



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I476272 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：099134241

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09K19/42 (2006.01) C09K19/34 (2006.01)
 C09K19/32 (2006.01) C09K19/20 (2006.01)
 C09K19/38 (2006.01) G02F1/13363(2006.01)
 G02B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/13 日本 2009-236113
 2010/05/20 日本 2010-116178
 2010/09/06 日本 2010-198817

(71)申請人：捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION (JP)

日本

捷恩智石油化學股份有限公司 (日本) JNC PETROCHEMICAL CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：大槻大輔 OOTSUKI, DAISUKE (JP)；稻垣順一 INAGAKI, JUNICHI (JP)

(74)代理人：詹銘文

(56)參考文獻：

JP 2008-214449A US 5773178
 WO 2006/040754A2

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 121 頁

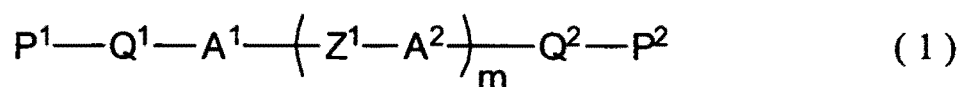
(54)名稱

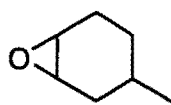
聚合性液晶化合物及其聚合物

POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND AND ITS POLYMER

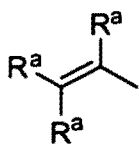
(57)摘要

一種聚合性液晶化合物，所述聚合性液晶化合物以式(1)所表示。A¹及A²為環狀基，Z¹為結合基，m為0~5之整數，P¹為式(2-1)所表示之聚合性基，Q¹為碳數為1~20之伸烷基，P²為式(2-1)~式(2-4)之任1個所表示之聚合性基、氫、氟、氯、-CN、-CF₃、-OCF₃、碳數為1~20之烷基或碳數為1~20之烷氧基，Q²於P²為聚合性基時為與Q¹同樣地定義之基，於P²不為聚合性基時為單鍵。而且，式(2-2)~式(2-4)中之R^a為氫、鹵素或碳數為1~5之烷基。

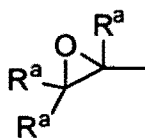




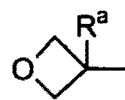
(2-1)



(2-2)

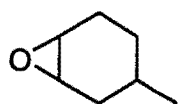
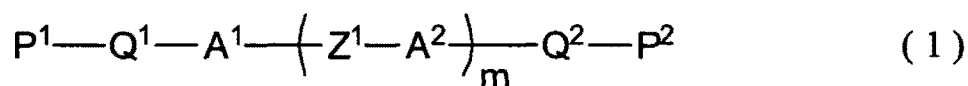


(2-3)

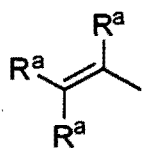


(2-4)

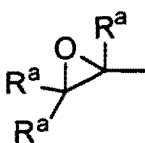
A polymerizable liquid crystal compound represented by formula (1), wherein A^1 and A^2 are each a cyclic-structure group; Z^1 is a bonding group; m is an integer from 0 to 5; P^1 is a polymerizable group represented by formula (2-1); Q^1 is alkylene having 1 to 20 carbons; P^2 is a polymerizable group represented by any one of formula (2-1) to formula (2-4), hydrogen, fluorine, chlorine, $-CN$, $-CF_3$, $-OCF_3$, alkyl having 1 to 20 carbons or alkoxy having 1 to 20 carbons; Q^2 is a group defined in Q^1 when P^2 is a polymerizable group, and Q^2 is a single bond when P^2 is not a polymerizable group; and in formula (2-2) to formula (2-4), R^a is hydrogen, halogen or alkyl having 1 to 5 carbons.



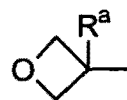
(2-1)



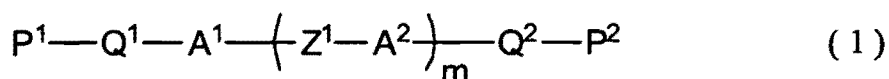
(2-2)



(2-3)



(2-4)



公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99134241

C09K 19/42 (2006.01)

※申請日：99.10.7

19/34 (2006.01)

※IPC 分類：

19/32 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

19/20 (2006.01)

聚合性液晶化合物及其聚合物

1938 (2006.01)

G02F 1/3363 (2006.01)

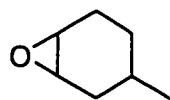
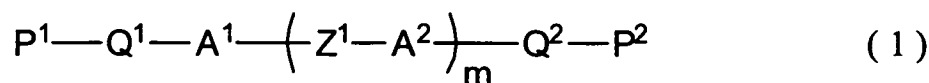
POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND

1/04 (2006.01)

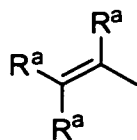
AND ITS POLYMER

二、中文發明摘要：

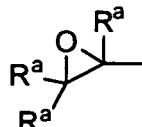
一種聚合性液晶化合物，所述聚合性液晶化合物以式 (1) 所表示。A¹ 及 A² 為環狀基，Z¹ 為結合基，m 為 0~5 之整數，P¹ 為式 (2-1) 所表示之聚合性基，Q¹ 為碳數為 1~20 之伸烷基，P² 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基、氫、氟、氯、-CN、-CF₃、-OCF₃、碳數為 1~20 之烷基或碳數為 1~20 之烷氧基，Q² 於 P² 為聚合性基時為與 Q¹ 同樣地定義之基，於 P² 不為聚合性基時為單鍵。而且，式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 為氫、鹵素或碳數為 1~5 之烷基。



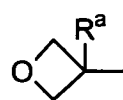
(2-1)



(2-2)



(2-3)

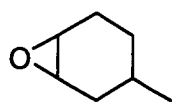
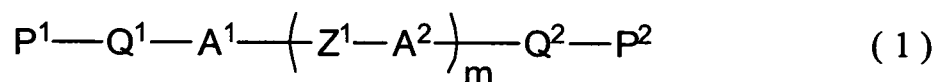


(2-4)

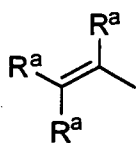
100年1月19日	修正 劃線	(本)
-----------	----------	-----

三、英文發明摘要：

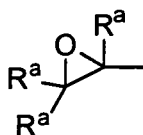
A polymerizable liquid crystal compound represented by formula (1), wherein A^1 and A^2 are each a cyclic-structure group; Z^1 is a bonding group; m is an integer from 0 to 5; P^1 is a polymerizable group represented by formula (2-1); Q^1 is alkylene having 1 to 20 carbons; P^2 is a polymerizable group represented by any one of formula (2-1) to formula (2-4), hydrogen, fluorine, chlorine, $-CN$, $-CF_3$, $-OCF_3$, alkyl having 1 to 20 carbons or alkoxy having 1 to 20 carbons; Q^2 is a group defined in Q^1 when P^2 is a polymerizable group, and Q^2 is a single bond when P^2 is not a polymerizable group; and in formula (2-2) to formula (2-4), R^a is hydrogen, halogen or alkyl having 1 to 5 carbons.



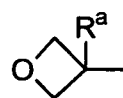
(2-1)



(2-2)



(2-3)



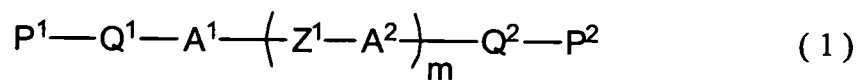
(2-4)

100年1月19日修正頁(本)
對線

四、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：無。
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：
無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



100年1月19日修正
劃線(本)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種具有環氧環己烷 (cyclohexene oxide) 部位作為聚合性基之液晶化合物、其聚合物、及具有光學異向性之膜。

【先前技術】

近年來，於偏光板、相位差板等光學異向性體中利用聚合性液晶化合物。其原因在於：該化合物於液晶狀態下顯示光學異向性，且可藉由聚合而將該狀態之液晶分子固定化。具有光學異向性之聚合物所必須的光學特性因目的而有所不同，因此必須具有符合目的之特性的化合物。此種目的中所使用之化合物除上述光學異向性之外，關於聚合物之特性亦重要。該聚合性液晶化合物（組成物）及其聚合物所必須之特性為相容性、溶解度、透明點、塗佈性、聚合速度、透明性、熔點、結晶度、玻璃轉移點、收縮性、透水度、吸水度、機械強度、耐化學品性、耐熱性等。

於聚合性液晶化合物中，具有丙烯醯氧基作為聚合性基之化合物廣泛用於此種目的中（專利文獻 1 及專利文獻 2）。該些丙烯酸酯之反應性高、且所得之聚合物之透明性高。然而，聚合方式為自由基聚合反應，因此必須於惰性氣體中進行反應或者增多紫外線照射能量等。因此，要求於空氣中進行硬化之可加工性之提高，或者進一步要求聚合物之耐熱性、收縮性、接著性、密接性、機械強度等特性之改良。而且，聚合性液晶化合物（組成物）可製成以

調節塗佈性之目的而添加了有機溶劑的墨水而使用。為了製造具有光學異向性之膜，使聚合性液晶化合物（組成物）、光聚合起始劑、界面活性劑等溶解於有機溶劑中而製備黏度、勻化性等得到調整的墨水。將該墨水塗佈於進行了配向處理的透明基板膜上，使溶劑乾燥而使聚合性液晶化合物（組成物）配向。其次，藉由紫外線照射或熱而使其聚合，使配向狀態固定化。自對環境之負擔或者安全性（誘突變性、毒性）之觀點考慮，於該步驟中所使用之有機溶劑較佳為丙二醇單乙基醚乙酸酯（PGMEA）等。然而，至於非專利文獻 1 及非專利文獻 2 中揭示之化合物，為了製備適宜濃度之墨水，對於此種溶劑之溶解度並不高。另外，雖然於專利文獻 3～專利文獻 6 之申請專利範圍中揭示了與本發明之化合物類似的化合物，但於該些文獻的任意文獻中均無具體地表示本發明之化合物及其效果的記述。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開平 7-17910 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 9-316032 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2008-239567 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2008-110948 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2008-239569 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2010-083781 號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻 1] Polymer Chemistry, 1993, 31(9), 2249-60.

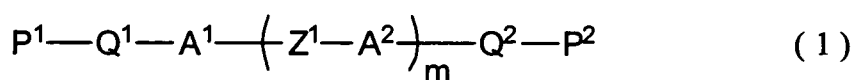
[非專利文獻 2] Polymer, 1994, 35(3), 622-9.

【發明內容】

本發明之第 1 目的是提供一種具有以室溫為中心的較廣之溫度範圍的液晶相，顯示出與其他聚合性液晶化合物之優異之相容性，且對於有機溶劑之溶解度高，即使於空氣中亦可由於熱及光而聚合的聚合性液晶化合物。第 2 目的是提供一種具有透明性、機械強度、收縮性、透水度、吸水度、熔點、玻璃轉移點、透明點、耐化學品性、耐熱性等中之多種優異特性且顯示出光學異向性的聚合物。第 3 目的是提供一種包含該顯示光學異向性之聚合物的液晶顯示元件。

本發明之聚合性液晶化合物如下述之第[1]項所示。

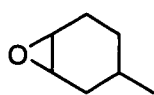
[1] 一種聚合性液晶化合物，所述聚合性液晶化合物以式 (1) 所表示：



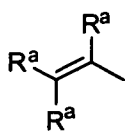
此處， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、萘-2,6-二基、四氫化萘-2,6-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基或萘-2,7-二基；

於該 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、氯、氰基、甲基、乙基、甲氧基、羥基、甲醯基、乙

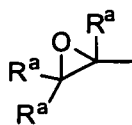
醯氧基、乙醯基、三氟乙醯基、二氟甲基或三氟甲基取代；
 Z^1 為單鍵、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-C\equiv C-COO-$ 、 $-OCO-C\equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ ； m 為 $0\sim 5$ 之整數；於 m 為 2 以上時，環 A^2 之任意 2 個可相同或者亦可不同， Z^1 之任意 2 個可相同或者亦可不同； P^1 為式 (2-1) 所表示之聚合性基； Q^1 為碳數為 $1\sim 20$ 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基、氫、氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數為 $1\sim 20$ 之烷基、或碳數為 $1\sim 20$ 之烷氧基； Q^2 於 P^2 為聚合性基時為與 Q^1 同樣地定義之基，於 P^2 不為聚合性基時為單鍵。



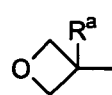
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(此處， R^a 獨立為氫、鹵素、或碳數為 $1\sim 5$ 之烷基。)

本發明之聚合性液晶化合物充分滿足於如下特性中的多種特性：具有以室溫為中心的較廣之溫度範圍的液晶相、顯示出與其他聚合性液晶化合物之優異之相容性、對於有機溶劑之溶解度高、可於室溫下聚合、亦可於空氣中

聚合、可由於熱而聚合、容易聚合、化學性質穩定、無色等。特別是於作為墨水而使用時可列舉於安全性高之溶劑中的溶解度優異之方面。而且，使用該聚合性液晶化合物作為原料而得之聚合物充分滿足如下特性中的多種特性：具有適宜之光學異向性、難以自支撐基板上剝離、具有充分之硬度、無色透明、耐熱性高、耐候性優異、光彈性小等。因此，本發明之聚合物例如可用於作為液晶顯示元件之構成要素的相位差板、偏光元件、抗反射膜、選擇反射膜、亮度提高膜、視角補償膜中。

【實施方式】

首先，對本發明中所使用之用語加以說明。用語「液晶性」的含義並不僅限定於具有液晶相。如下之特性亦包含於液晶性之含義中：其自身雖然不具有液晶相，但與其他液晶化合物混合時，可作為液晶組成物之成分而使用。有時將式(1)所表示之聚合性液晶化合物表示為化合物(1)。關於其他式所表示之化合物亦同樣地略稱。對關於化學式之記號而進行說明時所使用之用語「任意之」表示「不僅可自由選擇元素(或官能基)之位置而且可自由選擇其個數」。而且，例如「任意之A亦可經B、C、D或E取代」之表達可以是1個A經B、C及D之任一個取代，也可以是A之任意2個經B、C或D之2個取代，還可以是A之任意2個經B與C、B與D、或C與D取代。於任意之-CH₂-經-O-取代時，其結果並不包含生成結合基-O-O-之取代。另外，於實例中，使用重量單位g(克)來表示

電子天平的表示資料。重量百分比或重量份是基於此種數值之資料。

本發明由上述的第[1]項和下述的第[2]項～第[29]項而構成。

[2] 如第[1]項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基或萘-2,7-二基，於該1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意1個或2個氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代。

[3] 如第[1]項或第[2]項所述之聚合性液晶化合物，其中， Z^1 為單鍵、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；而且， m 為1～3之整數。

[4] 如第[1]項或第[2]項所述之聚合性液晶化合物，其中， Z^1 為單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； m 為1或2。

[5] 如第[1]項至第[4]項中任一項所述之聚合性液晶化合物，其中， P^2 為式(2-1)～式(2-4)之任一個所表示之聚合性基； Q^1 為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或碳數為2～14之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代；

於 P^2 為式(2-2)所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 取代之碳數為1～14之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代；於 P^2 為式(2-1)、式(2-3)或式(2-4)所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基。

[6] 如第[1]項至第[4]項中任一項所述之聚合性液晶化合物，其中， P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基； Q^1 為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或碳數為 2~14 之伸烷基，該伸烷基中之任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 取代；

於 P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 取代之碳數為 1~14 之伸烷基；於 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基。

[7] 如第[1]項至第[6]項中任一項所述之聚合性液晶化合物，其中，式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基。

[8] 如第[1]項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基或萘-2,7-二基，於該 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ； m 為 1~3 之整數； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基； Q^1 為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或碳數為 2~14 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代；

於 P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 取代之碳數為 1~14 之伸烷基，於該伸烷

基中，任意之氫亦可經氟取代；於 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基；

式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基。

[9] 如第[1]項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO- 或 -OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任一 個所表示之聚合性基； Q^1 為 -COO-、-OCO- 或碳數為 2~14 之伸烷基，該伸烷基中之任意之 -CH₂- 亦可經 -O-、-COO- 或 -OCO- 取代；

於 P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 -CH₂- 亦可經 -O- 取代之碳數為 1~14 之伸烷基；於 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基；

式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基。

[10] 如第[1]項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO- 或 -OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-1) 所表示之聚合性基； Q^1 及 Q^2 獨立為 -COO-、-OCO- 或任意之 -CH₂- 亦可經 -O-、-COO- 或 -OCO- 取代之碳數為 2~14 之伸烷基。

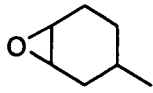
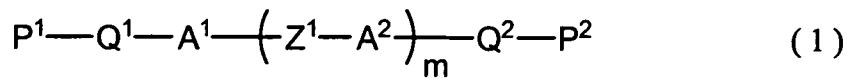
[11] 如第[1]項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中

之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基； Q^1 為 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或碳數為 2~14 之伸烷基，該伸烷基中之任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 取代； Q^2 為任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 取代之碳數為 1~14 之伸烷基；式 (2-2) 中之 R^a 為氫。

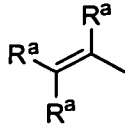
[12] 如第[1]項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-3) 所表示之聚合性基； Q^1 及 Q^2 獨立為 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或碳數為 2~14 之伸烷基，該伸烷基中之任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 取代；式 (2-3) 中之 R^a 為氫。

[13] 如第[1]項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-4) 所表示之聚合性基； Q^1 及 Q^2 獨立為 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或碳數為 2~14 之伸烷基，該伸烷基中之任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 取代；式 (2-4) 中之 R^a 為甲基或乙基。

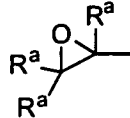
[14] 一種聚合性液晶組成物，所述聚合性液晶組成物包含式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物之至少一種、與選自式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的至少一種化合物：



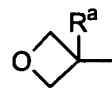
(2-1)



(2-2)



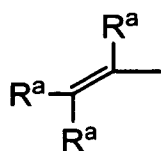
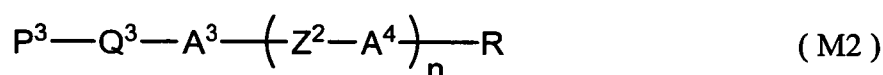
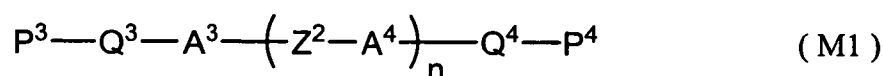
(2-3)



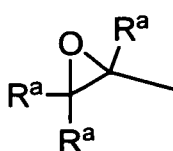
(2-4)

此處， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、萘-2,6-二基、四氫化萘-2,6-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基或第-2,7-二基；於該 1,4-伸苯基及第-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、氯、氰基、甲基、乙基、甲氧基、羥基、甲醯基、乙醯氧基、乙醯基、三氟乙醯基、二氟甲基或三氟甲基取代； Z^1 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-OCO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-COO-、-C≡C-COO-、-OCO-C≡C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CONH-、-NHCO-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-； m 為 0~5 之整數； m 為 2 以上時，環 A^2 之任意 2 個可相同或者亦可不同， Z^1 之任意 2 個可相同或者亦可不同； P^1 為式 (2-1) 所表示之聚合性基； Q^1 為碳數為 1~20 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之-CH₂-亦可經-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-取代； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基、氫、氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基、碳

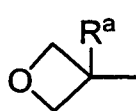
數為 1~20 之烷基、或碳數為 1~20 之烷氧基； Q^2 於 P^2 為聚合性基時為與 Q^1 同樣地定義之基，於 P^2 不為聚合性基時為單鍵；



(2-2)



(2-3)



(2-4)

此處， A^3 及 A^4 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基、萘-2,7-二基或 1,3-二噁烷-2,5-二基；於該 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟或氯取代，且任意之氫亦可經氰基、甲基、乙基、甲氧基、羥基、甲醯基、乙醯氧基、乙醯基、三氟乙醯基、二氟甲基、或三氟甲基取代； Z^2 獨立為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-OCO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-COO-、-C≡C-COO-、-OCO-C≡C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CONH-、-NHCO-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、或-C≡C-； n 為 0~5 之整數；於 n 為 2 以上時，環 A^4 之任意 2 個可相同或者亦可不同， Z^2 之任意 2 個可相同或者亦可不同； Q^3 及 Q^4 獨立為碳數為 1~20 之伸烷基，於該伸烷基中，任意

之氫亦可經氟取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代；R 為氟、氟基、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數為 1~20 之烷基、或碳數為 1~20 之烷氧基； P^3 及 P^4 獨立為式 (2-2) ~ 式 (2-4) 之任一個所表示之聚合性基，式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、鹵素、或碳數為 1~5 之烷基。

[15] 如第[14]項所述之聚合性液晶組成物，其中，於式 (1) 中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基、或萘-2,7-二基，於該 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ； m 為 1~3 之整數； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任一個所表示之聚合性基； Q^1 為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或碳數為 2~14 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代； P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 取代之碳數為 1~14 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代；於 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基；式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基；

於式 (M1) 及式 (M2) 中， A^3 及 A^4 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^2 獨立為單鍵、 $-\text{O}-$ 、

-COO-、或-OCO-； n 為 1~3 之整數； Q^3 及 Q^4 獨立為碳數為 1~14 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之-CH₂-亦可經-O-、-COO-或-OCO-取代；式(2-2)~式(2-4)中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基；

而且，以式(1)所表示之聚合性液晶化合物、與選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準，式(1)所表示之聚合性化合物之比例為 5 wt%~95 wt%，選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為 5 wt%~95 wt%。

[16] 如第[14]項所述之聚合性液晶組成物，其中，於式(1)中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO-或-OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式(2-1)~式(2-4)之任 1 個所表示之聚合性基； Q^1 為-COO-、-OCO-或碳數為 2~14 之伸烷基，該伸烷基中之任意之-CH₂-亦可經-O-、-COO-或-OCO-取代； P^2 為式(2-2)所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之-CH₂-亦可經-O-取代之碳數為 1~14 之伸烷基； P^2 為式(2-1)、式(2-3)或式(2-4)所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基；式(2-2)~式(2-4)中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基；

於式(M1)及式(M2)中， A^3 及 A^4 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^2 獨立為單鍵、-O-、

-COO-或-OCO-; n 為 1 或 2; Q^3 及 Q^4 獨立為碳數為 1~14 之伸烷基, 於該伸烷基中, 任意之氫亦可經氟取代, 任意之-CH₂-亦可經-O-、-COO-或-OCO-取代; 式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基;

而且, 以式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物、與選自式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準, 式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物之比例為 10 wt%~90 wt%, 選自式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為 10 wt%~90 wt%。

[17] 如第[14]項至第[16]項中任一項所述之聚合性液晶組成物, 其中, 以式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物、與選自式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準, 式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物之比例為 30 wt%~80 wt%, 選自式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為 20 wt%~70 wt%。

[18] 如第[14]項至第[16]項中任一項所述之聚合性液晶組成物, 其中, 以式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物、與選自式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準, 式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物之比例為 40 wt%~70 wt%, 選自式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為 30 wt%~60 wt%。

[19] 如第[14]項至第[18]項中任一項所述之聚合性液晶組成物，其更包含其他聚合性液晶化合物。

[20] 如第[14]項至第[19]項中任一項所述之聚合性液晶組成物，其更包含聚合性光學活性化合物。

[21] 如第[14]項至第[20]項中任一項所述之聚合性液晶組成物，其更包含非聚合性液晶性化合物。

[22] 如第[14]項至第[21]項中任一項所述之聚合性液晶組成物，其更包含非聚合性光學活性化合物。

[23] 一種具有光學異向性之膜，所述具有光學異向性之膜包含使如第[1]項至第[13]項中任一項所述之化合物之至少一種聚合而得的聚合物。

[24] 一種具有光學異向性之膜，所述具有光學異向性之膜是使如第[14]項至第[22]項中任一項所述之聚合性液晶組成物聚合而得。

[25] 如第[23]項或第[24]項所述之具有光學異向性之膜，其具有 A 板 (A-plate) 之光學特性。

[26] 如第[23]項或第[24]項所述之具有光學異向性之膜，其具有 C 板 (C-plate) 之光學特性。

[27] 如第[23]項或第[24]項所述之具有光學異向性之膜，其具有負 C 板 (negative C-plate) 之光學特性。

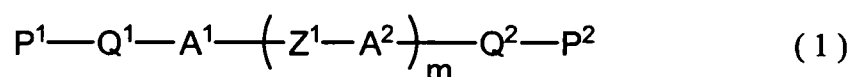
[28] 如第[23]項或第[24]項所述之具有光學異向性之膜，其具有 O 板 (O-plate) 之光學特性。

[29] 一種液晶顯示元件，所述液晶顯示元件包含如第[23]項至第[28]項中任一項所述之具有光學異向性之膜。

本發明之化合物(1)之特徵是：於通常使用之條件下物理性質及化學性質極其穩定，於極性溶劑中之溶解度高。藉由適當選擇構成本發明之化合物之環、結合基、側鏈，可適宜調整光學異向性(Δn)或黏度之高低等。構成本發明之化合物的原子即使是其同位素亦顯示同樣之特性，因此可較佳地使用。

化合物(1)之聚合方式為陽離子聚合反應，因此容易於空氣中硬化。單官能性化合物之取代基之選擇自由度高，因此可控制組成物之光學特性及於溶劑中之溶解度。而且，2官能性化合物與單官能性化合物相比而言，其聚合物可獲得牢固之交聯(cross-link)結構，因此耐熱性更高，吸水性、透水性及透氣性更低，且機械強度(特別是硬度)更高。另外，於聚合性基具有環氧環己烷部位之化合物具有與環氧化合物相比而言於安全性溶劑中之溶解度更高的特徵。關於安全性溶劑，例如有 PGMEA(聚乙二醇單甲基醚乙酸酯)，但並不限定於此。

本發明之聚合性液晶化合物以式(1)所表示。



A^1 及 A^2 獨立為1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、萘-2,6-二基、四氫化萘-2,6-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基或萘-2,7-二基。而且，於該1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、氯、氰基、甲基、

乙基、甲氧基、羥基、甲醯基、乙醯氧基、乙醯基、三氟乙醯基、二氟甲基或三氟甲基取代。較佳之 A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基、或萘-2,7-二基，於該 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意 1 個或 2 個氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代。另外，更佳的是 A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，且該 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代。 A^1 及 A^2 之較佳例為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、2-氟-1,4-伸苯基、2,3-二氟-1,4-伸苯基、2,5-二氟-1,4-伸苯基、2,6-二氟-1,4-伸苯基、2-甲基-1,4-伸苯基、3-甲基-1,4-伸苯基、及 2,3-二甲基-1,4-伸苯基。

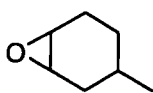
A^1 及 A^2 均為 1,4-伸苯基之情形時，存在熔點變高，透明點變高且液晶相之溫度範圍變廣之傾向， A^1 及 A^2 之至少一者為 1,4-伸環己基之情形時，存在液晶相之溫度範圍變狹窄之傾向，但存在光學異向性變小之傾向。

結合基 Z^1 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-OCO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-COO-、-C≡C-COO-、-OCO-C≡C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CONH-、-NHCO-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-。 Z^1 為單鍵、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-或-(CH₂)₄-之情形時，存在化合物(1)之黏度變小之傾向。 Z^1 為-CH=CH-或-CF=CF-之情形時，存在化合物(1)之液晶相之溫度範圍變廣、彈性常數

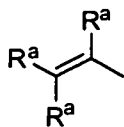
比變大之傾向。而且， Z^1 為 $-C\equiv C-$ 之情形時，存在使化合物 (1) 聚合而得之膜之光學異向性變大之傾向。

m 為 0~5 之整數，較佳的是 1~3 之整數。而且，特佳之 m 為 1 或 2。於 m 為 2 以上時，環 A^2 之任意 2 個可相同或者亦可不同， Z^1 之任意 2 個可相同或者亦可不同。

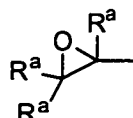
P^1 為式 (2-1) 所表示之聚合性基。 P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基、氫、氟、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數為 1~20 之烷基、或碳數為 1~20 之烷氧基，較佳的是式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基。



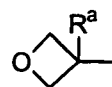
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、鹵素、或碳數為 1~5 之烷基，較佳的是獨立為氫、甲基或乙基。於 P^1 及 P^2 均為式 (2-1) 所表示之聚合性基時，存在化合物 (1) 於有機溶劑中之溶解度變高，且使化合物 (1) 聚合時之聚合速度優異之傾向。於 P^2 為式 (2-3) 時，存在使化合物 (1) 聚合而得之膜之硬度優異之傾向。於 P^2 為式 (2-4) 所表示之聚合性基時，存在化合物 (1) 於有機溶劑中之溶解度優異、熔點或透明點降低之傾向。

Q^1 為碳數為 1~20 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、

-CH=CH-或-C≡C-取代。較佳的是 Q^1 為 -COO-、-OCO-或碳數為 2~14 之伸烷基，此時，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 -CH₂-亦可經 -O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-取代。而且，更佳的是 Q^1 為 -COO-、-OCO-、或任意之 -CH₂-亦可經 -O-、-COO-或-OCO-取代之碳數為 2~14 之伸烷基。另外，於 Q^1 為伸烷基時，直鏈之伸烷基較分枝之伸烷基更佳。

Q^2 於 P^2 為聚合性基時為與 Q^1 同樣地定義之基，於 P^2 不為聚合性基時為單鍵。 Q^2 於 P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時，較佳的是任意之 -CH₂-亦可經 -O-取代且任意之氫亦可經氟取代之碳數為 1~14 之伸烷基，更佳的是任意之 -CH₂-亦可經 -O-取代之碳數為 1~14 之伸烷基。 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 如上所述那樣為與 Q^1 同樣地定義之基。若 Q^1 及 Q^2 之伸烷基之鏈長較長，則存在化合物 (1) 顯示出較廣之液晶溫度範圍之傾向，且若於伸烷基中導入氧，則存在於極性溶劑中之溶解度變佳之傾向。於 Q^1 為 -COO-時，存在化合物 (1) 顯示出較高之液晶溫度範圍的傾向。

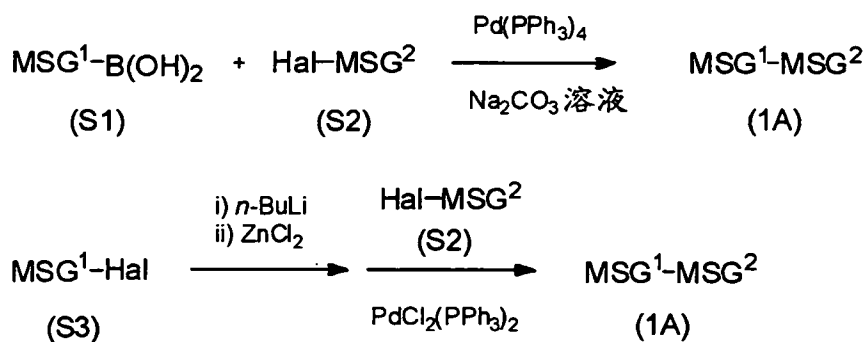
如上所述，藉由適宜選擇聚合性基、環及結合基之種類或者環之個數，可獲得具有目標物性之化合物 (1)。化合物 (1) 可藉由組合有機合成化學的手法而合成。於起始物質 (starting material) 中導入目標末端基、環、及結合基之方法例如在 Houben-Weyl (Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、有機合

成 (Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、有機反應 (Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc.)、綜合有機合成 (Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新實驗化學講座 (丸善) 等書籍中有所記載。於以下所示之方案 (scheme) 中，未特別說明之記號的含義如上所述。

關於結合基 Z^1 之合成，於方案 1~方案 13 中加以說明。於該方案中， MSG^1 及 MSG^2 是具有至少一個環之 1 價有機基。多個 MSG^1 (或 MSG^2) 可相同亦可不同。化合物 (1A) ~ 化合物 (1L) 相當於本發明之化合物 (1)。

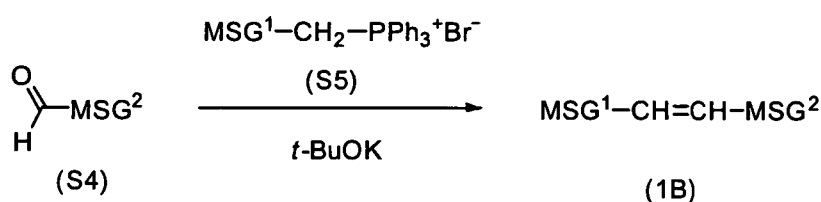
<方案 1> 結合基 Z^1 為單鍵之化合物

如下所示，可使芳基硼酸 (S1) 與藉由公知之方法而合成的化合物 (S2) 於碳酸鹽水溶液中、四(三苯基膦)鈀等觸媒之存在下進行反應而合成化合物 (1A)。該化合物 (1A) 亦可藉由如下方式而合成：使藉由公知之方法而合成的化合物 (S3) 與正丁基鋰反應，繼而與氯化鋅反應後，於二氯雙(三苯基膦)鈀等觸媒之存在下與化合物 (S2) 進一步反應。



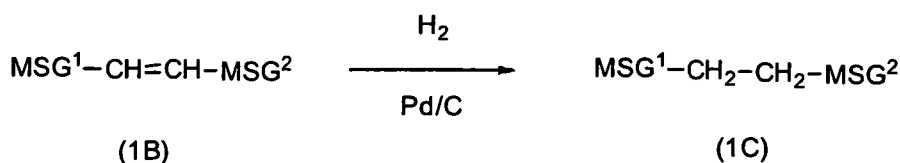
<方案 2> 結合基 Z^1 為 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 之化合物

如下所示，可使於藉由公知之方法而合成的磷鹽 (S5) 中添加第三丁醇鉀等鹼而產生之磷內鎊 (phosphorus ylide) 與醛 (S4) 反應而合成化合物 (1B)。由於反應條件或基質而生成順式體，因此可視需要藉由公知之方法而將順式體異構化為反式體。



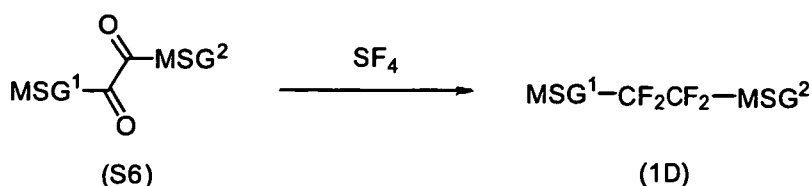
<方案 3> 結合基 Z^1 為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 之化合物

如下所示，於鈀碳等觸媒之存在下將化合物 (1B) 氫化，藉此可合成化合物 (1C)。



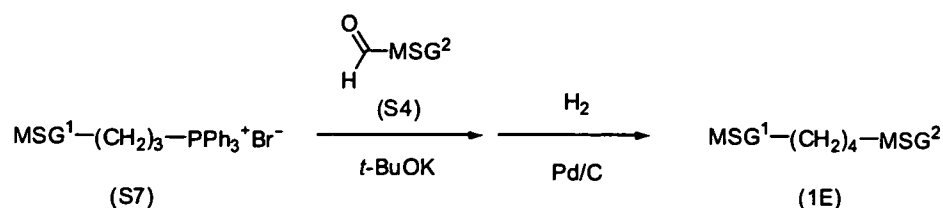
<方案 4> 結合基 Z^1 為 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 之化合物

如下所示，依照 J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414 中記載之方法，於氟化氫觸媒之存在下，以四氟化硫將二酮 (S6) 氟化，藉此可合成具有 $-(\text{CF}_2)_2-$ 之化合物 (1D)。



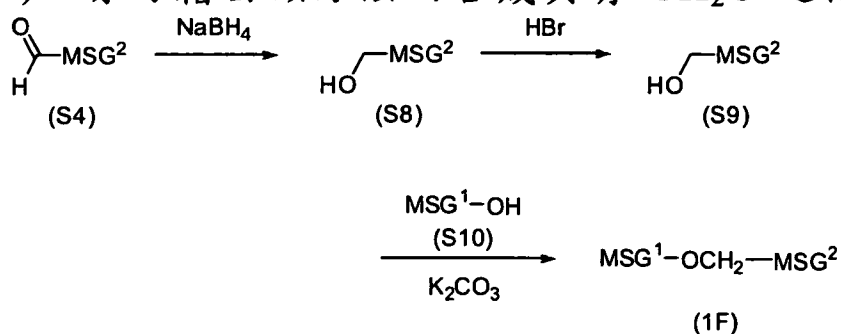
<方案 5> 結合基 Z^1 為 $-(CH_2)_4-$ 之化合物

如下所示，依照方案 2 之方法，使用磷鹽 (S7) 代替磷鹽 (S5) 而合成具有 $-CH_2CH_2-CH=CH-$ 之化合物，對其進行接觸氫化，藉此可合成化合物 (1E)。



<方案 6> 結合基 Z^1 為 $-CH_2O-$ 或 $-OCH_2-$ 之化合物

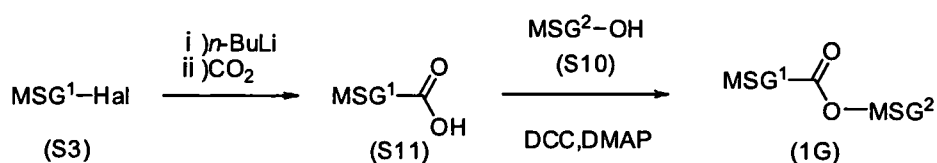
如下所示，首先，用硼氫化鈉等還原劑將化合物 (S4) 還原而獲得化合物 (S8)。用氫溴酸等將所述化合物 (S8) 鹵化而獲得化合物 (S9)。繼而，於碳酸鉀等之存在下使化合物 (S9) 與化合物 (S10) 反應，藉此可合成化合物 (1F)。亦可藉由該方法而合成具有 $-CH_2O-$ 之化合物。



<方案 7> 結合基 Z^1 為 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 之化合物

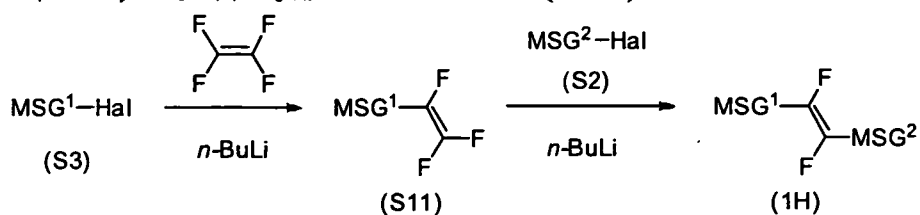
如下所示，使化合物 (S3) 與正丁基鋰反應，繼而與二氧化碳反應而獲得羧酸 (S11)。使化合物 (S11) 與苯

酚 (S10) 於 DCC (1,3-二環己基碳二醯亞胺) 及 DMAP (4-二甲胺基吡啶) 之存在下進行脫水, 藉此可合成具有 -COO- 之化合物 (1G)。亦可藉由該方法而合成具有 -OCO- 之化合物。而且, 使 (S11) 與亞硫醯氯 (thionyl chloride) 或草醯氯等作用而衍生為醯氯化合物, 於吡啶或三乙基胺等鹼之存在下與 (S10) 作用, 藉此亦可合成 (1G)。



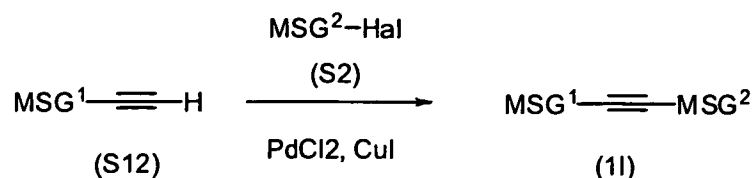
<方案 8> 結合基 Z^1 為 -CF=CF- 之化合物

如下所示, 首先, 以正丁基鋰對化合物 (S3) 進行處理, 然後使其與四氟乙烯反應而獲得化合物 (S12)。繼而, 以正丁基鋰對化合物 (S2) 進行處理, 然後使其與化合物 (S12) 反應, 藉此可合成化合物 (1H)。亦可藉由選擇反應條件而製造順式體之化合物 (1H)。



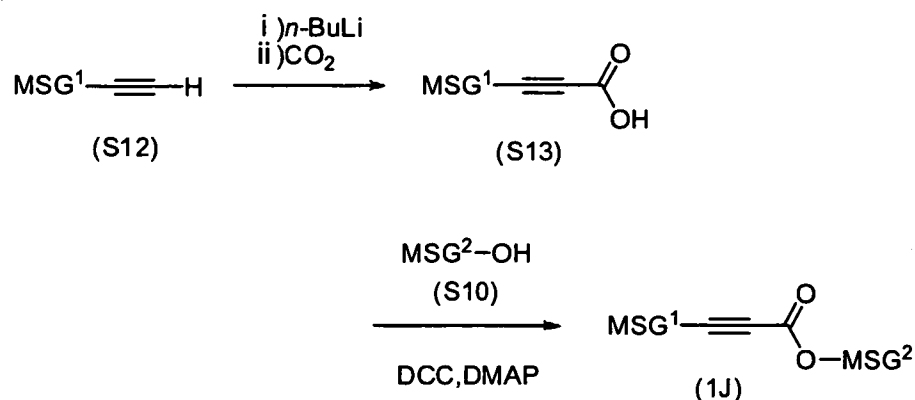
<方案 9> 結合基 Z^1 為 -C≡C- 之化合物

如下所示, 於二氯化鈹及鹵化銅之觸媒的存在下, 使化合物 (S12) 與化合物 (S2) 反應, 藉此可合成化合物 (1I)。



<方案 10> 結合基 Z^1 為 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}-$ 之化合物

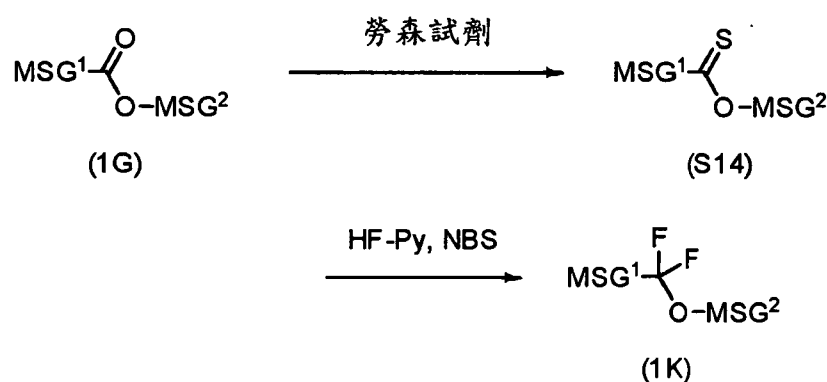
如下所示，首先，用正丁基鋰將化合物 (S12) 鋰化後，使二氧化碳作用而獲得羧酸 (S13)。繼而，使羧酸 (S13) 與苯酚 (S10) 於 DCC 及 DMAP 之存在下進行脫水，藉此可合成具有 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}-$ 之化合物 (J)。亦可藉由該方法而合成具有 $-\text{OCO}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 之化合物。而且，於方案 7 中，亦可如由 (S11) 衍生為 (1G) 那樣地，經由醯氯化合物而合成 (1J)。



<方案 11> 結合基 Z^1 為 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCF}_2-$ 之化合物

如下所示，首先，以勞森試劑 (Lawesson's reagent) 等硫化劑對化合物 (1G) 進行處理而獲得化合物 (S14)。繼而，使用氟化氫吡啶錯合物及 NBS (N-溴丁二醯亞胺) 將化合物 (S14) 氟化，藉此可合成具有 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 之化合物

(1K)。而且，亦可藉由用(二乙基胺基)三氟化硫(DAST)將化合物(S14)氟化而合成化合物(1K)。亦可藉由該方法而合成具有 $-\text{OCF}_2-$ 之化合物。亦可藉由 P. Kirsch et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1480. 中記載之方法而生成該些結合基。

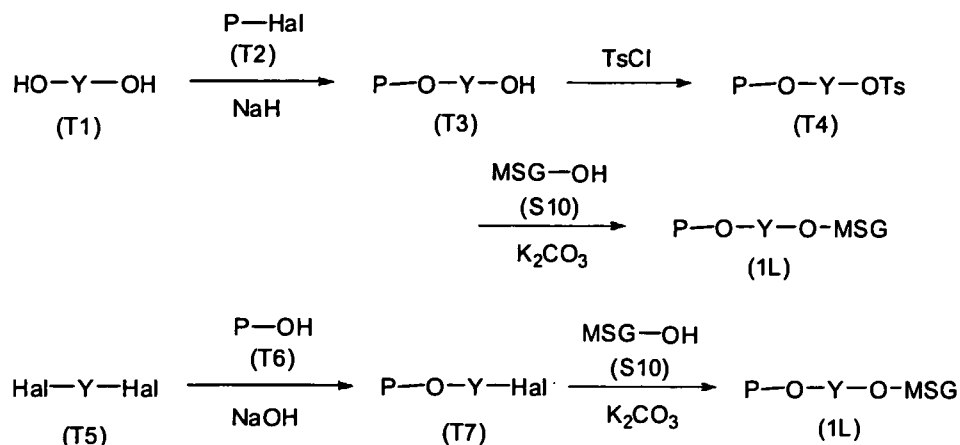


於聚合性基之導入方法中，藉由方案 12 及方案 13 進行說明。於該些方案中，MSG 為具有至少一個環的 1 價有機基。多個 MSG 可相同亦可不同。Y 為碳數為 1~21 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟或氯取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代。而且，P 為所述之式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基。化合物(1L)相當於本發明之化合物(1)。

<方案 12> 自聚合性基導入之情形

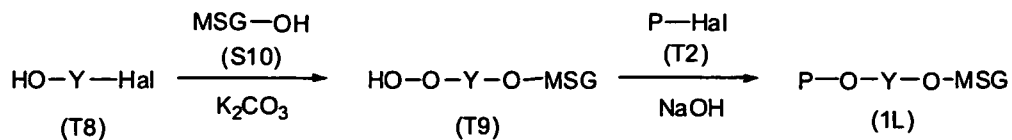
如下所示，藉由使用氫化鈉等鹼使二醇(T1)與藉由公知之方法而合成的化合物(T2)反應而合成單醚體(T3)。用對甲苯磺醯氯等對其進行甲苯磺醯基化而獲得(T4)。其次，使用碳酸鉀等鹼而使甲苯磺酸鹽(T4)與

(S10) 反應，藉此可合成化合物 (1L)。該化合物亦可藉由如下方式而合成：使用氫氧化鈉等鹼，使藉由公知之方法而合成的化合物 (T5) 與聚合性基之醇體 (T6) 反應而獲得單醚體 (T7)，其次使用碳酸鉀等鹼而使單醚衍生物 (T7) 與 (S10) 反應。



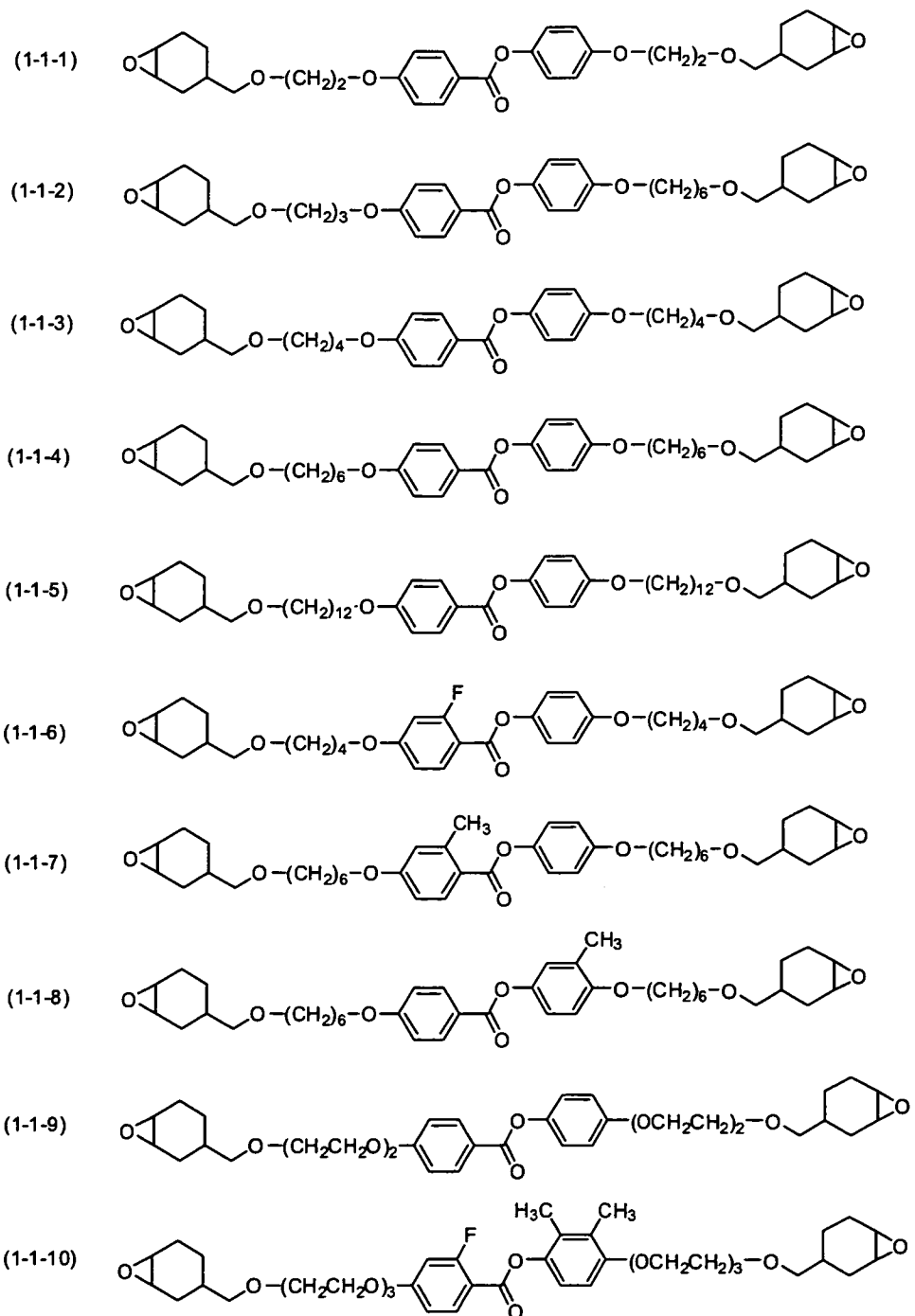
<方案 13> 其後導入聚合性基之情形

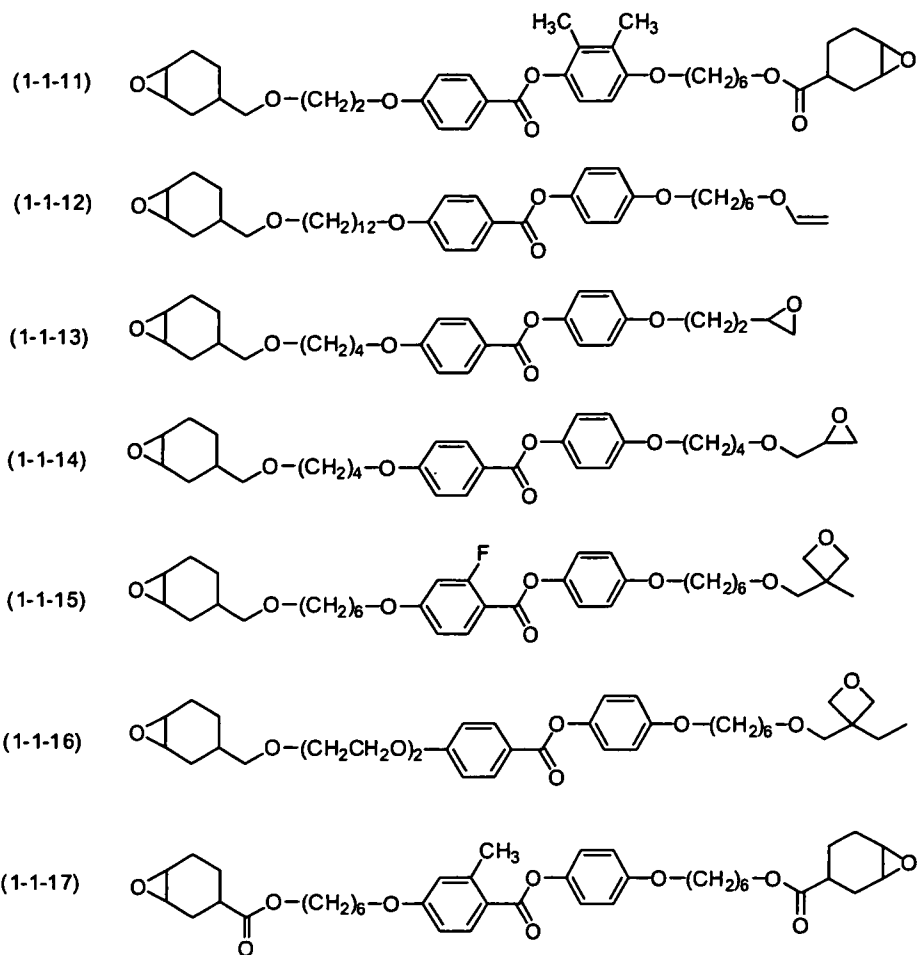
如下所示，可藉由使用碳酸鉀等鹼，使 (S10) 與藉由公知之方法而合成的化合物 (T8) 反應而合成單醚體 (T9)。其次，使用氫氧化鈉等鹼而使單醚體 (T9) 與 (T2) 反應，藉此可合成化合物 (1L)。



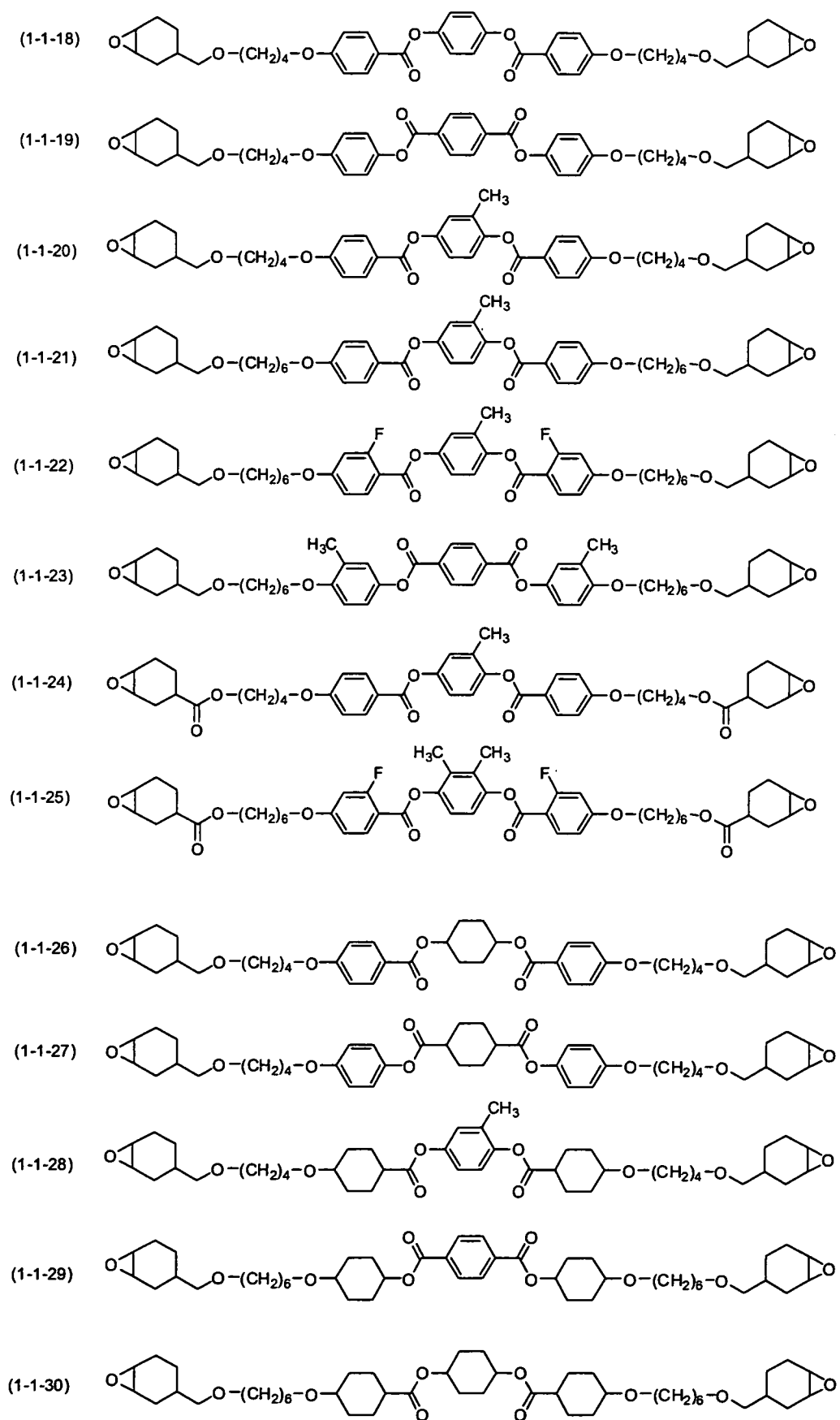
化合物 (1) 可藉由將上述方法適宜組合而合成，但並非必須限制於上述方法。藉由如上所述之方法而合成之化合物之例子表示如下。另外，藉由上述方式而合成之化合

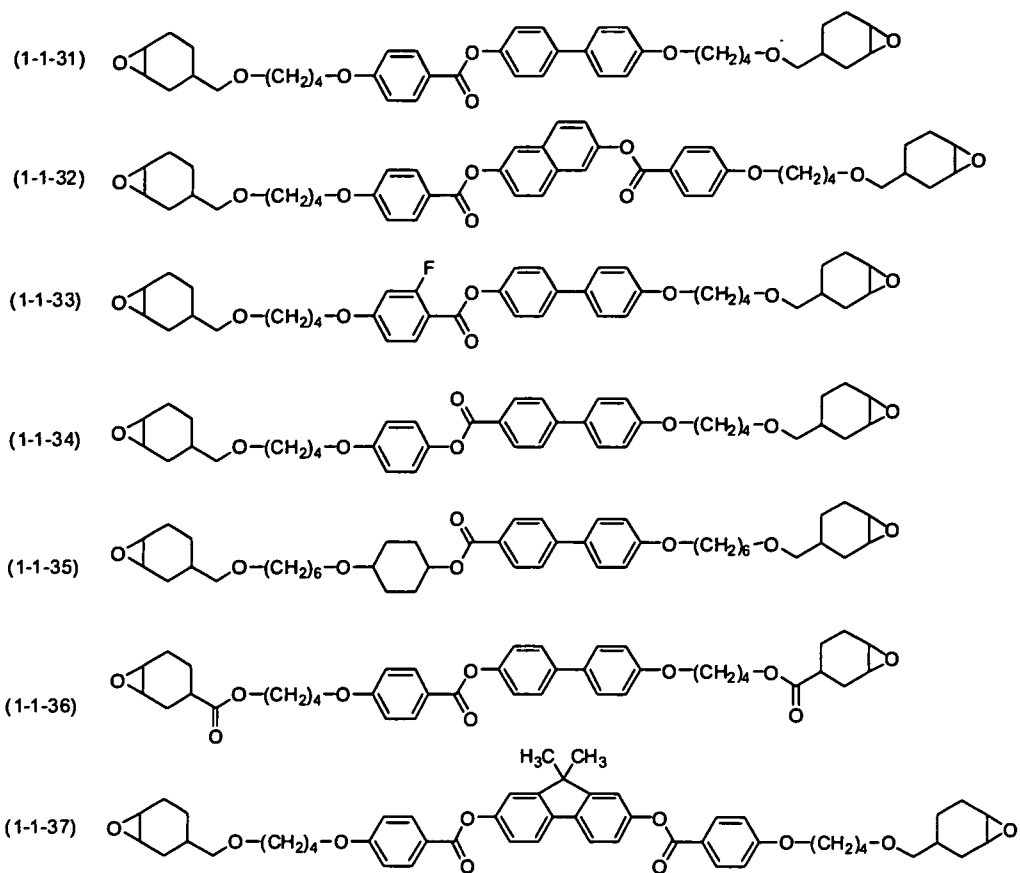
物之結構例如可藉由質子 NMR 光譜而確認。



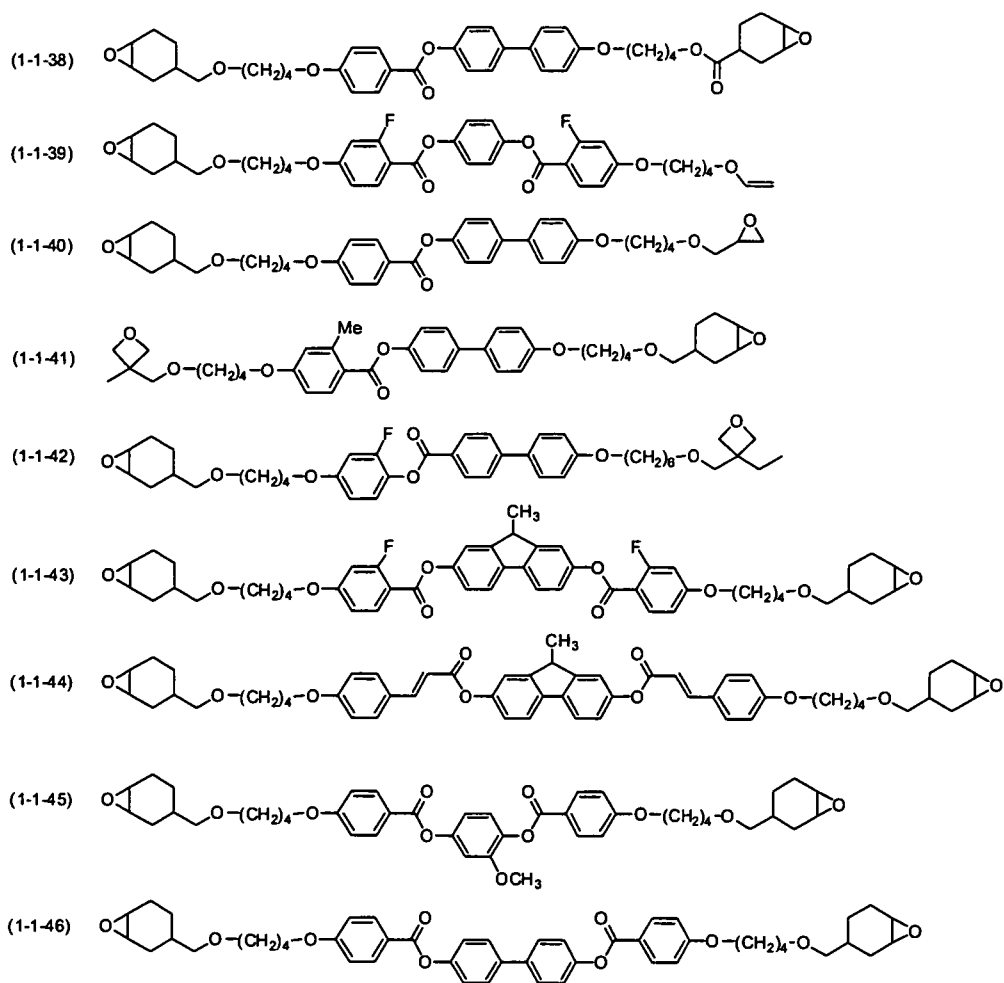


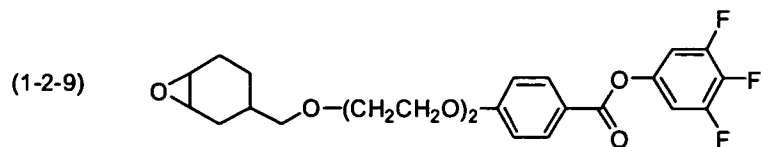
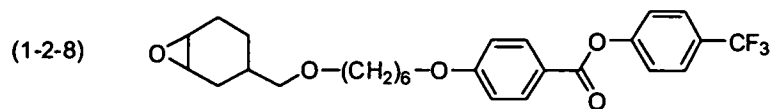
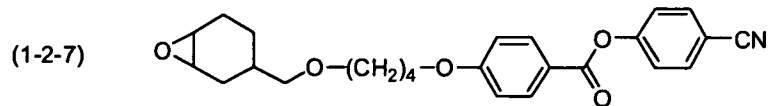
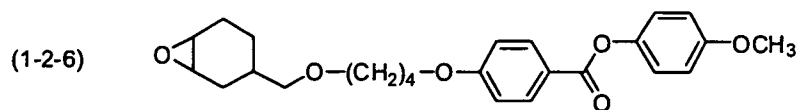
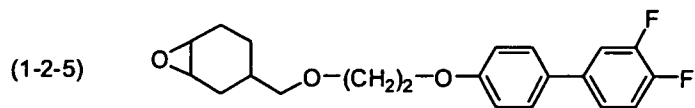
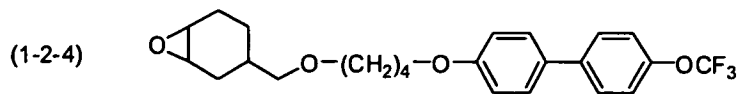
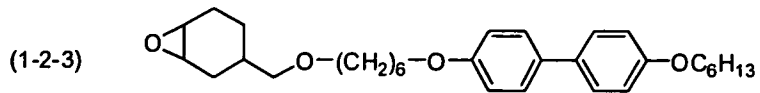
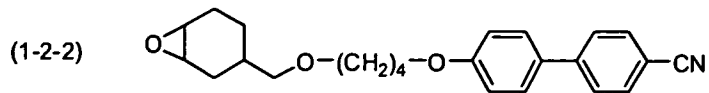
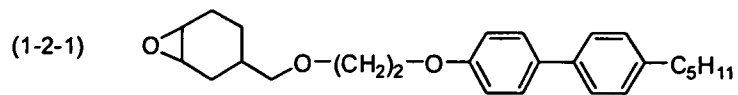
36007pif



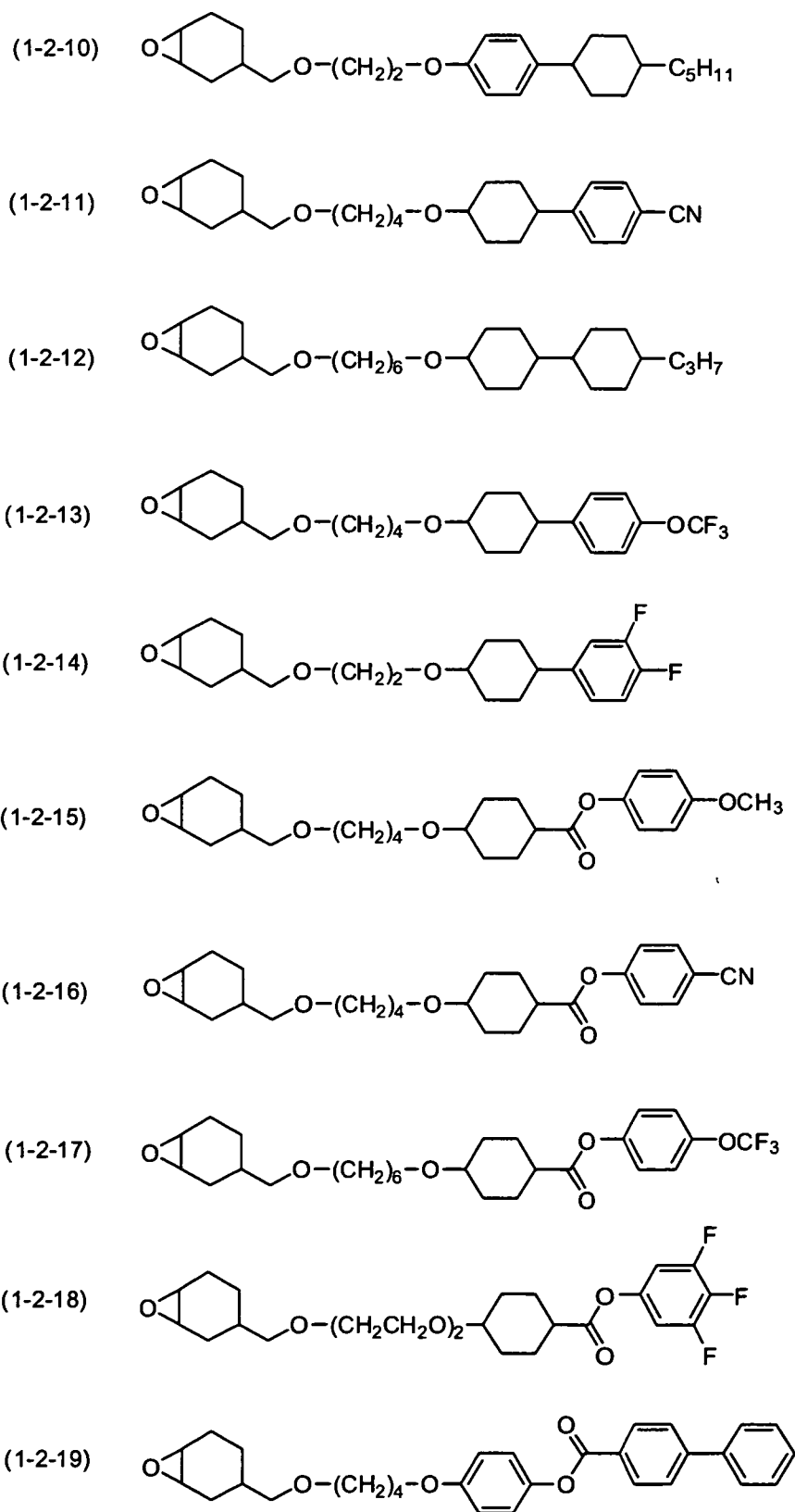


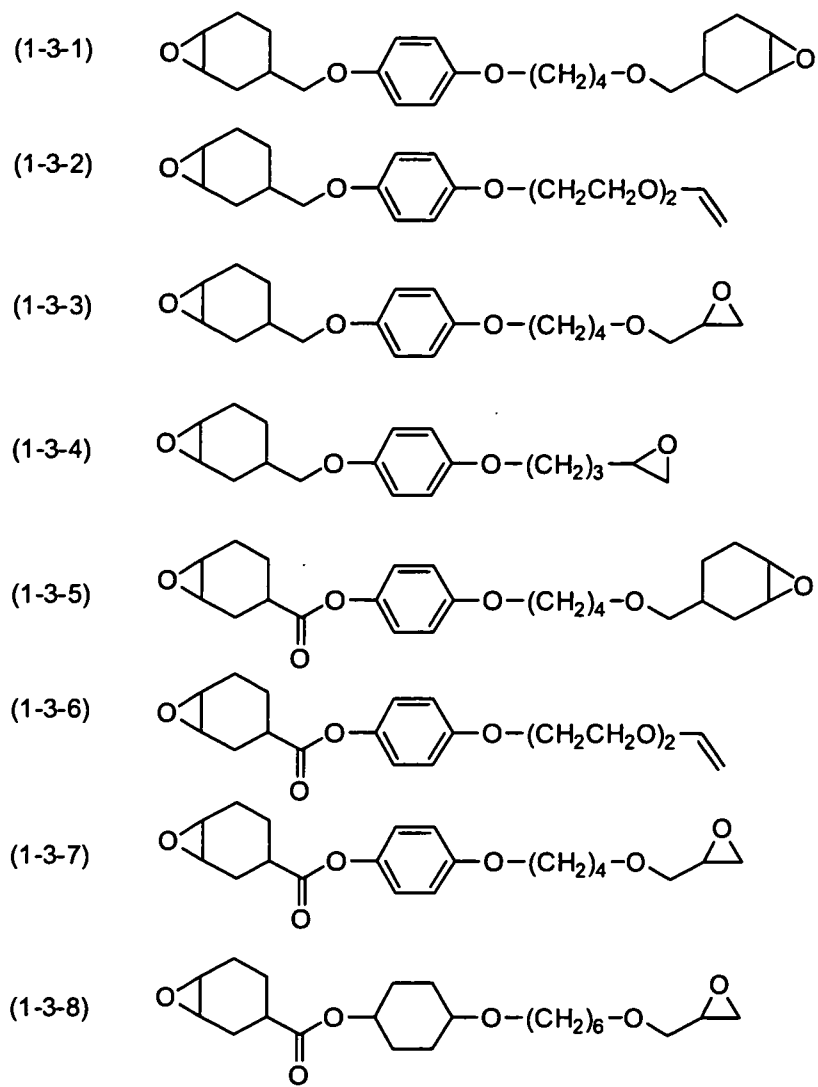
36007pif



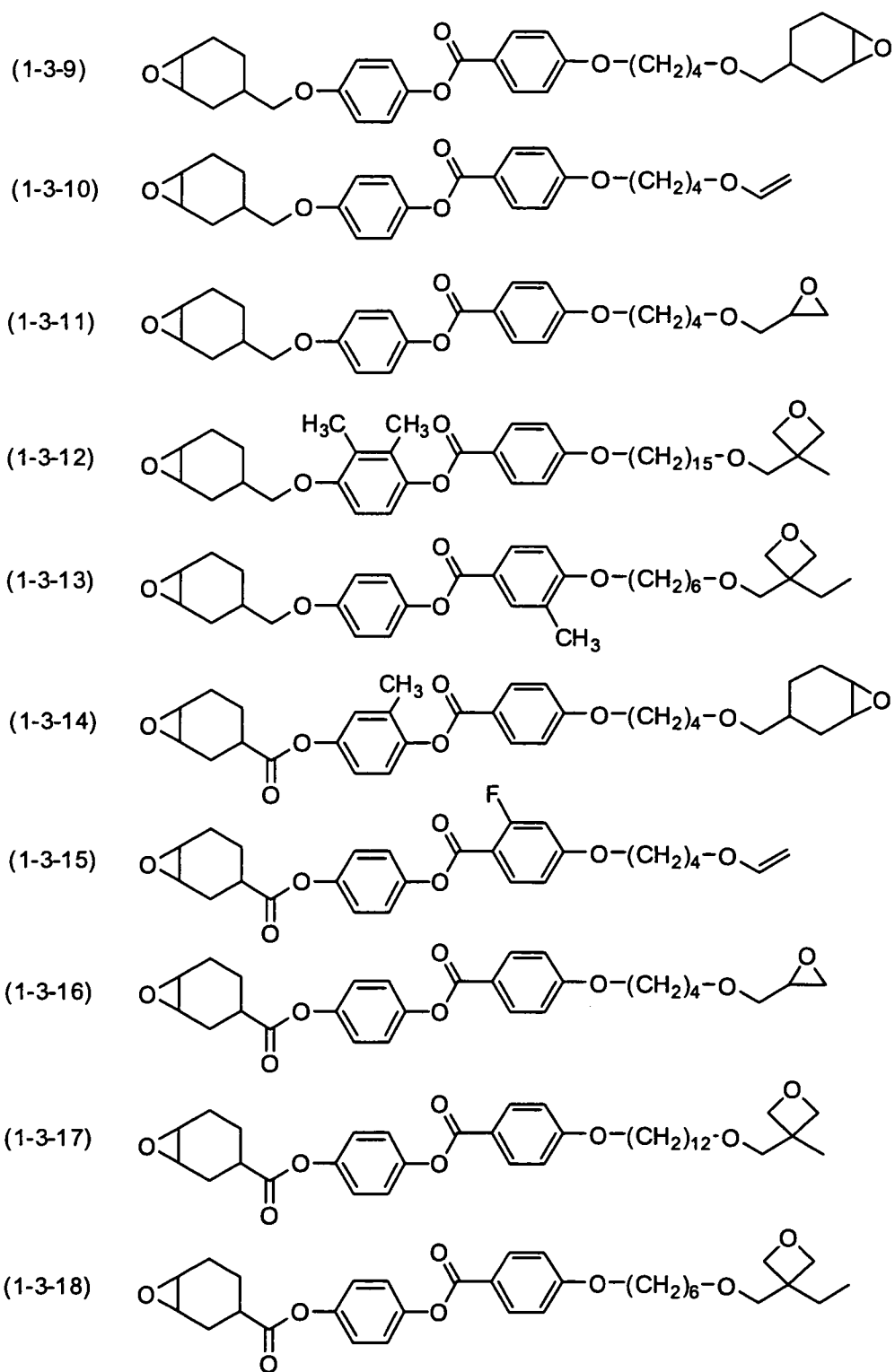


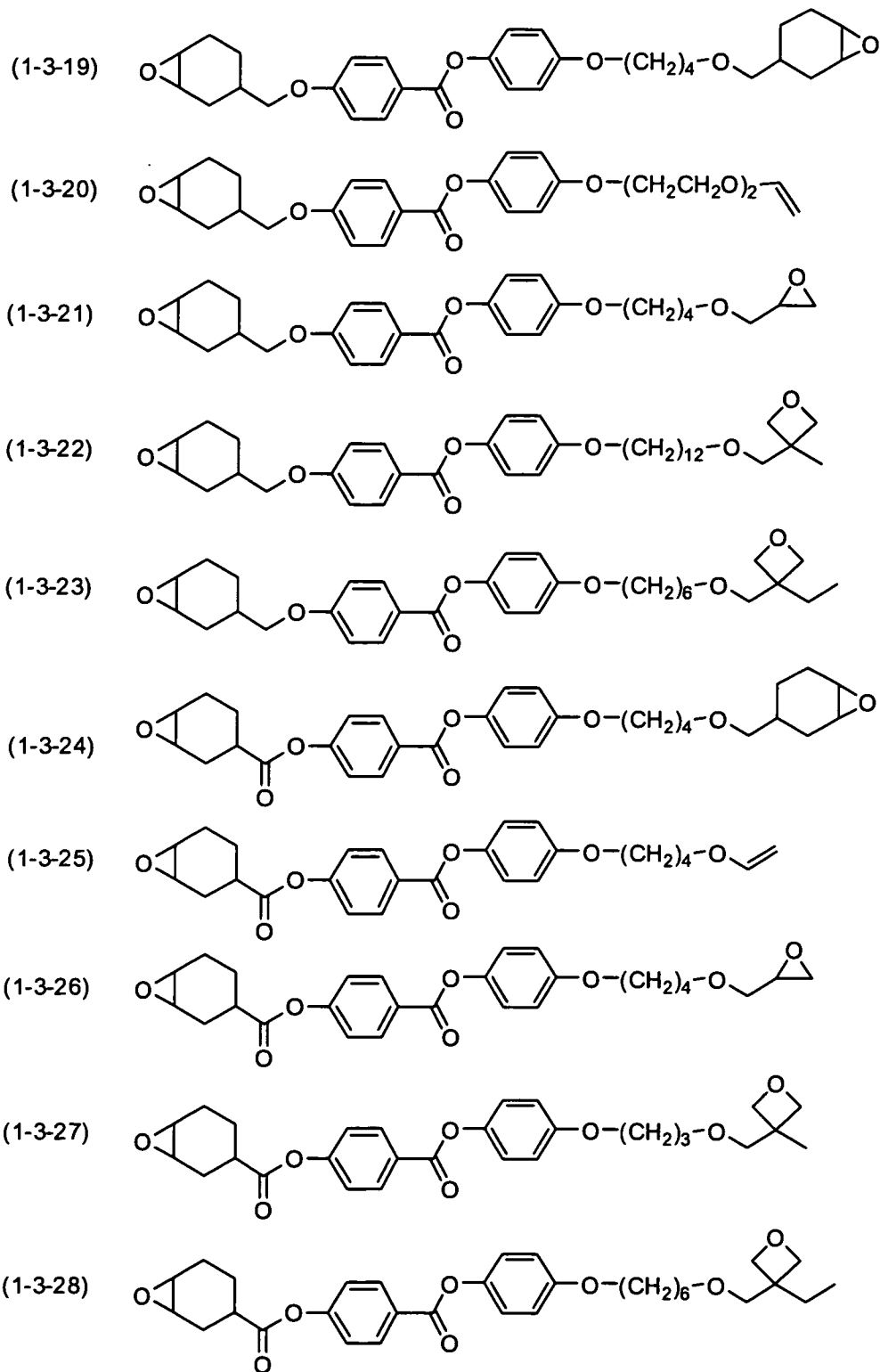
36007pif



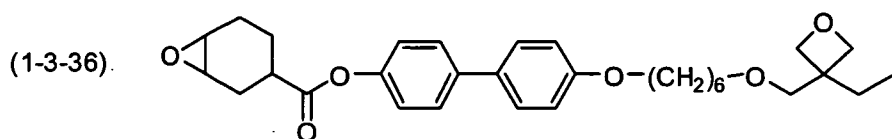
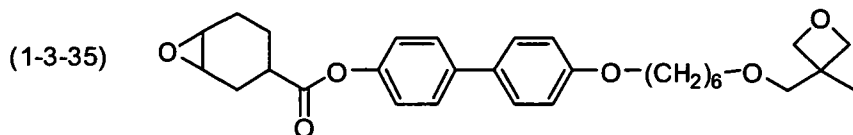
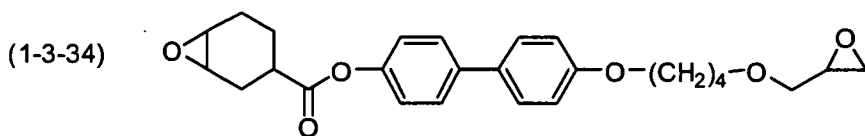
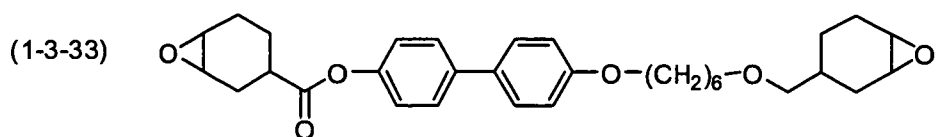
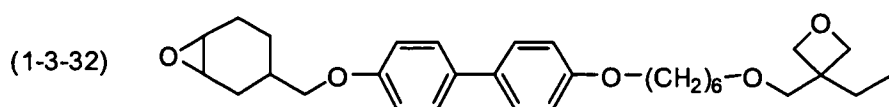
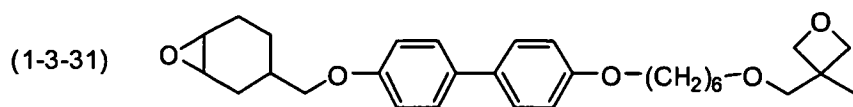
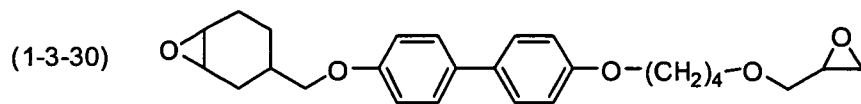
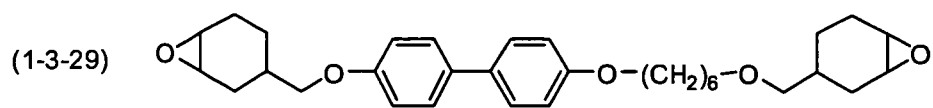


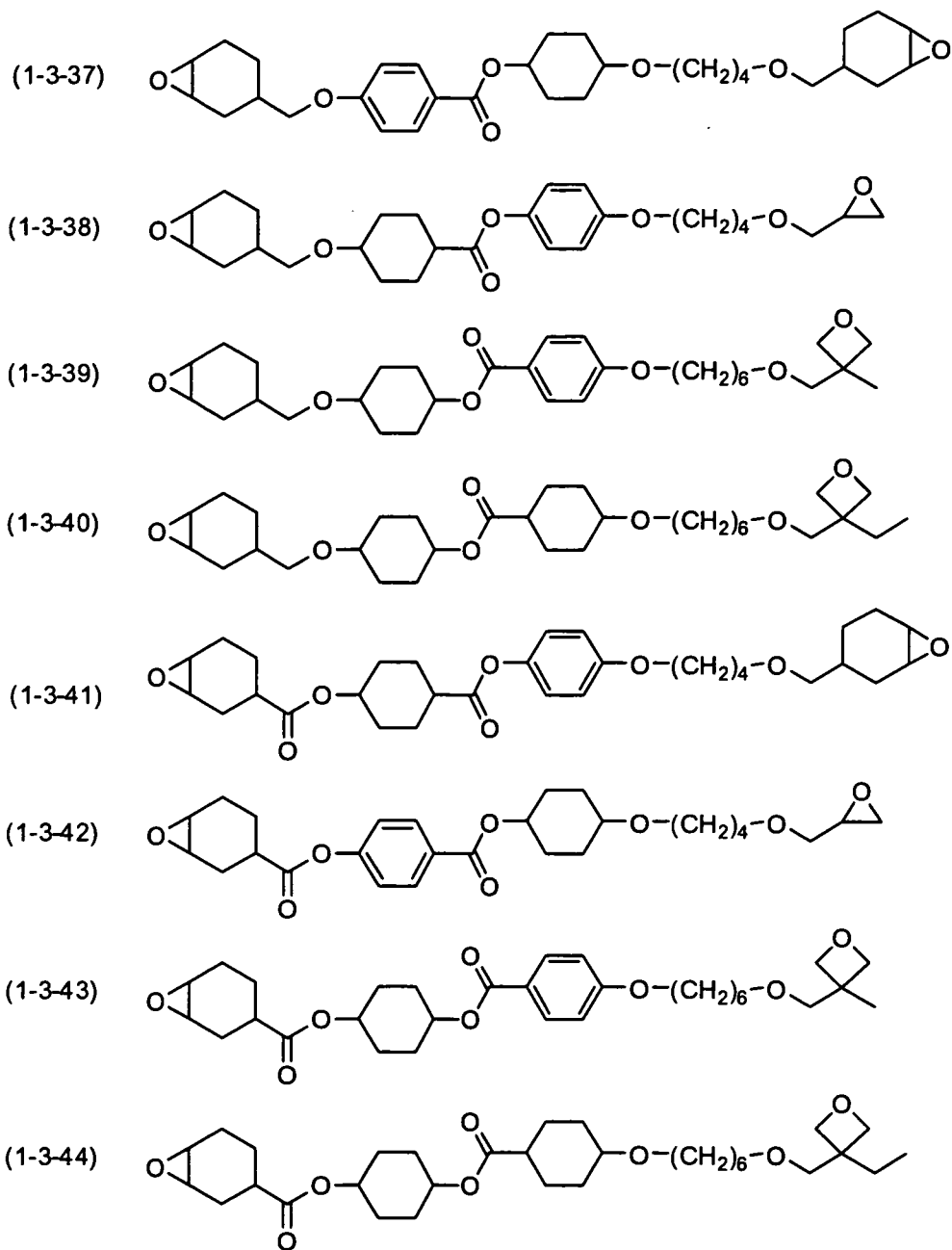
36007pif



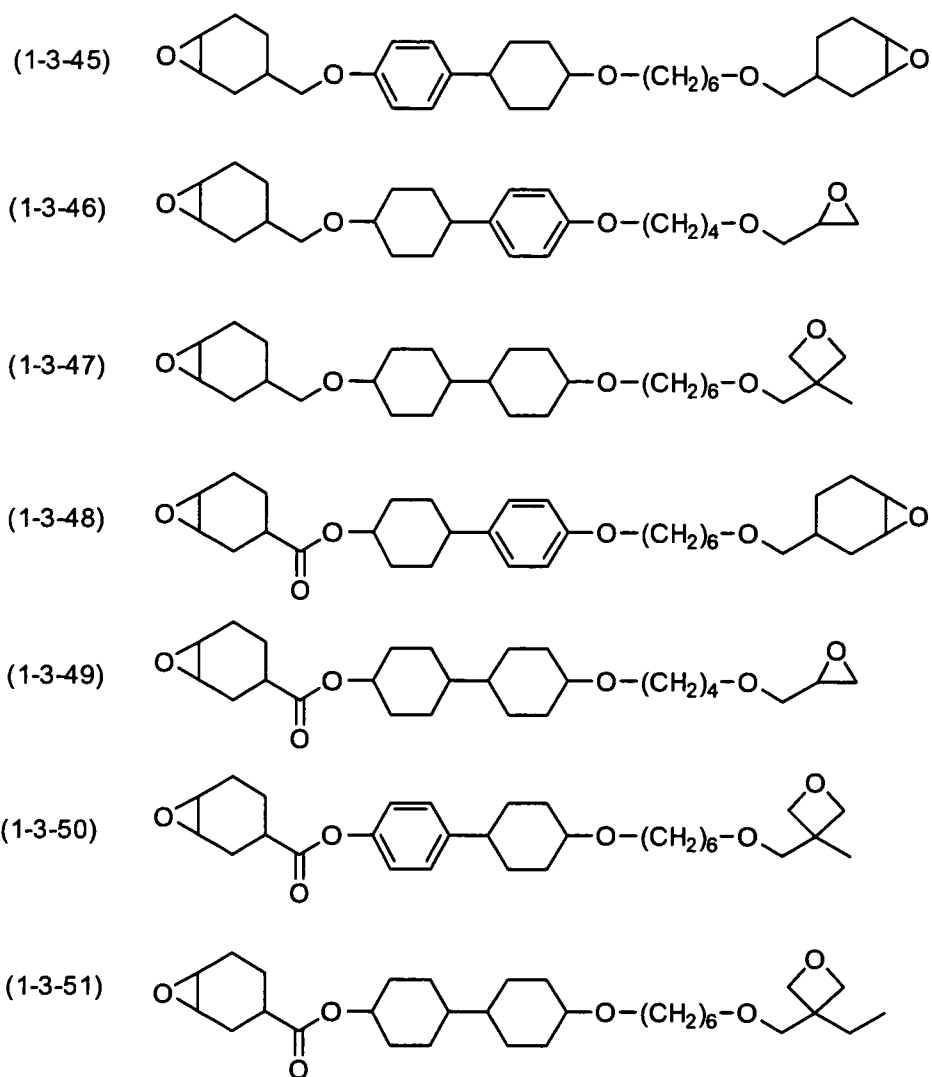


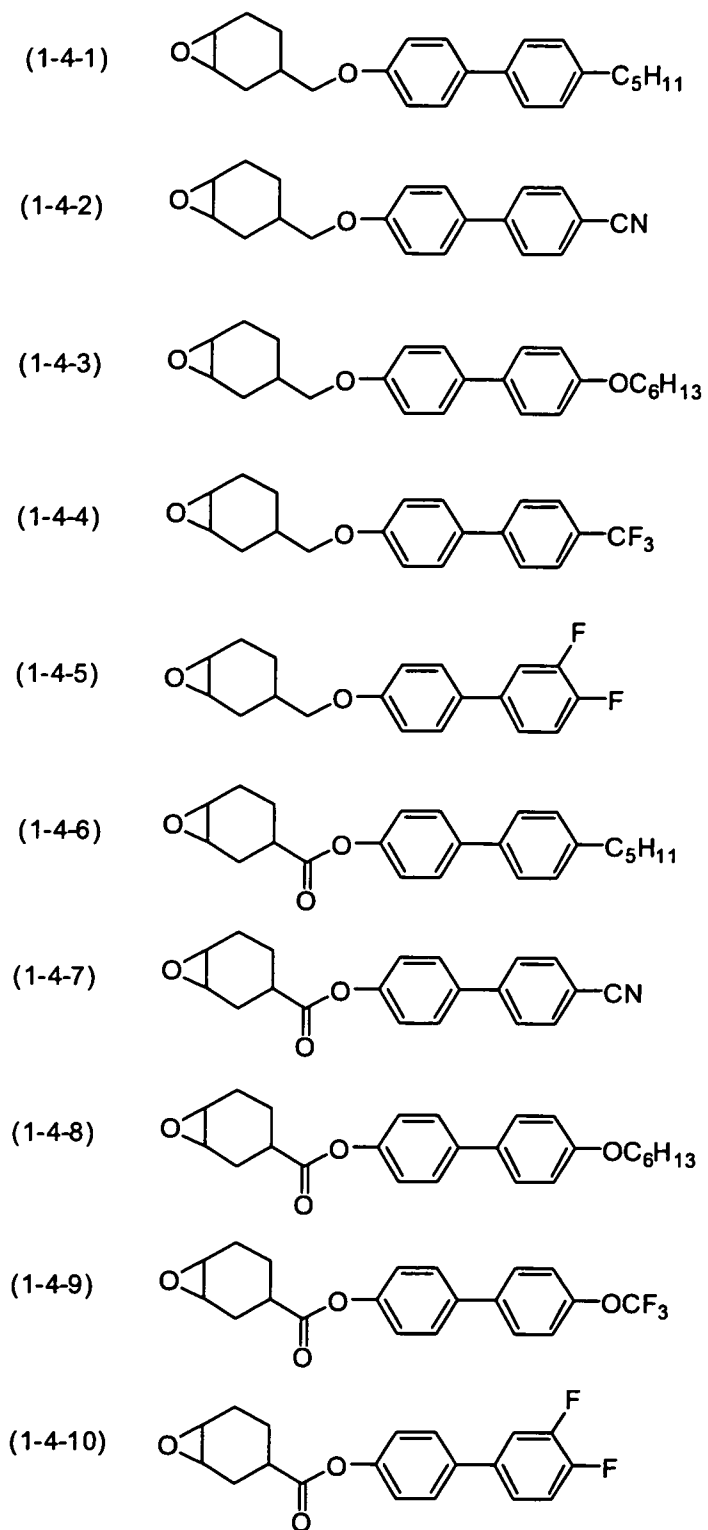
36007pif



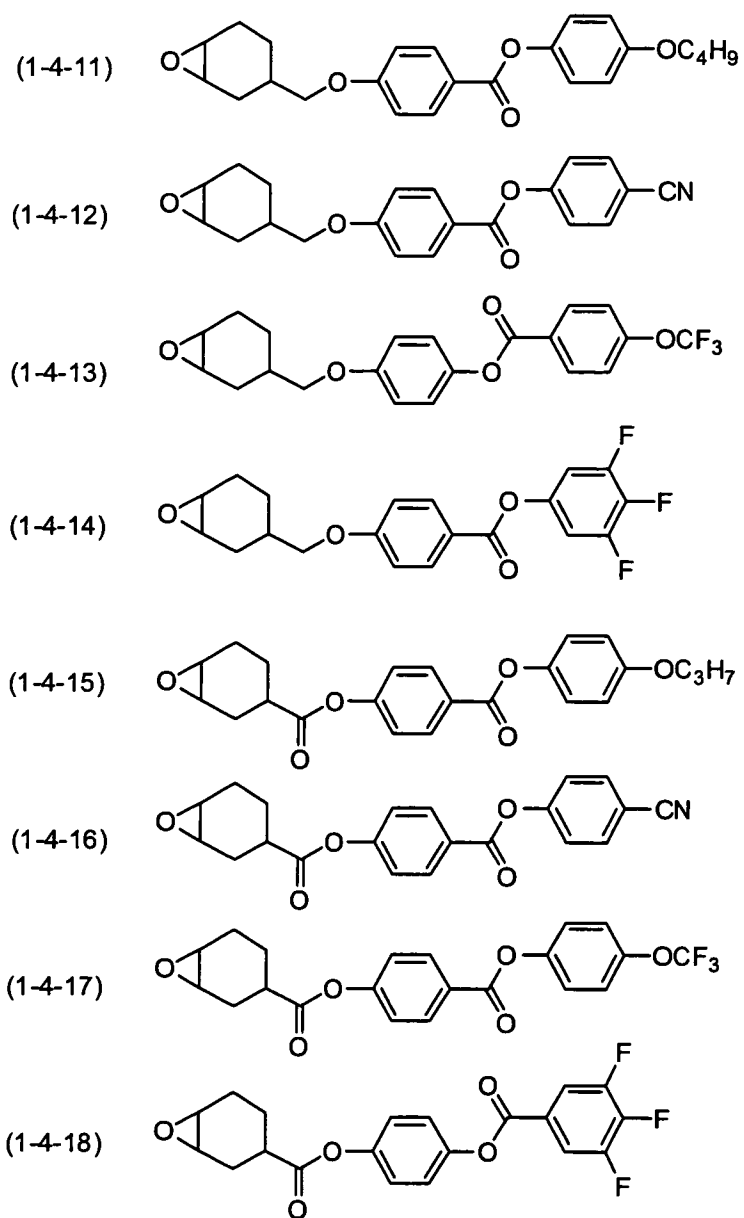


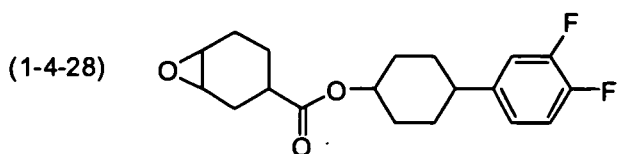
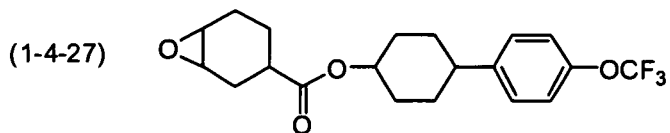
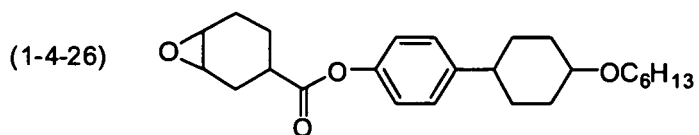
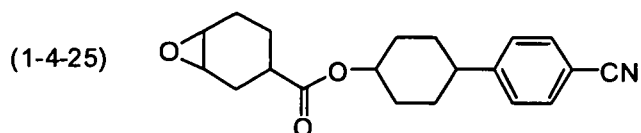
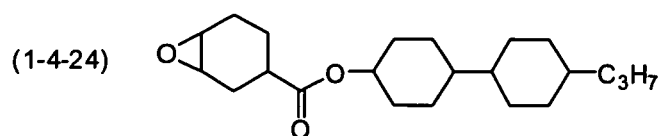
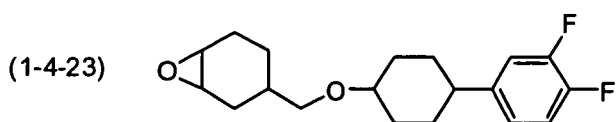
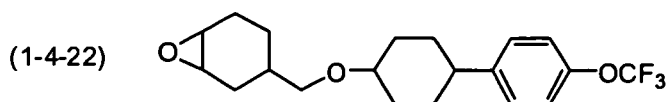
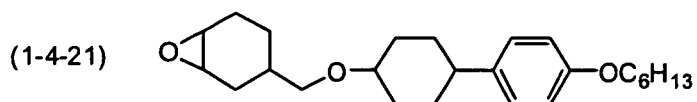
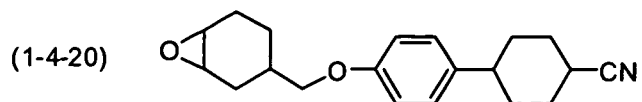
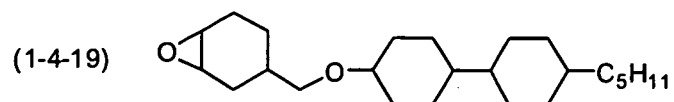
36007pif



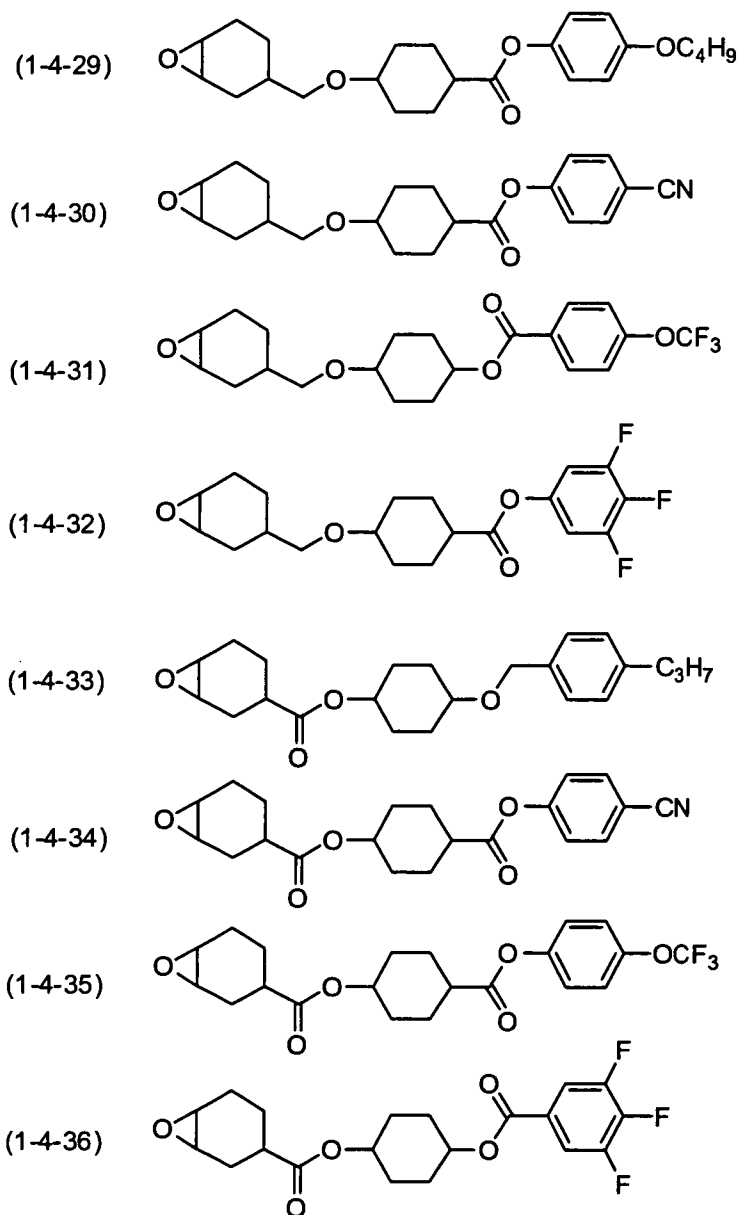


36007pif





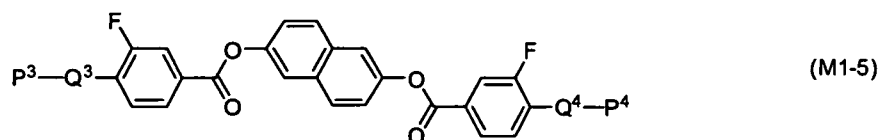
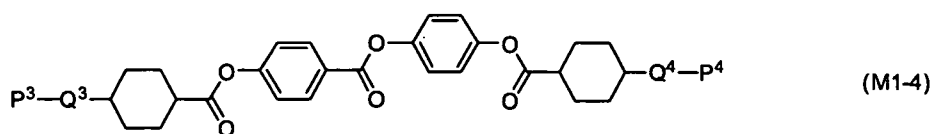
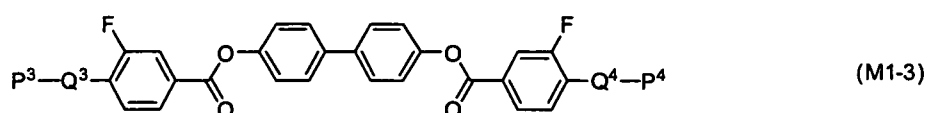
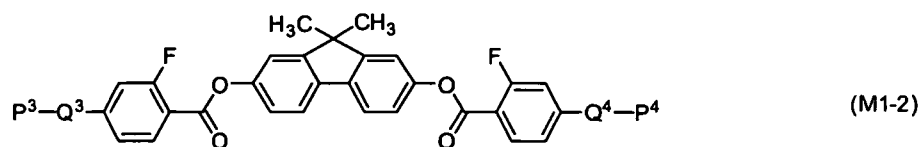
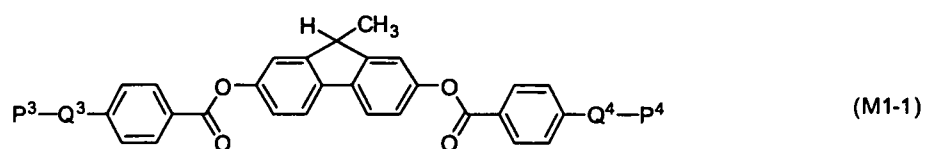
36007pif



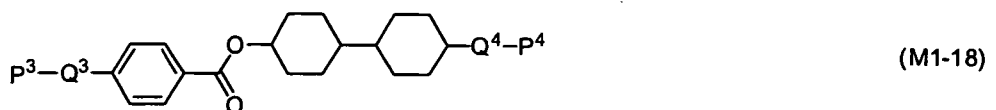
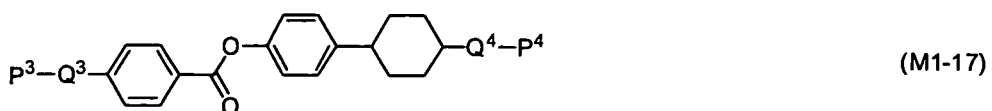
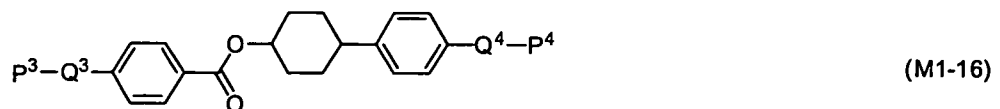
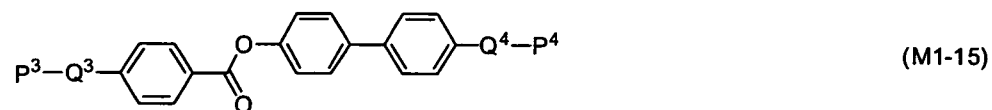
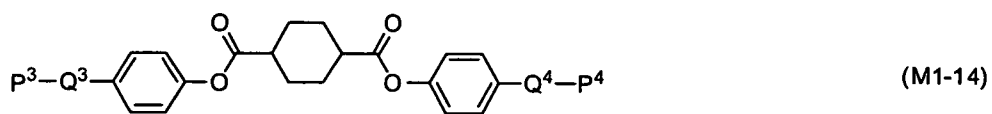
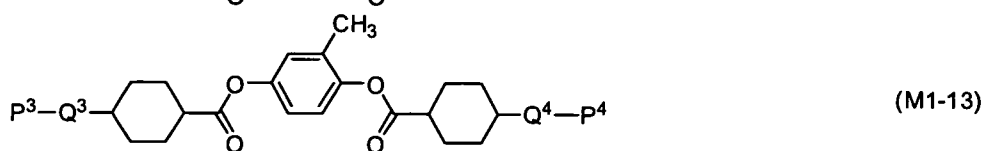
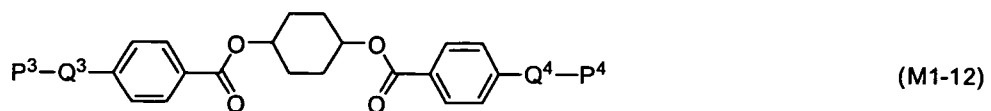
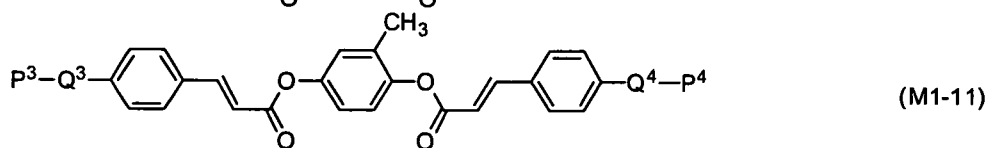
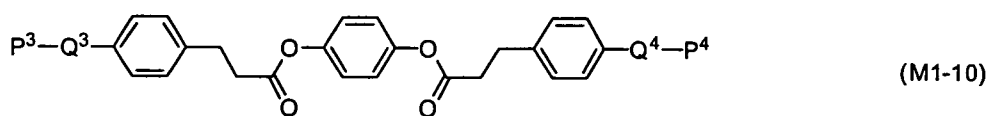
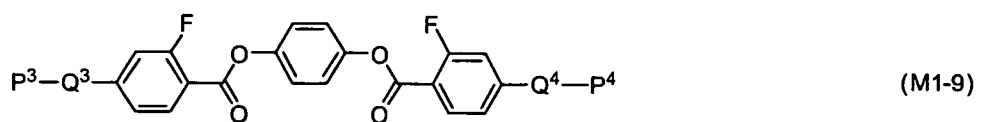
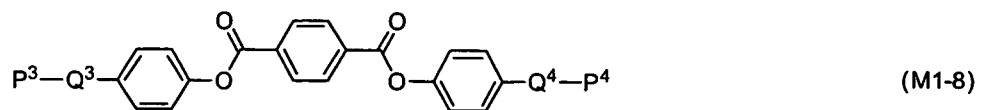
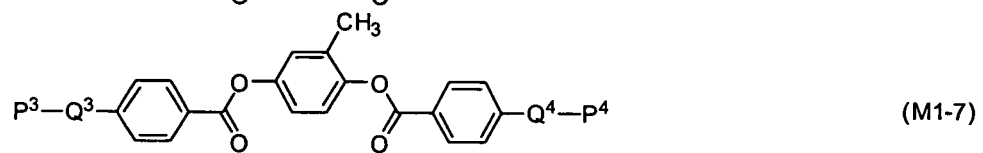
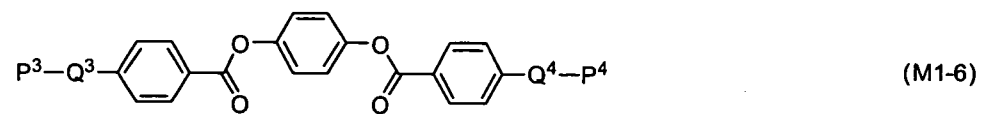
其次，對本發明之聚合性液晶組成物加以說明。本發明之組成物包含化合物(1)之至少一種。而且，本發明之組成物亦可包含化合物(1)之至少一種與選自由化合物(M1)及化合物(M2)所構成之群組的至少一種化合物。化合物(M1)顯示出較廣之液晶相表現性，而且於結構中具有2個聚合性基，因此可形成3維網狀結構，且可形成具有較高之機械強度的聚合物。化合物(M2)具有1個聚

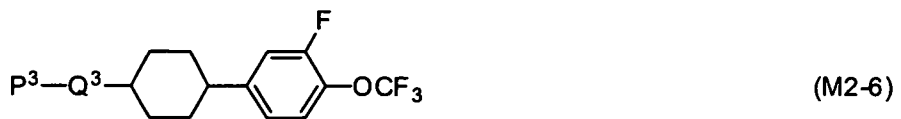
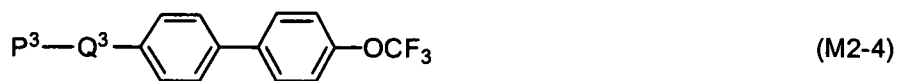
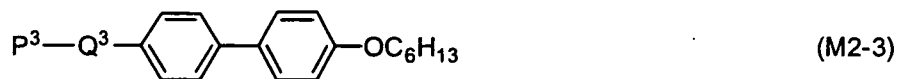
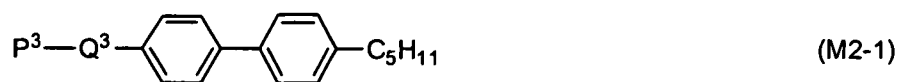
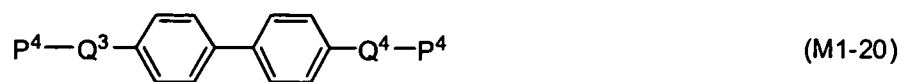
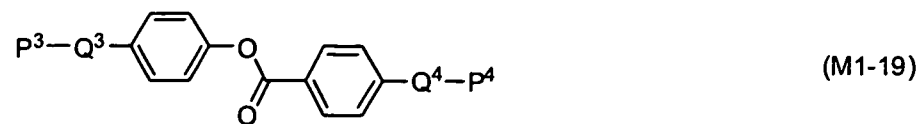
合性基，且分子長軸方向中，於該聚合性基之相反側具有極性基等取代基，因此可於液晶狀態下之調整配向控制。於化合物 (M1) 及化合物 (M2) 之任意化合物中，於環 A^3 為 1,4-伸苯基之情形時可製備具有較高之光學異向性 (Δn) 的組成物，於環 A^3 為萘-2,6-二基或萘-2,7-二基之情形時可製備具有更高之光學異向性 (Δn) 的組成物，於環 A^3 為 1,4-伸環己基之情形時可製備具有較低之光學異向性 (Δn) 的組成物。

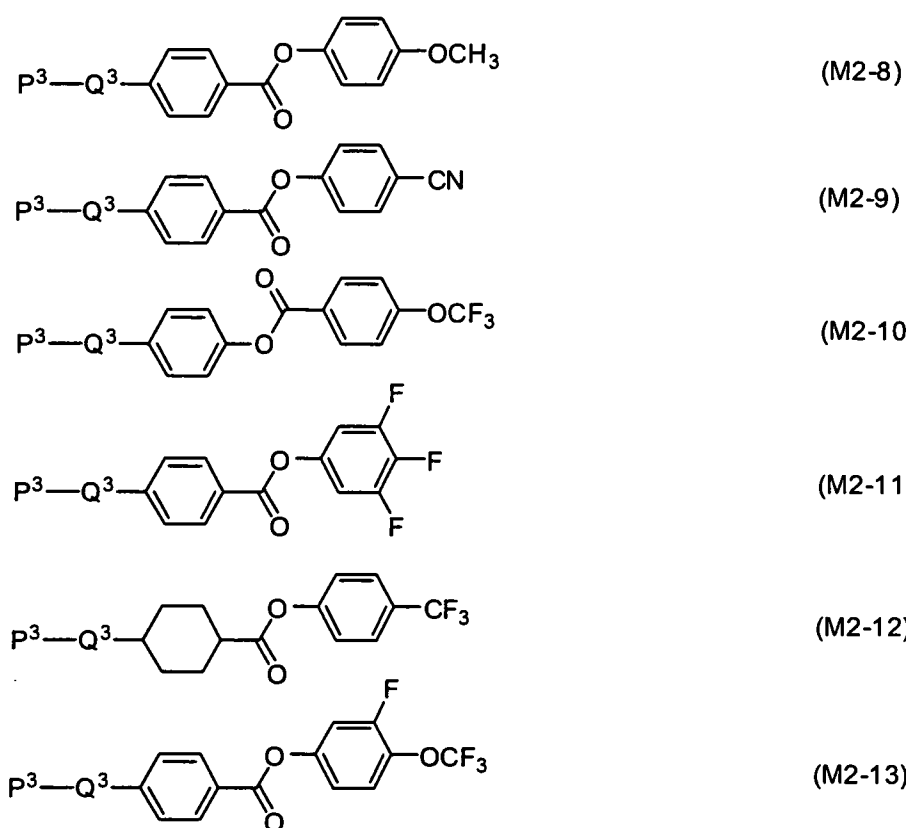
化合物 (M1) 及 (M2) 之較佳例可分別列舉如下所示之化合物。



36007pif







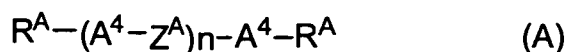
於該些化合物中， Q^3 及 Q^4 與所述式 (M1) 及式 (M2) 中之 Q^3 及 Q^4 同義， P^3 及 P^4 獨立為所述式 (2-2) ~ 式 (2-4) 之任意 1 個所表示之基。

於以下之說明中，將化合物 (M1) 及化合物 (M2) 總稱而表記為化合物 (M)。本發明之聚合性液晶組成物包含化合物 (1) 之至少一種。而且，本發明之聚合性液晶組成物亦可包含化合物 (1) 之至少一種與化合物 (M) 之至少一種。以化合物 (1) 與化合物 (M) 之合計量為基準，本發明之聚合性液晶組成物中之化合物 (1) 的較佳之包含比例為 5 wt% ~ 95 wt%。更佳之比例為 10 wt% ~ 90 wt%，進一步更佳之比例為 30 wt% ~ 80 wt%，特佳之比例為 40 wt% ~ 70 wt%。以化合物 (1) 與化合物 (M) 之合計量為

基準，化合物 (M) 的較佳之包含比例為 5 wt%~95 wt%。更佳之比例為 10 wt%~90 wt%，進一步更佳之比例為 20 wt%~70 wt%，特佳之比例為 30 wt%~60 wt%。本發明之聚合性液晶組成物包含化合物 (1) 與化合物 (M) 作為聚合性化合物，但亦可更包含其他聚合性化合物。該聚合性液晶組成物亦可包含非聚合性化合物、添加物、溶劑等。非聚合性化合物之例子是液晶性化合物之資料庫 LiqCryst (LCI Publisher GmbH, Hamburg, Germany) 中記載之化合物。添加物之例子是非離子性界面活性劑、光陽離子聚合起始劑、光自由基聚合起始劑、熱硬化劑、光敏劑等。

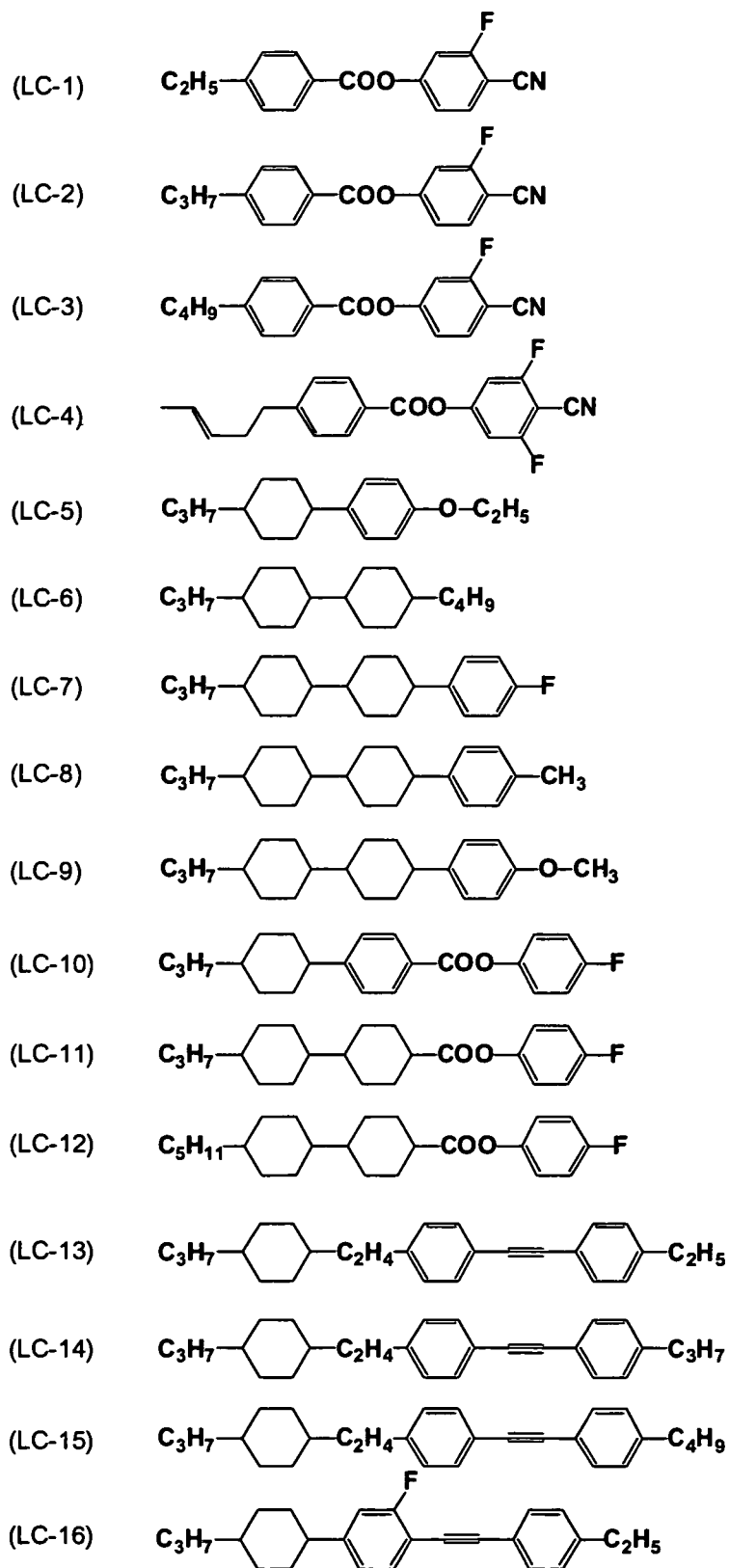
本發明之聚合性液晶組成物亦可包含不具聚合性基之非聚合性液晶性化合物。此種非聚合性液晶性化合物之例子於液晶性化合物之資料庫 LiqCryst (LCI Publisher GmbH, Hamburg, Germany) 中有所記載。此種聚合性液晶組成物亦可更包含二色性色素等添加物。為了獲得光學異向性之控制容易且具有良好之塗佈性的聚合性液晶組成物，並且顯著地表現出本發明之聚合物之效果，聚合性液晶組成物中之非聚合性液晶性化合物的含量相對於化合物 (1) 與其他聚合性化合物之合計量 100 wt% 而言較佳的是 50 wt% 以下，更佳的是 30 wt% 以下。

非聚合性液晶化合物例如可列舉下述式 (A) 所表示之化合物。

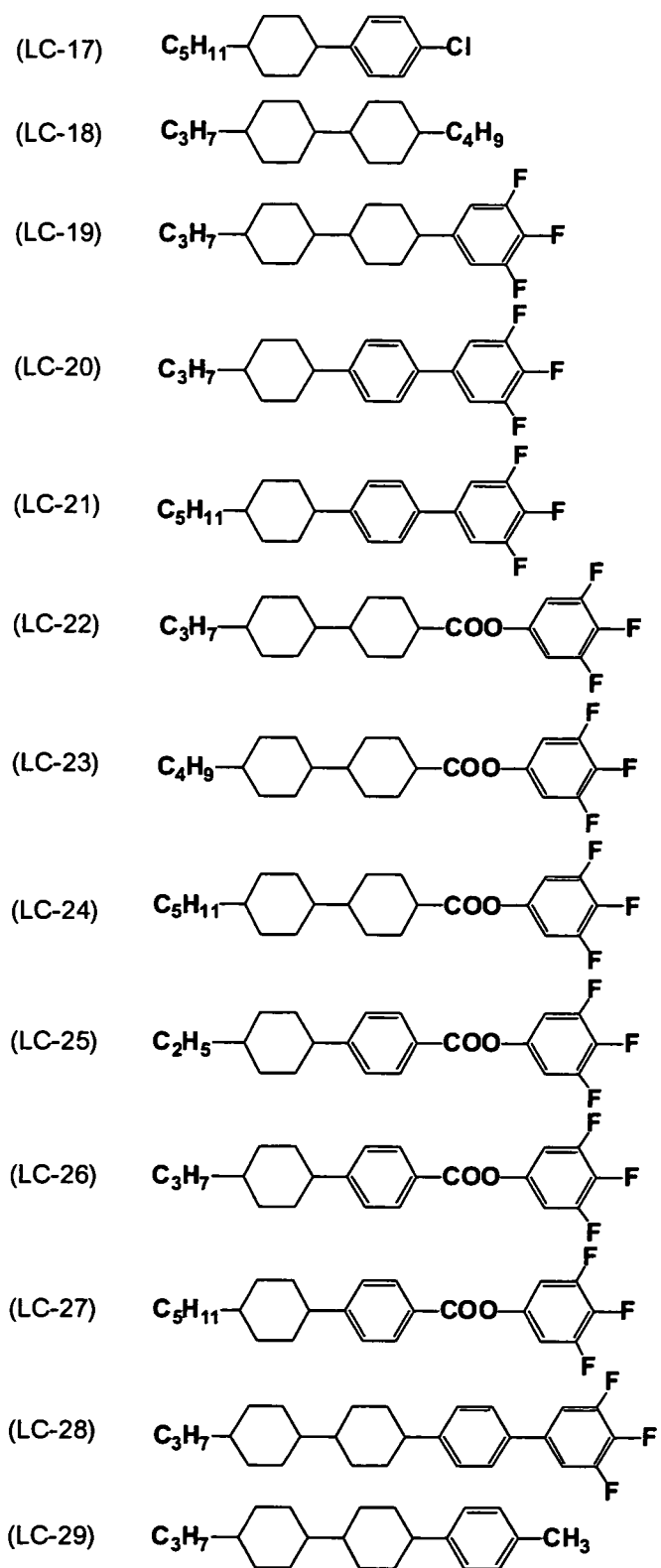


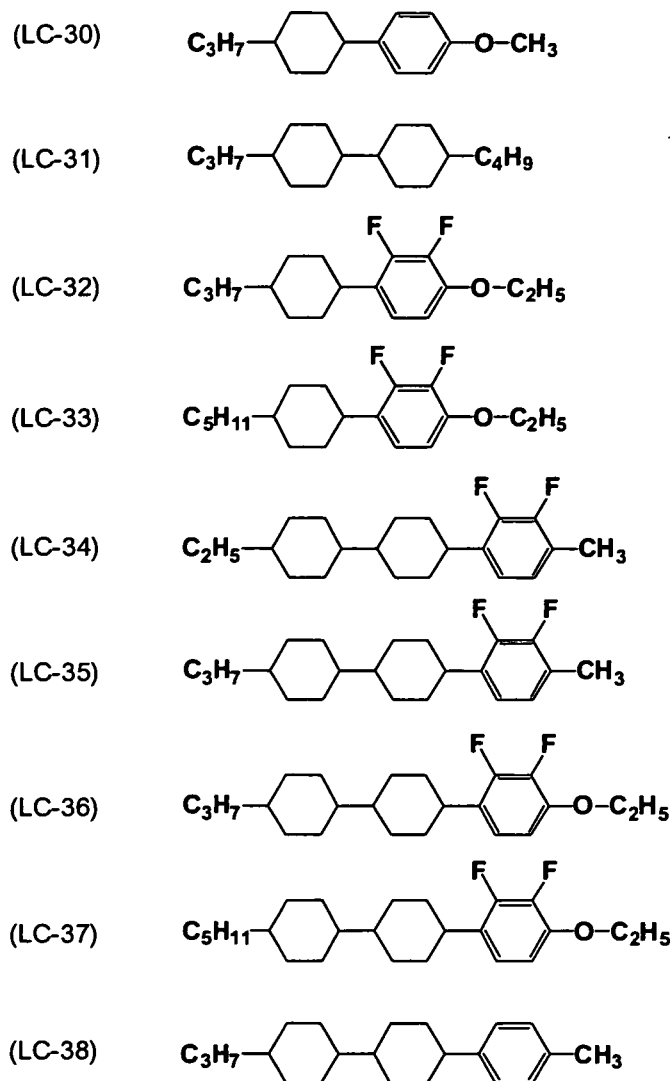
[式 (A) 中， A^4 及 n 分別與所述式 (M1) 中之 A^4 及 n 同義， Z^A 獨立為單鍵或碳數為 1~10 之伸烷基，該伸烷基中之任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代，任意之氫亦可經鹵素取代， R^A 為碳數為 1~10 之烷基、碳數為 2~10 之烯基、碳數為 1~10 之烷氧基、氫、氧、氟、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 或 $-OCF_3$ 。]

以下表示具體例。



36007pif





為了調整皮膜形成性、機械強度等，可添加非液晶性之聚合性化合物。較佳之非液晶之聚合性化合物的例子是(甲基)丙烯酸酯化合物、乙烯系化合物、苯乙烯化合物、乙烯醚化合物、烯丙基醚化合物、環氧化合物、環氧丙烷化合物。

非液晶性之聚合性化合物之較佳例為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、氯乙烯、氟乙烯、乙酸

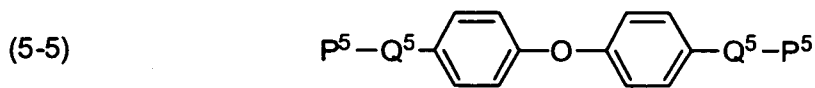
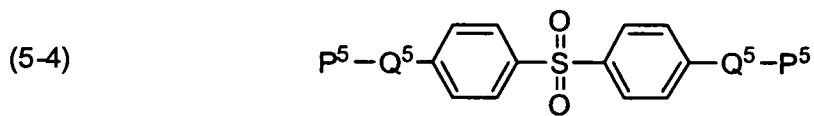
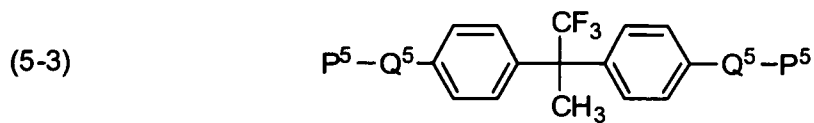
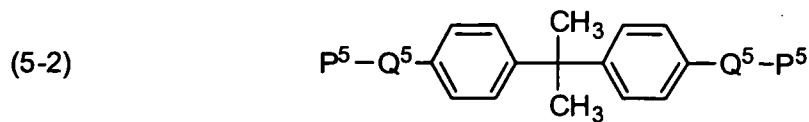
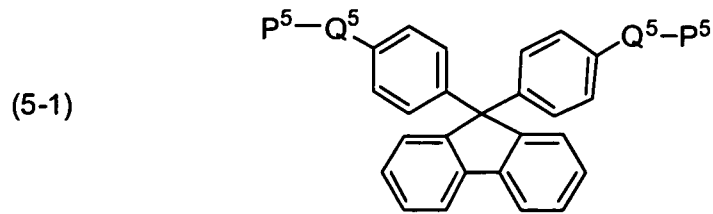
36007pif

乙烯酯、特戊酸乙烯酯、2,2-二甲基丁酸乙烯酯、2,2-二甲基戊酸乙烯酯、2-甲基-2-丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、2-乙基-2-甲基丁酸乙烯酯、N-乙基乙醯胺、對第三丁基苯甲酸乙烯酯、N,N-二甲胺基苯甲酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、苯乙烯、鄰氯甲基苯乙烯、間氯甲基苯乙烯或對氯甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、四氟乙烯、及六氟丙烯，另外還有乙基乙烯基醚、羥丁基單乙烯基醚、第三戊基乙烯基醚、環己烷二甲醇甲基乙烯基醚、羥丁基烯丙基醚、丙三醇單烯丙基醚、及烯丙基縮水甘油醚。為了調整組成物之黏度或者減小硬化收縮，亦可添加 3-乙基-3-羥基甲基環氧丙烷、3-甲基-3-羥基甲基環氧丙烷、二(1-乙基(3-環氧丙基))甲基醚、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)環氧丙烷等。

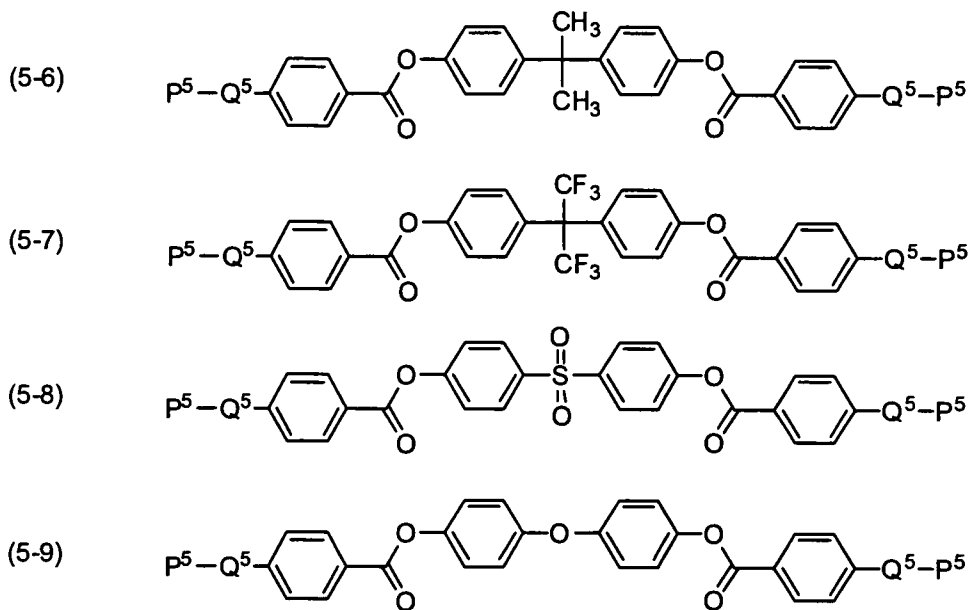
為了進一步提高聚合物之覆膜形成能力，可於組成物中添加多官能丙烯酸酯。較佳之多官能丙烯酸酯為 1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷 EO 加成三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三丙烯酸醯氧基乙基磷酸酯、雙酚 A EO 加成二丙烯酸酯、雙酚 A 縮水甘油基二丙烯酸酯（大阪有機化學股份有限公司製造、商品名：Viscoat 700）及聚乙二醇二丙烯酸酯。

為了進一步提高聚合物之覆膜形成能力，亦可於組成

物中添加具有多官能陽離子聚合基之化合物。較佳之化合物之例子亦可列舉下述之化合物(5-1)~化合物(5-9)。有時將該些化合物添加於本發明之聚合性液晶組成物中用以調整黏度、調整配向、或者進一步增大聚合物之硬度。



36007pif



於該些化合物中， Q^5 獨立為碳數為 2~20 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟或氯取代，任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代， P^5 獨立為所述式 (2-2) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之基。

聚合性化合物之其他例子有具有 1 個聚合性基之環氧系化合物、及具有 2 個以上聚合性基之環氧系化合物。亦可添加於組成物中之環氧系化合物可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂、對苯二酚型環氧樹脂、鄰苯二酚型環氧樹脂、二羥基萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等由 2 元酚類所衍生之環氧樹脂，酚類酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚清漆型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯-苯酚改性型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷

基型環氧樹脂、萘酚-苯酚共縮合酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚-甲酚共縮合酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改性酚樹脂型環氧樹脂、聯苯改性酚醛清漆型環氧樹脂等由3元以上之酚類所衍生之環氧樹脂，四溴雙酚A型環氧樹脂、溴化酚類酚醛清漆型環氧樹脂、多羧酸多縮水甘油酯、多元醇多縮水甘油醚、脂肪酸系環氧樹脂、脂環族系環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、三苯酚甲烷型環氧樹脂、二羥基苯型環氧樹脂等，但並不限定於該些化合物。而且，該些環氧系化合物可單獨使用，亦可將2種以上混合。

環氧系化合物之具體例為碳數為2~25之烷基單縮水甘油醚（例如丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、癸基縮水甘油醚、硬脂基縮水甘油醚）、丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、十二烷二醇二縮水甘油醚、季戊四醇聚縮水甘油醚、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、丙三醇聚縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、對第二丁基苯基縮水甘油醚、對第三丁基苯基縮水甘油醚、間苯二酚縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、四氟丙基縮水甘油醚、八氟丙基縮水甘油醚、十二氟戊基縮水甘油醚、氧化苯乙烯、1,7-辛二烯二環氧化物、檸檬烯二環氧化物、檸檬烯單氧化物、 α -蒎烯環氧化物、 β -蒎烯環氧化物、環己烯環氧化物環辛烯環氧化物、乙烯基環氧環己烷、丁氧基聚乙二醇縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、3,4-環氧環己烯基甲基-3',4'-環氧環己烯甲酸酯、3,4-環氧環己烯基乙基-3',4'-環氧環己烯甲酸酯、1,2-環氧-4-乙

烯基環己烷、乙烯基環己烯二氧化物、烯丙基環己烯二氧化物、1-環氧乙基-3,4-環氧環己烷、3,4-環氧-4-甲基環己基-2-環氧丙烷、雙(3,4-環氧基環己基)醚、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、對苯二甲酸二縮水甘油酯、六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、三(2,3-環氧丙基)異三聚氰酸酯、3-乙基-3-羥基甲基環氧丙烷、3-乙基-3-(苯氧基甲基)環氧丙烷、二(1-乙基(3-環氧丙基))甲基醚、3-乙基-3-羥基甲基環氧丙烷、3-甲基-3-羥基甲基環氧丙烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)環氧丙烷。另外，除了上述環氧系化合物以外，亦可列舉乙基乙烯基醚、羥基丁基單乙烯基醚、第三戊基乙烯基醚、環己烷二甲醇甲基乙烯基醚等乙烯基系化合物。

非離子性界面活性劑之較佳例是氟系非離子性界面活性劑、聚矽氧系非離子性界面活性劑及烴系非離子性界面活性劑。氟系非離子性界面活性劑之例子是 BYK-340、Ftergent 251、Ftergent 221MH、Ftergent 250、FTX-215M、FTX-218M、FTX-233M、FTX-245M、FTX-290M、FTX-209F、FTX-213F、Ftergent 222F、FTX-233F、FTX-245F、FTX-208G、FTX-218G、FTX-240G、FTX-206D、Ftergent 212D、FTX-218、FTX-220D、FTX-230D、FTX-240D、FTX-720C、FTX-740C、FTX-207S、FTX-211S、FTX-220S、FTX-230S、KB-L82、KB-L85、KB-L97、KB-L109、KB-L110、KB-F2L、KB-F2M、KB-F2S、KB-F3M、及 KB-FaM。

聚矽氧系非離子性界面活性劑之例子是 Polyflow ATF-2、Glanol 100、Glanol 115、Glanol 400、Glanol 410、Glanol 435、Glanol 440、Glanol 450、Glanol B-1484、Polyflow KL-250、Polyflow KL-260、Polyflow KL-270、Polyflow KL-280、BYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-341、BYK-344、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-378、BYK-3500、BYK-3510 及 BYK-3570。烴系非離子性界面活性劑之例子是以丙烯酸系聚合物為主成分之 Polyflow No.3、Polyflow No.50EHF、Polyflow No.54N、Polyflow No.75、Polyflow No.77、Polyflow No.85HF、Polyflow No.90、Polyflow No.95、BYK-350、BYK-352、BYK-354、BYK-355、BYK-358N、BYK-361N、BYK-380N、BYK-381、BYK-392 及 BYK-Silclean3700。

另外，上述之 Polyflow 及 Glanol 均為由共榮社化學股份有限公司銷售之商品的名稱。BYK 為由 BYK-CHEMIE JAPAN K.K.銷售之商品的名稱。Ftergent、FTX 及 KB 為由 Neos 股份有限公司銷售之商品的名稱。

界面活性劑亦可視需要使用上述以外之類型的界面活性劑。具體而言可使用聚醚系化合物、丙烯酸共聚物系化合物、鈦酸酯系化合物、咪唑啉、四級銨鹽、烷基氧化胺、聚胺衍生物、聚氧乙烯-聚氧丙烯縮合物、聚乙二醇及其

酯、月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸銨、月桂基硫酸胺類、經烷基取代之芳香族磺酸鹽、烷基磷酸鹽、脂肪族或芳香族磺酸福馬林縮合物、月桂基醯胺丙基甜菜鹼、月桂基胺基乙酸甜菜鹼、聚乙二醇脂肪酸酯類、聚氧乙烯烷基胺、全氟烷基磺酸鹽、全氟烷基羧酸鹽等各種化合物。該些界面活性劑具有使組成物容易塗佈於支撐基板等上效果。

本發明之組成物中亦可添加光陽離子聚合起始劑。光陽離子聚合起始劑可列舉二芳基碘鎗鹽（以下略稱為 DAS）、三芳基硫鎗鹽（以下略稱為 TAS）等。DAS 可列舉二苯基鎂四氟硼酸鹽、二苯基鎂六氟磷酸鹽、二苯基鎂六氟砷酸鹽、二苯基鎂三氟甲磺酸鹽、二苯基鎂三氟乙酸鹽、二苯基鎂-對甲苯磺酸鹽、二苯基鎂四(五氟苯基)硼酸鹽、4-甲氧基苯基苯基鎂四氟硼酸鹽、4-甲氧基苯基苯基鎂六氟磷酸鹽、4-甲氧基苯基苯基鎂六氟砷酸鹽、4-甲氧基苯基苯基鎂三氟甲磺酸鹽、4-甲氧基苯基苯基鎂三氟乙酸鹽、4-甲氧基苯基苯基鎂-對甲苯磺酸鹽、4-甲氧基苯基苯基鎂二苯基鎂四(五氟苯基)硼酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎂二苯基鎂四氟硼酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎂二苯基鎂六氟砷酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎂二苯基鎂三氟甲磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎂三氟乙酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎂對甲苯磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎂二苯基鎂四(五氟苯基)硼酸鹽。

DAS 中亦可藉由添加噻噸酮(thioxanthone)、啡噻嗪、氧噻噸酮、氧雜蔥酮(xanthone)、蔥、二苯基蔥、紅螢烯

(rubrene) 等光敏劑而使其高靈敏度化。

TAS 可列舉三苯基銻四氟硼酸鹽、三苯基銻六氟磷酸鹽、三苯基銻六氟砷酸鹽、三苯基銻三氟甲磺酸鹽、三苯基銻三氟乙酸鹽、三苯基銻-對甲苯磺酸鹽、三苯基銻四(五氟苯基)硼酸鹽、4-甲氧基苯基二苯基銻四氟硼酸鹽、4-甲氧基苯基二苯基銻六氟磷酸鹽、4-甲氧基苯基二苯基銻六氟砷酸鹽、4-甲氧基苯基二苯基銻三氟甲磺酸鹽、4-甲氧基苯基二苯基銻三氟乙酸鹽、4-甲氧基苯基二苯基銻-對甲苯磺酸鹽、4-甲氧基苯基二苯基銻三苯基銻四(五氟苯基)硼酸鹽、4-苯基噻吩基二苯基銻四氟硼酸鹽、4-苯基噻吩基二苯基銻六氟磷酸鹽、4-苯基噻吩基二苯基銻六氟砷酸鹽、4-苯基噻吩基二苯基銻三氟甲磺酸鹽、4-苯基噻吩基二苯基銻-對甲苯磺酸鹽、4-苯基噻吩基二苯基銻四(五氟苯基)硼酸鹽等。

光陽離子聚合起始劑之具體之商品名可列舉 UCC 之產品 Cyracure UVI-6990、Cyracure UVI-6974 及 Cyracure UVI-6992，旭電化工業股份有限公司之產品 Adeka Optomer SP-150、SP-152、SP-170 及 SP-172，Rhodia 股份有限公司之產品 PHOTOINITIATOR2074，汽巴精化股份有限公司之產品 Irgacure 250，GE Silicones 之產品 UV-9380C，San-Apro 股份有限公司之產品 HS 系列、CPI 系列，以及 Midori Kagaku Co.,Ltd.之 TPS 系列、TAZ 系列、DPI 系列、BPI 系列、MDS 系列、DTS 系列、SI 系列、PI 系列、NDI 系列、PAI 系列、NAI 系列、NI 系列、DAM

系列、MBZ 系列、PYR 系列、DNB 系列、NB 系列等。

本發明之組成物亦可與光陽離子聚合起始劑組合，添加光自由基聚合起始劑而進行混合硬化。光自由基聚合起始劑之例子是來自汽巴精化股份有限公司之產品中的 Darocure 1173 (2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮)、Irgacure 184 (1-羥基環己基苯基酮)、Irgacure 651 (2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)、Irgacure 500、Irgacure 2959、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 1300、Irgacure 819、Irgacure 1700、Irgacure 1800、Irgacure 1850、Darocure 4265、Irgacure 784。

光自由基聚合起始劑之其他例子是對甲氧基苯基-2,4-雙(三氯甲基)三嗪、2-(對丁氧基苯乙烯基)-5-三氯甲基-1,3,4-噁二唑、9-苯基吡啶、9,10-苯并吩嗪、二苯甲酮/米其勒酮混合物、六芳基二咪唑/巰基苯并咪唑混合物、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、苯偶醌二甲基縮酮 (benzil dimethyl ketal)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代丙烷-1-酮、2,4-二乙基氧雜蒽酮/對二甲胺基苯甲酸甲酯混合物、二苯甲酮/甲基三乙醇胺混合物。

於本發明中，亦可添加熱聚合起始劑。具體之商品名之例子是三新化學工業股份有限公司之產品 San-Aid (主劑) SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-145、SI-150、SI-160、SI-180、及 San-Aid (助劑) SI。該些化合物亦可與光自由基起始劑及光陽離子聚合起始劑共同使用，或者亦可與光自由基起始劑共同使用。

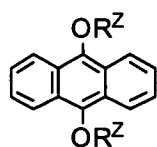
本發明之聚合性液晶組成物亦可包含熱硬化劑。熱硬化劑為具有胺基、羧基、巰基等之酸性或鹼性之化合物，具有酚部位之化合物或具有酸酐部位之化合物等。更佳的是具有胺基之鹼性之化合物、具有酚之化合物及具有酸酐之化合物。該些化合物亦可與光陽離子聚合起始劑或光自由基起始劑共同使用。

具有胺基之熱硬化劑之例子是二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、間二甲苯二胺、三甲基己二胺、2-甲基戊二胺、二乙基胺基丙基胺、異佛爾酮二胺、1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二胺基環己烷、Laromin、二胺基二苯甲烷、間苯二胺、二胺基二苯基砜、聚氧化丙烯二胺、聚氧化丙烯三胺、聚環己基聚胺混合物、N-胺基乙基哌嗪。

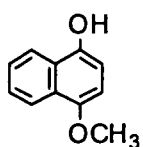
具有酚基之熱硬化劑的例子是酚系酚醛清漆、二甲苯酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、三苯基甲烷酚醛清漆、聯苯酚醛清漆、二環戊二烯苯酚酚醛清漆、萘烯酚系酚醛清漆。

具有酸酐之熱硬化劑的例子是四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基耐地酸酐、氫化甲基耐地酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基環己烯四甲酸二酐、鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酐酯、丙三醇雙(脫水偏苯三酸酯)單乙酸酯、十二烯基琥珀酸酐、脂肪族二元酸多酐、氯菌酸酐。

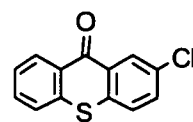
本發明之聚合性液晶組成物亦可包含光敏劑。光敏劑的例子是噻噸酮衍生物、蔥醌衍生物及萘醌衍生物，較佳之例是如下所示之化合物 (Z-1) ~ 化合物 (Z-6)。特佳之光敏劑是化合物 (Z-1) 及化合物 (Z-2)。光敏劑可使用一種，亦可將 2 種以上混合而使用。



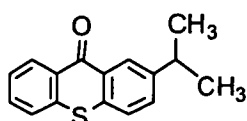
(Z-1)



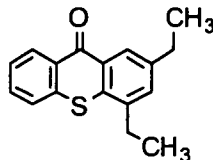
(Z-2)



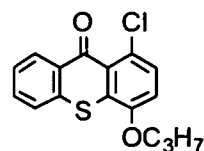
(Z-3)



(Z-4)



(Z-5)



(Z-6)

此處， R^Z 獨立為碳數為 1~10 之直鏈狀之烷基。

於化合物 (Z-1) 中 R^Z 為正丁基之化合物可以川崎化成工業股份有限公司之 ANTHRACURE UVS-1331 之形式而獲得。化合物 (Z-2) 可以川崎化成工業股份有限公司之 ANTHRACURE ET-2111 之形式而獲得。化合物 (Z-3) 可以 Lambson 之 Speedcure CTX 之形式而獲得。化合物 (Z-4) 可以 Shell Chemical co. 之 Quantacure ITX 之形式而獲得。化合物 (Z-5) 可以日本化藥股份有限公司之 KAYACURE DETX-S 之形式而獲得。化合物 (Z-6) 可以 Lambson 之

Speedcure CPTX 之形式而獲得。

藉由將 DAS 與光敏劑組合使用，可提高對於光之靈敏度。DAS 與光敏劑之較佳之混合比是相對於 DAS 100 重量份而言光敏劑為 10 重量份～200 重量份。進一步更佳之混合比是相對於 DAS 100 重量份而言光敏劑為 20 重量份～100 重量份。為了進一步提高聚合性液晶組成物的耐候性，亦可添加紫外線吸收劑、光穩定劑（自由基捕獲劑）及抗氧化劑等。紫外線吸收劑的例子是 TINUVIN PS、TINUVIN P、TINUVIN 99-2、TINUVIN 109、TINUVIN 213、TINUVIN 234、TINUVIN 326、TINUVIN 328、TINUVIN 329、TINUVIN 384-2、TINUVIN 571、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130、TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 479、TINUVIN 5236、Adekastab LA-32、Adekastab LA-34、Adekastab LA-36、Adekastab LA-31、Adekastab 1413 及 Adekastab LA-51。「TINUVIN」是汽巴精化股份有限公司之商品名，「Adekastab」是旭電化股份有限公司之商品名。

光穩定劑之例子是 TINUVIN 111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN 622、TINUVIN 770、TINUVIN 765、TINUVIN 780、TINUVIN 905、TINUVIN 5100、TINUVIN 5050、5060、TINUVIN 5151、CHIMASSORB 119FL、CHIMASSORB 944FL、CHIMASSORB 944LD、Adekastab LA-52、Adekastab LA-57、Adekastab LA-62、Adekastab

36007pif

LA-67、Adekastab LA-63P、Adekastab LA-68LD、Adekastab LA-77、Adekastab LA-82、Adekastab LA-87、Cytec 公司製造之 CYASORB UV-3346、及 Goodrich 公司之 Goodrite UV-3034。「CHIMASSORB」是汽巴精化股份有限公司之商品名。

抗氧化劑之例子是旭電化公司製造之 Adekastab AO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-80，由住友化學股份有限公司銷售之 Sumilizer BHT、Sumilizer BBM-S、及 Sumilizer GA-80，以及由汽巴精化股份有限公司銷售之 Irganox1076、Irganox1010、Irganox3114、及 Irganox245。亦可使用該些之市售品。

本發明之組成物亦可利用光之鹼基增殖反應而使其硬化 (K.Arimitsu, M.Miyamoto, K.Ichimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3425)。

本發明之聚合性液晶組成物亦可如上所述而包含溶劑。通常情況下，使上述所說明之各成分溶解於溶劑而製備聚合性液晶組成物。為了使塗佈變容易，亦可進一步用溶劑將該聚合性液晶組成物稀釋，從而調整聚合性液晶組成物之黏度。溶劑可單獨使用，或者亦可將 2 種以上混合而使用。溶劑之例子是酯系溶劑、醯胺系溶劑、醇系溶劑、醚系溶劑、乙二醇單烷基醚系溶劑、芳香族烴系溶劑、鹵化芳香族烴系溶劑、脂肪族烴系溶劑、鹵化脂肪族烴系溶劑及脂環式烴系溶劑、酮系溶劑、及乙酸酯系溶劑。

酯系溶劑之較佳例為乙酸烷基酯（例如：乙酸甲酯、

乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯及乙酸異戊酯)、三氟乙酸乙酯、丙酸烷基酯(例如:丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯及丙酸丁酯)、丁酸烷基酯(例如:丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯及丁酸丙酯)、丙二酸二烷基酯(例如:丙二酸二乙酯)、乙醇酸烷基酯(例如:乙醇酸甲酯及乙醇酸乙酯)、乳酸烷基酯(例如:乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸異丙基、乳酸正丙酯、乳酸丁酯及乳酸乙基己酯)、單乙酸甘油酯、 γ -丁內酯及 γ -戊內酯。

醯胺系溶劑之較佳例為 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺二甲基縮醛、N-甲基己內醯胺及二甲基咪唑啉酮。

醇系溶劑之較佳例為甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、第三丁醇、第二丁醇、丁醇、2-乙基丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、1-十二烷醇、乙基己醇、3,5,5-三甲基己醇、正戊醇、六氟-2-丙醇、丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、2,5-己二醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、環己醇及甲基環己醇。

醚系溶劑之較佳例為乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、雙(2-丙基)醚、1,4-二噁烷及四氫呋喃 (THF)。

二醇單烷基醚系溶劑之較佳例為乙二醇單烷基醚（例如：乙二醇單甲基醚及乙二醇單丁基醚）、二乙二醇單烷基醚（例如：二乙二醇單乙基醚）、三乙二醇單烷基醚、丙二醇單烷基醚（例如：丙二醇單丁基醚）、二丙二醇單烷基醚（例如：二丙二醇單甲基醚）、乙二醇單烷基醚乙酸酯（例如：乙二醇單丁基醚乙酸酯）、二乙二醇單烷基醚乙酸酯（例如：二乙二醇單乙基醚乙酸酯）、三乙二醇單烷基醚乙酸酯、丙二醇單烷基醚乙酸酯（例如：丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯及丙二醇單丁基醚乙酸酯）、二丙二醇單烷基醚乙酸酯（例如：二丙二醇單甲基醚乙酸酯）、及二乙二醇甲基乙基醚。

芳香族烴系溶劑之較佳例為苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙基苯、二乙基苯、異丙基苯、正丙基苯、第三丁基苯、第二丁基苯、正丁基苯、及萘滿。鹵化芳香族烴系溶劑之較佳例為氯苯。脂肪族烴系溶劑之較佳例為己烷及庚烷。鹵化脂肪族烴系溶劑之較佳例為氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烯及四氯乙烯。脂環式烴系溶劑之較佳例為環己烷及十氫萘。

酮系溶劑之較佳例為丙酮、丁酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮、及甲基丙基酮。

乙酸酯系溶劑之較佳例為乙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乙醯乙酸甲酯、及乙酸-1-甲氧基-2-丙酯。即使於此種溶劑中，於安全性高的有機溶劑中之溶解度高

這一點也非常重要。該溶劑之例子是乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、2-庚酮、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、及丙二醇單乙基醚乙酸酯。

自聚合性液晶化合物之溶解度的觀點考慮，較佳的是使用醯胺系溶劑、芳香族烴系、酮系溶劑，若考慮溶劑之沸點，則較佳的是酯系溶劑、醇系溶劑、醚系溶劑、二醇單烷基醚系溶劑。關於溶劑之選擇並無特別之限制，於使用塑膠基板作為支撐基材之情形時，為了防止基板變形而必須降低乾燥溫度以及使溶劑並不侵蝕基板。於此情形時較佳地使用之溶劑的例子是芳香族烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醚系溶劑、醇系溶劑、乙酸酯系溶劑、及二醇單烷基醚系溶劑。而且，即使於該些溶劑中，於安全性高的有機溶劑中之溶解度高這一點也非常重要。安全性高之有機溶劑的例子是乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、2-庚酮、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、及丙二醇單乙基醚乙酸酯。

本發明之聚合性液晶組成物中之溶劑的比例為 0 wt% ~ 95 wt%，但若考慮聚合性液晶化合物之相容性及塗佈該溶液時其之最佳黏度，進一步考慮溶劑成本以及使溶劑蒸發時之時間或熱量之經濟性觀點，則較佳的是 40 wt% ~ 95 wt%。更佳之比例為 45% ~ 90%，進一步更佳之比例為 50% ~ 85%。

於本發明之聚合性液晶組成物中，決定液晶分子之配向的因素是：1) 組成物中所包含之化合物之種類、2) 支

撐基板之種類、3) 配向處理方法等。較佳之配向處理方法是使氧化矽斜向蒸鍍、蝕刻加工為狹縫狀等方法。特佳之配向處理方法於螺縲布 (rayon cloth) 等之上向一個方向摩擦 (rubbed)。於摩擦處理中，可對支撐基板直接進行摩擦。亦可於支撐基板上塗佈聚醯亞胺、聚乙烯醇等之薄膜，對該薄膜進行摩擦。亦已知有即使不進行摩擦處理，亦可賦予良好之配向的特殊薄膜。或者亦可將側鏈型之液晶聚合物塗佈於支撐基板上。

液晶分子中之配向的分類為水平型 (homogeneous; 平行)、垂直型 (homeotropic; 垂直)、混合型 (hybrid) 等。水平型是指配向向量與基板平行，且處於一個方向的狀態。垂直型是指配向向量垂直於基板之狀態。混合型是指配向向量隨著自基板離開而由平行恢復為垂直的狀態。該些配向於具有向列相等之組成物中觀察。

藉由將液晶分子之配向狀態固定化，可獲得具有各種光學特性之膜。該膜可於厚度方向上取 z 軸，於膜平面上於正交方向上取 x 軸與 y 軸，用將 x 軸方向、 y 軸方向、 z 軸方向之折射率分別設為 n_x 、 n_y 、 n_z 的表示 3 維折射率的折射率橢球來表現光學異向性。具有水平配向之聚合物的光軸之方向位於 n_x 方向，光軸方向之折射率大於與其正交之方向的折射率，因此被分類為可將 3 維折射率之關係表示為 $n_x > n_y = n_z$ 的 A 板。具有垂直配向之聚合物的光軸之方向位於 n_z 方向，光軸方向之折射率大於與其正交之方向的折射率，因此被分類為可將 3 維折射率之關係表示為 n_x

= $n_y < n_z$ 的 C 板。具有混合型配向的聚合物具有 O 板之光學特性。例如，可應用於扭轉向列 (Twisted Nematic, TN) 模式之元件中的視角補償板中。

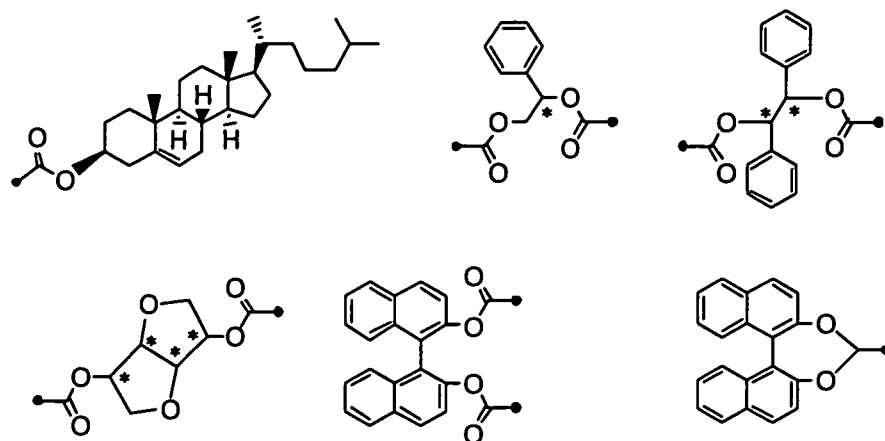
本發明之聚合性液晶組成物亦可包含光學活性化合物。藉由將添加有適當量之光學活性化合物而得之組成物塗佈於進行了配向處理之基板上而使其聚合，可獲得顯示出螺旋結構 (扭轉結構) 的相位差板。藉由化合物 (1) 之聚合而將該螺旋結構固定。所得之具有光學異向性之成形體的特性依存於螺旋結構之螺旋間距。該螺旋間距長可藉由光學活性化合物之種類及添加量而調整。所添加之光學活性化合物可為一種，亦可使用多種光學活性化合物以抵消螺旋間距之溫度依存性。

作為具有如上所述之光學異向性的成形體之特性的可見光之選擇反射是螺旋結構對入射光起作用，使圓偏光或橢圓偏光反射。選擇反射特性以 $\lambda = n \cdot \text{Pitch}$ (λ 為選擇反射中心波長、 n 為具有光學異向性之成形體的平均折射率、Pitch 為螺旋間距) 所表示，因此可藉由 n 或 Pitch 而適宜調整 λ 及其頻帶 ($\Delta\lambda$)。螺旋之間距若為光波長之 $1/n$ ，則可相應於螺旋之方向而依照布拉格法選擇性地反射具有該波長之光中左右任意圓偏光。其可使用為例如圓偏光分離功能元件。螺旋之方向依存於光學活性化合物之立體組態。可藉由適時選擇光學性化合物之立體組態而誘導所需之螺旋方向。例如可依照日本專利特開平 6-281814 公報中揭示之方法，獲得螺旋間距於具有光學異向性之成形體的

厚度方向上連續變化的成形體，可反射與間距相應之波長範圍之光。而且，為了使色純度變佳可減小 $\Delta\lambda$ ，於希望進行寬頻帶之反射時可增大 $\Delta\lambda$ 。另外，該選擇反射亦較大程度上受到單元厚度之影響。為了保持色純度，必須使單元厚度並不過於變小。為了保持配向之均一性，必須使單元厚度並不過於變大。因此，必須調整為適度之單元厚度，較佳的是 $0.5\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ ，更佳的是 $0.5\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

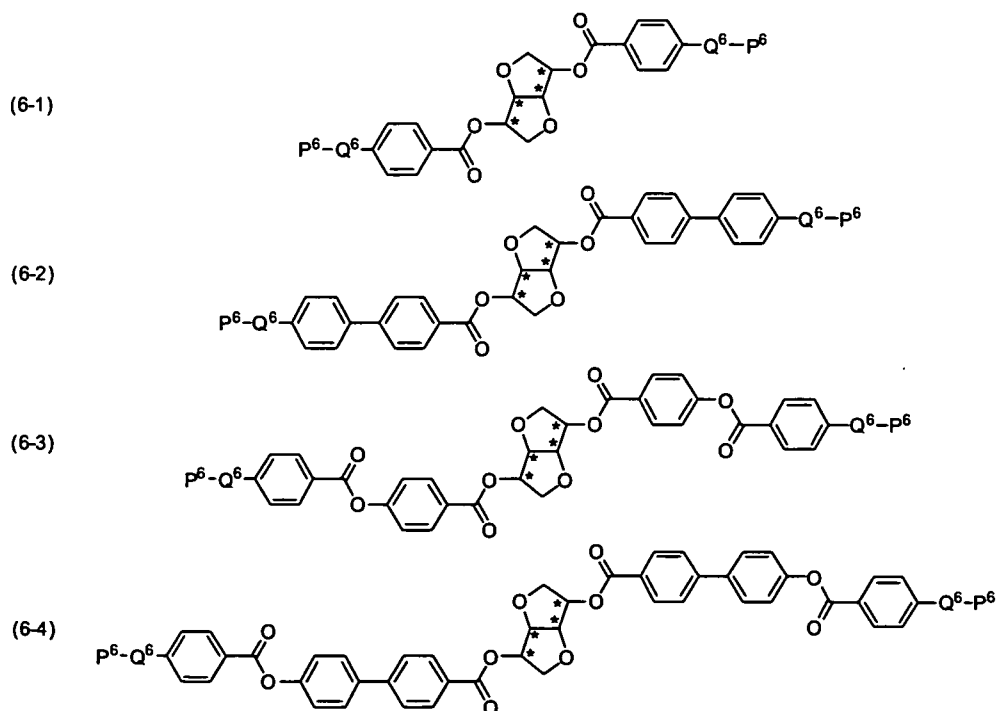
藉由使螺旋間距較可見光更短，可製備 W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, New York (1980) 中記載之負型 C 板 (C-plate)。為了縮短螺旋間距，可藉由使用螺旋扭轉力 (Helical Twisting Power, HTP) 大的光學活性化合物，進一步增加其添加量而達成。具體而言，可藉由使 λ 為 350 nm 以下、較佳的是 200 nm 以下，而製備負型 C 板。該負型 C 板成為適於液晶顯示元件中之 VAN 型、VAC 型、OCB 型等之顯示元件的光學補償膜。

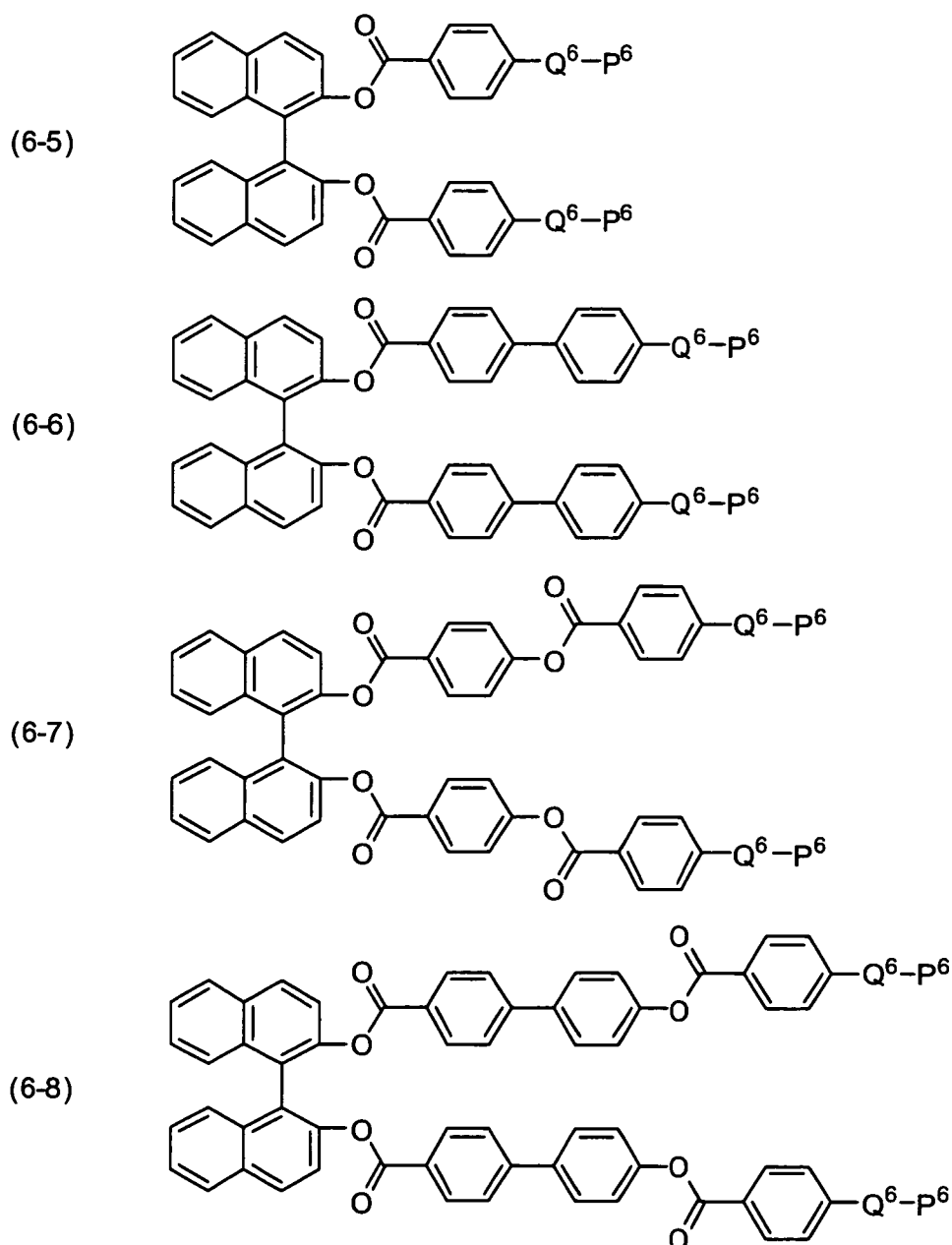
上述光學活性化合物若可誘導螺旋結構、與成為基質之聚合性液晶組成物適宜混合，則可使用任意之光學活性化合物。而且，無論是聚合性化合物還是非聚合性化合物之任意種均可，可視需要添加適宜之化合物。於考慮耐熱性及耐溶劑性之情形時，聚合性化合物較為適宜。作為表現光學活性之骨架，有具有 1 個或多個不對稱碳的伸烷基、伸烯基或者具有以下之部分結構的骨架等。



另外，於上述光學活性化合物中，螺旋扭轉力 (Helical Twisting Power, HTP) 大的化合物適於縮短螺旋間距。螺旋扭轉力大的化合物之代表例於 GB2298202 號公報、DE10221751 號公報中有所揭示。

列舉具有光學活性之聚合性化合物的更佳例如下。然而，並不限定於此。





於該些化合物中， Q^6 獨立為碳數為 1~20 之伸烷基，於該伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代， P^6 獨立為上述式 (2-2) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之基。

其次，對本發明之組成物之聚合條件加以說明。藉由使本發明之聚合性液晶組成物聚合而獲得聚合物。於獲得

優異之配向的聚合物時，使用光聚合觸媒之聚合較熱聚合更佳。其原因在於：於組成物為液晶之條件下，容易進行聚合。

光聚合中所使用之較佳之光之種類有紫外線、可見光線、紅外線等。亦可使用電子束、X射線等電磁波。通常較佳的是紫外線或可見光線。較佳之波長範圍為 150 nm~500 nm。更佳之範圍為 250 nm~450 nm，最佳之範圍為 300 nm~400 nm。光源為低壓水銀燈（殺菌燈、螢光化學燈、黑光燈）、高壓放電燈（高壓水銀燈、金屬鹵素燈）、短弧放電燈（超高壓水銀燈、氙氣燈、水銀氙氣燈）等。較佳之光源為超高壓水銀燈。來自光源之光可直接照射於組成物上。亦可將藉由濾光器而選擇之特定波長（或特定波長範圍）照射於組成物上。較佳之照射能量密度為 $2 \text{ mJ/cm}^2 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ 。更佳之範圍為 $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 3000 \text{ mJ/cm}^2$ 。特佳之範圍為 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 。較佳之照度為 $0.1 \text{ mW/cm}^2 \sim 5000 \text{ mW/cm}^2$ 。更佳之照度為 $1 \text{ mW/cm}^2 \sim 2000 \text{ mW/cm}^2$ 。為了使組成物具有液晶相，設定照射光時之溫度。較佳之照射溫度為 100°C 以下。於 100°C 以上之溫度下可引起由於熱之聚合，因此有時不能獲得良好之配向。

其次，對本發明之聚合物加以說明。

藉由使化合物（1）聚合而獲得聚合物。若僅使一種化合物（1）聚合則獲得均聚物。該聚合物由一種結構單元構成。若使包含至少 2 種化合物（1）之組成物聚合則獲得共

聚物。該共聚物具有至少 2 種結構單元。於製造本發明之目標的具有光學異向性之膜時，較佳的是於配向之液晶狀態下之聚合，因此光陽離子聚合法是特佳之聚合法。藉由使化合物(1)聚合而得之聚合物充分滿足如下特性中之多種特性：無色透明、光彈性 (photoelasticity) 小、難以自支撐基板上剝離、具有充分之硬度、耐熱性大、耐候性大等。

該聚合物之用途如下所述。該聚合物可製成具有光學異向性之成形體而使用。該聚合物之用途的例子是相位差板 (1/2 波片、1/4 波片等)、抗反射膜、選擇反射膜、視角補償膜等光學膜。具有水平型、混合型、垂直型、扭轉型等配向之聚合物可用於相位差板、偏光元件、液晶配向膜、抗反射膜、選擇反射膜、視角補償膜等中。此種聚合物可於液晶顯示元件之相位差板或視角補償膜等中以光學補償為目的而使用。工業上之重要用途的例子是 VA 模式、IPS 模式、TN 模式、MVA 模式等液晶顯示元件中之視角補償。

該聚合物之應用用途有如下所述的用途。

該聚合物亦可用於高導熱性環氧樹脂，接著劑，具有強度、彈性模數、伸長率等機械性質之異向性的合成高分子，化妝品，裝飾品，非線性光學材料及信息儲存材料等中。於該些用途中，可利用熱塑性樹脂。該熱塑性樹脂是分枝並未延伸之線狀高分子，可藉由使以單官能性化合物為主體的本發明之液晶組成物聚合而獲得。該些聚合物之

重量平均分子量為 500~1,000,000，較佳的是 1,000~500,000，更佳的是 5,000~100,000。

作為聚合物之用途之一例的相位差板具有轉換偏光狀態之功能。1/2 波長功能板具有使直線偏光之振動方向旋轉 90 度之功能。以滿足 $d = \lambda/2 \times \Delta n$ 之式的方式將組成物塗佈於支撐基板上。此處， d 為組成物之厚度， λ 為波長， Δn 為光學異向性。使該組成物配向後，使其光聚合，藉此而獲得 1/2 波長功能板。另一方面，1/4 波長功能板具有將直線偏光轉換為圓偏光或者將圓偏光轉換為直線偏光之功能。於此情形時，以滿足 $d = \lambda/4 \times \Delta n$ 之條件的方式製備組成物之塗膜即可。聚合物之厚度 (d) 以如下之方式進行調整。於以溶劑將組成物稀釋後塗佈於支撐基板上之方法中，可藉由適當選擇組成物之濃度、塗佈之方法、塗佈之條件等而獲得目標厚度之塗膜。利用液晶單元之方法亦較佳。液晶單元具有聚醯亞胺等配向膜因此較合適。於該液晶單元中注入組成物之情形時，可根據液晶單元之間隔而調整塗膜之厚度。

亦可藉由組合光聚合與熱聚合而提供圖案化之相位差板。將聚合性液晶組成物塗佈於支撐基板上，使其配向後，介隔光罩而照射光，藉此僅使照射部分進行光聚合。繼而，藉由對該聚合物進行加熱，未硬化部分產生由於配向性混亂或者向等向性相轉移而造成之光學異向性之降低或缺乏。使未硬化部分熱聚合，藉此可製備圖案化之相位差板。

聚合物之形狀為膜、板、粒、粉末等。亦可對聚合物

進行成形。為了獲得膜之聚合物，通常使用支撐基板。將組成物塗佈於支撐基板上，使具有液晶相之塗膜（paint film）聚合而獲得膜。較佳之聚合物之厚度依存於聚合物之光學異向性之值及用途。聚合物之較佳之厚度為 $0.05\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ 之範圍。更佳之厚度為 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ 之範圍。特佳之厚度為 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 之範圍。該些聚合物之霧度值（haze value；濁度）大概為 1.5% 以下。該些聚合物之透射率於可見光範圍內通常為 80% 以上。此種聚合物適於製成液晶顯示元件中所使用之光學異向性薄膜。

支撐基板之例子是三乙酸纖維素（有時表記為 TAC）、聚乙烯醇、聚醯亞胺、聚酯、聚芳酯、聚醚醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯。商品名之例子是 JSR 股份有限公司之「ARTON」、日本 ZEON 股份有限公司之「ZEONEX」及「ZEONOR」、三井化學股份有限公司之「APEL」。支撐基板為單軸延伸膜、雙軸延伸膜等。較佳之支撐基板是三乙酸纖維素膜。該膜可並不進行預處理而直接使用。該膜亦可視需要進行鹼化處理、電暈放電處理、紫外線臭氧處理（UV-ozone treatment）、電漿處理等表面處理。其他的例子是鋁、鐵、銅等之金屬製支撐基板，鹼玻璃、硼矽玻璃、燧石玻璃（flint glass）等之玻璃製支撐基板等。

支撐基板上之塗膜可藉由直接塗佈組成物而製備。塗膜亦可藉由將組成物溶解於適宜之溶劑中而進行塗佈後，除去溶劑而製備。塗佈之方法為旋塗（spin coating）、輥塗

(roll coating)、簾塗 (curtain coating)、流塗 (flow coating)、印刷 (printing)、微凹印塗佈 (micro-gravure coating)、凹板印刷式塗佈 (gravure coating)、拉絲錠塗層 (wire-bar coating)、浸塗 (dip coating)、噴塗 (spray coating)、彎月面塗佈 (meniscus coating)、流延成膜法 (casting film-forming) 等。

[實例]

藉由實例對本發明加以更詳細之說明，但本發明並不受以下實例之限制。化合物之結構可藉由核磁共振光譜、紅外線吸收光譜、質譜等進行確認。相轉移溫度之單位為 $^{\circ}\text{C}$ ，C 表示結晶，I 表示等向性液體相。括號內表示單變式 (monotropic) 之液晶相。另外，於實例中，用記號 L 表記體積單位升。於以下表示物性值之測定方法。

<化合物之結構確認>

藉由 500 MHz 之質子 NMR (Bruker: DRX-500) 測定而確認所合成之化合物的結構。記載之數值表示 ppm，s 表示單重峰、d 表示雙重峰、t 表示三重峰、m 表示多重峰。

<相轉移溫度>

將試樣置於具有偏光顯微鏡的熔點測定裝置的加熱板上，以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速度進行升溫。測定液晶相轉移為其他液晶相之溫度。C 表示結晶，N 表示向列相，I 表示等向性液體。透明點 (NI 點) 是向列相的上限溫度或者自向列相轉移為等向性液體之轉移溫度。「C 50 N 63 I」表示於 50°C 下自結晶轉移為向列相，於 63°C 下自向列相向等向性液體

100年1月19日修正
劃線頁(本)

轉移。

<液晶分子之配向>

聚合物膜（液晶配向膜）可於附有經摩擦處理之聚醯亞胺配向膜的玻璃基板上製備。聚合物之配向可基於透射光強度之角度相依性，藉由如下所示之方法而以目視確定。

(1) 利用目視之觀察方法

於配置在正交偏光鏡上的 2 枚偏光板之間夾持聚合物膜，自垂直方向（傾斜角為 0 度）將光照射至膜平面上。一面使照射之傾斜角自 0 度增大至例如 50 度一面觀察透射光之變化。使照射傾斜之方向與摩擦之方向（液晶分子之長軸方向）一致。於自垂直方向之透射光為最大時，判斷配向為水平型。於水平配向中，液晶分子之配向向量與玻璃基板平行，因此該聚合物膜可作為 A-板而發揮功能。另一方面，來自垂直方向之透射光最小，且透射光隨著傾斜角增大而增大時，判斷配向為垂直型。於垂直配向中，液晶分子之配向向量垂直於玻璃基板，因此該聚合物膜可作為 C-板而發揮功能。

(2) 利用偏光解析裝置之測定

使用 Shintech 股份有限公司製造之 OPTIPRO 偏光解析裝置。於聚合物膜上照射波長為 550 nm 之光。一面使該光之入射角度自相對於膜平面為 90 度而減小一面測定延遲 ($\Delta n \times d$)。

<光陽離子聚合>

光陽離子聚合之聚合熱可使用光化學反應熱熱卡計

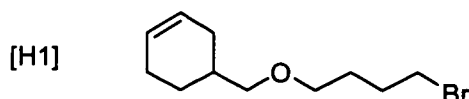
PDC121 (Seiko Instruments Inc.)，對鋁鍋上之樣品照射紫外線，於乾燥空氣流下、25°C 下進行測定。

[實例 1]

<化合物 (1-1-20) 之合成>

(第 1 階段)

於氮氣環境下，於甲苯 (30 ml)、水 (30 ml) 之混合物中添加氫氧化鈉 (11.1 g) 而於室溫下進行攪拌。添加環己烯甲醇 (6.2 g)、1,4-二溴丁烷 (18.0 g) 及四丁基溴化銨 (1.8 g)，於加熱回流下攪拌 3 小時。分離有機層，依序用飽和碳酸氫鈉溶液及 10% 食鹽水對所得之有機層進行清洗，用無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色之液體 [H1] (5.9 g)。



化合物 [H1] 之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 5.67 (s, 2H), 3.47 - 3.42 (m, 4H), 3.33 - 3.25 (m, 2H), 2.15 - 2.02 (m, 3H), 2.00 - 1.68 (m, 7H), 1.32 - 1.22 (m, 1H).

(第 2 階段)

於氮氣環境下，將化合物 [H1] (5.9 g)、4-羥基苯甲酸甲酯 (4.0 g)、氫氧化鉀 (1.5 g)、DMF (60 ml) 之混合物於 80°C 加熱下攪拌 6 小時。藉由減壓過濾而除去析出之

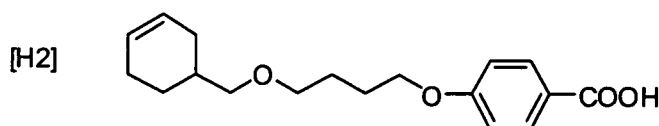
36007pif1

為第 99134241 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:100年1月19日

修正
100年1月19日
劃線(本)

鹽。於濾液中添加甲苯 (100 ml)、水 (100 ml) 而分離有機層。依序用飽和碳酸氫鈉溶液及水對所得之有機層進行清洗，減壓餾去溶劑。繼而，於殘渣中添加甲醇 (20 ml)、水 (20 ml) 及氫氧化鉀 (1.5 g)，於加熱回流下攪拌 3 小時。減壓餾去溶劑，添加 3N 鹽酸水溶液 (100 ml)、甲苯 (100 ml) 而分離有機層。用水對所得之有機層進行清洗，減壓餾去溶劑。藉由再結晶 (乙醇) 而進行純化，獲得無色結晶之化合物[H2] (2.6 g)。



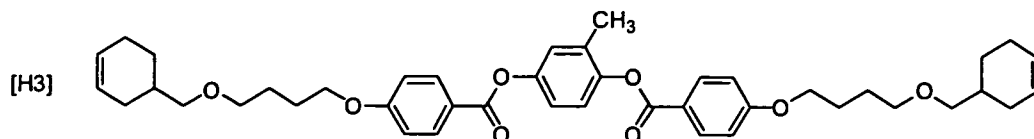
化合物[H2]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.05 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.35 - 3.27 (m, 2H), 2.15 - 2.03 (m, 3H), 1.95 - 1.68 (m, 7H), 1.33 - 1.23 (m, 1H).

(第 3 階段)

於氮氣環境下，於化合物[H2] (2.6 g)、甲基對苯二酚 (0.5 g)、DMAP (4-二甲胺基吡啶) (0.2 g)、二氯甲烷 (30 ml) 之混合物中，一面冷卻一面添加 DCC (1,3-二環己基碳二醯亞胺) (1.9 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，用無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯=8/1)) 及再結

晶（甲苯-甲醇混合物（體積比：甲苯/甲醇=1/10））對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色結晶之化合物 [H3]（2.3 g）。



化合物[H3]之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

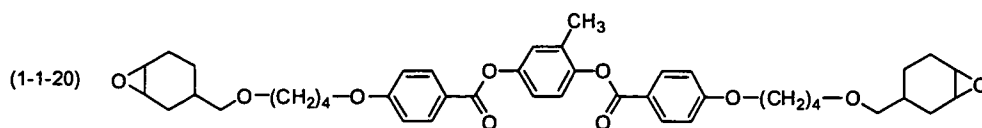
C 72 N 98 I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm) : 8.16 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 7.17 (d, 1H), 7.13 (d, 1H), 7.10 - 7.06 (m, 1H), 6.99 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.12 - 4.07 (m, 4H), 3.51 (t, 4H), 3.36 - 3.29 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 2.15 - 2.02 (m, 6H), 1.96 - 1.70 (m, 16H), 1.34 - 1.24 (m, 2H).

（最終階段：化合物（1-1-20）之合成）

於氮氣環境下，於化合物[H3]（2.3 g）、二氯甲烷（25 ml）之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸（1.9 g）於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10% 亞硫酸氫鈉水溶液、3% 氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，用無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法（矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物（體積比：甲苯/乙酸乙酯=4/1））及再結晶（甲苯-甲醇混合物（體積比：甲苯/甲醇=1/10））對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色結晶之化合物（1-1-20）（0.9 g）。

36007pif



化合物 (1-1-20) 之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

C 62 N 85 I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.18 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 7.18 (d, 1H), 7.13 (d, 1H), 7.10 - 7.06 (m, 1H), 6.99 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 3.47 (t, 4H), 3.28 - 3.13 (m, 8H), 2.25 (s, 3H), 2.20 - 1.97 (m, 4H), 1.94 - 1.70 (m, 10H), 1.62 - 1.40 (m, 10H), 1.20 - 1.10 (m, 1H), 1.06 - 0.96 (m, 1H).

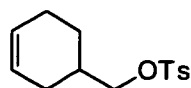
[實例 2]

<化合物 (1-3-21) 之合成>

(第 1 階段)

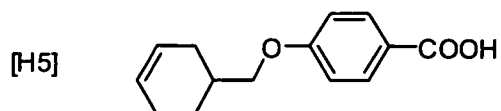
於環己烯甲醇 (20.0 g)、吡啶 (20 ml)、甲苯 (60 ml) 之混合物中，於室溫下添加對甲苯磺醯氯 (37.4 g)，並於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水 (40 ml) 而於 40°C 下加熱攪拌 3 小時。分離有機層，依序用 1N 鹽酸、飽和碳酸氫鈉溶液及水對所得之有機層進行清洗，用無水硫酸鎂加以乾燥。減壓餾去溶劑，獲得無色之液體 [H4] (45.2 g)。

[H4]



(第2階段)

於氮氣環境下，將化合物[H4] (30.0 g)、4-羥基苯甲酸甲酯 (18.9 g)、氫氧化鉀 (7.0 g)、甲醇 (300 ml) 之混合物於加熱回流下攪拌 20 小時。藉由減壓過濾而除去析出之鹽，將濾液於減壓下餾去溶劑。添加甲苯 (100 ml)、水 (100 ml) 而分離有機層。依序用飽和碳酸氫鈉溶液及水對所得之有機層進行清洗，減壓餾去溶劑。繼而，於殘渣中添加甲醇 (60 ml)、水 (60 ml) 及氫氧化鉀 (7.6 g)，於加熱回流下攪拌 3 小時。減壓餾去溶劑，將殘渣放入 3N 鹽酸水溶液 (300 ml) 中，藉由減壓過濾而濾出析出之化合物[H5]，藉由再結晶 (乙醇) 進行純化，獲得無色結晶之化合物[H5] (18.5 g)。



化合物[H5]之 NMR 分析值如下所示。

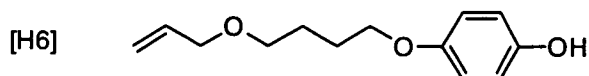
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.06 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 5.70 (s, 2H), 3.92 (d, 2H), 2.24 - 2.08 (m, 4H), 1.97 - 1.84 (m, 2H), 1.59 - 1.50 (m, 1H).

(第3階段)

於氮氣環境下，於丙烯醇 (100.0 g)、THF (248.3 g) 之混合物中一面冷卻一面添加亞硫醯氯 (245.6 g)，於 60°C 下加熱攪拌 4 小時。減壓餾去溶劑，獲得無色之液體。於該液體中添加對苯二酚 (10.0 g)、氫氧化鉀 (5.1 g)、碘

36007pif

化鉀 (1.0 g)、Solmix (100 ml) 而於加熱回流下攪拌 8 小時。減壓餾去溶劑，於殘渣中添加甲苯 (200 ml)、10% 鹽酸 (200 ml) 而分離有機層。依序用飽和碳酸氫鈉溶液及水對所得之有機層進行清洗，減壓餾去溶劑。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯=4/1)) 對所得之殘渣進行純化，獲得無色之液體 [H6] (5.1 g)。



化合物 [H6] 之 NMR 分析值如下所示。

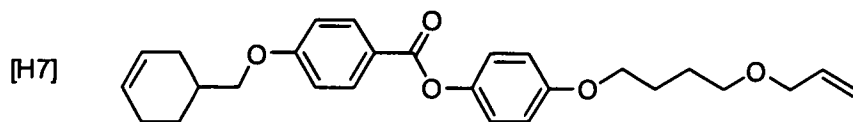
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 6.73 (s, 4H), 5.97 - 5.87 (m, 1H), 5.27 (d, 1H), 5.18 (d, 1H), 4.00 (d, 2H), 3.89 (t, 2H), 1.88 - 1.72 (m, 4H).

(第 4 階段)

於氮氣環境下，於化合物 [H5] (5.0 g)、化合物 [H6] (4.8 g)、DMAP (0.5 g)、二氯甲烷 (50 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加 DCC (4.7 g) 而於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯=8/1)) 及再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇=1/10)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色結晶之化

100年1月19日修正
對線(本)

化合物[H7] (6.0 g)。

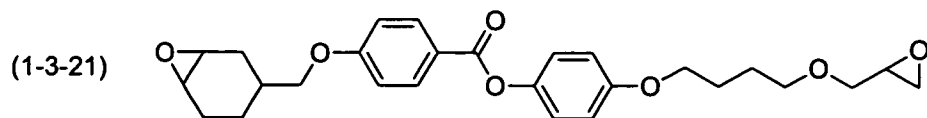


化合物[H7]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.13 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 6.92 (d, 2H), 5.97 - 5.87 (m, 1H), 5.72 (s, 2H), 5.29 (d, 1H), 5.19 (d, 1H), 4.02 - 3.97 (m, 4H), 3.93 (d, 2H), 2.30 - 2.10 (m, 5H), 1.98 - 1.84 (m, 5H), 1.82 - 1.74 (m, 2H), 1.50 - 1.40 (m, 1H).

(最終階段：化合物 (1-3-21) 之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H7] (6.0 g)、二氯甲烷 (60 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸 (8.0 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10% 亞硫酸氫鈉水溶液、3% 氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 4/1)) 及再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇 = 1/10)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色結晶之化合物 (1-3-21) (3.1 g)。



化合物 (1-3-21) 之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

C 86 (SmA 22 N 70) I.

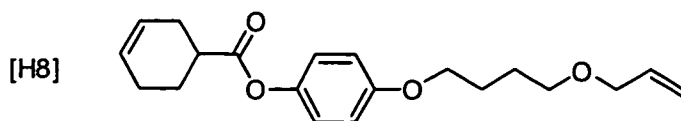
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.12 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 6.92 (d, 2H), 3.99 (t, 2H), 3.90 - 3.79 (m, 2H), 3.77 - 3.73 (m, 1H), 3.63 - 3.52 (m, 2H), 3.43 - 3.37 (m, 1H), 3.28 - 3.24 (m, 1H), 3.23 - 3.14 (m, 3H), 2.81 (t, 1H), 2.64 - 2.61 (m, 1H), 2.33 - 2.18 (m, 2H), 2.12 - 2.03 (m, 1H), 1.98 - 1.75 (m, 6H), 1.72 - 1.52 (m, 3H), 1.37 - 1.27 (m, 1H), 1.22 - 1.13 (m, 1H).

[實例 3]

<化合物 (1-3-7) 之合成>

(第 1 階段)

於氮氣環境下，於 3-環己烯-1-甲酸 (5.0 g)、化合物 [H6] (8.8 g)、DMAP (1.0 g)、二氯甲烷 (50 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加 DCC (8.9 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 8/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色之液體 [H8] (11.5 g)。

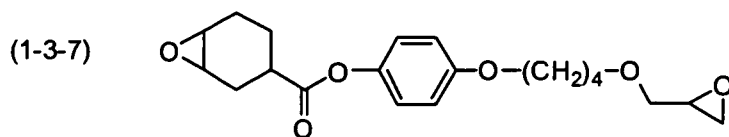


化合物[H8]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 6.97 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 5.93 - 5.87 (m, 1H), 5.73 (s, 2H), 5.28 (d, 1H), 5.18 (d, 1H), 4.01 - 3.94 (m, 4H), 3.50 (t, 2H), 2.84 - 2.76 (m, 1H), 2.39 (d, 2H), 2.23 - 2.11 (m, 3H), 1.91 - 1.74 (m, 5H).

(最終階段：化合物 (1-3-7) 之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H8](11.0 g)、二氯甲烷(110 ml)之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸(19.4 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10%亞硫酸氫鈉水溶液、3%氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法(矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物(體積比：甲苯/乙酸乙酯=4/1))對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色之液體(1-3-7)(3.5 g)。



化合物 (1-3-7) 之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 6.95 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 3.96 (t, 2H), 3.74 (d, 2H), 3.62 - 3.50 (m, 2H), 3.41 - 3.36 (m, 1H), 3.32 - 3.13 (m, 3H), 2.83 - 2.72 (m, 2H), 2.63 - 2.60 (m, 1H), 2.54 - 2.24 (m, 2H), 2.15 - 1.53 (m, 8H).

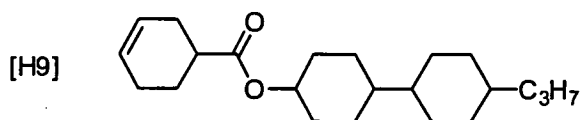
[實例 4]

36007pif

<化合物 (1-4-24) 之合成>

(第 1 階段)

於氮氣環境下，於 3-環己烯-1-甲酸 (10.0 g)、1-羥基-4-丙基二環己烷 (12.6 g)、DMAP (1.9 g)、二氯甲烷 (100 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加 DCC (17.2 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣純化，並藉由再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇 = 1/5)) 進行純化，獲得無色結晶之化合物[H9] (14.3 g)。



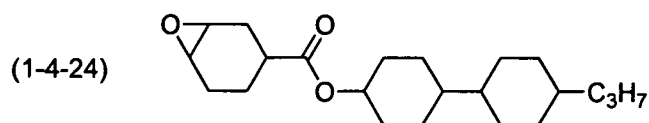
化合物[H9]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 5.67 (s, 2H), 4.69 - 4.61 (m, 1H), 2.55 - 2.47 (m, 1H), 2.23 (d, 2H), 2.12 - 2.06 (m, 2H), 2.02 - 1.94 (m, 3H), 1.80 - 1.63 (m, 7H), 1.35 - 1.25 (m, 4H), 1.17 - 0.79 (m, 14H).

(最終階段：化合物 (1-4-24) 之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H9] (14.0 g)、二氯甲烷 (140 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸 (12.3 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10% 亞硫酸氫鈉水溶液、3% 氫氧化鈉水溶液及

水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法（矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物（體積比：甲苯/乙酸乙酯=8/1））對減壓餾去溶劑而得之殘渣純化，並藉由再結晶（甲苯-甲醇混合物（體積比：甲苯/甲醇=1/5））進行純化，獲得無色結晶之化合物（1-4-24）（11.0 g）。



化合物（1-4-24）之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

C 127 I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 4.67 - 4.58 (m, 1H), 3.25 - 3.22 (m, 1H), 3.18 - 3.13 (m, 1H), 2.50 - 2.43 (m, 1H), 2.27 - 2.10 (m, 2H), 2.02 - 1.88 (m, 3H), 1.81 - 1.52 (m, 8H), 1.48 - 1.38 (m, 1H), 1.34 - 1.23 (m, 4H), 1.19 - 0.79 (m, 14H).

[實例 5]

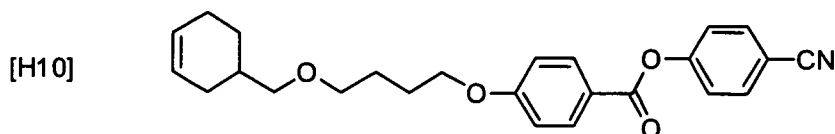
<化合物（1-2-7）之合成>

（第 1 階段）

於氮氣環境下，於化合物[H2]（5.0 g）、4-氰基苯酚（2.0 g）、DMAP（0.4 g）、二氯甲烷（100 ml）之混合物中一面冷卻一面添加 DCC（3.6 g），於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法（矽膠，溶析液：甲

36007pif

苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 8/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並且藉由再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇 = 1/10)) 進行純化，獲得無色結晶之化合物[H10] (5.2 g)。

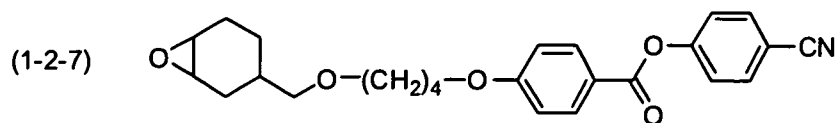


化合物[H10]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.12 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.09 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.36 - 3.29 (m, 2H), 2.15 - 2.03 (m, 3H), 1.97 - 1.70 (m, 7H), 1.33 - 1.24 (m, 1H).

(最終階段：化合物 (1-2-7) 之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H10] (5.0 g)、二氯甲烷 (50 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸 (3.6 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10% 亞硫酸氫鈉水溶液、3% 氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 8/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並且藉由再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇 = 1/5)) 進行純化，獲得無色結晶之化合物 (1-2-7) (3.7 g)。



化合物 (1-2-7) 之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

C 61 I.

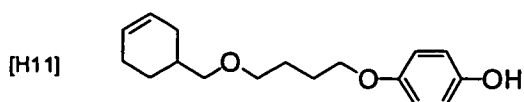
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.13 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.46 (t, 2H), 3.29 - 3.14 (m, 4H), 2.19 - 2.12 (m, 1H), 2.10 - 1.97 (m, 1H), 1.95 - 1.70 (m, 6H), 1.60 - 1.4 (m, 2H), 1.20 - 0.95 (m, 1H).

[實例 6]

<化合物 (1-1-3) 之合成>

(第 1 階段)

於氮氣環境下，將對苯二酚 (52.9 g)、化合物 [H1] (59.3 g)、氫氧化鈉 (19.2 g)、DMF (300 ml) 之混合物於 80°C 加熱下攪拌 6 小時。藉由減壓過濾除去析出之鹽。於濾液中添加甲苯 (500 ml)、水 (500 ml) 而分離有機層。依序用飽和碳酸氫鈉溶液及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。減壓餾去溶劑，藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 4/1)) 對所得之殘渣進行純化，獲得無色之液體 [H11] (39.9 g)。

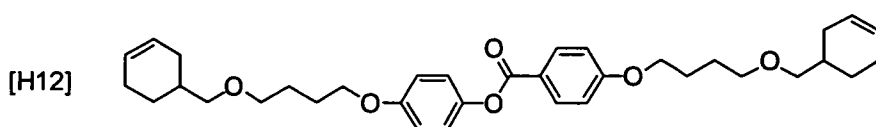


化合物[H11]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm) : 6.80 - 6.72 (m, 4H), 5.66 (s, 2H), 5.27 (s, 1H), 3.91 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.38 - 3.29 (m, 2H), 2.16 - 2.02 (m, 3H), 1.97 - 1.68 (m, 7H), 1.32 - 1.21 (m, 1H).

(第 2 階段)

於氮氣環境下，於化合物[H2] (25.0 g)、化合物[H11] (20.2 g)、DMAP (2.0 g)、二氯甲烷 (250 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加 DCC (17.8 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 8/1)) 及再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇 = 1/10)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色結晶之化合物[H12] (35.4 g)。

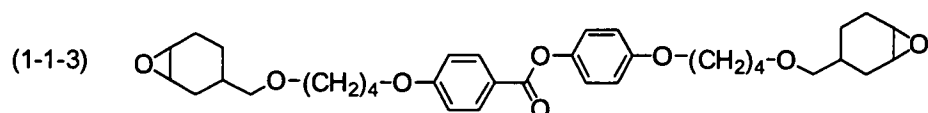


化合物[H12]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm) : 8.12 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.99 (t, 2H), 3.53 - 3.47 (m, 4H), 3.36 - 3.27 (m, 4H), 2.17 - 2.02 (m, 6H), 1.97 - 1.70 (m, 14H), 1.34 - 1.23 (m, 2H).

(最終階段：化合物(1-1-3)之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H12](30.0 g)、二氯甲烷(300 ml)之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸(31.1 g)，於室溫下攪拌16小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用10%亞硫酸氫鈉水溶液、3%氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法(矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物(體積比：甲苯/乙酸乙酯=4/1))及再結晶(甲苯-甲醇混合物(體積比：甲苯/甲醇=1/10))對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，獲得無色結晶之化合物(1-1-3)(18.7 g)。



化合物(1-1-3)之相轉移溫度及NMR分析值如下所示。

C 46 (N -6) I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.13 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 3.49 - 3.43 (m, 4H), 3.28 - 3.13 (m, 8H), 2.20 - 1.70 (m, 15H), 1.62 - 1.40 (m, 5H), 1.20 - 0.97 (m, 2H).

[實例 7]

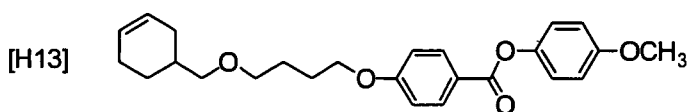
<化合物(1-2-6)之合成>

(第1階段)

於氮氣環境下，於化合物[H2](20.0 g)、4-甲氧基苯

36007pif

酚 (8.2 g)、DMAP (1.6 g)、二氯甲烷 (200 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加 DCC (14.2 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 8/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並且藉由再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇 = 1/10)) 進行純化，獲得無色結晶之化合物[H13] (23.1 g)。



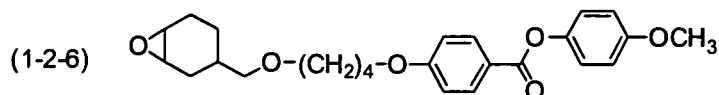
化合物[H13]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.13 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.50 (t, 2H), 3.36 - 3.29 (m, 2H), 2.18 - 2.07 (m, 3H), 1.96 - 1.71 (m, 7H), 1.34 - 1.25 (m, 1H).

(最終階段：化合物 (1-2-6) 之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H13](22.7 g)、二氯甲烷(230 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸 (16.2 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10% 亞硫酸氫鈉水溶液、3% 氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲

苯/乙酸乙酯=8/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並且藉由再結晶（甲苯-甲醇混合物（體積比：甲苯/甲醇=1/5））進行純化，獲得無色結晶之化合物（1-2-6）（17.9 g）。



化合物（1-2-6）之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

C 61 I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.13 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.82 (s, 2H), 3.45 (t, 2H), 3.28 - 3.14 (m, 4H), 2.18 - 1.97 (m, 2H), 1.92 - 1.72 (m, 6H), 1.58 - 1.42 (m, 3H), 1.22 - 0.94 (m, 1H).

[實例 8]

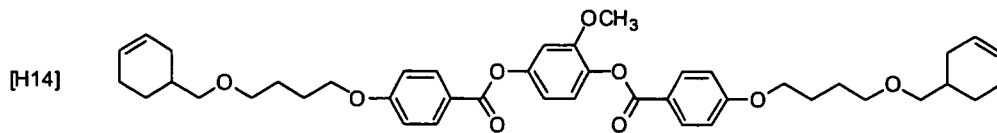
<化合物（1-1-45）之合成>

（第 1 階段）

於氮氣環境下，於化合物[H2]（10.0 g）、甲氧基對苯二酚（2.3 g）、DMAP（0.8 g）、二氯甲烷（100 ml）之混合物中一面冷卻一面添加 DCC（7.1 g），於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法（矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物（體積比：甲苯/乙酸乙酯

36007pif

=8/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並且藉由再結晶 (甲苯-甲醇混合物 (體積比：甲苯/甲醇=1/10)) 進行純化，獲得無色結晶之化合物[H14] (7.8 g)。

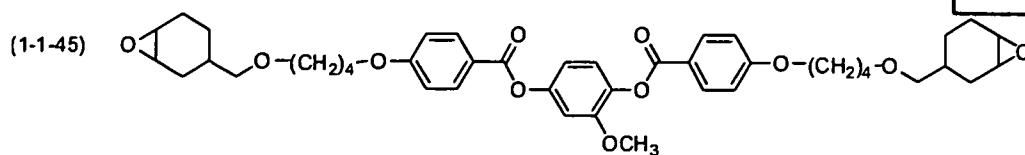


化合物[H14]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.15 (t, 4H), 7.17 (d, 1H), 7.01 - 6.96 (m, 4H), 6.88 (d, 1H), 6.86 - 6.82 (m, 1H), 5.68 (s, 4H), 4.12 - 4.07 (m, 4H), 3.81 (s, 3H), 3.51 (t, 4H), 3.37 - 3.29 (m, 4H), 2.16 - 2.03 (m, 6H), 1.96 - 1.86 (m, 6H), 1.86 - 1.70 (m, 8H), 1.34 - 1.24 (m, 2H).

(最終階段：化合物 (1-1-45) 之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H14] (7.8 g)、二氯甲烷 (80 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸 (6.4 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10% 亞硫酸氫鈉水溶液、3% 氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯=4/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並進行減壓乾燥，藉此獲得油狀物 (1-1-45) (5.2 g)。該化合物於室溫下為液晶狀態。



化合物 (1-1-45) 之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

N 55 I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.15 (t, 4H), 7.17 (d, 1H), 7.00 - 6.95 (m, 4H), 6.89 (d, 1H), 6.86 - 6.82 (m, 1H), 4.11 - 4.05 (m, 4H), 3.80 (s, 3H), 3.46 (t, 4H), 3.29 - 3.12 (m, 8H), 2.19 - 2.12 (m, 2H), 2.11 - 1.96 (m, 2H), 1.94 - 1.70 (m, 12H), 1.61 - 1.40 (m, 4H), 1.24 - 1.10 (m, 1H), 1.06 - 0.95 (m, 1H).

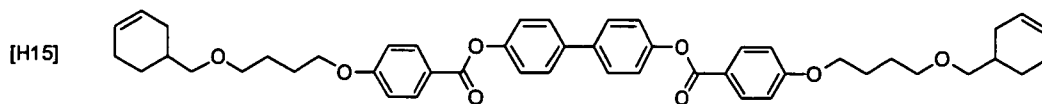
[實例 9]

<化合物 (1-1-46) 之合成>

(第 1 階段)

於氮氣環境下，於化合物[H2] (10.0 g)、4,4'-二羥基聯苯 (3.1 g)、DMAP (0.8 g)、二氯甲烷 (100 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加 DCC (7.1 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，於濾液中添加水而分離有機層，依序用 2N 鹽酸及水對所得之有機層進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 8/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並且藉由於乙酸乙酯中之再結晶進行純化，獲得無色結晶之化合物

[H15] (8.1 g)。

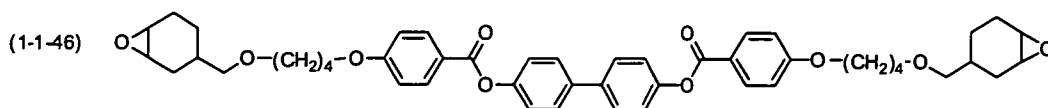
100年(月)9日 修正
劃線頁(本)

化合物[H15]之 NMR 分析值如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.17 (d, 4H), 7.63 (d, 4H), 7.29 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 5.68 (s, 4H), 4.09 (t, 4H), 3.51 (t, 4H), 3.37 - 3.29 (m, 4H), 2.16 - 2.03 (m, 6H), 1.97 - 1.86 (m, 6H), 1.86 - 1.70 (m, 8H), 1.34 - 1.24 (m, 2H).

(最終階段：化合物 (1-1-46) 之合成)

於氮氣環境下，於化合物[H15] (7.9 g)、二氯甲烷 (80 ml) 之混合物中一面冷卻一面添加間氯過氧苯甲酸 (6.1 g)，於室溫下攪拌 16 小時。藉由減壓過濾除去析出之不溶物，依序用 10% 亞硫酸氫鈉水溶液、3% 氫氧化鈉水溶液及水對濾液進行清洗，以無水硫酸鎂加以乾燥。藉由管柱層析法 (矽膠，溶析液：甲苯-乙酸乙酯混合物 (體積比：甲苯/乙酸乙酯 = 2/1)) 對減壓餾去溶劑而得之殘渣進行純化，並進行減壓乾燥，藉此獲得無色液體之化合物 (1-1-46) (4.6 g)。



化合物 (1-1-46) 之相轉移溫度及 NMR 分析值如下所示。

100年1月19日修正
劃線(本)

C 117 N 250 < I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δppm): 8.17 (d, 4H), 7.63 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.08 (t, 4H), 3.29 - 3.13 (m, 8H), 2.20 - 2.13 (m, 2H), 2.11 - 1.97 (m, 2H), 1.95 - 1.64 (m, 12H), 1.62 - 1.40 (m, 4H), 1.21 - 1.10 (m, 1H), 1.06 - 0.96 (m, 1H).

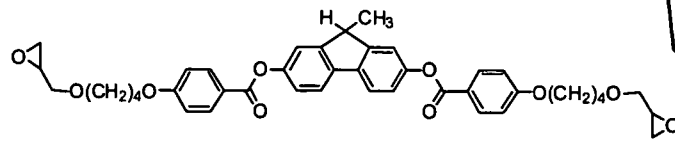
於以下之聚合性液晶組成物的實例中所使用之化合物 (1) 以外之成分的化合物表示如下。該些化合物可藉由組合有機合成化學的手法而合成。於起始物質中導入目標末端基、環、及結合基之方法例如在 Houben-Weyl (Houben-Weyl, *Methods of Organic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、有機合成 (*Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.)、有機反應 (*Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc.)、綜合有機合成 (*Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press)、新實驗化學講座 (丸善) 等書籍中有所記載。

36007pifl

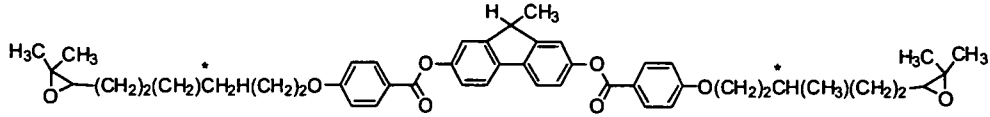
為第 99134241 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:100 年 1 月 19 日

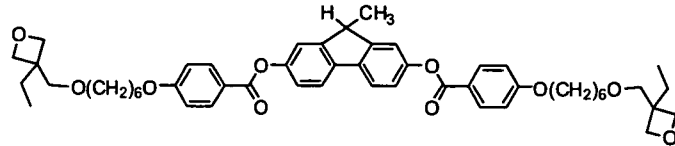
100年(月)9日修正
劃線(本)



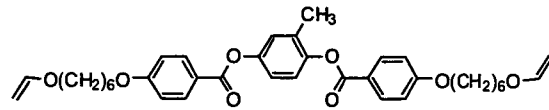
(M1-1-1)



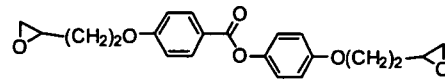
(M1-1-2)



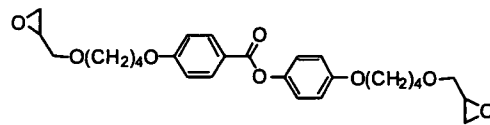
(M1-1-3)



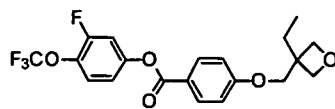
(M1-7-1)



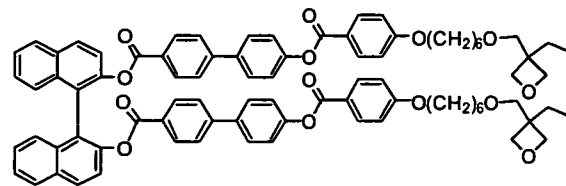
(M1-19-1)



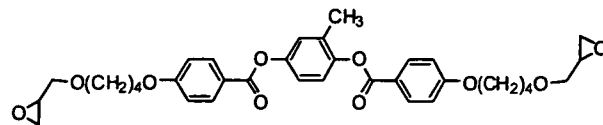
(M1-19-2)



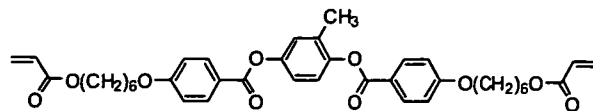
(M2-13-1)



(6-8-1)



(M1-7-2)



(M1-7-3)

對上述記載之化合物的具體之製造方法加以說明。化合物 (M1-1-1) 及化合物 (M1-1-3) 於日本專利特開 2005-60373 號公報中有所記載。化合物 (M1-1-2) 於日本專利特開 2005-97281 號公報中有所記載。化合物 (M1-7-1) 於 *Polymer*, 34 (8), 1736-1740 (1993) 中有所記載。化合物 (M1-19-1) 及化合物 (M1-19-2) 於 *Macromolecules*, 26, 1244-1247 (1993) 中有所記載。化合物 (M2-13-1) 於日本專利特開 2005-320317 號公報中有所記載。化合物 (6-8-1) 於日本專利特開 2005-263778 號公報中有所記載。化合物 (M1-7-2) 可藉由將 9-甲基-2,7-二羥基萘變更為甲基對苯二酚，用與化合物 (M1-1-1) 同樣之方法而合成。化合物 (M1-7-3) 於 *Makromol. Chem.*, 190, 2255-2268 (1989) 中有所記載。

[實例 10]

將化合物 (1-1-20) / 聚合起始劑 CPI-110P (San-Apro 製造) 以 100/0.02 之重量比加以混合，使其溶解於環戊酮中，製備化合物濃度為 20 wt% 之溶液。將該溶液取到鋁鍋中，於加熱為 80°C 之加熱板上放置 30 分鐘，使溶劑蒸發。

其次，使用光化學反應熱熱卡計 PDC121 (Seiko Instruments Inc.)，於乾燥空氣流下、25°C 下對鋁鍋上之樣品照射紫外線 (365 nm、15 mW/cm²)，結果觀察到較大之放熱峰 (exothermic peak) 以及迅速地到達峰頂 (peak top)。

[比較例 1]

將化合物 (1-1-20) 替換為化合物 (M1-7-2)，除此之外以與實例 10 同樣地進行測定，結果可確認到達至峰頂緩慢的放熱峰。

[實例 11]

將化合物 (1-2-14) 與化合物 (M1-19-1) 以 70/30 之重量比加以混合，使其於 PGMEA/MMP=9/1 (重量比) 之混合溶劑中相溶，製備化合物濃度為 30 wt% 之組成物。於室溫下放置該組成物，並未發現於 3 日以上時結晶析出等。另外，PGMEA 是丙二醇單乙基醚乙酸酯之略號，MMP 是 3-甲氧基丙酸甲酯之略號。

[比較例 2]

將化合物 (1-2-14) 替換為化合物 (M1-7-2)，除此之外以實例 11 中記載之方法進行組成物之製備。於室溫下放置該組成物，於 1 小時後發現結晶之析出。

[實例 12]

將化合物 (1-1-20) / 化合物 (1-2-7) 以 80/20 之重量比加以混合，使其於乙酸正丁酯中相溶，製備化合物濃度為 20 wt% 之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.001 之聚矽氧系非離子性界面活性劑 BYK-333 (BYK-CHEMIE JAPAN K.K. 製造)、重量比為 0.02 之聚合起始劑 CPI-110P。用旋轉式塗層機將該溶液塗佈於具有經摩擦處理之聚醯亞胺配向膜的玻璃基板上。將該玻璃基板於加熱至 70°C 之加熱板上放置 120 秒，使溶劑蒸發。

其次，於大氣下、室溫下使用 250 W 之超高壓水銀燈，

照射強度為 30 mW/cm^2 (中心波長為 365 nm) 之光 30 秒而使其聚合。所得之薄膜固定化了水平配向，表現出 A 板光學特性。

[實例 13]

將化合物(1-1-20)/化合物(M1-19-1)/化合物(M1-1-3)以 60/30/10 之重量比加以混合，使其於 PGMEA/環戊酮 = 1/1 (體積比) 之混合溶劑中相溶，製備化合物濃度為 20 wt% 之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.002 之氟系非離子性界面活性劑 FTX-218 (Neos 股份有限公司製造)、重量比為 0.02 之聚合起始劑 CPI-110P。使用該溶液，參照實例 12 而製作薄膜，結果表現出 A 板光學特性。

[實例 14]

將化合物(1-3-21)/化合物(M1-19-2)以 70/30 之重量比加以混合，使其於 PGMEA/MMP = 1/1 (體積比) 中相溶，製備化合物濃度為 20 wt% 之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.002 之煙系非離子性界面活性劑 Polyflow No.75 (共榮社化學股份有限公司製造)、重量比為 0.02 之聚合起始劑 CPI-110P。使用該溶液，參照實例 12 而製作薄膜，結果表現出 A 板光學特性。

[實例 15]

將化合物(1-1-20)/化合物(M1-7-1)/化合物(M1-1-3)以 80/10/10 之重量比加以混合，使其於環戊酮中相溶，製備化合物濃度為 20 wt% 之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.002 之氟系非離子性界面活性劑 FTX-218、

重量比為 0.02 之聚合起始劑 DTS-102 (Midori Kagaku Co.,Ltd.製造)。使用該溶液，參照實例 12 而製作薄膜，結果表現出 A 板光學特性。

[實例 16]

將化合物 (1-3-21) / 化合物 (M1-19-1) / 化合物 (M2-13-1) 以 35/30/35 之重量比加以混合，使其於 PGMEA/MMP=9/1 (體積比) 之混合溶劑中相溶，製備化合物濃度為 20 wt% 之組成物。用旋轉式塗層機將添加有相對於該組成物而言重量比為 0.02 之聚合起始劑 CPI-110P 的溶液塗佈於玻璃基板上而製作薄膜。將該玻璃基板於加熱至 70°C 之加熱板上放置 120 秒，使溶劑蒸發。

其次，於大氣下、室溫下使用 250 W 之超高壓水銀燈，照射強度為 30 mW/cm² (中心波長為 365 nm) 之光 30 秒而使其聚合。所得之薄膜固定化了水平配向，表現出 C 板光學特性。

[實例 17]

將化合物 (1-1-20) / 化合物 (1-3-21) / 化合物 (M1-1-1) / 化合物 (6-8-1) 以 60/15/15/10 之重量比加以混合，使其於 PGMEA/環戊酮=3/7 (體積比) 之混合溶劑中相溶，製備化合物濃度為 20 wt% 之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.002 之氟系非離子性界面活性劑 FTX-218、重量比為 0.02 之聚合起始劑 CPI-110P。使用該溶液，參照實例 12 而製作薄膜，結果表現出負 C 板光學特性。

[實例 18]

將化合物(1-1-20)/化合物(M1-19-1)/化合物(M1-1-2)以 30/40/30 之重量比加以混合，使其於丁酮中相溶，製備化合物濃度為 20 wt%之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.002 之氟系非離子性界面活性劑 FTX-218、重量比為 0.02 之聚合起始劑 CPI-110P。使用該溶液，參照實例 12 而製作薄膜，結果表現出可見光選擇反射。

[實例 19]

將化合物(1-4-24)/化合物(M1-1-1)/化合物(M2-13-1)以 10/75/15 之重量比加以混合，使其於甲苯中相溶，製備化合物濃度為 20 wt%之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.02 之聚合起始劑 DTS-102。使用該溶液，參照實例 12 而製作薄膜，結果表現出 O 板光學特性。

[實例 20]

將化合物(1-1-46)/化合物(1-1-3)/化合物(M1-7-3)/化合物(6-8-1)以 40/20/30/10 之重量比加以混合，使其於 PGMEA/環戊酮=3/7 (體積比)之混合溶劑中相溶，製備化合物濃度為 20 wt%之組成物。添加相對於該組成物而言重量比為 0.02 之聚合起始劑 Irgacure 250、重量比為 0.02 之聚合起始劑 Irgacure 184、重量比為 0.01 之光敏劑 Z-4。使用該溶液，參照實例 12 而製作薄膜，結果表現出負 C 板光學特性。

本發明之化合物可用作聚合性液晶性化合物，且可用作聚合性液晶組成物之成分。本發明之聚合物例如可用於作為液晶顯示元件之構成要素的相位差板、偏光元件、選

36007pif

擇反射膜、亮度提高膜及視角補償膜等中。

【圖式簡單說明】

無。

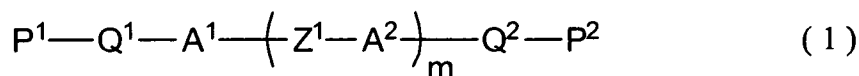
【主要元件符號說明】

無。

103年8月25日	修正 劃線	頁(本)
-----------	----------	------

七、申請專利範圍：

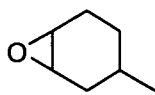
1. 一種聚合性液晶化合物，所述聚合性液晶化合物以式 (1) 所表示：



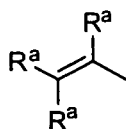
其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、萘-2,6-二基、四氫化萘-2,6-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基或萘-2,7-二基；

於所述 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、氯、氰基、甲基、乙基、甲氧基、羥基、甲醯基、乙醯基、三氟乙醯基、二氟甲基或三氟甲基取代； Z^1 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-OCO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-COO-、-C≡C-COO-、-OCO-C≡C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CONH-、-NHCO-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-； m 為 1~5 之整數； m 為 2 以上時，環 A^2 之任意 2 個可相同或者亦可不同， Z^1 之任意 2 個可相同或者亦可不同； P^1 為式 (2-1) 所表示之聚合性基； Q^1 為 -CH₂O-、-CH₂O(CH₂)_nO-、-COO-或-COO(CH₂)_nO-，其中 n 為 1~17 之整數； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基、氫、氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數為 1~20 之烷基、或碳數為 1~20 之烷氧基； Q^2 於 P^2 為聚合性基時為碳數 1~20 之伸烷基，所述伸烷基中任意之氫亦可經氟取代，任意之 -CH₂- 亦可經 -O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-取代，而 Q^2 於 P^2 不為聚合性基

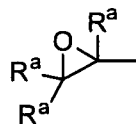
時為單鍵；



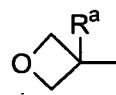
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(其中， R^a 獨立為氫、鹵素、或碳數為 1~5 之烷基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基或萘-2,7-二基，於所述 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意 1 個或 2 個氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基或萘-2,7-二基，於所述 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ； m 為 1~3 之整數； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基； Q^1 為 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ ，其中 n 為 1~11 之整數；

於 P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 取代之碳數為 1~14 之伸烷基，於所述伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代；於 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或碳數 2~14 之伸烷基，於所述伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代；

式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，所述 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO-或-OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基； Q^1 為-CH₂O-、-CH₂O(CH₂)_nO-、-COO-或-COO(CH₂)_nO-，其中 n 為 1~11 之整數；

於 P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之-CH₂-亦可經-O-取代的碳數為 1~14 之伸烷基；於 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 為-COO-、-OCO-或碳數 2~14 之伸烷基，所述伸烷基中之任意之-CH₂-亦可經-O-、-COO-或-OCO-取代；

式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，所述 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO-或-OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-1) 所表示之聚合性基； Q^1 為-CH₂O-、-CH₂O(CH₂)_{n1}O-、-COO-或-COO(CH₂)_{n1}O-，其中 $n1$ 為 1~11 之整數； Q^2 為-OCH₂-、-O(CH₂)_{n2}OCH₂-、-OCO-或-O(CH₂)_{n2}OCO-，其中 $n2$ 為 1~11 之整數。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，所述

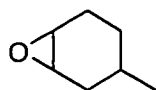
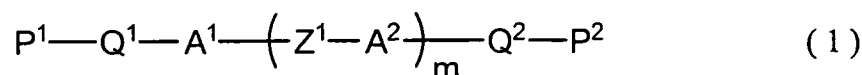
1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO-或-OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基； Q^1 為-CH₂O-、-CH₂O(CH₂)_nO-、-COO-或-COO(CH₂)_nO-，其中 n 為 1~11 之整數； Q^2 為任意之-CH₂-亦可經-O-取代之碳數為 1~14 之伸烷基；式 (2-2) 中之 R^a 為氫。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，所述 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO-或-OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-3) 所表示之聚合性基； Q^1 為-CH₂O-、-CH₂O(CH₂)_{n1}O-、-COO-或-COO(CH₂)_{n1}O-，其中 $n1$ 為 1~11 之整數； Q^2 為-OCH₂-、-O(CH₂)_{n2}OCH₂-、-OCO-或-O(CH₂)_{n2}OCO-，其中 $n2$ 為 1~11 之整數；式 (2-3) 中之 R^a 為氫。

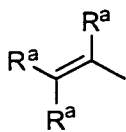
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，所述 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、-COO-或-OCO-； m 為 1 或 2； P^2 為式 (2-4) 所表示之聚合性基； Q^1 為-CH₂O-、-CH₂O(CH₂)_{n1}O-、-COO-或-COO(CH₂)_{n1}O-，其中 $n1$ 為 1~11 之整數； Q^2 為-OCH₂-、-O(CH₂)_{n2}OCH₂-、-OCO-或-O(CH₂)_{n2}OCO-，其中 $n2$ 為 1~11 之整數；式 (2-4) 中之 R^a 為甲基或乙基。

9. 一種聚合性液晶組成物，所述聚合性液晶組成物包含式 (1) 所表示之聚合性液晶化合物之至少一種、與選自

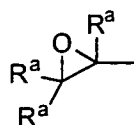
式 (M1) 及式 (M2) 所表示之聚合性液晶化合物之群組的至少一種化合物：



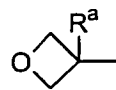
(2-1)



(2-2)



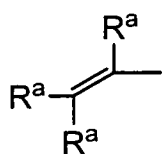
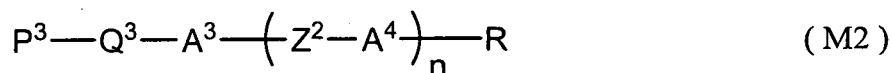
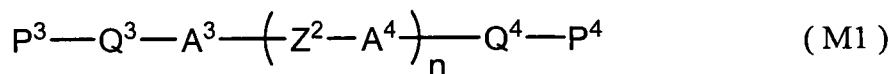
(2-3)



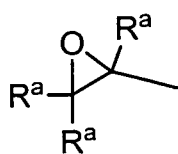
(2-4)

其中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、吡啶-2,5-二基、嘓啶-2,5-二基、萘-2,6-二基、四氫化萘-2,6-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基或第-2,7-二基；於所述 1,4-伸苯基及第-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、氯、氰基、甲基、乙基、甲氧基、羥基、甲醯基、乙醯氧基、乙醯基、三氟乙醯基、二氟甲基或三氟甲基取代； Z^1 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-OCO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-COO-、-C≡C-COO-、-OCO-C≡C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CONH-、-NHCO-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-； m 為 0~5 之整數；於 m 為 2 以上時，環 A^2 之任意 2 個可相同或者亦可不同， Z^1 之任意 2 個可相同或者亦可不同； P^1 為式 (2-1) 所表示之聚合性基； Q^1 為碳數為 1~20 之伸烷基，所述伸烷基中任意之氫亦可經氟取代，任意之-CH₂-亦可經-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-取代； P^2 為式 (2-1)~式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基、氫、氟、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數為 1~20 之烷基、或碳數為 1~20 之烷氧基； Q^2 於 P^2

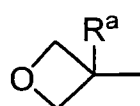
為聚合性基時為與 Q^1 同樣地定義之基，於 P^2 不為聚合性基時為單鍵；



(2-2)



(2-3)



(2-4)

其中， A^3 及 A^4 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基、萘-2,7-二基或 1,3-二噁烷-2,5-二基；於所述 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟或氯取代，且任意之氫亦可經氰基、甲基、乙基、甲氧基、羥基、甲醯基、乙醯氧基、乙醯基、三氟乙醯基、二氟甲基或三氟甲基取代； Z^2 獨立為單鍵、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-C\equiv C-COO-$ 、 $-OCO-C\equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、或 $-C\equiv C-$ ； n 為 0~5 之整數；於 n 為 2 以上時，環 A^4 之任意 2 個可相同或者亦可不同， Z^2 之任意 2 個可相同或者亦可不同； Q^3 及 Q^4 獨立為碳數為 1~20 之伸烷基，於所述伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-CH_2-$ 亦可經 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代； R 為氟、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數為 1~20 之烷基、或碳數為 1~20

之烷氧基； P^3 及 P^4 獨立為式 (2-2) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基，式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、鹵素、或碳數為 1~5 之烷基。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成物，其中，於式 (1) 中， A^1 及 A^2 獨立為 1,4-伸環己基、1,4-伸苯基、萘-2,6-二基或萘-2,7-二基，於所述 1,4-伸苯基及萘-2,7-二基中，任意之氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ； m 為 1~3 之整數； P^2 為式 (2-1) ~ 式 (2-4) 之任 1 個所表示之聚合性基； Q^1 為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或碳數為 2~14 之伸烷基，於所述伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代；於 P^2 為式 (2-2) 所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 取代之碳數為 1~14 之伸烷基，於所述伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代；於 P^2 為式 (2-1)、式 (2-3) 或式 (2-4) 所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基；式 (2-2) ~ 式 (2-4) 中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基；

於式 (M1) 及式 (M2) 中， A^3 及 A^4 獨立為 1,4-伸環己基或 1,4-伸苯基，所述 1,4-伸苯基中之任意 1 個或 2 個氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^2 獨立為單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； n 為 1~3 之整數； Q^3 及 Q^4 獨立為碳數為 1~14 之伸烷基，於所述伸烷基中，任意之氫亦可經氟取

代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 取代；式(2-2)～式(2-4)中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基；

而且，以式(1)所表示之聚合性液晶化合物、與選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準，式(1)所表示之聚合性液晶化合物之比例為5 wt%～95 wt%，選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為5 wt%～95 wt%。

11. 如申請專利範圍第9項所述之聚合性液晶組成物，其中，於式(1)中， A^1 及 A^2 獨立為1,4-伸環己基或1,4-伸苯基，所述1,4-伸苯基中之任意1個或2個氫亦可經氟或甲基取代； Z^1 為單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； m 為1或2； P^2 為式(2-1)～式(2-4)之任1個所表示之聚合性基； Q^1 為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或碳數為2～14之伸烷基，所述伸烷基中之任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 取代；於 P^2 為式(2-2)所表示之聚合性基時， Q^2 為任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 取代之碳數為1～14之伸烷基；於 P^2 為式(2-1)、式(2-3)或式(2-4)所表示之聚合性基時， Q^2 為與 Q^1 同樣地定義之基；式(2-2)～式(2-4)中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基；

於式(M1)及式(M2)中， A^3 及 A^4 獨立為1,4-伸環己基或1,4-伸苯基，所述1,4-伸苯基中之任意1個或2個氫亦可經氟、甲基或三氟甲基取代； Z^2 獨立為單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； n 為1或2； Q^3 及 Q^4 獨立為碳數為1～14

之伸烷基，於所述伸烷基中，任意之氫亦可經氟取代，任意之 $-\text{CH}_2-$ 亦可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 取代；式(2-2)～式(2-4)中之 R^a 獨立為氫、甲基或乙基；

而且，以式(1)所表示之聚合性液晶化合物、與選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準，式(1)所表示之聚合性液晶化合物之比例為 10 wt%～90 wt%，選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為 10 wt%～90 wt%。

12. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成物，其中，以式(1)所表示之聚合性液晶化合物、與選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準，式(1)所表示之化合物之比例為 30 wt%～80 wt%，選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為 20 wt%～70 wt%。

13. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成物，其中，以式(1)所表示之聚合性液晶化合物、與選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之合計量為基準，式(1)所表示之聚合性液晶化合物之比例為 40 wt%～70 wt%，選自式(M1)及式(M2)所表示之聚合性液晶化合物之群組的化合物之比例為 30 wt%～60 wt%。

14. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成

物，其更包含其他聚合性化合物。

15. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成物，其更包含聚合性光學活性化合物。

16. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成物，其更包含非聚合性液晶性化合物。

17. 如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成物，其更包含非聚合性光學活性化合物。

18. 一種具有光學異向性之膜，所述具有光學異向性之膜包含使如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物之至少一種聚合而得的聚合物。

19. 一種具有光學異向性之膜，所述具有光學異向性之膜是使如申請專利範圍第 9 項所述之聚合性液晶組成物聚合而得。

20. 如申請專利範圍第 18 項所述之具有光學異向性之膜，其具有 A 板之光學特性。

21. 如申請專利範圍第 19 項所述之具有光學異向性之膜，其具有 A 板之光學特性。

22. 如申請專利範圍第 18 項所述之具有光學異向性之膜，其具有 C 板之光學特性。

23. 如申請專利範圍第 19 項所述之具有光學異向性之膜，其具有 C 板之光學特性。

24. 如申請專利範圍第 18 項所述之具有光學異向性之膜，其具有負 C 板之光學特性。

25. 如申請專利範圍第 19 項所述之具有光學異向性之

膜，其具有負 C 板之光學特性。

26. 如申請專利範圍第 18 項所述之具有光學異向性之膜，其具有 O 板之光學特性。

27. 如申請專利範圍第 19 項所述之具有光學異向性之膜，其具有 O 板之光學特性。

28. 一種液晶顯示元件，所述液晶顯示元件包含如申請專利範圍第 18 項所述之具有光學異向性之膜。

29. 一種液晶顯示元件，所述液晶顯示元件包含如申請專利範圍第 19 項所述之具有光學異向性之膜。