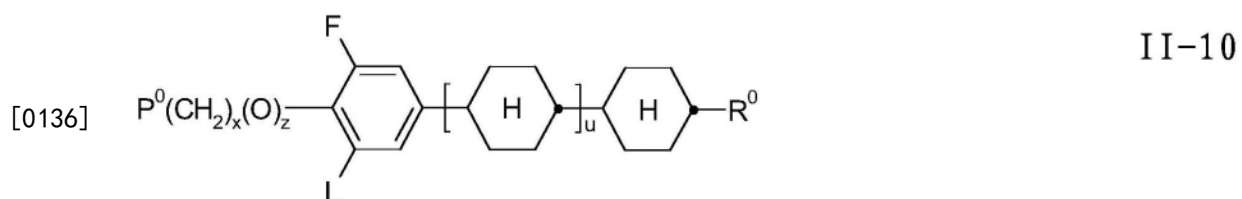
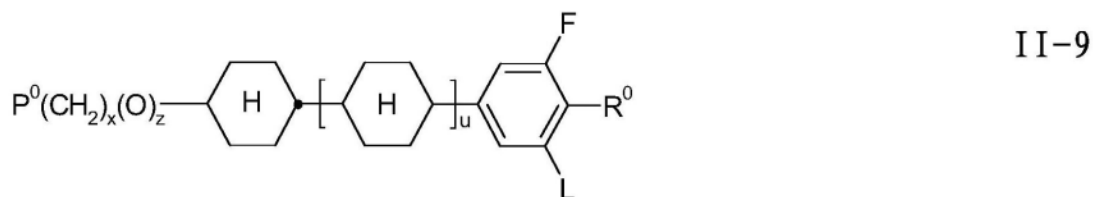
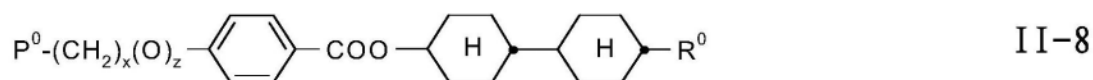
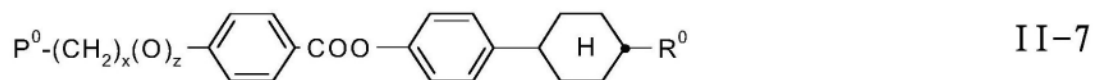
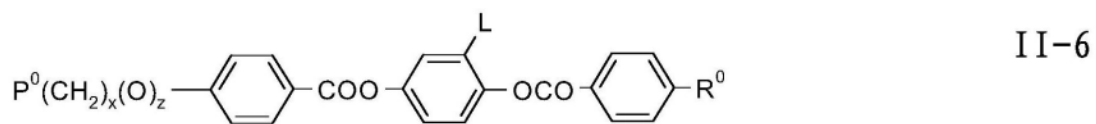
[0131] 典型的间隔基团 Sp' 为例如 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub>-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 或 -(SiR<sup>01</sup>R<sup>02</sup>-O)<sub>p1</sub>-, 其中 p1 为 1 至 12 的整数, q1 为 1 至 3 的整数, 且 R<sup>01</sup> 及 R<sup>02</sup> 具有上文所提及的含义。

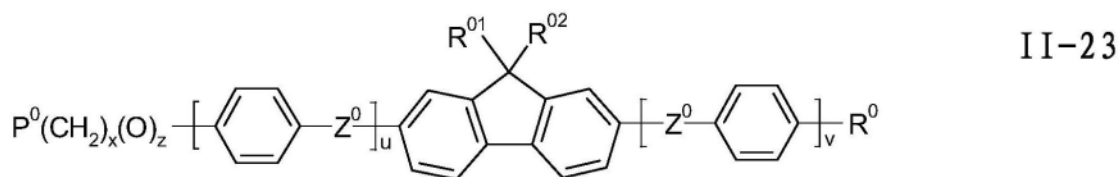
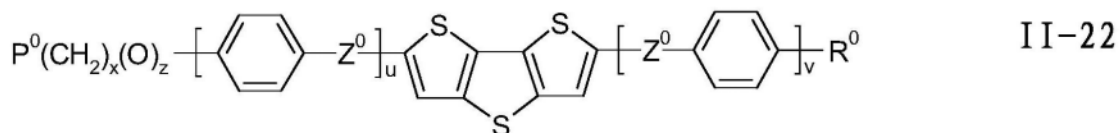
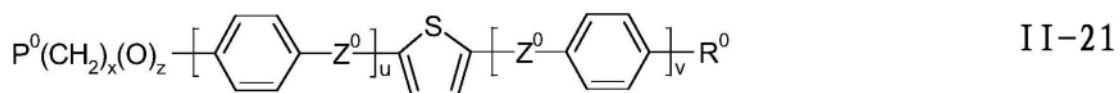
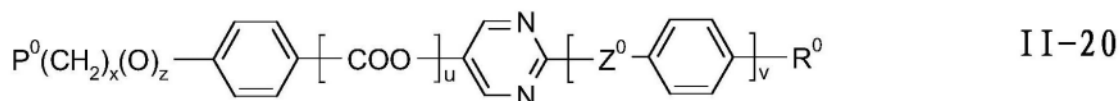
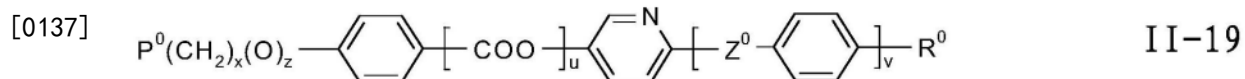
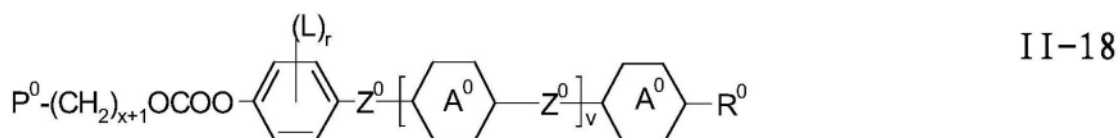
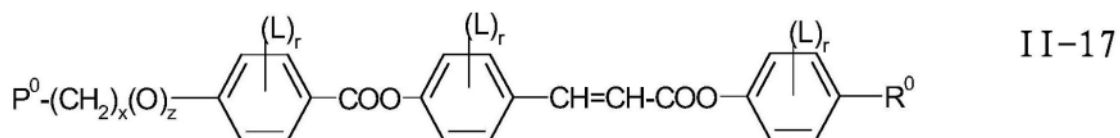
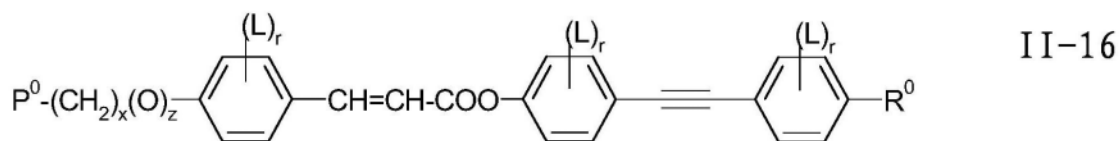
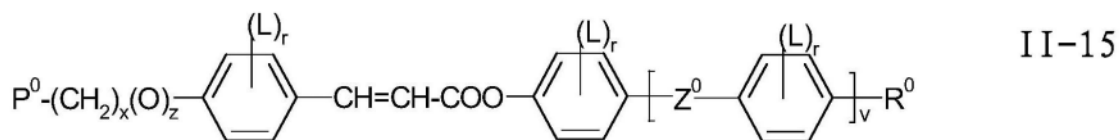
[0132] 尤其优选基团 -X' -Sp' - 为 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub>-、-OCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub>-、-OCOO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub>-。

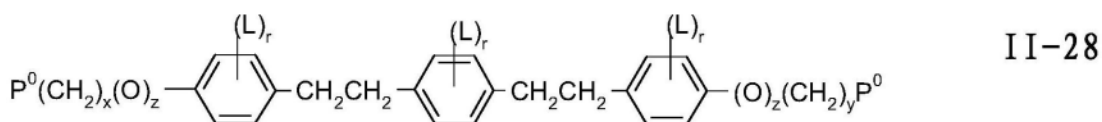
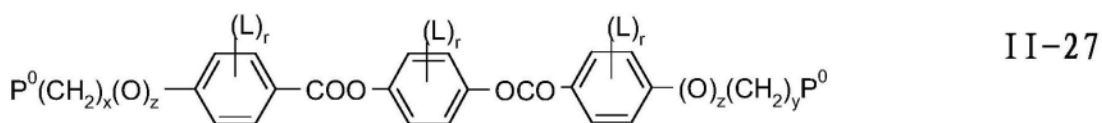
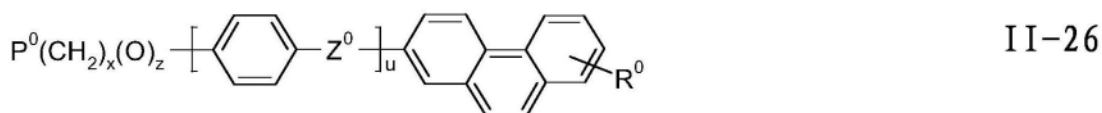
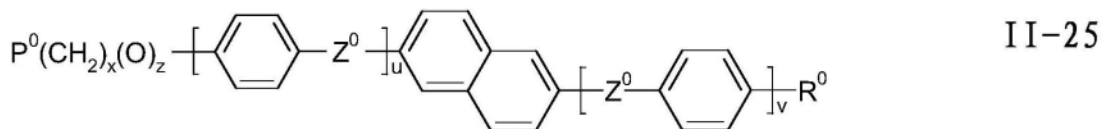
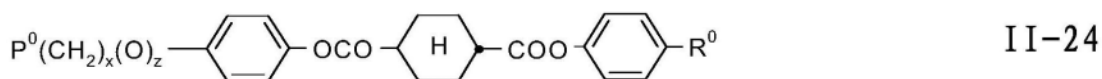
[0133] 尤其优选基团 Sp' 在各情况下为例如直链亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷基、亚乙基氧基亚乙基、亚甲基氧基亚丁基、亚乙基硫代亚乙基、亚乙基-N-甲基亚氨基亚乙基、1-甲基亚烷基、亚乙烯基、亚丙烯基和亚丁烯基。

[0134] 其他优选的可聚合单反应性、双反应性或多反应性液晶化合物展示于以下列表中:

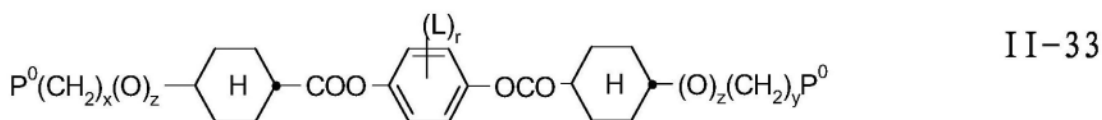
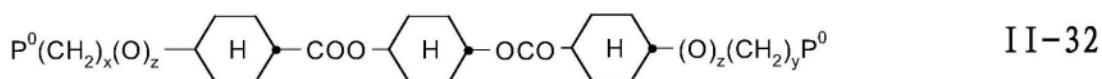
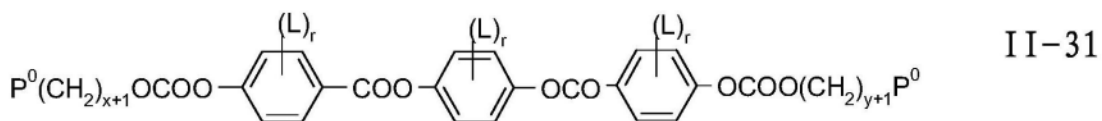
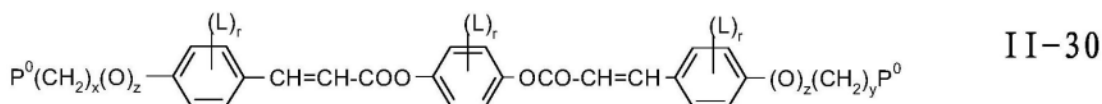
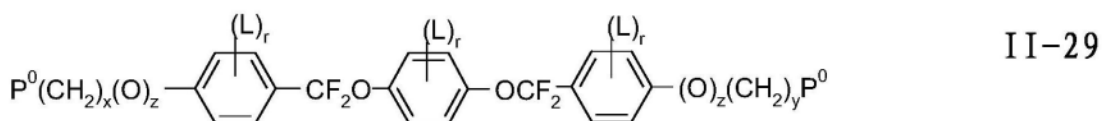


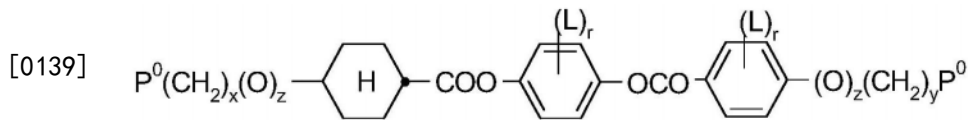






[0138]





II-34

[0140] 其中

[0141]  $P^0$ 在多次出现情况下彼此独立地为可聚合基团,优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、氧杂环丁烷、环氧基、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚或苯乙烯基,

[0142]  $A^0$ 在多次出现的情况下彼此独立地为任选经1、2、3或4个基团L取代的1,4-亚苯基,或为反式-1,4-亚环己基,

[0143]  $Z^0$ 在多次出现情况下彼此独立地为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键,

[0144]  $r$ 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2,

[0145]  $t$ 在多次出现情况下彼此独立地为0、1、2或3,

[0146]  $u$ 及 $v$ 彼此独立地为0、1或2,

[0147]  $w$ 为0或1,

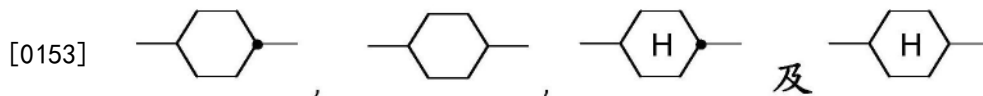
[0148]  $x$ 及 $y$ 彼此独立地为0或1至12的相同或不同整数,

[0149]  $z$ 为0或1,其中若相邻 $x$ 或 $y$ 为0,则 $z$ 为0,

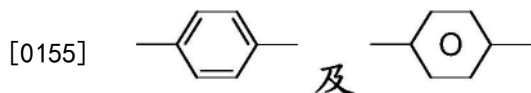
[0150] 另外,其中苯环及萘环可另外经一个或多个相同或不同的基团L取代。

[0151] 参数 $R^0$ 、 $Y^0$ 、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 及L具有与上文在式II中给出的含义相同的含义。

[0152] 对于本发明,



[0154] 指示1,4-亚环己基,优选为反式-1,4-亚环己基,及



[0156] 指示1,4-亚苯基。

[0157] 以用于根据本发明的方法的优选LC材料作为整体,所述单反应性、双反应性或多反应性液晶化合物的比例优选在30重量%至99.9重量%范围内,更优选在40重量%至99.9重量%范围内,且甚至更优选在50重量%至99.9重量%范围内。

[0158] 可聚合LC材料优选为包含一种或多种具有一个可聚合基团(单反应性)的可聚合化合物与一种或多种具有两个或更多个可聚合基团(双反应性或多反应性)的可聚合化合物的混合物。

[0159] 在另一个优选实施方式中,用于制备低交联膜的可聚合LC材料不含具有多于两个可聚合基团的化合物。

[0160] 在另一个优选实施方式中,用于制备低交联膜的可聚合LC材料为非手性材料,即,其不含手性化合物。

[0161] 上文及下文提及的可聚合化合物及可聚合介晶化合物优选为单体。

[0162] 本发明的另一目的是一种RM配制剂,其包含一种或多种根据本发明的聚合物,或包含如上文及下文所描述的RM混合物,且进一步包含一种或多种溶剂和/或其他添加剂。

[0163] 在一优选实施方式中, RM配制剂任选包含一种或多种添加剂, 该一种或多种添加剂选自自由以下组成的组: 聚合引发剂、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、流动性改进剂、除气剂或消泡剂、脱气剂、稀释剂、反应性稀释剂、助剂、着色剂、染料、颜料及纳米粒子。

[0164] 在另一优选实施方式中, RM配制剂包含一种或多种溶剂, 其优选选自有机溶剂。该溶剂优选选自酮类, 诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮或环己酮; 乙酸酯类, 诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸丁酯或乙酰乙酸甲酯; 醇类, 诸如甲醇、乙醇或异丙醇; 芳族溶剂类, 诸如甲苯或二甲苯; 脂环烃类, 诸如环戊烷或环己烷; 卤代烃类, 诸如二氯甲烷或三氯甲烷; 二醇类或其酯, 诸如PGMEA (丙二醇单甲醚乙酸酯)、 $\gamma$ -丁内酯。也可使用上述溶剂的二元、三元或更高元混合物。

[0165] 在RM配制剂含有一种或多种溶剂的情况下, 溶剂(一种或多种)中包括RM在内的所有固体的总浓度优选为10重量%至60重量%。

[0166] RM的聚合优选在光化辐射波长下吸收的引发剂存在下进行。为此目的, 优选地, RM配制剂含有一种或多种聚合引发剂。

[0167] 举例而言, 当借助于UV光进行聚合时, 可使用光引发剂, 其在UV照射下分解, 产生引发聚合反应的自由基或离子。为了聚合丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基, 优选使用自由基光引发剂。为了聚合乙烯基、环氧基或氧杂环丁烷基团, 优选使用阳离子光引发剂。也可使用热聚合引发剂, 其在加热时分解, 产生起始聚合的自由基或离子。典型的自由基光引发剂为例如可商购的Irgacure<sup>®</sup>或Darocure<sup>®</sup> (Ciba AG), 例如Irgacure 127、Irgacure 184、Irgacure 369、Irgacure 651、Irgacure 817、Irgacure 907、Irgacure 1300、Irgacure、Irgacure 2022、Irgacure 2100、Irgacure 2959或Darocure TP0。在另一优选实施方式中, RM配制剂包含一种或多种, 更优选两种或更多种这样的光引发剂的组合。

[0168] 典型的阳离子光引发剂为例如UVI 6974 (Union Carbide)。

[0169] RM配制剂中聚合引发剂(一种或多种)整体的浓度优选为0.1重量%至10重量%, 非常优选为0.5重量%至8%重量%, 更优选为2重量%至6%重量%。

[0170] 优选地, 可聚合LC材料包含,

[0171] a) 一种或多种单反应性、双反应性或多反应性可聚合介晶化合物,

[0172] b) 一种或多种选自根据本发明的聚合物的附着力促进剂,

[0173] c) 一种或多种光引发剂,

[0174] d) 任选的一种或多种表面活性剂,

[0175] e) 任选的一种或多种稳定剂,

[0176] f) 任选的一种或多种单反应性、双反应性或多反应性可聚合非介晶化合物,

[0177] g) 任选的一种或多种在用于引发光聚合的波长下展示最大吸收的染料,

[0178] h) 任选的一种或多种链转移剂,

[0179] i) 任选的一种或多种稳定剂。

[0180] 更优选地, 可聚合LC材料包含,

[0181] a) 一种或多种单反应性可聚合介晶化合物, 其量优选为10重量%至95重量%, 非常优选为20重量%至75重量%, 优选为选自式I I-1和/或式II-7的化合物,

[0182] b) 一种或多种双反应性或多反应性可聚合介晶化合物,其量优选为10重量%至90重量%,非常优选为20重量%至75重量%,优选为选自式II-6和/或式II-7的化合物,

[0183] c) 一种或多种附着力促进剂,其量优选为0.1重量%至10重量%,非常优选为0.5重量%至5重量%,

[0184] d) 任选的一种或多种光引发剂,其量优选为0.1重量%至10重量%,非常优选为0.5重量%至8重量%,

[0185] e) 任选的一种或多种表面活性剂,及

[0186] f) 任选的一种或多种稳定剂。

[0187] 本发明进一步涉及通过以下步骤制备聚合物膜的方法

[0188] -将如上文及下文所描述的可聚合LC材料的层提供至基板上,

[0189] -使可聚合LC材料聚合,及

[0190] -任选地从基板移除经聚合的LC材料,和/或任选将该经聚合的LC材料提供至另一基板上。

[0191] 也可将可聚合LC材料或配制剂溶解于如上所述的适合溶剂中。随后将此溶液例如通过旋涂、印刷或其他已知技术涂布或印刷至基板上,且在聚合之前蒸发掉溶剂。在大多数情况下,为促进溶剂蒸发,加热混合物是适合的。

[0192] 可以通过常规的涂覆技术如旋涂、棒涂或刮涂将可聚合LC材料施加到基板上。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(stamp)或印刷板印刷,将可聚合LC材料施加到基板上。

[0193] 合适的塑料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。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)、或环烯烃聚合物(COP)、或公知的彩色滤光片材料,特别是三乙酰纤维素(TAC)、环烯烃聚合物(COP)或公知的彩色滤光片材料。

[0194] 聚合物膜优选由可聚合LC材料通过原位聚合制备。在优选制备方法中,将可聚合LC材料涂布至基板上,且随后例如通过暴露于热或光化辐射而聚合,如例如WO 01/20394、GB 2,315,072或WO 98/04651中所描述。

[0195] LC材料的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。

[0196] 固化时间尤其取决于可聚合LC材料的反应性,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 $\leq 5$ 分钟,非常优选 $\leq 3$ 分钟,最优选 $\leq 1$ 分钟。对于量产而言,优选 $\leq 30$ 秒的短的固化时间。

[0197] 合适的UV辐射功率优选在5至 $200\text{mWcm}^{-2}$ 的范围内,更优选在50至 $175\text{mWcm}^{-2}$ 的范围内和最优选在100至 $150\text{mWcm}^{-2}$ 的范围内。

[0198] 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 $7200\text{mJcm}^{-2}$ 的

范围内,更优选在500至7200mJcm<sup>-2</sup>的范围内和最优选在3000至7200mJcm<sup>-2</sup>的范围内。

[0199] 聚合是在光化辐射波长吸收的引发剂存在下进行。举例而言,当借助于UV光进行聚合时,可使用光引发剂,其在UV照射下分解,产生起始聚合反应的自由基或离子。UV光引发剂为优选的,尤其是自由基UV光引发剂。

[0200] 聚合优选在惰性气体气氛中,优选在加热的氮气气氛中进行,但是在空气中聚合也是可行的。

[0201] 聚合优选在1至70°C,优选5至50°C,甚至更优选15至30°C的温度下进行。

[0202] 根据本发明的经聚合的LC膜对塑料基板,特别是对TAC、COP和彩色滤光片具有良好的黏附性。因此,其可以用作随后的LC层的粘合剂或基础涂层,否则所述LC层将不会良好地粘附到基板上。

[0203] 根据本发明的经聚合的LC膜的优选的厚度由膜或最终制品的期望的光学性能确定。例如,如果经聚合的LC膜不主要用作光学膜,而是例如用作粘合、配向或保护层,则其厚度优选为不大于1μm,特别地不大于0.5μm,非常优选不大于0.2μm。

[0204] 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。

[0205] 作为入射光束的波长(λ)的函数的聚合物膜的光学延迟(δ(λ))由以下等式给出:

$$[0206] \quad \delta(\lambda) = (2\pi \Delta n \cdot d) / \lambda$$

[0207] 其中(Δn)是膜的双折射率,(d)是膜的厚度和λ是入射光束的波长。

[0208] 根据Snellius定律,作为入射光束的方向的函数的双折射率定义为

$$[0209] \quad \Delta n = \sin \Theta / \sin \Psi$$

[0210] 其中sinΘ是入射角或在膜中光学轴的倾斜角,和sinΨ是相应的反射角。

[0211] 基于这些定律,双折射率和因此光学延迟取决于膜的厚度和在膜中光学轴的倾斜角(参见Berek补偿器)。因此,技术人员意识到可以通过调节在聚合物膜中的液晶分子的取向来诱导不同的光学延迟或不同的双折射率。

[0212] 根据本发明的聚合物膜的双折射率(Δn)优选在0.01至0.30的范围内,更优选在0.01至0.25的范围内和甚至更优选在0.01至0.16的范围内。

[0213] 作为根据本发明的方法获得的聚合物膜的厚度的函数的光学延迟是小于200nm,优选小于180nm和甚至更优选小于150nm。

[0214] 垂面配向(+C)或平面配向(+A)的本发明的均一配向的聚合物膜可例如在LCD中用作延迟膜或补偿膜,在大的视角下改进对比度及亮度且减小色度。其可在LCD中的可切换液晶盒外部,或在基板(通常为玻璃基板)之间使用,形成可切换液晶盒且含有该可切换液晶介质(内嵌应用)。

[0215] 术语“平面定向/配向”例如在液晶材料层情况下意谓由一定比例的液晶分子形成的长分子轴(在棒状化合物的情况下)或短分子轴(在盘状化合物的情况下)基本上平行(约180°)于该层的平面定向。

[0216] 术语“垂直定向/配向”例如在液晶材料层情况下意谓由一定比例的液晶分子形成的长分子轴(在棒状化合物的情况下)或短分子轴(在盘状化合物的情况下)相对于该层的平面以在约80°至90°之间的角度θ(“倾斜角”)定向。

[0217] 尤其是就内嵌应用而言,根据本发明的聚合物膜呈现高温稳定性。因此,聚合物膜



在高达300℃,优选地高达250℃,更优选地高达230℃下展现温度稳定性。

[0218] 本发明的聚合物膜也可用作其他液晶或RM材料的配向膜。举例而言,其可用于LCD中以诱导或改进可切换液晶介质的配向,或配向其上涂布的后续可聚合LC材料层。以此方式,可制备经聚合LC膜的堆叠体。

[0219] 特别地,由包含根据本发明的聚合物的可聚合LC混合物或配制剂可获得或获自该可聚合LC混合物或配制剂的光学膜展示优异的附着力且随时间推移无任何着色,其相比于最常用的附着力促进剂Tego Addid 900是有优势的。因此,根据本发明的聚合物特别适用于可聚合混合物或配制剂中,尤其是可聚合LC配制剂中。

[0220] 当例如在液晶显示器中使用,根据本发明的聚合物可改进经聚合LC膜与其他显示器组件,诸如配向层、电极层、彩色滤光片、平坦化层、偏振器、补偿器、钝化层、绝缘层、黑色掩模、漫射器、反射器、保护层或PSA(压敏型粘合剂)层(例如在膜堆叠体中)的附着力。

[0221] 当用于安全或装饰应用时,根据本发明的聚合物可改进经聚合LC膜与例如有价值的文件或待装饰对象的表面的附着力。

[0222] 因此,本发明进一步涉及一种增加由可聚合LC材料或配制剂可获得,优选由可聚合LC材料或配制剂获得的聚合物膜与基板,优选塑料基板、膜或表面的附着力的方法,其是通过将至少一种根据本发明的聚合物添加至该可聚合LC混合物或配制剂中,随后聚合来实现。

[0223] 本发明进一步涉及包含至少一种如上文及下文所描述的根据本发明的聚合物的聚合物膜或可聚合LC材料或配制剂在光学、电光学、信息储存、装饰及安全应用,如液晶显示器、投影系统、偏振器、补偿器、配向层、圆偏振器、彩色滤光片、装饰图像、液晶颜料、具有随空间变化的反射颜色的反射膜、多色图像、如身份证或信用卡或钞票的不可伪造文件中的用途。

[0224] 本发明进一步涉及光学组件或器件、偏振器、图案化延迟器、补偿器、配向层、圆偏振器、彩色滤光片、装饰图像、液晶透镜、液晶颜料、具有随空间变化的反射颜色的反射膜、用于装饰或信息储存的多色图像,其包含至少一种如上文及下文所述的聚合物膜或可聚合LC材料或配制剂。

[0225] 本发明进一步涉及一种液晶显示器,其包含至少一种可聚合LC材料或配制剂、相应聚合物膜或光学组件,如上文及下文所描述。

[0226] 本发明进一步涉及鉴别、验证或安全标记、用于安全用途的彩色或多色图像、如身份证或信用卡或钞票的不可伪造的重要对象或文件,其包含至少一种如上文及下文所描述的聚合物膜或可聚合LC材料或光学组件。

[0227] 本发明的另一目的涉及包含第一基板及第二基板的层压结构,该基板在选定波长下为光学透明的。第一基板的表面与第二基板的表面呈面对面关系,且粘合层设置于该表面之间。第一UV固化附着力促进剂层接合第一基板的表面与粘合层,且第二UV固化附着力促进剂层接合第二基板的表面与粘合层,其中第一及第二附着力促进剂层各自包含根据本发明的聚合物的化合物。

[0228] 总之,根据本发明的经聚合LC膜及可聚合LC材料可用于液晶显示器或投影系统中的光学元件,如偏振器、补偿器、配向层、圆偏振器或彩色滤光片;装饰图像;可用于制备液晶或效果颜料,且尤其可用于具有随空间变化的反射颜色的反射膜中,例如作为用于装饰、

信息储存或安全用途(诸如不可伪造的文件,如身份证或信用卡、钞票等)的多色图像。

[0229] 根据本发明的经聚合的LC膜可以用于透射或反射类型的显示器中。它们可以用于常规的OLED显示器或LCD,特别是DAP(配向相变形)或VA(垂直配向)模式的LCD中,如例如ECB(电控双折射)、CSH(彩色超垂面)、VAN或VAC(垂直配向向列或胆甾醇)显示器、MVA(多畴垂直配向)或PVA(图案化垂直配向)显示器中,弯曲模式的显示器或混合型显示器中,如例如OCB(光学补偿弯曲盒或光学补偿双折射)、R-OCB(反射OCB)、HAN(混合配向向列)或pi-盒( $\pi$ -盒)显示器中,此外TN(扭转向列)、HTN(高度扭转向列)或STN(超扭转向列)模式的显示器中,AMD-TN(有源矩阵驱动TN)显示器中,或IPS(面内切换)模式的显示器(其也被称为“超TFT”显示器)中。特别优选的是VA、MVA、PVA、OCB和pi-盒显示器。

[0230] 根据本发明的可聚合材料和聚合物膜特别可用于如在EP 0 829 744、EP 0 887 666 A2、EP 0 887 692、US 6,046,849、US 6,437,915中和在“Proceedings of the SID 20<sup>th</sup> International Display Research Conference, 2000”,第280页中所描述的3D显示器。包含根据本发明的聚合物膜的该类型的3D显示器是本发明的另一个目的。

[0231] 在上下文中特别参照优选的实施方式描述了本发明。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。

[0232] 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 Chemistry], 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。

[0233] 除非上下文另外明确指示,否则如本文所用,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。

[0234] 在整个本申请中,除非另外明确陈述,否则所有浓度以重量百分比且涉及各个完整混合物给出,所有温度以摄氏度(Celsius)给出且所有温度差以摄氏度给出。除非另外明确陈述,否则所有物理特性均已根据或根据Merck KGaA, Germany, Status 1997年11月,“Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals”测定,且针对20°C的温度给出。光学各向异性( $\Delta n$ )是在589.3nm波长下测定。

[0235] 在整个本说明书的描述和权利要求书中,措辞“包括(include)”和“包含(contain)”以及该措辞的变体,例如“包括(comprising)”和“包含(comprises)”,是指“包括但不限于”,并且并不旨在(且不)排除其他的组分。另一方面,措辞“包括”还包括术语“由……组成”但不限于其。

[0236] 在整个本说明书的描述和权利要求书中,措辞“可获得的”及“获得的”及该措辞的变体意谓“包括但不限于”,且并不旨在(且不)排除其他的组分。另一方面,措辞“可获得的”还涵盖术语“获得的”但不限于术语“获得的”。

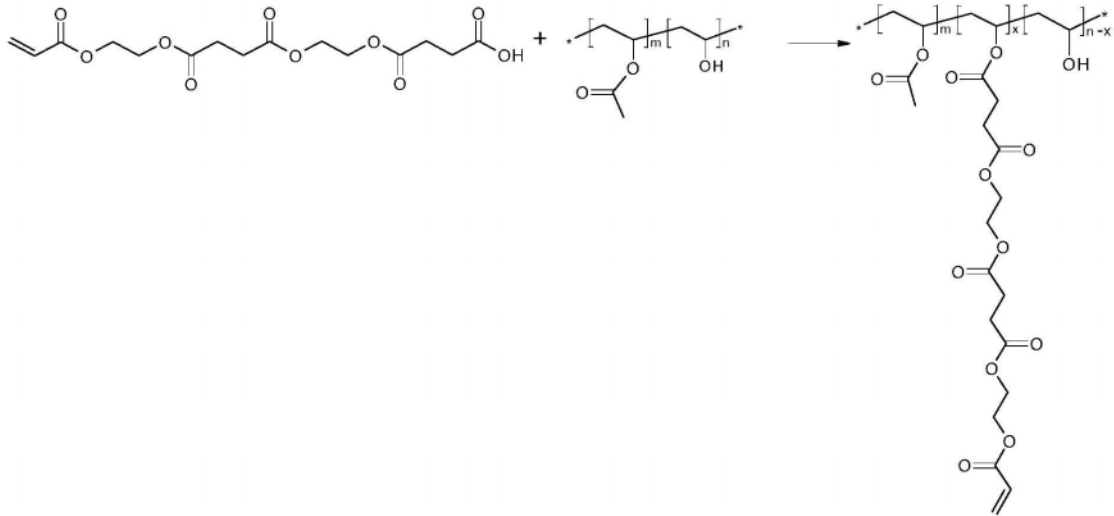
[0237] 应当理解,当仍然落在本发明的范围内时,可以对本发明的前述实施方式进行修改。除非另外说明,否则用于相同、等同或类似目的的替代性的特征可以替换在本说明书中的公开的每个特征。因此,除非另外说明,所公开的每个特征仅仅是等同或类似特征的上位概念的一个实例。

[0238] 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



[0246] 阶段1.1

[0247] 相关化合物制备的阶段1.1描绘于以下方案2中：



[0248]

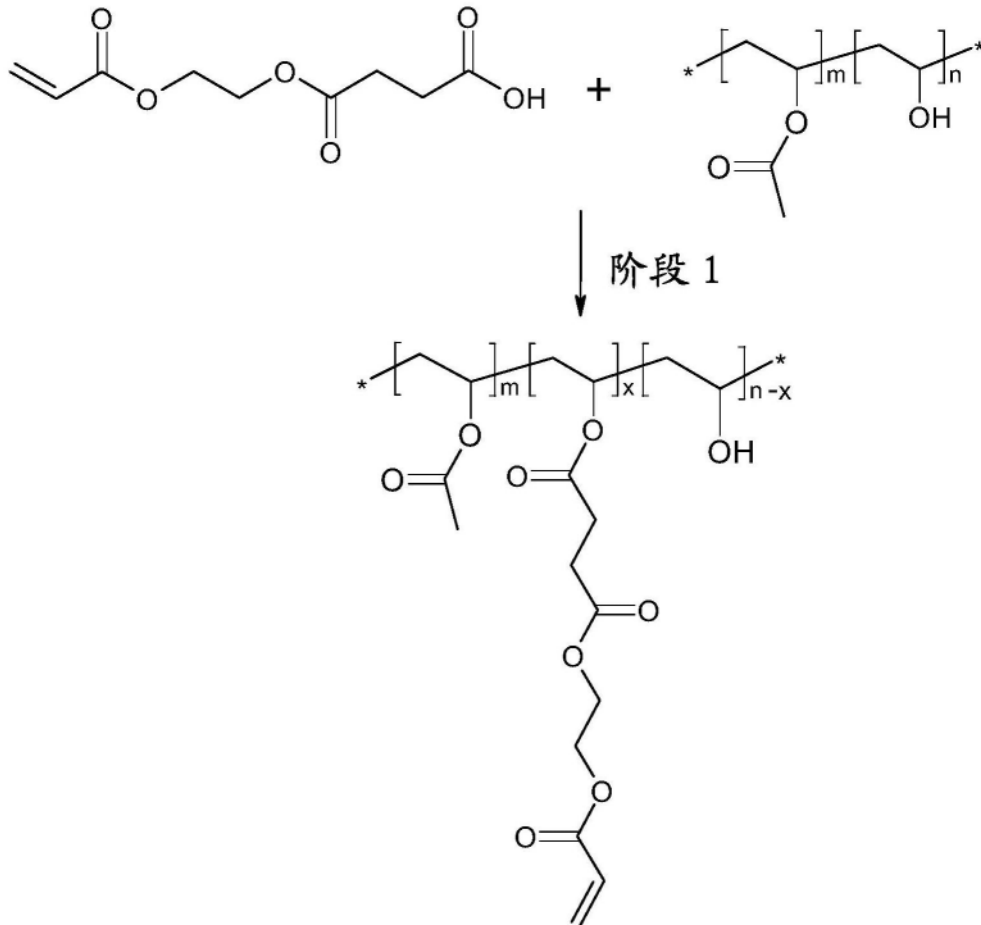
[0249] 方案2

[0250] 起始材料及产品是基于文献方法 (P.Martens, T.Holland, K.S.Anseth, Polymer 43 (2002) 6093-6100) 制备的。在冰/水浴上, 现向无水二氯甲烷 (10mL) 中的4-氧代-4-[2-(4-氧代-4-[2-(丙-2-烯酰基氧基) 乙氧基] 酰基) 氧基] 乙氧基] 丁酸 (6g, 16.65mmol) 中逐滴添加N,N'-二环己基碳化二亚胺 (8.33ml; 8.33mmol) (1M的二氯甲烷溶液; 8.33mL)。混合物在20℃下搅拌75分钟, 随后过滤, 用10mL二氯甲烷石油醚 (3:1比率) 充分洗涤。蒸发滤液, 且随后将聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000, 80摩尔%水解) (1.47g) 于无水二甲亚砜 (8mL) 中的溶液添加至于二甲亚砜 (5mL) 中的经蒸发的滤液中。添加三乙胺 (1.16ml; 8.33mmol) 及4-(二甲氨基) 吡啶 (50.83mg; 0.42mmol) 且所得溶液在20℃下储存2天。混合物倒入剧烈搅拌的水 (250mL) 中。残余物溶解于丙酮 (50mL) 中且沉淀至二乙醚 (150mL) 中。收集固体, 且在减小的压力下干燥过夜 (1g)。

[0251] 拉曼光谱法: 甲基丙烯酸酯基团;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1722 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1635 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  不对称1124 $\text{cm}^{-1}$ 。

[0252] 合成实施例2

[0253] 所研究的化合物是根据以下方案3制备：

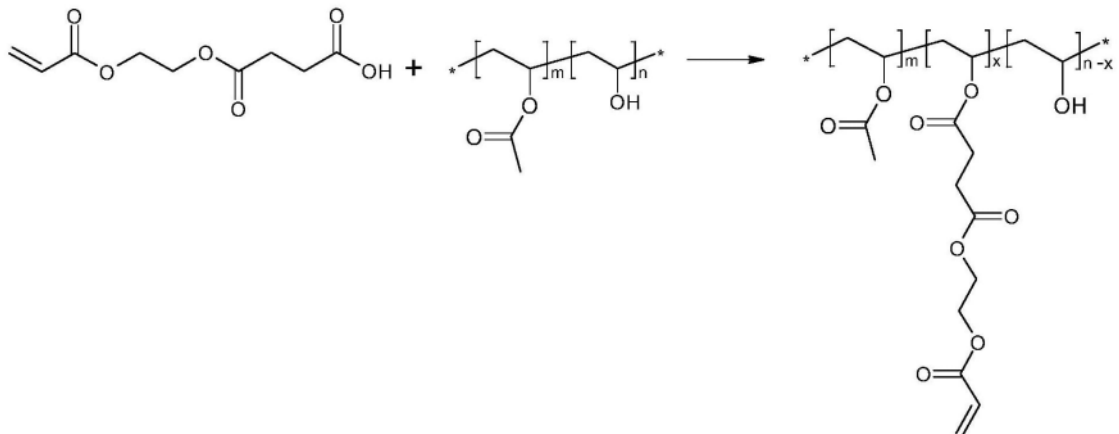


[0254]

[0255] 方案3

[0256] 阶段2.1:

[0257] 所研究的化合物制备的阶段2.1描绘于以下方案4中:



[0258]

[0259] 方案4

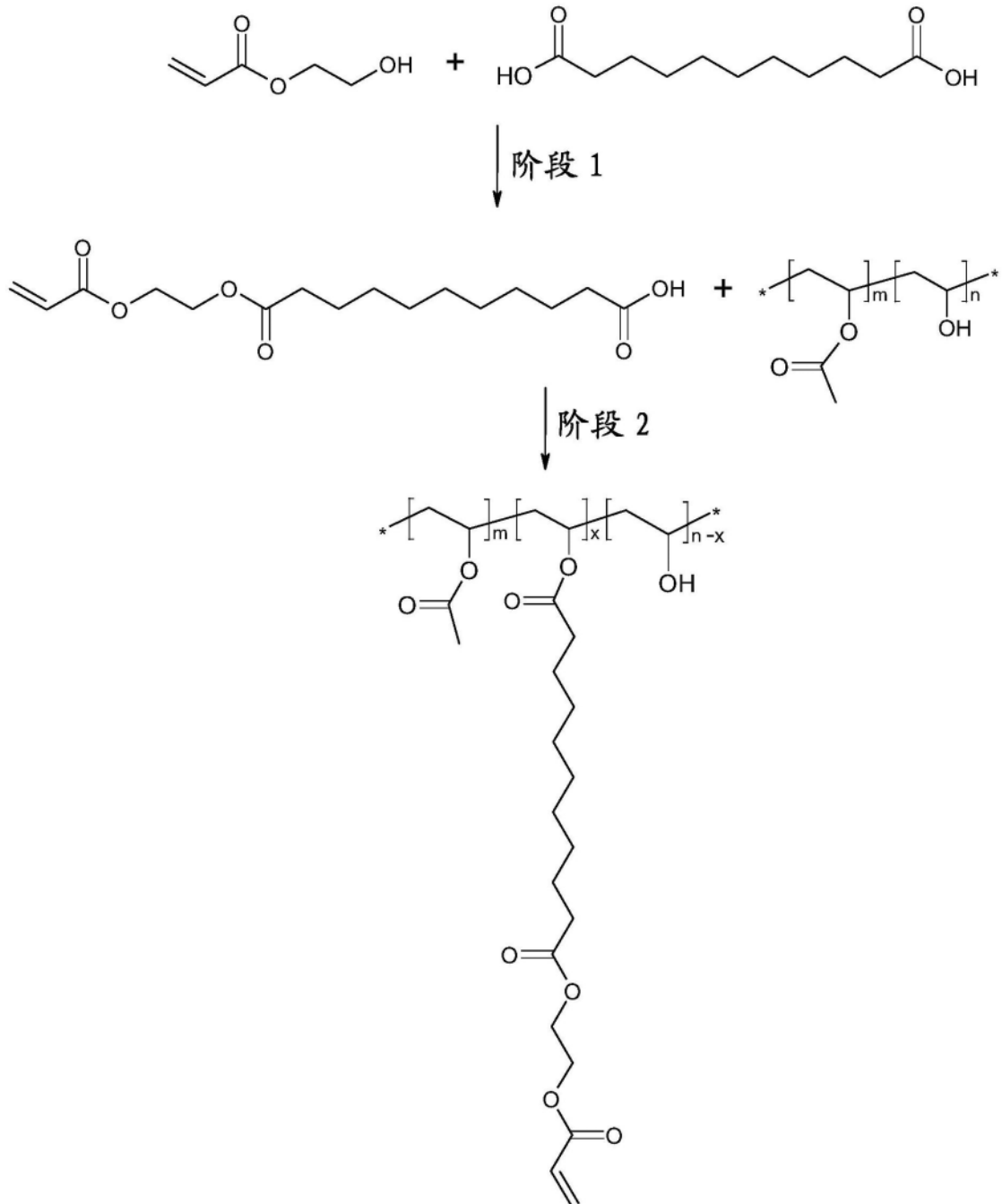
[0260] 此化合物是基于文献方法 (P.Martens, T.Holland, K.S.Anseth, Polymer 43 (2002) 6093-6100) 制备。向丁二酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯 (17.95ml; 102.15mmol) 的 60mL 无水二氯甲烷溶液中缓慢添加 N,N'-二环己基碳化二亚胺 (10.54g; 51.07mmol) (同时在冰浴下冷却)。在氮气下, 在室温下搅拌 1 小时之后, 过滤出沉淀。蒸发滤液, 且残余物溶解于无水 DMSO (5mL) 中, 且在室温下添加聚(乙二醇) (Mw 9,000 至 10,000, 80 摩尔% 水解)

(9.00g) 于50mL二甲亚砜中的溶液(通过在60°C下加热1小时制备)。添加三乙胺(2.85ml; 20.43mmol), 且在室温下搅拌溶液过夜。使混合物在600mL水中沉淀。收集沉淀, 且在减小的压力下干燥过夜(8g)。

[0261] 拉曼光谱法: 甲基丙烯酸酯基团;  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1742\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1635\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  不对称  $1120\text{cm}^{-1}$ 。

[0262] 合成实施例3

[0263] 所研究的化合物是根据以下方案5制备:

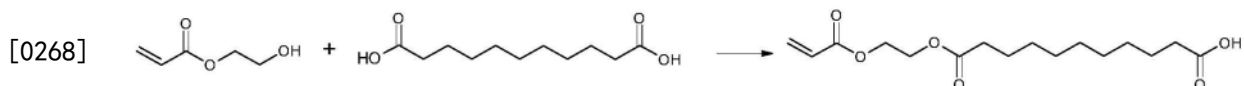


[0264]

[0265] 方案5

[0266] 阶段3.1

[0267] 所研究的化合物制备的阶段3.1描绘于以下方案6中:

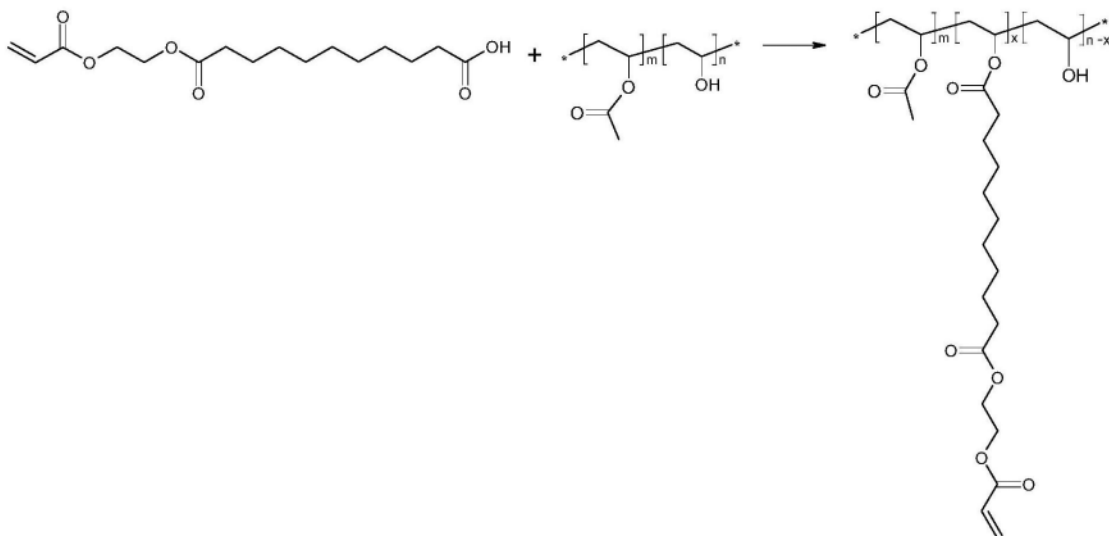


[0269] 方案6

[0270] 在室温下,向十一烷二酸(21.30g;98.49mmol)于100mL无水二氯甲烷中的溶液中添加三氟乙酸酐(27.38mL;196.97mmol)。溶液在40℃下搅拌30分钟,随后添加丙烯酸2-羟基乙酯(5.72g;49.24mmol)。反应混合物在室温下搅拌过夜。添加水(100mL)且分离有机相,用盐水洗涤,经硫酸钠干燥且在真空中蒸发。残余物通过在硅胶上急骤层析法,用5%乙酸乙酯(在二氯甲烷中)洗脱来纯化,得到14.4g产物。

[0271] 阶段3.2

[0272] 所研究的化合物制备的阶段3.2描绘于以下方案7中:

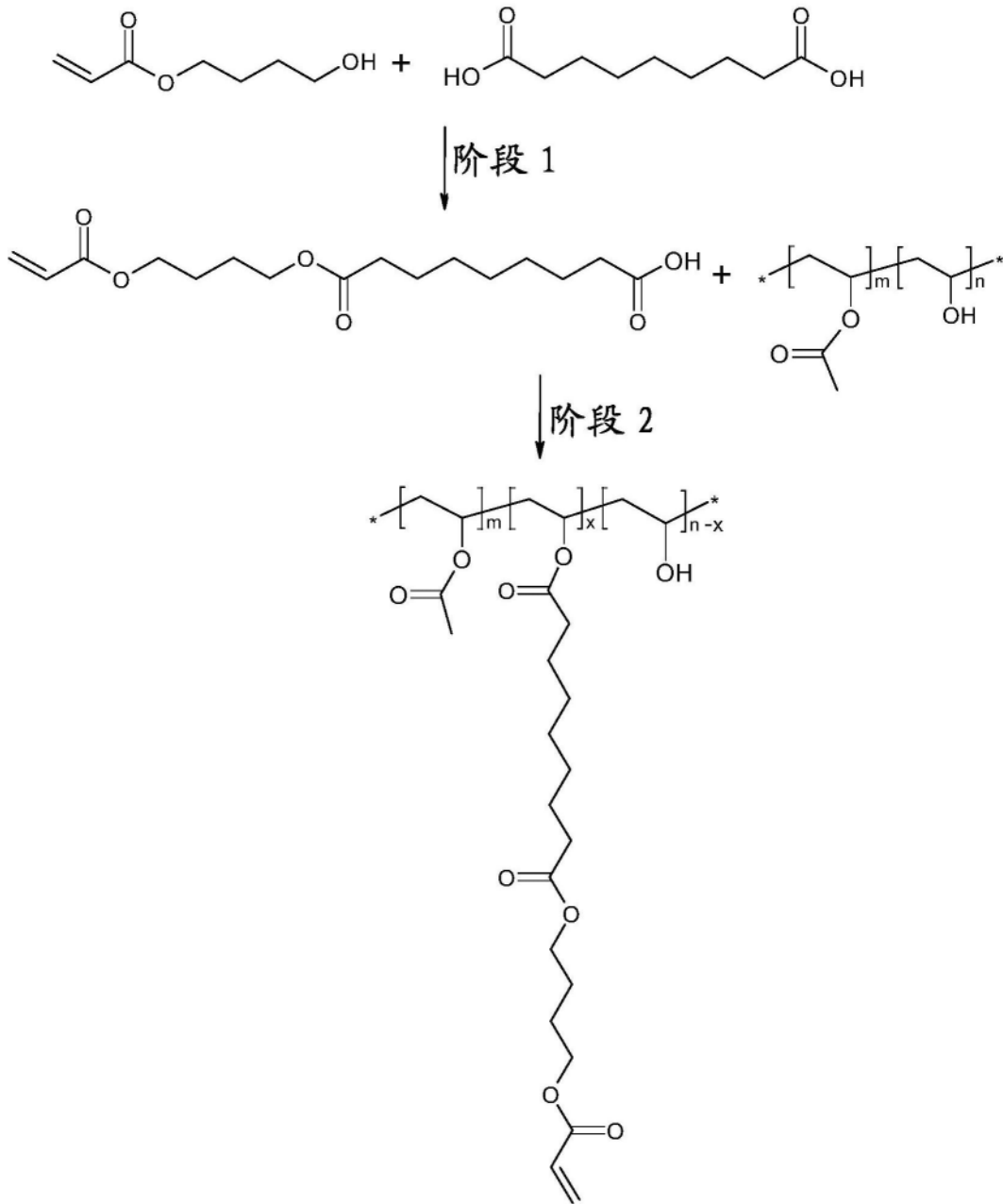


[0274] 方案7

[0275] 向在冰/水上的阶段3.1的产物(10.75g;34mmol)于无水二氯甲烷(14mL)中的溶液中添加N,N'-二环己基碳化二亚胺(3.52g;17mmol)。在约20℃下搅拌90分钟之后,过滤固体并蒸发滤液且将其溶解于无水DMSO(5mL)中。现添加聚(乙烯醇)(Mw 9,000至10,000,80摩尔%水解)(3.01g)于无水DMSO(17mL)中的溶液,接着添加三乙胺(0.9mL)。混合物在黑暗中在约20℃下搅拌18小时,随后添加至剧烈搅拌的水(100mL)中。将固体溶解于丙酮(50mL)中,随后使其在水(300mL)中沉淀。收集沉淀,且在减小的压力下干燥过夜(4.0g)。拉曼光谱法:甲基丙烯酸酯基团; $\nu(\text{C}=\text{O})$  1725 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1638 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  不对称1098 $\text{cm}^{-1}$ 。

[0276] 合成实施例4

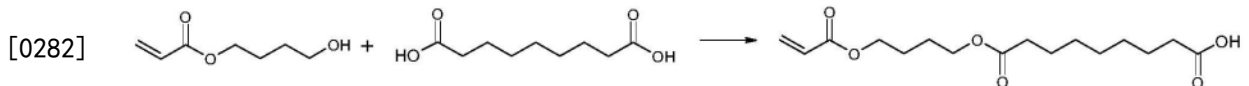
[0277] 所研究的化合物是根据以下方案8制备:



[0279] 方案8

[0280] 阶段4.1

[0281] 所研究的化合物制备的阶段4.1描绘于以下方案9中：



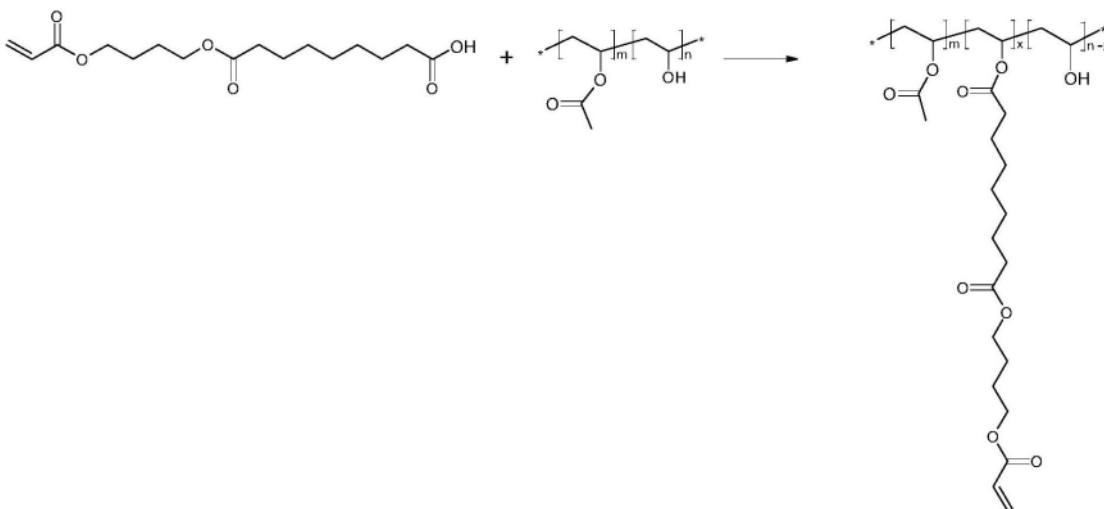
[0283] 方案9

[0284] 将壬二酸(37.60g;199.77mmol)添加至含有100mL二氯甲烷的烧瓶中。在室温下添加三氟乙酸酐(55.53ml;399.53mmol)。溶液在35℃下搅拌90分钟,随后添加丙烯酸4-羟基丁酯(14.40g;99.88mmol)。反应混合物在室温下搅拌过夜。添加水(100mL)且分离有机相,用盐水洗涤,经硫酸钠干燥且在减小的压力下蒸发。残余物通过在硅胶上急骤层析法,用0%至5%乙酸乙酯(在二氯甲烷中)洗脱来纯化,得到13.5g产物。



[0285] 阶段4.2

[0286] 所研究的化合物制备的阶段4.2描绘于以下方案10中：



[0287]

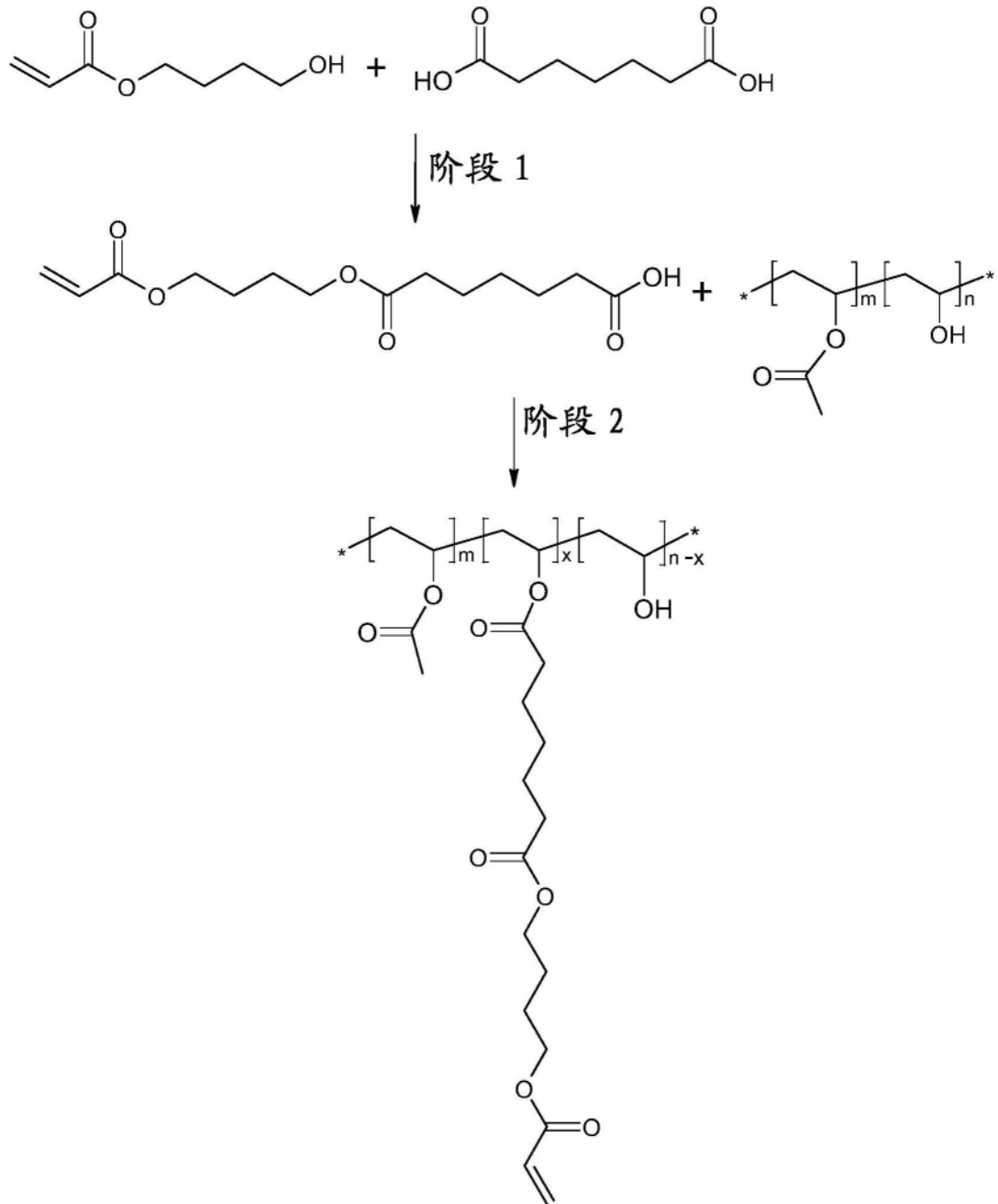
[0288] 方案10

[0289] 向在冰/水上的阶段4.1的产物 (7g; 22mmol) 于无水二氯甲烷 (10mL) 中的溶液中添加N,N'-二环己基碳化二亚胺 (2.3g; 11mmol)。在约20°C下搅拌90分钟之后, 过滤出沉淀。蒸发滤液; 残余物溶解于无水DMSO (4mL) 中。现添加聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000, 80摩尔%水解) (1.96g) 于无水DMSO (11mL; 在60°C下预先溶解, 随后冷却) 中的溶液, 接着添加三乙胺 (0.6mL)。混合物在室温下搅拌18小时。使混合物在水 (150mL) 中沉淀。收集固体且将其溶解于丙酮 (70mL) 中且添加至剧烈搅拌的水 (300mL) 中。收集固体, 且在减小的压力下干燥过夜 (2g)。

[0290] 拉曼光谱法: 甲基丙烯酸酯基团;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1723 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1639 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  不对称1118 $\text{cm}^{-1}$ 。

[0291] 合成实施例5

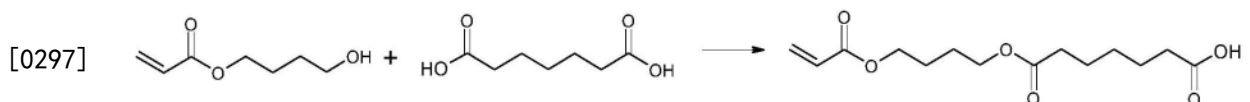
[0292] 所研究的化合物是根据以下方案11制备：



[0294] 方案11

[0295] 阶段5.1

[0296] 所研究的化合物制备的阶段5.1描绘于以下方案12中：



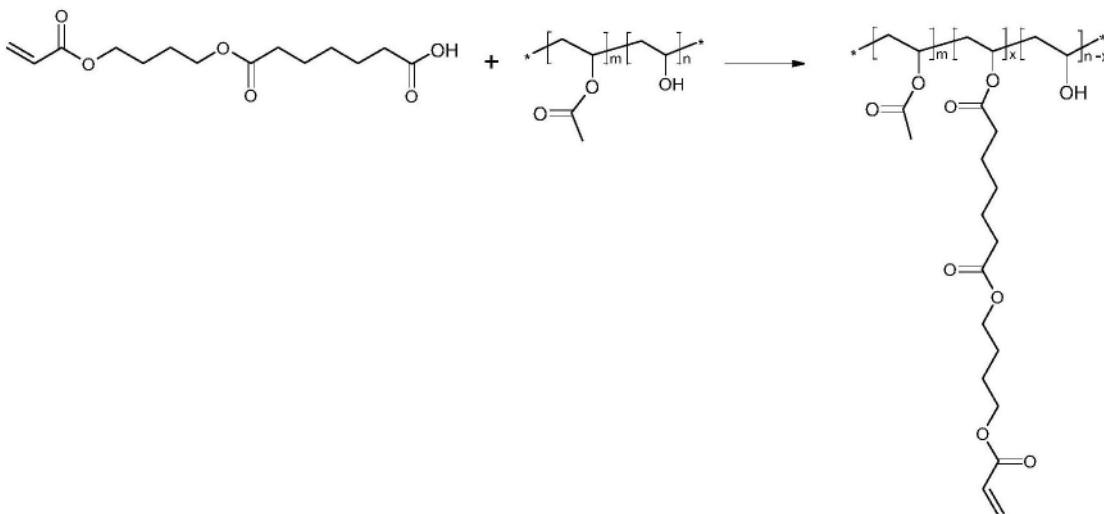
[0298] 方案12

[0299] 在室温下，向庚二酸 (16.00g; 99.90mmol) 于100mL无水二氯甲烷中的溶液中添加三氟乙酸酐 (27.77mL; 199.79mmol)。溶液在35℃下搅拌30分钟，随后添加丙烯酸4-羟基丁酯 (7.20g; 49.95mmol)。反应混合物在室温下搅拌过夜。添加水 (100mL) 且分离有机相，用盐水洗涤，经硫酸钠干燥且在真空中蒸发。残余物通过在硅胶上急骤层析法，用0%至20%乙

酸乙酯(在二氯甲烷中)洗脱来纯化,得到7.9g产物。

[0300] 阶段5.2

[0301] 所研究的化合物制备的阶段5.2描绘于以下方案13中:



[0302]

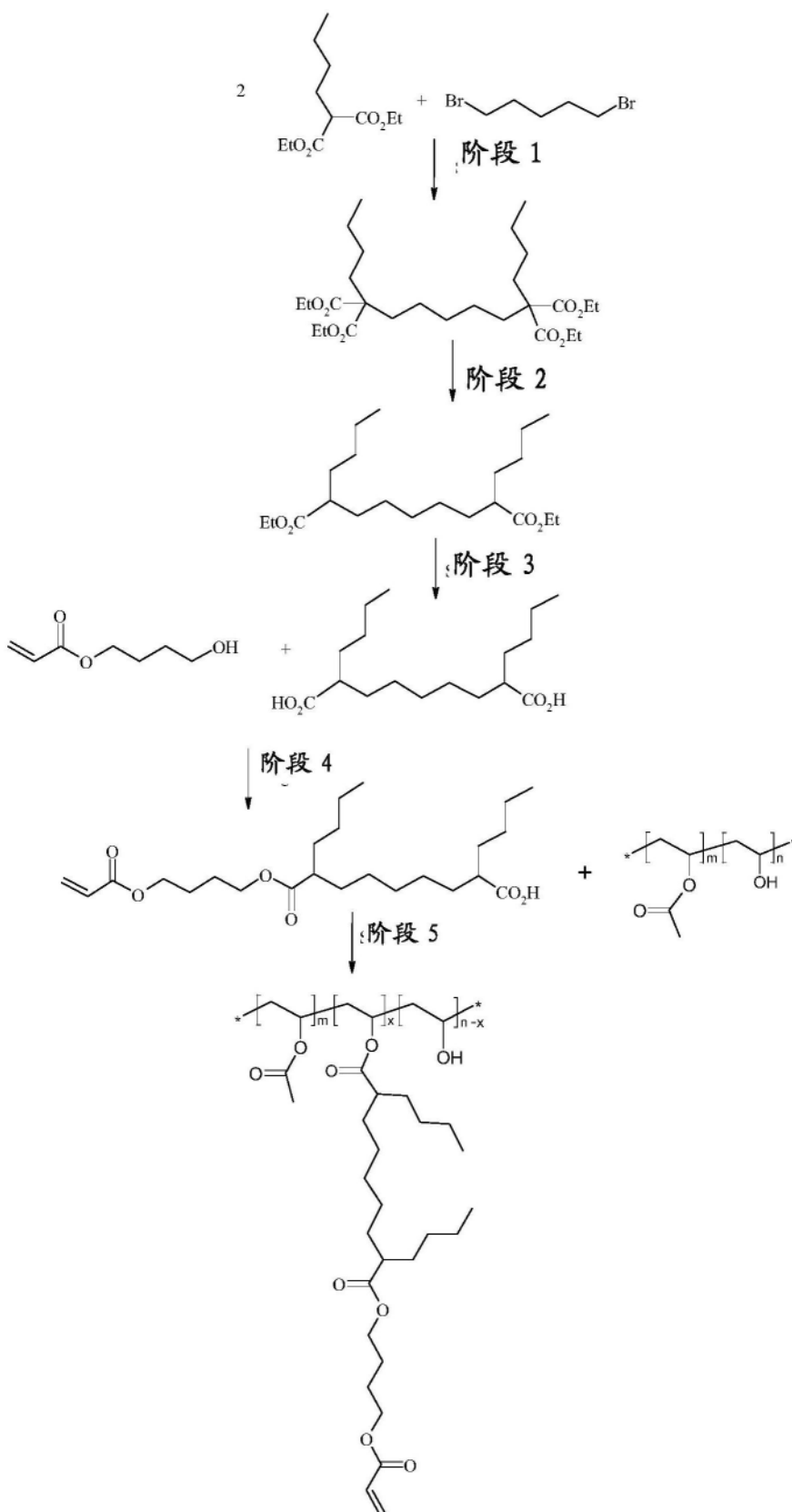
[0303] 方案13

[0304] 向在冰/水上的阶段5.1的产物 (7.8g; 28mmol) 于无水二氯甲烷 (12mL) 中的溶液中添加N,N'-二环己基碳化二亚胺 (2.85g; 14mmol)。在约20℃下搅拌90分钟之后,过滤出沉淀。蒸发滤液,且残余物溶解于无水DMSO (5mL) 中。现添加聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000, 80摩尔%水解) (2.43g) 于无水DMSO (15mL; 在60℃下预先溶解,随后冷却) 中的溶液,接着添加三乙胺 (0.75mL)。混合物在约20℃下搅拌18小时,且随后添加至剧烈搅拌的水 (250mL) 中。固体溶解于丙酮 (80mL) 中且添加至剧烈搅拌的水 (300mL) 中。收集沉淀,且在减小的压力下干燥过夜 (2g)。

[0305] 拉曼光谱法: 甲基丙烯酸酯基团;  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1733\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1640\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  不对称  $1132\text{cm}^{-1}$ 。

[0306] 合成实施例6

[0307] 所研究的化合物是根据以下方案14制备:

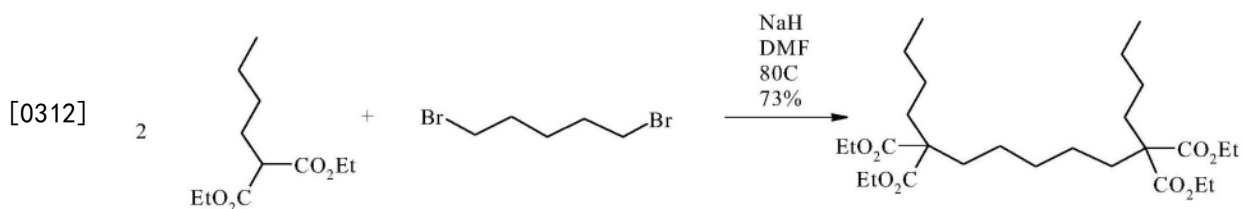


[0308]

[0309] 方案14

[0310] 阶段6.1

[0311] 所研究的化合物制备的阶段6.1描绘于以下方案15中：



[0313] 方案15

[0314] 向正丁基丙二酸二乙酯 (20g; 93mmol) 于无水DMF (200mL) 中的溶液中一次性添加氢化钠 (60重量%于油中; 4.08g)。在40分钟之后, 添加1,5-二溴戊烷 (6.3mL; 46mmol) 且将混合物加热至80°C保持3小时, 冷却, 且随后使其在水与石油醚40-60之间分配。蒸发有机层, 用10%氢氧化钠溶液、水、盐水洗涤, 经硫酸钠干燥且蒸发。残余物由石油醚再结晶, 过滤且用冷汽油 (petrol) (2×20mL) 洗涤, 得到呈白色固体状的产物 (17g)。

[0315] 阶段6.2

[0316] 所研究的化合物制备的阶段6.2描绘于以下方案16中:

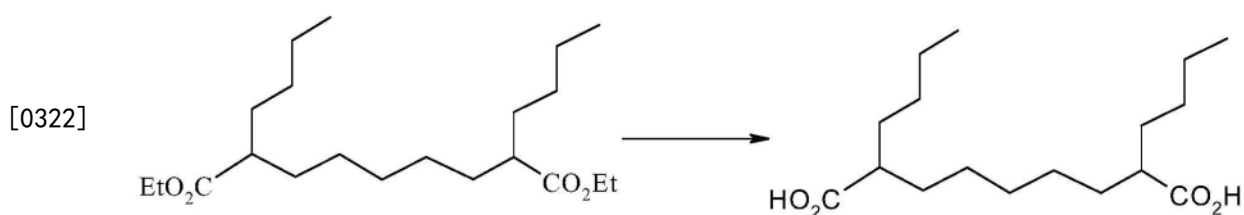


[0318] 方案16

[0319] 将阶段6.1的产物 (30g; 60mmol)、无水氯化锂 (10.2g; 24mmol) 及水 (2.3mL; 13mmol) 于无水DMSO (216mL) 中加热至185°C, 保持17小时、冷却, 随后使其在石油醚 (1.2L) 与水 (1L) 之间分配。分离有机层, 用水、盐水洗涤, 经硫酸钠干燥且在真空中蒸发。残余的橙色油状物在二氧化硅上层析分离, 用10%乙酸乙酯 (在石油醚中) 洗脱, 得到呈黄色油状的产物 (18.3g)。

[0320] 阶段6.3

[0321] 所研究的化合物制备的阶段6.3描绘于以下方案17中:

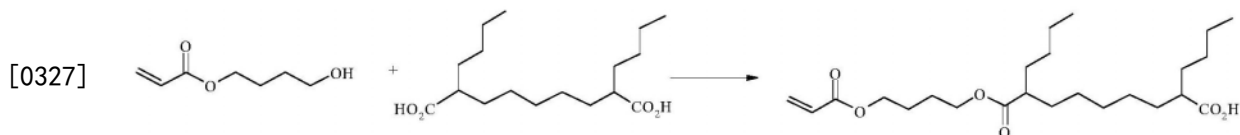


[0323] 方案17

[0324] 将阶段6.2的产物 (18g; 51mmol)、氢氧化钠 (10g; 25mmol)、水 (60mL) 及IMS (120mL) 的混合物在回流下加热45分钟。冷却后, 在真空中移除大部分IMS; 再添加水 (120mL) 且将所得溶液加热至55°C, 保持18小时。冷却后, 缓慢添加浓盐酸 (40mL), 同时用冷水浴冷却搅拌中的混合物。用DCM (2×100mL) 萃取酸化的混合物, 且合并的有机萃取物经硫酸钠干燥且蒸发以得到呈黄色的部分结晶的油状物的产物 (15.5g)。

[0325] 阶段6.4

[0326] 所研究的化合物制备的阶段6.4描绘于以下方案18中:

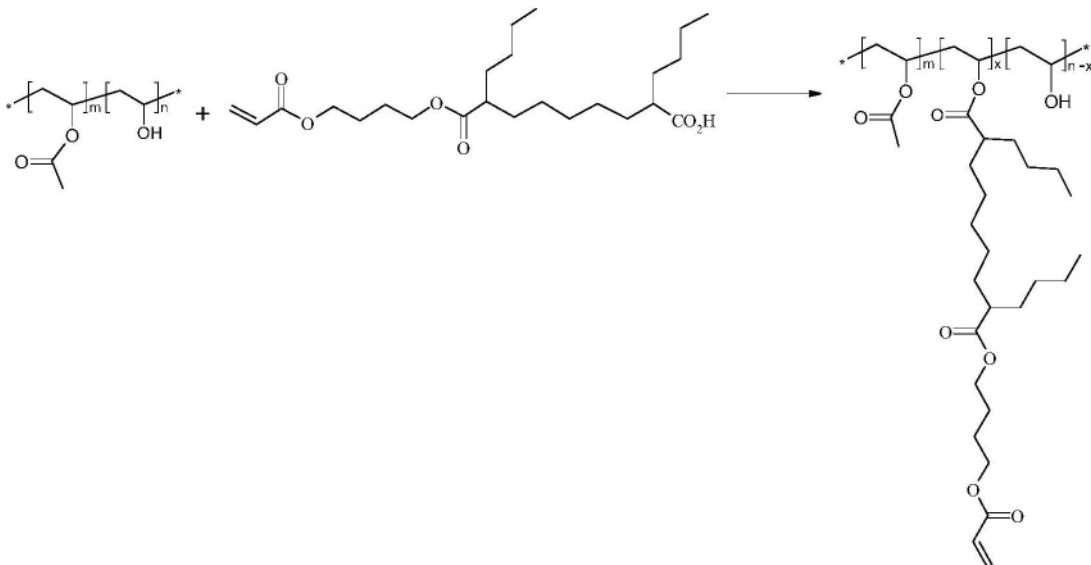


[0328] 方案18

[0329] 向阶段6.3的产物 (15.5g; 52mmol)、丙烯酸4-羟基丁酯 (7.15g) 及4-(二甲氨基)吡啶 (2.35g; 19mmol) 于无水二氯甲烷 (140mL) 中的溶液中添加N,N'-二环己基碳化二亚胺 (1M的二氯甲烷溶液; 51.7mL)。在2小时之后, 混合物在真空中浓缩, 随后添加乙酸乙酯 (200mL), 过滤且用乙酸乙酯洗涤。滤液用2M盐酸、盐水洗涤, 经硫酸钠干燥且在减小的压力下蒸发。残余物在二氧化硅上层析分离, 用3.5%乙酸乙酯 (在二氯甲烷中) 洗脱以移除顶部斑点 (双酰基化产物), 随后用8%乙酸乙酯 (在二氯甲烷中) 洗脱以洗脱得到呈淡黄色油状的所期望产物 (7.6g)。

[0330] 阶段6.5

[0331] 所研究的化合物制备的阶段6.5描绘于以下方案19中:

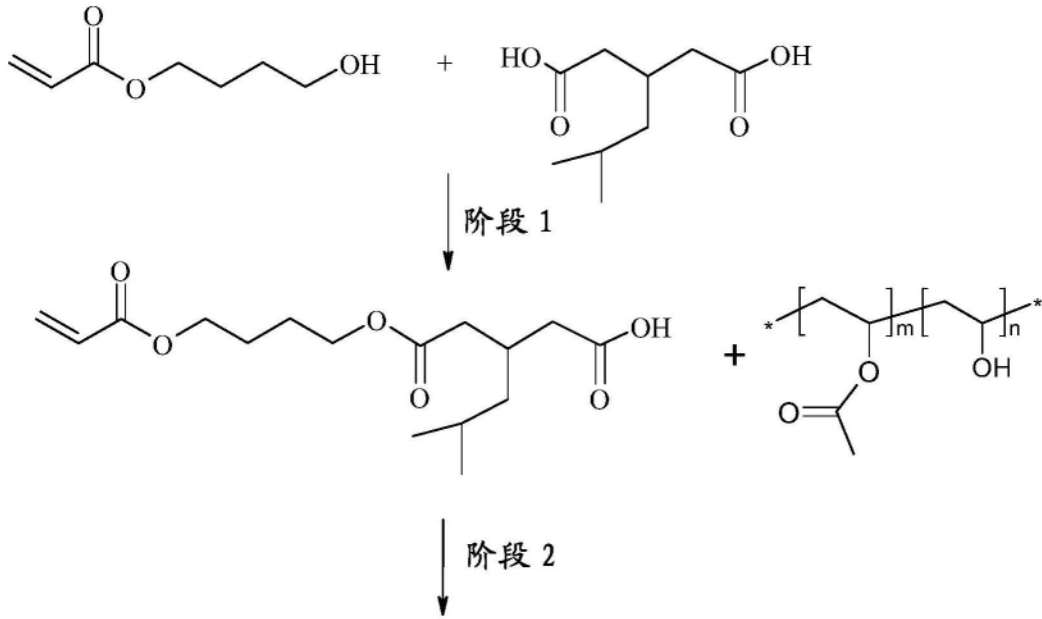


[0333] 方案19

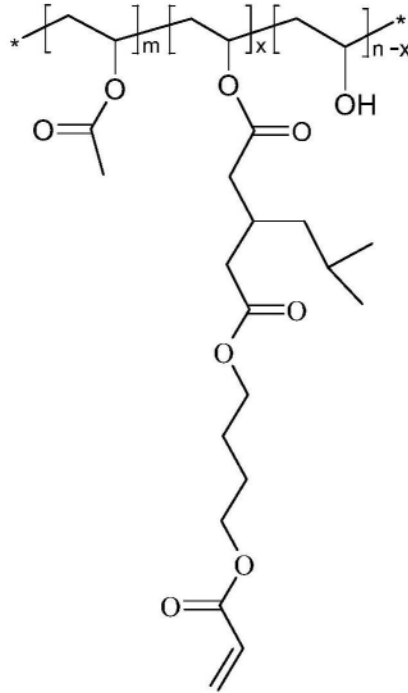
[0334] 向阶段6.4的产物 (7.5g; 176mmol) 于无水二氯甲烷 (10mL) 中的溶液中添加N,N'-二环己基碳化二亚胺 (1M的二氯甲烷溶液; 8.8mL)。在约20℃下搅拌90分钟之后, 过滤出沉淀。蒸发滤液; 残余物溶解于无水DMSO (5mL) 中。现添加聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000, 80摩尔%水解) (1.55g) 于无水DMSO (12mL, 在60℃下预加热, 随后冷却至室温) 中的溶液, 接着添加三乙胺 (0.8mL) 及4-(二甲氨基)吡啶 (75mg)。将所得溶液在18℃下搅拌64小时。将反应混合物倒入水 (300mL) 中。将固体溶解于50mL丙酮中, 且随后添加至石油醚 (150mL) 中。收集固体, 且在减小的压力下干燥过夜 (2g)。拉曼光谱法: 甲基丙烯酸酯基团;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1726 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1635 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  不对称1138 $\text{cm}^{-1}$ 。

[0335] 合成实施例7

[0336] 所研究的化合物是根据以下方案20制备:



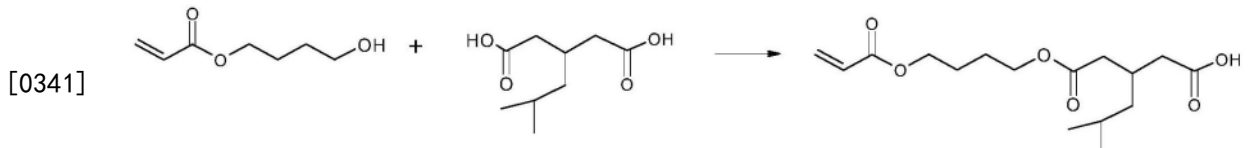
[0337]



[0338] 方案20

[0339] 阶段7.1

[0340] 所研究的化合物制备的阶段7.1描绘于以下方案21中：



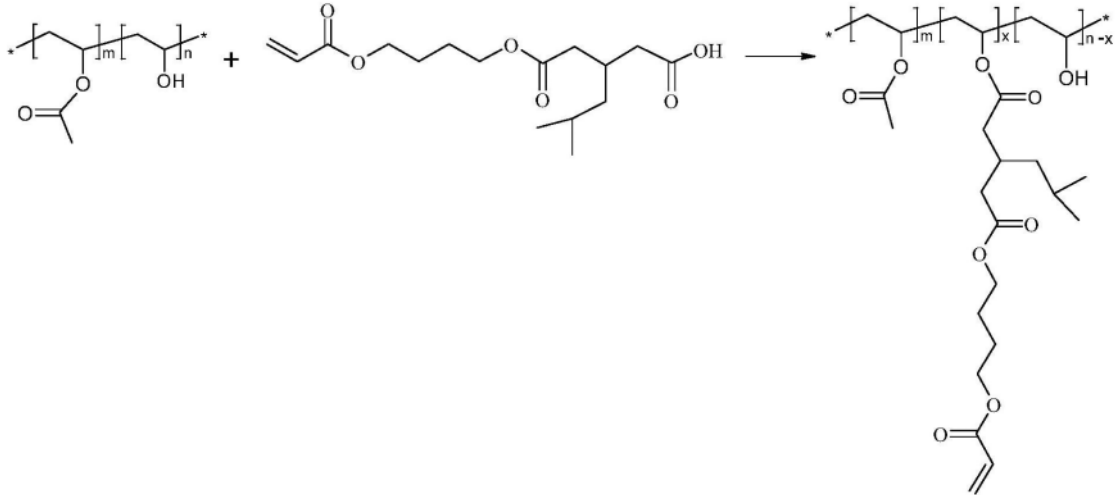
[0342] 方案21

[0343] 将三氟乙酸酐 (21.6mL; 154mmol) 逐滴添加至3-异丁基戊二酸 (29g; 154mmol) 于无水二氯甲烷 (120mL) 中的溶液中。所得溶液加热至35℃, 保持90分钟。逐滴添加丙烯酸4-羟基丁酯 (22.2g; 154mmol) 且溶液在35℃下再搅拌6小时。冷却溶液, 在冷水浴上逐滴添加水

(100mL)。分离有机相。水层进一步用二氯甲烷(50mL)萃取。合并的有机层经硫酸钠干燥且在减小的压力下蒸发。粗产物通过在硅胶上管柱层析法,用0至10%乙酸乙酯(在二氯甲烷中)洗脱来纯化(36g)。

[0344] 阶段7.2

[0345] 所研究的化合物制备的阶段7.2描绘于以下方案22中:



[0347] 方案22

[0348] 向阶段7.1的产物(44g;14mmol)于无水二氯甲烷(100mL)中的溶液中逐份添加N,N'-二环己基碳化二亚胺(14.45g;0.07摩尔)。混合物在室温下搅拌90分钟,添加石油醚(50mL)且过滤所得浆液并用2:1的二氯甲烷:石油醚(3×15mL)洗涤。在减小的压力下蒸发滤液,残余物溶解于无水DMSO(4mL)中。现添加聚(乙烯醇)(Mw 9,000至10,000,80摩尔%水解)(12.33g)于无水DMSO(95mL,在60℃下预先溶解,随后冷却)中的溶液,接着添加三乙胺(7.5mL;0.054摩尔)及4-(二甲氨基)吡啶(0.5g;0.0041摩尔)。将所得溶液在20℃下搅拌42小时。将混合物添加至水(1200mL)中。收集固体且将其溶解于丙酮(50mL)中且使其在甲醇:水(1:10比率,500mL)中沉淀。收集固体,且在减小的压力下干燥过夜(15g)。拉曼光谱法:甲基丙烯酸酯基团; $\nu(\text{C}=\text{O}) 1723\text{cm}^{-1}$ , $\nu(\text{C}=\text{C}) 1637\text{cm}^{-1}$ , $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  不对称 $1142\text{cm}^{-1}$ 。

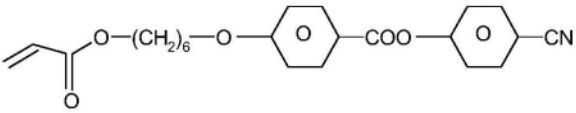
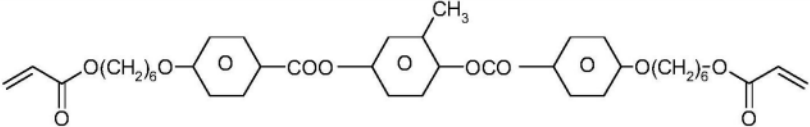
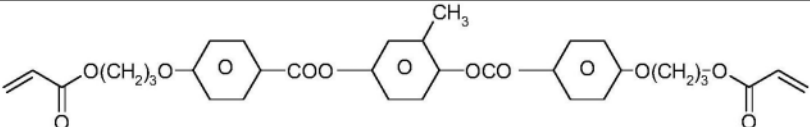
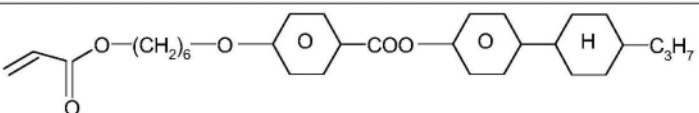
[0349] 混合物

[0350] 以下表1至3提供根据本发明的混合物。

[0351] 表1

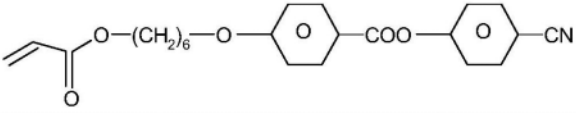
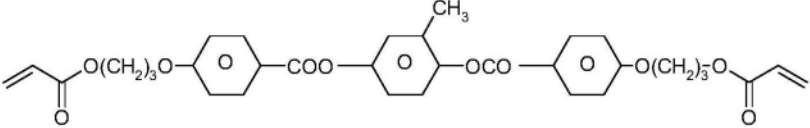
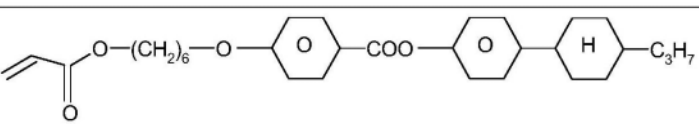
[0352] 混合物+C-1(所有量均以%b.w.表示)



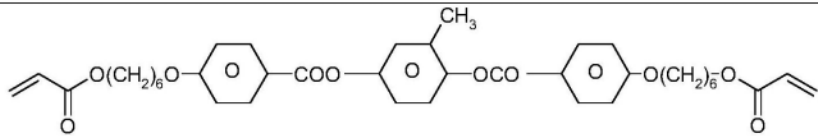
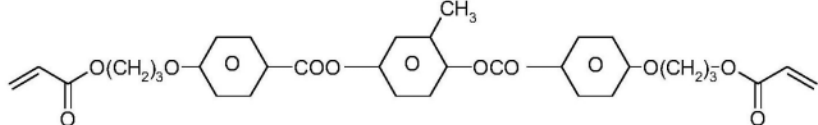
化合物	量
Irganox 1076	0.08
Irgacure 651	1.00
	19.78
[0353] 	22.25
	22.25
	34.64

[0354] 表2

[0355] 混合物+C-2(所有量均以%b.w.表示)

化合物	量
Irganox 1076	0.08
Irgacure 651	5.53
[0356] 	37.64
	21.11
[0357] 	35.64

[0358] 表3混合物+A-1(所有量均以%b.w.表示)

化合物	量
Irganox 1076	0.08
FluorN 562	5.6
[0359] 	20.5
	73.32

[0360] 实验

[0361] +C

[0362] 比较实验1

[0363] 使用+C-1基础混合物制备五种混合物。此前已发现,1%添加剂(其在这些测试中是标准的)不能提供良好的附着力,因此将甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯的浓度大大增加。

[0364] • 50%甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯

[0365] • 60%甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯

[0366] • 70%甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯

[0367] • 80%甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯

[0368] • 40%甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯

[0369] 随后,使用Mayer Bar 6将混合物涂布于ZEON COP上,在90°C温度下退火5分钟,且随后在50mWcm<sup>-2</sup>下以250nm至450nm汞蒸气灯固化1分钟。这些实验的结果在表C1及C2中概述。X指示从基板完全分层,Δ指示一定程度的附着力,且0指示完全附着至基板。

[0370] 表C1

[0371] 高%甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯混合物在25°C下固化的结果

%甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯	膜透明度	在交叉偏振器之间通过眼睛检查垂面配向	附着力
[0372] 40	0	0	X
50	0	0	X
60	0	0	X
70	X	X	0
80	X	X	0

[0373] 表C2

[0374] 高%甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯混合物在90°C下固化的结果

	%甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯	膜透明度	在交叉偏振器之间通过眼睛检查垂面配向	附着力
[0375]	40	0	X	X
	50	0	X	X
	60	0	X	X
	70	0	X	X
	80	0	X	X

[0376] 当使70%及80%甲基丙烯酸酯硅烷在室温下而非90℃下退火时可达到良好的附着力,然而,这些膜由于一旦固化完全不透明的事实而无法使用。使膜在90℃下退火产生透明的膜,然而,配向受损害且使用以下概述的标准交叉影线刻痕及胶带测试(cross-hatched scoring and tape test)发现差的附着力。

[0377] 使用Nichiban 305胶带测试来测试膜与基板的附着力。在膜中刻划100个方形(square)的交叉影线图案。由此在交叉影线区域中的聚合物膜上施加305胶带且急速将其移除。若膜未移除,则认为附着力通过测试。

[0378] 实验1

[0379] 将实施例1至7的附着力促进剂以给定量与基础混合物+C-1混合。然而,其中有一些在用以制备反应性介晶溶液的标准溶剂中具有非常差的溶解性。在这些情况下,添加剂不会溶解于混合物+C-1中且因此在涂膜中发现较差附着力。在实施例1的情况下,发现良好溶解性,不过此添加剂在本测试中不能促进附着力。结果示于表4中。符号具有以下含义:X指示从基板完全分层,Δ指示一定程度的附着力且0指示完全附着至基板。

[0380] 表4

[0381] +C-1中各种PVA添加剂的溶解性及附着力品质

	添加剂	溶解性	在 1%添加剂情况下的附着力
	实施例 1	0	X
	实施例 2	Δ	0
[0382]	实施例 3	X	X
	实施例 4	X	X
	实施例 5	X	X
	实施例 6	X	X
	实施例 7	0	0

[0383] 实验2

[0384] 另外,将第二添加剂(实施例2)添加至+C-1混合物中且溶解于溶剂(2:1MEK/环戊

酮) 中达到15%固体。在此情形下,如先前所提到的,通过移除胶带在玻璃上测试附着力。此实验结果展示于下表5中。符号具有以下含义:X指示从基板完全分层,Δ指示一定程度的附着力且0指示完全附着至基板。

[0385] 表5

[0386] 附着力

[0387]	混合物+C-1 中的%实施例 2		
	0	1	5
附着力	XX	0	0

[0388] 结果也描绘于图1中。左边栏:0%的实施例2,胶带在右侧上移除且可看出分层;中间栏=1%的实施例2,胶带在右侧上移除且未发现分层。右边栏=5%的实施例2,胶带在右侧上移除且未发现分层。

[0389] 实验3

[0390] 将介于1至5重量%之间的附着力促进剂实施例7添加至混合物+C-1中且溶解于2:1MEK/环戊酮中达到20%固体。所得溶液用棒涂布(Mayer Bar 5)至相应经电晕处理的COP基板上,在室温或60°C下退火且进行光聚合(20mWcm<sup>-2</sup>,60s,N<sub>2</sub>)。用眼睛经由交叉偏振器检查且经由椭圆偏测量术检查配向的品质,且全部具有良好配向,如表6及图2中所示。

[0391] 表6

[0392] 旋转角及延迟

[0393] 旋转角/°	-60	-40	-20	0	20	40
无添加剂延迟/nm	25.9	13.1	3.4	0.0	3.5	13.1
1%实施例7延迟/nm	25.2	12.7	3.4	0.0	3.4	12.8

[0394] 使用Nichiban 305胶带测试来测试膜与基板的附着力。在膜中刻划100个方形的交叉影线图案。由此在交叉影线区域中的聚合物膜上施加305胶带且急速将其移除。若膜未移除,则认为附着力通过测试(表7)。符号具有以下含义:X指示从基板完全分层,Δ指示一定程度的附着力且0指示完全附着至基板。

[0395] 表7

[0396] 退火温度

[0397] 退火温度	混合物+C-1 中的%实施例 7			
	0	1	3	5
25°C	X	0	0	Δ
60°C	X	0	0	0

[0398] 实验4

[0399] 将介于1至2重量%之间的附着力促进剂实施例7添加至混合物+C-2中且溶解于2:1MEK/环戊酮中达到25%固体。将所得溶液旋涂(1500rpm)至相应毛坯玻璃基板上,在50°C下退火且进行光聚合(150mWcm<sup>-2</sup>,1.8s,N<sub>2</sub>)。用眼睛经由交叉偏振器检查以及经由偏光显微法检查配向的品质。

[0400] 使用Nichiban 305胶带测试来测试膜与基板的附着力。由此将305胶带施加至聚合物膜上且急速移除。若膜未移除,则认为附着力通过测试。结果示于表8中。符号具有以下含义:X指示从基板完全分层,Δ指示一定程度的附着力且0指示完全附着至基板。

[0401] 表8

[0402] 附着力

[0403]	混合物+C-2 中的%实施例 7				
	0	1	2	3	4
附着力	X	0	0	0	0

[0404] +A

[0405] 实验5

[0406] 将附着力促进剂实施例7以1至2重量%添加至+A-1混合物中且溶解于7:3甲苯/环己酮中达到25%固体。所得溶液用棒涂布(Mayer Bar 5)至相应摩擦的TAC基板上,在60°C下退火且进行光聚合(120mWcm<sup>-2</sup>,3s,Air)使用椭偏仪测量膜配向且所有膜均发现良好的配向。这些膜的延迟特征可见于表9及图3中。

[0407] 表9

[0408] 旋转角及延迟

[0409] 旋转角	-60	-40	-20	0	20	40
无添加剂延迟	154.54	171.84	186.90	194.43	192.19	181.69
1%实施例7延迟	154.82	172.24	187.32	194.66	192.18	181.28

[0410] 使用Nichiban 305胶带测试来测试膜与基板的附着力。在膜中刻划100个方形的交叉影线图案。由此在交叉影线区域中的聚合物膜上施加305胶带且急速将其移除。若膜未移除,则认为附着力通过测试(表10)。符号具有以下含义:X指示从基板完全分层,Δ指示一定程度的附着力且0指示完全附着至基板。

[0411] 表10

[0412] 退火温度

[0413] 退火温度	+A-1%中的实施例 7		
	0	1	2
60°C	X	0	0

[0414] 实验6

[0415] 将附着力促进剂实施例7以2重量%添加至+A-1混合物中且溶解于7:3甲苯/环己酮中达到25%固体。将所得溶液旋涂(1500rpm)至相应摩擦的PI涂布的玻璃基板上,在68°C下退火且进行光聚合(150mWcm<sup>-2</sup>,1.8s,N<sub>2</sub>)。

[0416] 使用Nichiban 305胶带测试来测试膜与基板的附着力。由此将305胶带施加至聚合物膜上且急速移除。若膜未移除,则认为附着力通过测试。在无添加剂下,块状混合物在此情形中与PI具有良好的附着力,因此进行后续胶带测试直至各混合物在附着力测试中均不合格(表11)。符号具有以下含义:X指示从基板完全分层,Δ指示一定程度的附着力且0指

示完全附着至基板。

[0417] 表11

[0418] 胶带移除

[0419]	胶带移除				
	0	1	2	3	4
无添加剂	0	0	X	X	X
2%实施例 7	0	0	0	0	X

[0420] 实验7-黄化测试

[0421] 在无RM存在下,将附着力促进剂实施例7溶解于溶剂(2:1MEK/环戊酮)中以测定随时间推移的任何黄化情况,黄化是利用氨基硅烷附着力促进剂存在的问题。在此情形下,记录在70℃烘箱中进行加速老化测试所经历的时间内的UV-vis光谱。溶剂系统也在独立瓶中进行测试;随后将此用作UV-vis测量中的基线以排除溶剂在烘箱中随时间推移而黄化的任何影响。本实验的结果展示于表12以及图4及5中:

[0422] 表12

[0423] 附着力促进剂

[0424]	在烘箱测试之后在 425nm 下的%T		
	0 小时	1 小时	72 小时
实施例 7	98.4	98.6	98.2
Addid900	95.3	31.6	4.3

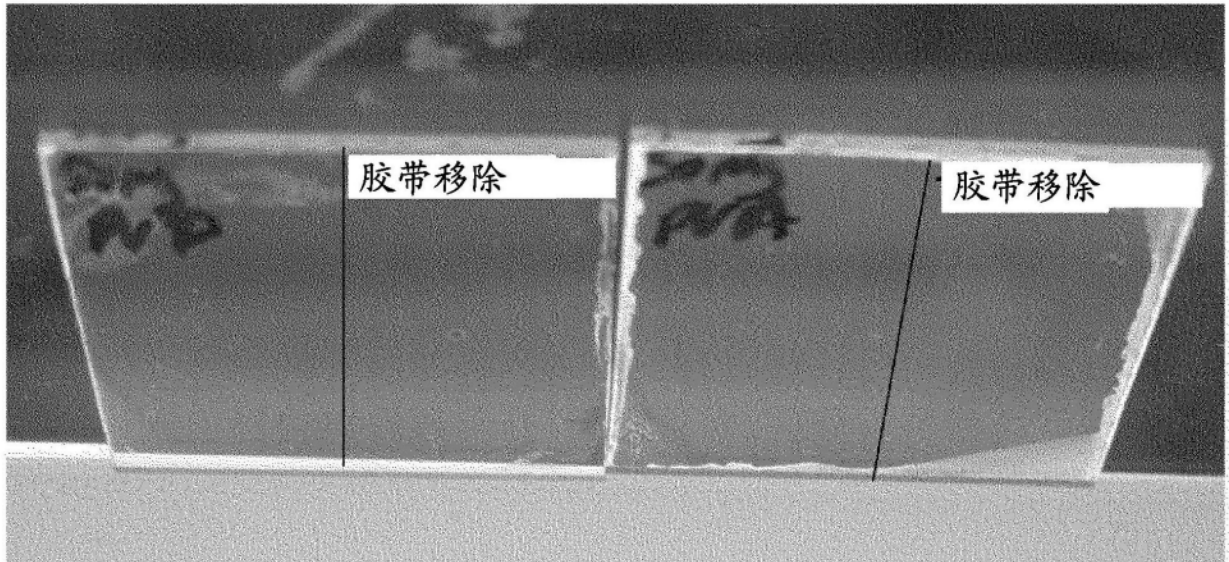


图1

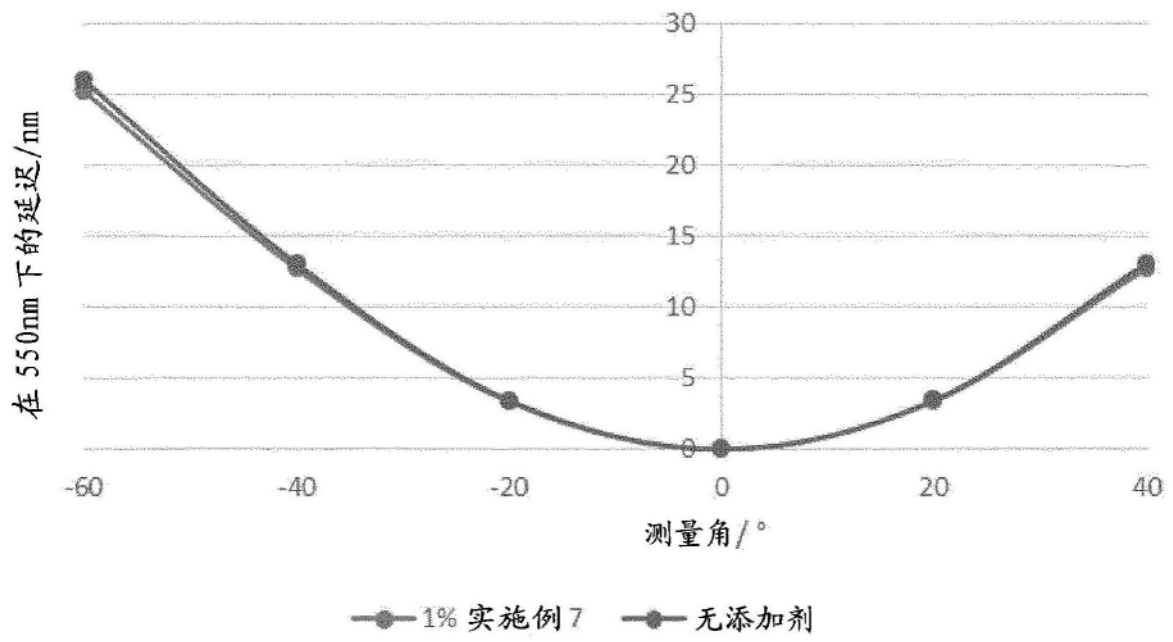


图2

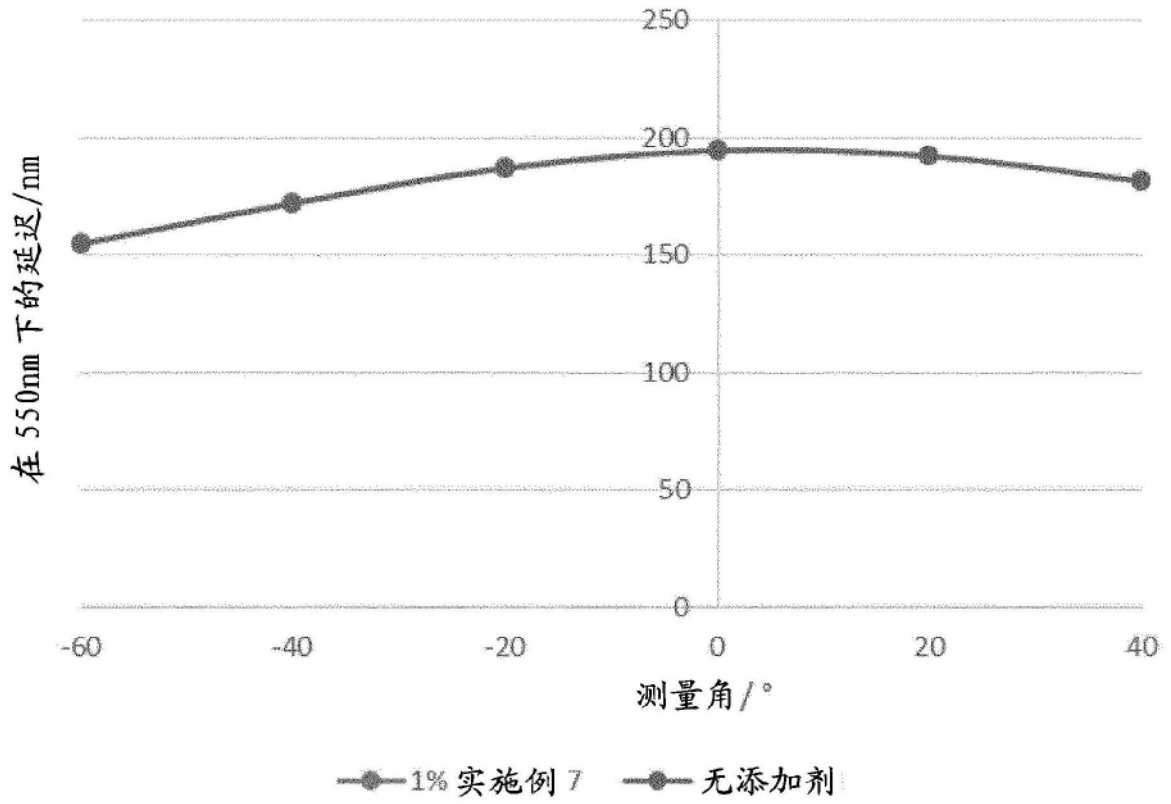


图3

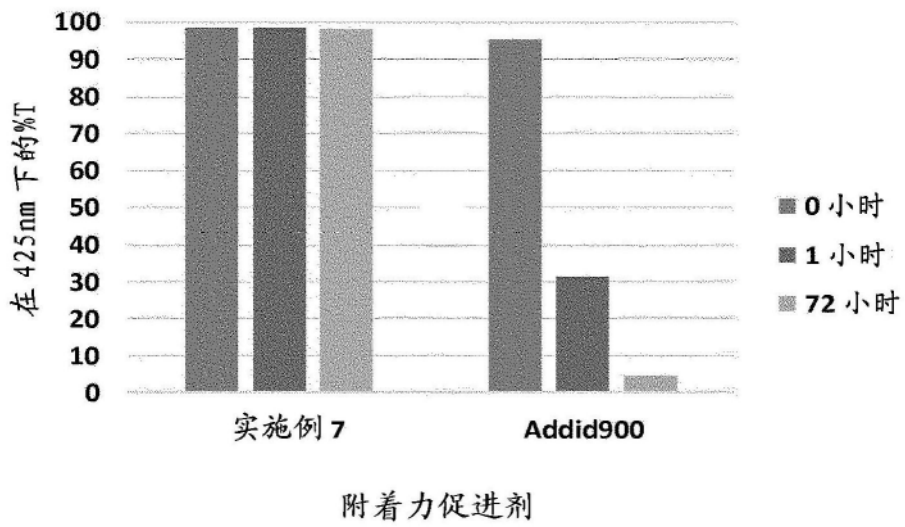


图4



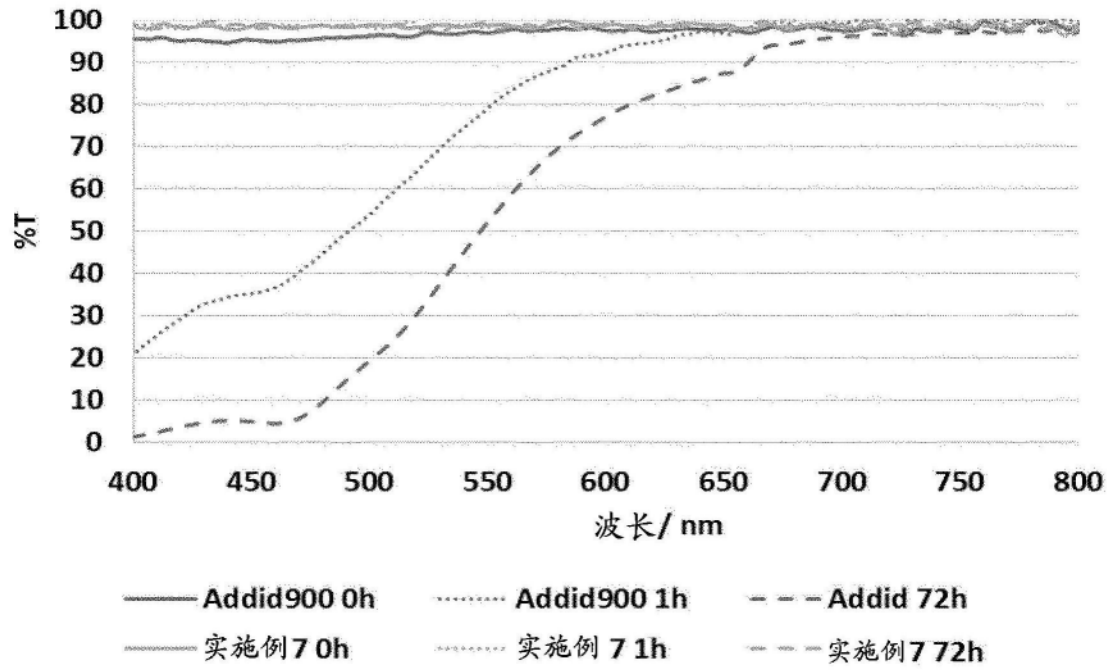


图5