



(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 I522376 B

(45)公告日：中華民國 105(2016)年 02 月 21 日

(21)申請案號：102122664

(51)Int. Cl. :
C08F220/36 (2006.01)
C09K19/38 (2006.01)
G02B5/30 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/28 南韓 10-2012-0070200
 2013/06/25 南韓 10-2013-0072986

(71)申請人：LG化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
 南韓

(72)發明人：徐慶昌 SEO, KYUNG-CHANG (KR)；全成浩 CHUN, SUNG-HO (KR)；崔大勝
 CHOI, DAI-SEUNG (KR)；洪美羅 HONG, MI-RA (KR)；張炯玭 JANG, HYEONG-BIN (KR)

(74)代理人：葉璟宗；詹富閔；鄭婷文

(56)參考文獻：

JP 2009-29929A US 2011/0051050A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 37 頁

(54)名稱

聚合性液晶化合物、包含該化合物之液晶組成物以及光學各向異性體

POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

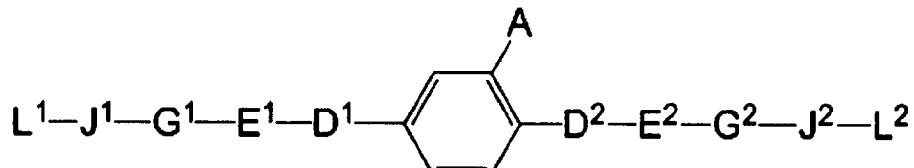
COMPRISING THE COMPOUND, AND OPTICALLY ANISOTROPIC BODY

(57)摘要

本發明係關於一種聚合性液晶化合物、包括其之液晶組成物、以及一種光學各向異性體。本發明之聚合性液晶化合物不僅具有高雙折射性亦具有優異的塗佈定向性，因此可製備一較薄但具有優異光學特性的光學各向異性體。

The present invention relates to a polymerizable liquid crystal compound, a liquid crystal composition including the same, and an optically anisotropic body. The polymerizable liquid crystal compound according to the present invention has not only high birefringence but also excellent coating orientation, and thus it is possible to prepare a optically anisotropic body which is thin but superior in optical properties.

特徵化學式：



[化學式 1]



發明摘要

※ 申請案號：102122664

C08F 220/36 (2006.01)

236/30 (2006.01)

※ 申請日：102.06.26

※IPC 分類：C09K 19/38 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

G02B 5/30 (2006.01)

聚合性液晶化合物、包含該化合物之液晶組成物以及光學各向異性體 / POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION COMPRISING THE COMPOUND, AND OPTICALLY ANISOTROPIC BODY

【中文】

本發明係關於一種聚合性液晶化合物、包括其之液晶組成物、以及一種光學各向異性體。本發明之聚合性液晶化合物不僅具有高雙折射性亦具有優異的塗佈定向性，因此可製備一較薄但具有優異光學特性的光學各向異性體。

【英文】

The present invention relates to a polymerizable liquid crystal compound, a liquid crystal composition including the same, and an optically anisotropic body. The polymerizable liquid crystal compound according to the present invention has not only high birefringence but also excellent coating orientation, and thus it is possible to prepare a optically anisotropic body which is thin but superior in optical properties.

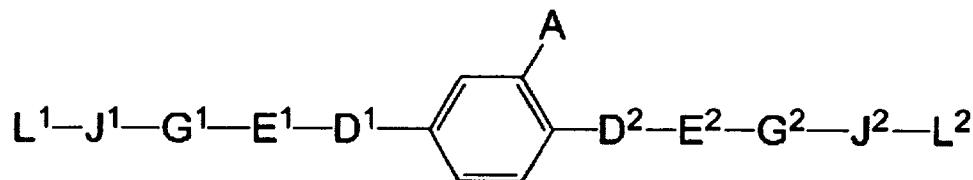
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



[化學式 1]

其中 J^1 、 L^1 、 G^1 、 E^1 、 D^1 、 A 、 J^2 、 L^2 、 G^2 、 E^2 及 D^2 如下文之說明書所定義。

發明專利說明書

【發易名稱】(中文/英文)

聚合性液晶化合物、包含該化合物之液晶組成物以及光學各向異性體 / POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION COMPRISING THE COMPOUND, AND OPTICALLY ANISOTROPIC BODY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚合性液晶化合物、一種包括其之液晶組成物以及一種光學各向異性體。

【先前技術】

【0002】 相位延遲器係光學元件的一種類型，可改變穿過其之光線的偏光狀態，亦稱為波片。當光線穿過一電磁式相位延遲器時，該偏光方向(電場向量的方向)變成兩個元件(一正常射線以及一異常射線)的總和平行或垂直於光軸，並且由於兩個元件的向量總合會依據該相位延遲器的雙折射性及厚度而改變，因此在通過該相位延遲器後會改變該偏光方向。

【0003】 近來，製備光學膜的重要議題之一係在低費用下製備一可用於相位延遲器之高性能的光學膜。由於，當具有高雙折射性的液晶化合物被用來製備一光學膜時，其可利用少量的液晶化合物來實現必須的遲滯值。且當使用這類液晶化合物時，其可製備一較薄的葉模(folial film)。

【0004】因此，許多針對獲得具有高雙折射性液晶化合物的研究已如火如荼地進行中，然而當將習知的液晶化合物塗佈於薄膜上時，由於膜的定向性問題使其在實際產業上的應用受到限制。

【發明內容】

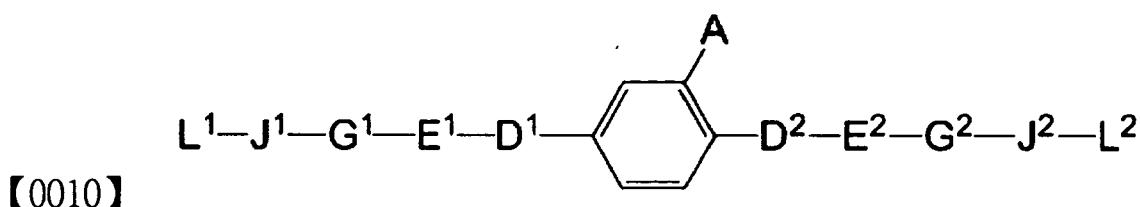
【0005】因此，本發明之一態樣係提供一種聚合性液晶化合物，當將其進行塗佈時，其具有高雙折射性並呈現優異的定向性。

【0006】本發明之另一態樣係提供一種包括該化合物之聚合性液晶組成物。

【0007】本發明之又一態樣係提供一種光學各向異性體，其包括由該聚合性液晶組成物所製備之該聚合物。

【0008】本發明提供一種由化學式 1 所表示之聚合性液晶化合物：

【0009】[化學式 1]



【0010】

【0011】在化學式 1 中，

【0012】A 係 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基；

【0013】 D^1 、 D^2 、 G^1 、以及 G^2 係各自獨立地為一單鍵或一二價連接基團，且 D^1 、 D^2 、 G^1 、以及 G^2 中至少一者係一亞胺基；

【0014】 E^1 及 E^2 係各自獨立地為苯環或萘環，且 E^1 及 E^2 中至少一者為萘環；

【0015】 J^1 及 J^2 係各自獨立地為一 $C_{1-C_{10}}$ 伸烷基；以及

【0016】 L^1 及 L^2 係各自獨立地為氫或一聚合性基團。

【0017】 此外，依本發明之另一實施例提供一種包括該化合物之由化學式 1 所表示之聚合性液晶化合物。

【0018】 此外，本發明之又一實施例係提供一種光學各向異性體，其包括該聚合性液晶化合物之一硬化材料或聚合物。

【0019】 依據本發明之聚合性液晶化合物不僅具有高雙折射性亦具有優異的塗佈定向性，因此其可提供一種較薄但具有優異光學特性的光學各向異性體。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖 1 與 2 係遲滯膜的照片，其係為了檢查漏光而藉由試驗例 2 方法所拍攝之照片。

【實施方式】

【0021】 以下，更詳細地說明依據本發明的實施例之該聚合性液晶化合物、包括其之聚合性液晶組成物以及該光學各向異性體。

【0022】 在此之前，除非在本發明說明書中有明顯的提及，在說明書中所使用的技術用語僅是為了描述一具體的實施例，而非限制本發明。

【0023】 此外，本發明所使用的單數詞包括複數含意，除非該些詞表示明顯的相反含意。

【0024】 此外，在本發明說明書中所使用的「包括」明確說明具體的特性、領域、本質、步驟、動機、元件或組分，而不排除額外的其他具體的特性、領域、本質、步驟、動機、元件或組分。

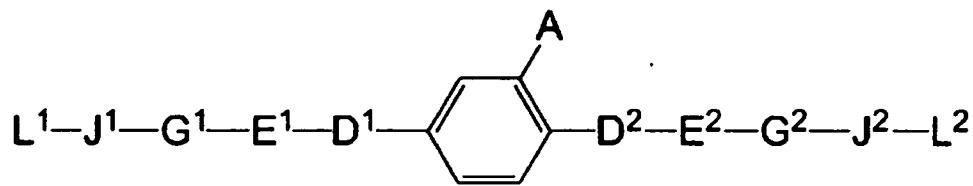
【0025】 同時，該「聚合性液晶化合物」係一具有聚合性基團的液晶化合物，且其可藉由在於一液晶狀態下配向一包括至少一個聚合性液晶化合物的液晶組成物之後，將該化合物暴露於一活化的能量射線，來製備一具有液晶分子的固定定向性之聚合物。如此所獲得的聚合物顯示各向異性於物理特性中，例如折射率、介電係數(Dielectric constant)、磁化係數(magnetic susceptibility)、模數(modulus)、熱膨脹速率等等。此外，例如，其可應用一種光學各向異性體，像是一遲滯板、一偏光板、一偏光稜鏡、一增亮膜、光纖的一覆蓋材料等等。以及，例如，除了該聚合物的各向異性，像是透明度、強度、塗佈性、溶解度、結晶性、耐熱性等等的特性是重要的。

【0026】 由於反覆地研究液晶化合物，本發明發現：具有像是下列化學式 1 的化學結構之聚合性液晶化合物，具體而言在該主鏈上同時具有一經烷基所取代的中央苯環以及至少一亞胺基與至少一萘基團之聚合性液晶化合物，在塗佈製程中不僅具有高雙折射性並且亦具有優異的定向性，而使其可用於製備一種較薄但具有優異光學特性的光學各向異性體，接著完成本發明。

【0027】 本發明一實施例係提供由下列化學式 1 所表示

的聚合性液晶化合物：

【0028】 [化學式 1]



【0029】 在化學式 1 中，

【0030】 A 係一 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 烷基；

【0031】 D^1 、 D^2 、 G^1 、以及 G^2 係各自獨立為一單鍵或一二價連接基團，且 D^1 、 D^2 、 G^1 、以及 G^2 中至少一者係一亞胺基；

【0032】 E^1 及 E^2 係各自獨立為苯環或萘環，且 E^1 及 E^2 中至少一者為萘環；

【0033】 J^1 及 J^2 係各自獨立為一 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 伸烷基；以及

【0034】 L^1 及 L^2 係各自獨立為氫或一聚合性基團。

【0035】 由化學式 1 所表示的聚合性液晶化合物可具有一結構，其中至少一亞胺連接基團係導入至一有一縮合環導入的液晶原(mesogen)化合物，因而當將其進行塗佈時，其展現高雙折射性並呈現優異的定向性。

【0036】 依據本發明，A 在化學式 1 中係一連結至該化合物的中央苯環之取代基，並且可使該聚合性液晶化合物具有優異定向性，並能減少藉由使用其所製備的遲滯膜之漏光遲滯。依據該實施例，所述 A 可為 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 烷基，較佳為 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 烷基，以及更佳為 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ 烷基。

【0037】 在化學式 1 中， D^1 、 D^2 、 G^1 、以及 G^2 可各自獨

立爲一單鍵或一二價連接基團。在本發明中，該「二價連接基團」可爲-CH=N-、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR-、-NR-CO-、-NR-CO-NR-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-C=C-、或-C≡C-，且所述之 R 各自獨立爲氫或 C₁-C₁₀ 烷基。

【0038】 具體而言，依據本發明，D¹、D²、G¹、以及 G² 中至少一者可爲亞胺基(-CH=N-)，以及較佳地每一 D¹ 與 D²、或 G¹ 與 G² 可各自爲亞胺基。由於該實施例的聚合性液晶化合物包括至少一亞胺基，其可顯示在 ¹H NMR 光譜中至少一波峰位於化學位移(δ)8.0 ppm 至 8.5 ppm 處。

【0039】 此外，在化學式 1 中各個 E¹ 及 E² 係獨立爲苯環或萘環，且 E¹ 及 E² 中至少一者可爲萘環，較佳地，每一 E¹ 及 E² 可爲萘環。

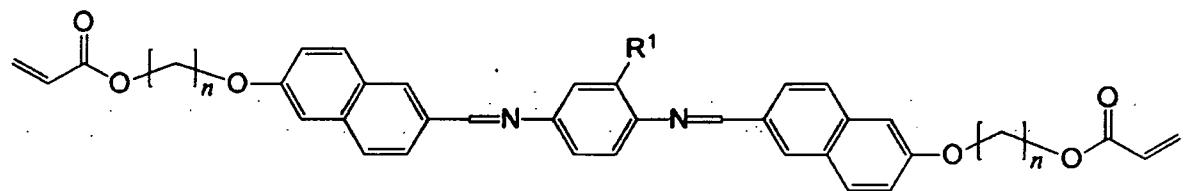
【0040】 換言之，一實施例的聚合性液晶化合物具有一烷基取代基導入的中央苯環，具體而言，具有一結構，其中至少一亞胺連接基團以及至少一萘環連接基團同時導入至該主鏈中。據此，由於該取代基與該些連接基團的協同作用，當將其進行塗佈時，一實施例的聚合性液晶化合物不僅呈現較高的雙折射性並且亦呈現包括其的組成物之較高的定向性。因此，該化合物使其可製備一種較薄但具有優異光學特性的光學各向異性體。

【0041】 同時，在化學式 1 中，所述 J¹ 及 J² 可各自獨立爲 C₁-C₁₀ 伸烷基，較佳爲 C₂-C₉ 伸烷基，更佳屬 C₃-C₆ 伸烷基。

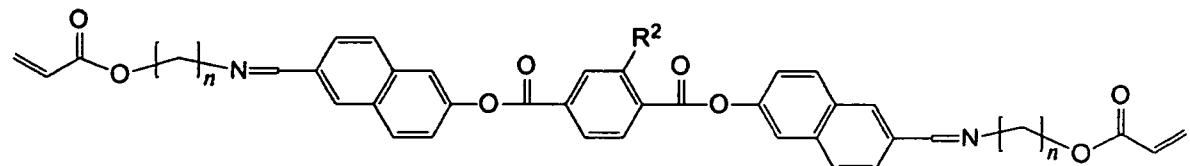
【0042】且在化學式 1 中，所述 L¹ 及 L² 可各自獨立為氫或聚合性基團。在本發明中，將該「聚合性基團」定義為任何可交聯的或可聚合的官能基，例如一不飽和鍵以及(甲基)丙烯酸酯基團。依據本發明，所述 L¹ 及 L² 可各自獨立為氫、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、環氧化基等等。

【0043】化學式 1 的聚合性液晶化合物之具體例可由下列化學式 2a 及 2b 來表示。在化學式 2a 及 2b 中，R¹ 及 R² 可各自獨立地為一 C₁-C₁₀ 烷基以及 n 可為 1 至 10 的整數。然而，本發明的聚合性液晶化合物不限於下列所示範的化合物。

【0044】[化學式 2a]



【0045】[化學式 2b]



【0046】同時，由化學式 1 所表示的聚合性液晶化合物可藉由一習知的反應來製備，而將於本發明的實施例中揭露更詳細的製備方法。

【0047】同時，由化學式 1 所表示的聚合性液晶化合物可藉由一習知的反應來製備，而將於本發明的實施例中揭露更詳細的製備方法。

【0048】依據本發明之另一實施例，提供包括由化學式 1

所表示的該化合物之聚合性液晶化合物。

【0049】 本發明的組合物包括由化學式 1 所表示的化合物係一聚合性液晶單體，且可藉由單獨或組合使用化學式 1 的化合物來進行均聚合(homopolymerized)或共聚合(copolymerized)。

【0050】 除了化學式 1 的化合物，該組成物可更包括一任意的液晶化合物，而該任意的液晶化合物可具有或不具有一聚合性性質。在本發明中，例如，該任意的液晶化合物可為一具有乙烯系(ethylenically)不飽和鍵的液晶化合物、一具有光學活性基團的化合物、一桿狀液晶化合物，以及諸如此類等。

【0051】 此時，該些任意的液晶化合物混合可依據其結構而適量地混合。較佳地，在實現本發明目的之範疇上有利的是，化學式 1 的化合物之含量為每總單體重 60 wt%以上。

【0052】 該聚合性液晶組成物可更包括一添加劑，例如一溶劑、一聚合起始劑、一安定劑、一液晶定向性劑、一染料、一色素等等。該添加劑可為一在本發明所屬技術領域中常見的組分，但細節不受限制。

【0053】 另一方面，依據本發明之又一實施例，提供一種光學各向異性體，其包括化學式 1 的該聚合性液晶化合物之一硬化材料或聚合物。

【0054】 該光學各向異性體可包括一硬化材料或聚合物，其中化學式 1 的該聚合性液晶化合物之至少部分的該末端聚合性基團係經加成聚合或交聯。

【0055】具體而言，當依據本發明的光學各向異性體包括該聚合性液晶化合物之硬化材料或聚合物，漏光現象可隨著高遲滯值而消失或最小化。此外，本發明光學各向異性體係薄於習知的疊層型光學各向異性體並且可藉由更簡易的製程來進行製備。

【0056】同時，可藉由將該聚合性液晶組成物於一基板上塗佈並乾燥、配向該液晶化合物以及藉由 UV 輻射使其聚合，來製備該光學各向異性體。

【0057】在本發明中，該基板不受特別限制，可使用一玻璃板、一聚(對苯二甲酸乙二酯)薄膜、一纖維素類薄膜等等。在將該聚合性液晶組成物塗佈於該基板上的製程中，可使用任何習知的方法而沒有特別限制，以及例如可使用一滾筒塗佈方法、一旋轉塗佈方法、一桿塗佈方法、一噴灑塗佈方法等等。

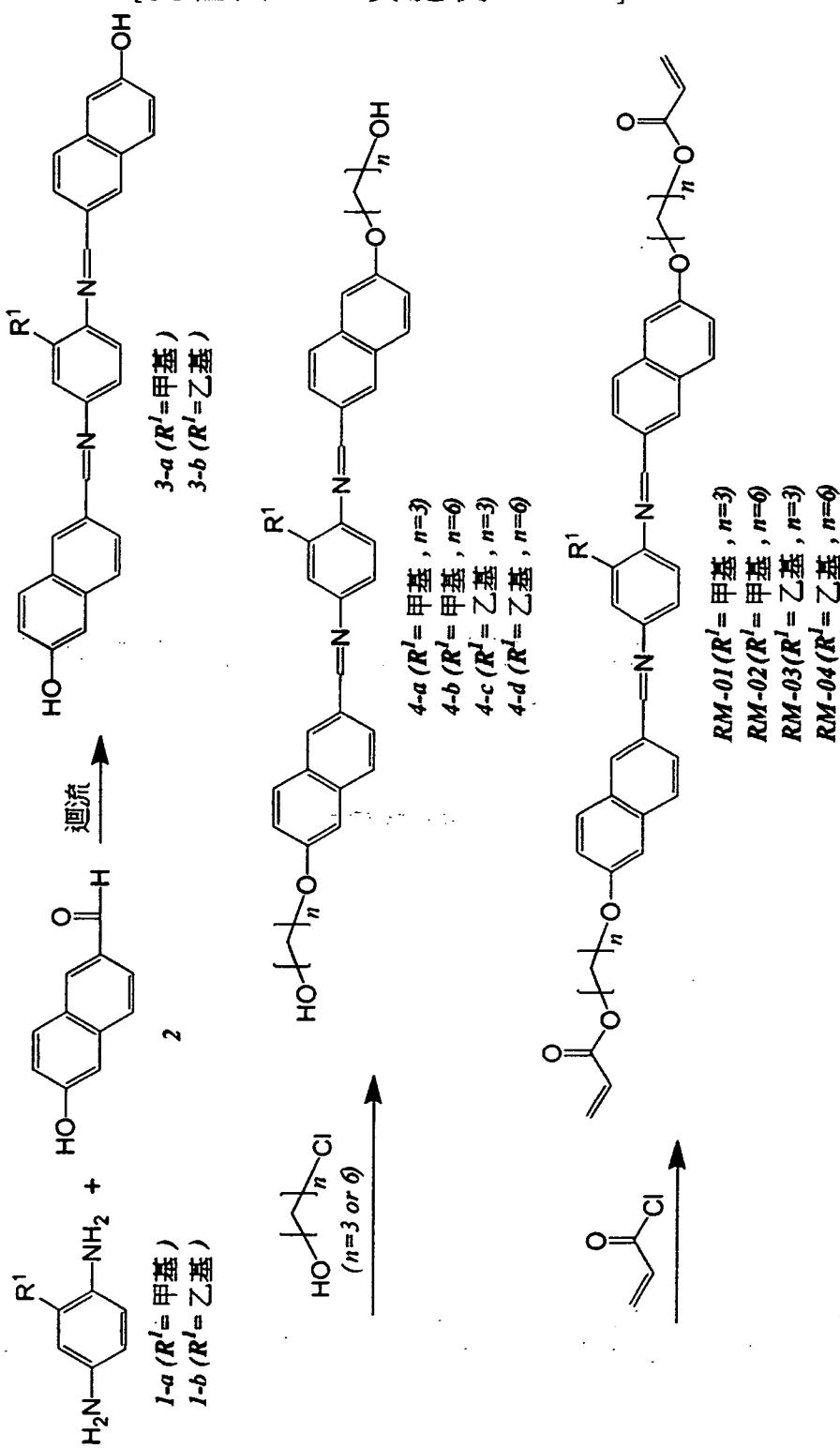
【0058】而且，在配向聚合性液晶組成物的製程中，可使用任何習知的方法，例如，可使用一用於摩擦所形成的組合物層的方法或一用於將一磁場或一電場施予所形成的組合物層的方法。

【0059】該光學各向異性體的厚度可依據其用途來調整，以及較佳可在 0.01 至 100 μm 的範圍內。

【0060】本發明的光學各向異性體可用來作為一光學元件，例如液晶顯示器的一遲滯膜、一光學補償板、一配向層、一偏光板、一視角擴大板、一反射膜、一彩色濾光片、一全像元件、一光極化稜鏡、一光學磁頭，以及諸如此類等。

【0061】以下，參照本發明的具體例來更詳細地說明本發明的功能及功效。然而，下列實施例僅是用於理解本發明並且本發明的範疇不以此為限。

【0062】[流程圖 1：實施例 1 ~ 10]



【0063】 實施例 1：化合物 3-a 的合成

【0064】 在流程圖 1 中，將約 8 g 的 2-甲苯-1,4-二胺(化合物 1-a) [Journal of Chemical Research, 2005, 2, 123] 溶解於約 80 ml 的乙醇中以及將該溶液加熱至約 90°C。將約 40g 的 6-羥基-2-萘醛(化合物 2)溶解於約 150ml 的乙醇中之一溶液逐滴添加至其中，以及將該混和物進行攪拌並迴流歷時約 8 hrs。將該反應混合物冷卻至室溫接著得到一固體產物。使用乙醇來過濾該產物並對其進行真空乾燥，而得到約 24 g 的化合物 3-a ($R^1=$ 甲基)。

【0065】 實施例 2：化合物 3-b 的合成

【0066】 約 31 g 的化合物 3-b ($R^1=$ 乙基)大體上係依據相同於在實施例 1 中的方法與條件所獲得，除了使用 2-乙苯-1,4-二胺(化合物 1-b)來代替化合物 1-a。

【0067】 實施例 3：化合物 4-a 的合成

【0068】 在將約 10 g 之依據實施例 1 的化合物 3-a、約 6.6 g 的 3-氯丙醇以及約 13 g 的碳酸鉀溶解於丙酮之後，將該溶液進行攪拌並迴流歷時約 24 hrs。在將反應混合物冷卻置室溫之後，過濾該產物以去除固體，並且在減壓下蒸餾。接著，藉由管柱層析純化而得到約 11.5 g 的化合物 4-a ($R^1=$ 甲基， $n=3$)。

【0069】 實施例 4：化合物 4-b 的合成

【0070】 約 10.4 g 的化合物 4-b ($R^1=$ 甲基， $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 3 中的方法與條件所獲得，除了使用 6-氯己醇來代替 3-氯丙醇。

【0071】 實施例 5：化合物 4-c 的合成

【0072】 約 12 g 的化合物 4-c ($R^1=$ 乙基， $n=3$) 大體上係依據相同於在實施例 3 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 2 的化合物 3-b 來代替化合物 3-a。

【0073】 實施例 6：化合物 4-d 的合成

【0074】 約 12.5 g 的化合物 4-d ($R^1=$ 乙基， $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 3 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 2 的化合物 3-b 來代替化合物 3-a，以及使用 6-氯己醇來代替 3-氯丙醇。

【0075】 實施例 7：化合物 RM-01 的合成

【0076】 在將約 10 g 之依據實施例 3 的化合物 4-a 溶解於約 100 ml 的二甲基乙醯胺之後，將該溶液冷卻至約 0°C。在將約 3.3 g 的丙烯醯氯逐滴至其中歷時 30 分鐘之後，將該混合物於室溫下攪拌歷時約 2 小時。使用二乙基醚來稀釋該反應溶液並且使用一氯化鈉水溶液來清洗。在收集來自產物的有機部分並且將其進行化學乾燥之後，藉由在減壓下的蒸餾來清除溶劑。藉由管柱層析來純化所收集的產物接著得到約 11 g 的化合物 RM-01 ($R^1=$ 甲基， $n=3$)。

【0077】 化合物 RM-01 的 NMR 光譜係如下。

【0078】 1H NMR ($CDCl_3$ ，標準物質 TMS) δ (ppm) : 8.39(2H,s)，8.28(2H,s)，7.96(2H,d)，7.84(2H,m)，7.60(2H,m)，7.10(7H,m)，6.41(2H,dd)，6.03(2H,dd)，5.82(2H,dd)，4.12(4H,m)，4.03(4H,m)，2.36(3H,s)，1.98(2H,m)。

【0079】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-01

的結構並且測量相轉變溫度。結果，當該溫度提升，於約 167 °C 下結晶相變為向列相以及當溫度超過約 181°C 時各向同性液晶相出現。以此方式，可辨識的是，化合物 RM-01 在約 167 °C 至 181°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0080】 實施例 8：化合物 RM-02 的合成

【0081】 約 10.2 g 的化合物 RM-02 ($R^1=$ 甲基, $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 7 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 4 的化合物 4-b 來代替化合物 4-a。

【0082】 化合物 RM-02 的 NMR 光譜係如下。

【0083】 1H NMR ($CDCl_3$, 標準物質 TMS) δ (ppm) :
 8.38(2H,s), 8.26(2H,s), 7.91(2H,d), 7.81(2H,m), 7.62(2H,m),
 7.16(7H,m), 6.44(2H,dd), 6.05(2H,dd), 5.81(2H,dd), 4.14(4H,m),
 4.06(4H,m), 2.34(3H,s), 1.71(4H,m), 1.57(4H,m), 1.29(8H,m)

【0084】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-02 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-02 在約 170°C 至 185°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0085】 實施例 9：化合物 RM-03 的合成

【0086】 約 11.9 g 的化合物 RM-03 ($R^1=$ 乙基, $n=3$) 大體上係依據相同於在實施例 7 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 5 的化合物 4-c 來代替化合物 4-a。

【0087】 化合物 RM-03 的 NMR 光譜係如下。

【0088】 1H NMR ($CDCl_3$, 標準物質 TMS) δ (ppm) :
 8.40(2H,s), 8.27(2H,s), 7.91(2H,d), 7.82(2H,m), 7.57(2H,m),
 7.11(7H,m), 6.42(2H,dd), 6.03(2H,dd), 5.84(2H,dd), 4.11(4H,m),

4.00(4H,m) , 2.53(2H,s) , 1.94(2H,m) , 1.24(3H,m)

【0089】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-03 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-03 在約 148°C 至 161°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0090】 實施例 10：化合物 RM-04 的合成

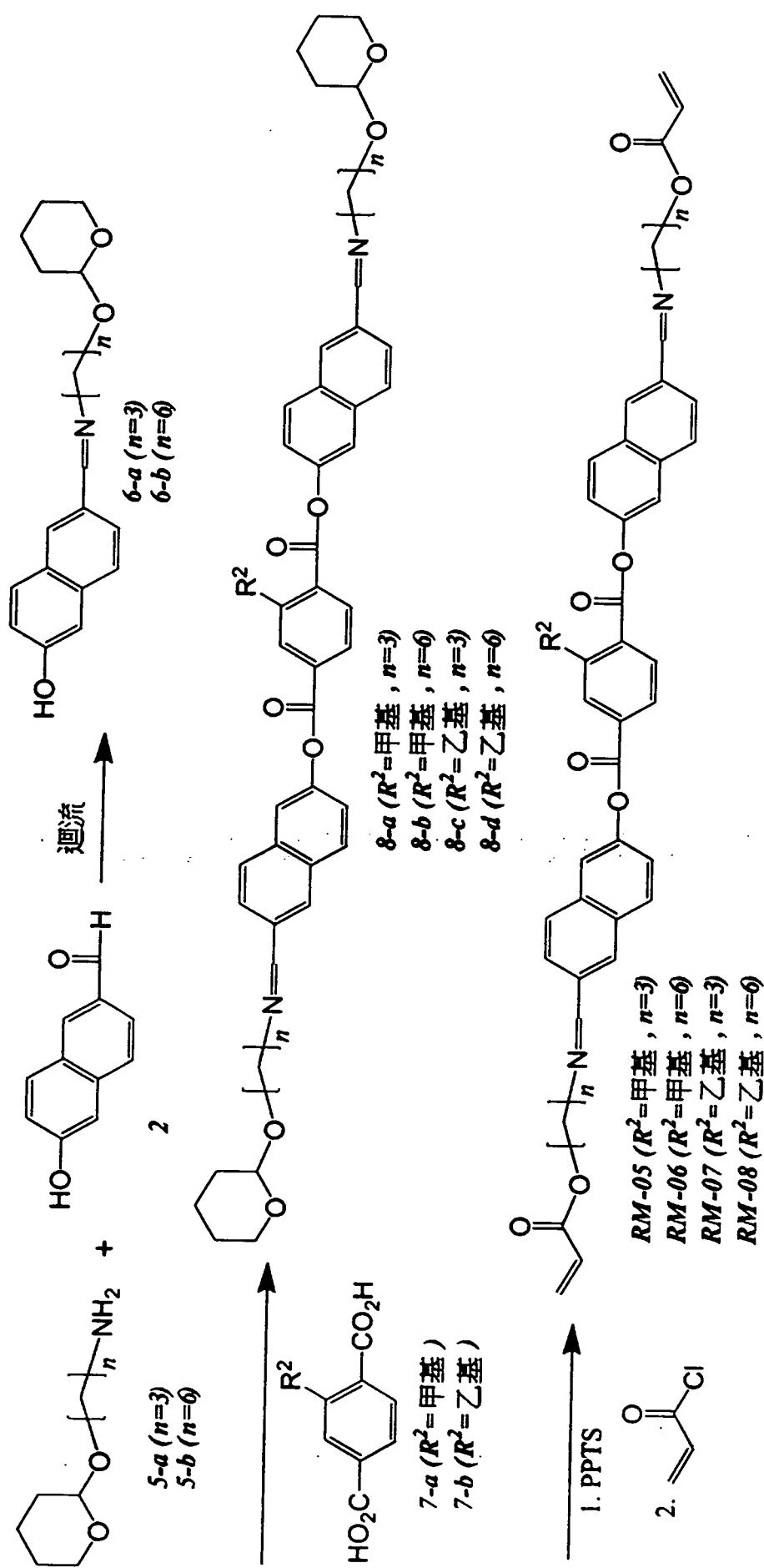
【0091】 約 10.3 g 的化合物 RM-04 ($R^1=乙基$, $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 7 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 6 的化合物 4-d 來代替化合物 4-a。

【0092】 化合物 RM-04 的 NMR 光譜係如下。

【0093】 1H NMR ($CDCl_3$, 標準物質 TMS) δ (ppm) :
 8.41(2H,s) , 8.29(2H,s) , 7.95(2H,d) , 7.84(2H,m) , 7.62(2H,m) ,
 7.16(7H,m) , 6.43(2H,dd) , 6.01(2H,dd) , 5.81(2H,dd) , 4.14(4H,m) ,
 4.04(4H,m) , 2.58(3H,s) , 1.71(4H,m) , 1.54(4H,m) , 1.22(8H,m)

【0094】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-04 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-04 在約 178°C 至 189°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0095】 [流程圖 2：實施例 11 ~ 20]



【0096】 實施例 11：化合物 6-a 的合成

【0097】 在流程圖 2 中，將約 8 g 的化合物 5-a [Journal of Medicinal Chemistry, 2008, 51, 17, 5176] 溶解於約 80 ml 的乙醇中以及將該溶液加熱至約 90°C。將約 40g 的 6-羥基-2-萘醛(化合物 2)溶解於約 150ml 的乙醇中之一溶液逐滴添加至其中，以及將其進行攪拌並迴流歷時約 8 小時。將該反應混合物冷卻置室溫接著得到一固體產物。使用乙醇來過濾該產物並對其進行真空乾燥，而得到約 22 g 的化合物 6-a (n=3)。

【0098】 實施例 12：化合物 6-b 的合成

【0099】 約 27 g 的化合物 6-b (n=6) 大體上係依據相同於在實施例 11 中的方法與條件所獲得，除了使用化合物 5-b [Organic & Biomolecular Chemistry, 2008, 6, 7, 1176] 來代替化合物 5-a。

【0100】 實施例 13：化合物 8-a 的合成

【0101】 在將約 10 g 之依據實施例 11 的化合物 6-a (n=3)、約 2.9 g 的 2-甲基對苯二甲酸(化合物 7-a ($R^2=$ 甲基)) [Chem. CComm., 2011, 47, 18, 5244] 以及約 6.5 g 的 EDC (N-(3-di 甲基胺基丙基)-N'-乙基碳二醯亞胺鹽酸鹽)溶解於二氯甲烷，將該溶液冷卻至約 0°C。在將約 0.4 g 二甲基胺吡啶以及約 8 g 的二異丙基乙基胺添加至其中之後，將該混和物攪拌歷時約 3 小時。使用二氯甲烷來稀釋該反應溶液，使用 1N 鹽酸以及鹽水來清洗，並且進行化學乾燥。藉由過濾以及在減壓下蒸餾而得到該反應產物。藉由管柱層析來純

化所收集的產物接著得到約 10.5 g 的化合物 8-a (R^2 =甲基， $n=3$)。

【0102】 實施例 14：化合物 8-b 的合成

【0103】 約 12.4 g 的化合物 8-b (R^2 =甲基， $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 13 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 12 的化合物 6-b ($n=6$)來代替化合物 6-a。

【0104】 實施例 15：化合物 8-c 的合成

【0105】 約 11.5 g 的化合物 8-c (R^2 =乙基， $n=3$) 大體上係依據相同於在實施例 13 中的方法與條件所獲得，除了使用 2-乙基對苯二甲酸(化合物 7-b)來代替化合物 7-a。

【0106】 實施例 16：化合物 8-d 的合成

【0107】 約 10.4 g 的化合物 8-d (R^2 =乙基， $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 13 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 12 的化合物 6-b ($n=6$)來代替化合物 6-a，以及使用 2-乙基對苯二甲酸(化合物 7-b)來代替化合物 7-a。

【0108】 實施例 17：化合物 RM-05 的合成

【0109】 在將約 10 g 的依據實施例 13 之化合物 8-a 以及約 0.4 g 的 PPTS (吡啶 p-甲苯磺酸鹽)溶解於四氫呋喃之後，將該混合物攪拌以及迴流歷時約 2 小時。接著，將該反應溶液於減壓下進行蒸餾以移除溶劑，以及使用二氯甲烷來稀釋殘留物並使用鹽水來清洗。將如此所獲得的有機層進行化學乾燥並且於減壓下蒸餾，接著得到白色固體化合物。

【0110】 在將所述白色固體化合物溶解於約 100 ml 的二甲基乙醯胺之後，將該溶液冷卻至約 0°C。在將約 3.3 g 的

丙烯醯氯逐滴添加至其中歷時 30 分鐘之後，於室溫下將該混合物攪拌歷時約 2 小時。使用二乙基醚來稀釋該反應溶液並且使用一氯化鈉水溶液來清洗。在收集來自該產物的有機部份以及將其進行化學乾燥之後，藉由在減壓下的蒸餾來清除溶劑。藉由管柱層析來純化所收集的產物接著得到約 9.5 g 的化合物 RM-05 (R^2 =甲基， $n=3$)。

【0111】 化合物 RM-05 的 NMR 光譜係如下。

【0112】 1H NMR ($CDCl_3$ ，標準物質 TMS) δ (ppm) : 8.26(2H,s)，8.12(5H,m)，7.91(2H,m)，7.77(2H,m)，7.64(2H,m)，6.99(4H,m)，6.41(2H,dd)，6.02(2H,dd)，5.83(2H,dd)，4.11(4H,m)，3.53(4H,m)，2.35(3H,s)，1.91(2H,m)

【0113】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-05 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-05 在約 153°C 至 177°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0114】 實施例 18：化合物 RM-06 的合成

【0115】 約 10.1 g 的化合物 RM-06 (R^2 =甲基， $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 17 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 14 的化合物 8-b 來代替化合物 8-a。

【0116】 化合物 RM-06 的 NMR 光譜係如下。

【0117】 1H NMR ($CDCl_3$ ，標準物質 TMS) δ (ppm) : 8.23(2H,s)，8.10(5H,m)，7.89(2H,m)，7.74(2H,m)，7.61(2H,m)，6.94(4H,m)，6.38(2H,dd)，6.00(2H,dd)，5.80(2H,dd)，4.12(4H,m)，3.53(4H,m)，2.34(3H,s)，1.61(8H,m)，1.29(8H,m)

【0118】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-06

的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-06 在約 150°C 至 184°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0119】 實施例 19：化合物 RM-07 的合成

【0120】 約 9.8 g 的化合物 RM-07 ($R^2=乙基$, $n=3$) 大體上係依據相同於在實施例 17 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 15 的化合物 8-c 來代替化合物 8-a。

【0121】 化合物 RM-07 的 NMR 光譜係如下。

【0122】 1H NMR ($CDCl_3$, 標準物質 TMS) δ (ppm) :
8.25(2H,s), 8.10(5H,m), 7.91(2H,m), 7.74(2H,m), 7.61(2H,m),
7.01(4H,m), 6.42(2H,dd), 6.01(2H,dd), 5.86(2H,dd), 4.14(4H,m),
3.51(4H,m), 2.54(5H,s), 1.94(2H,m), 1.21(3H,m)

【0123】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-07 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-07 在約 164°C 至 180°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0124】 實施例 20：化合物 RM-08 的合成

【0125】 約 11.0 g 的化合物 RM-08 ($R^2=乙基$, $n=6$) 大體上係依據相同於在實施例 17 中的方法與條件所獲得，除了使用依據實施例 16 的化合物 8-d 來代替化合物 8-a。

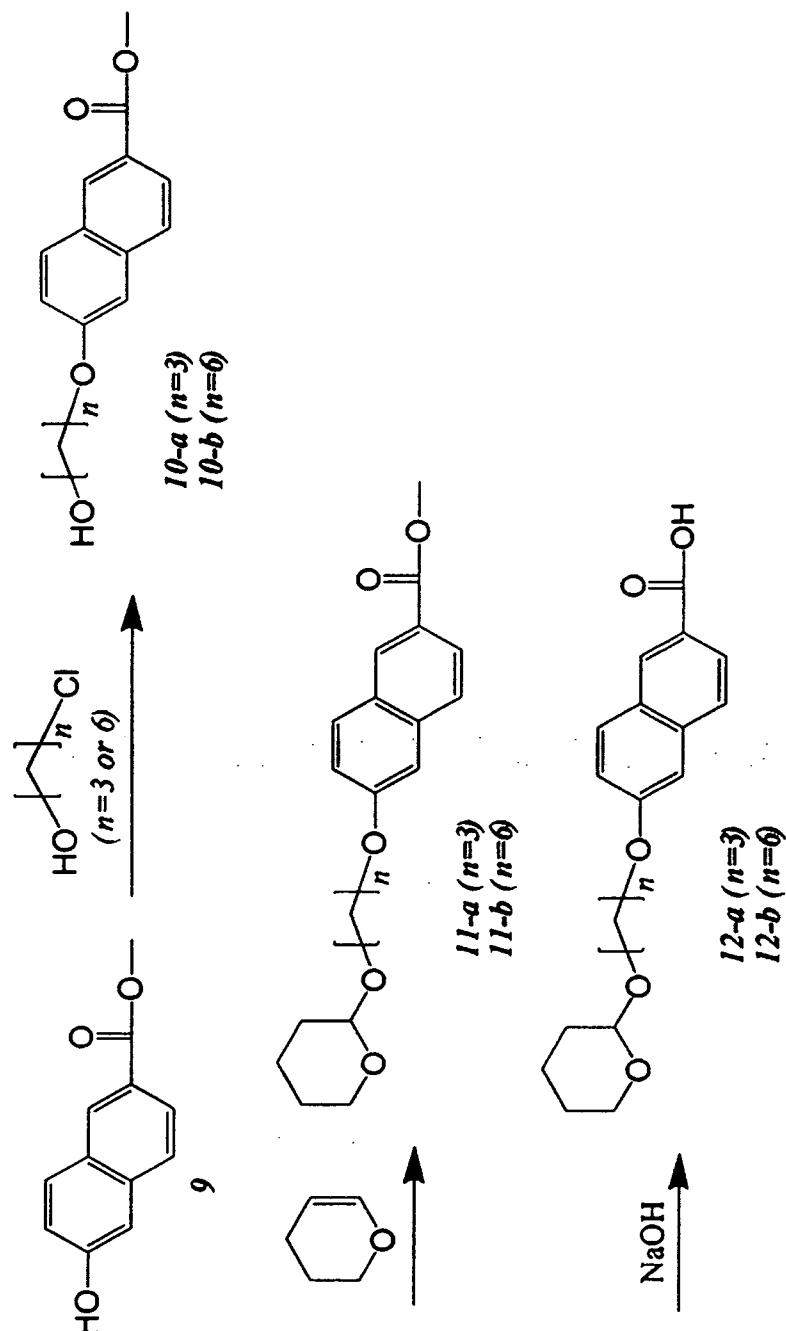
【0126】 化合物 RM-08 的 NMR 光譜係如下。

【0127】 1H NMR ($CDCl_3$, 標準物質 TMS) δ (ppm) :
8.26(2H,s), 8.12(5H,m), 7.89(2H,m), 7.75(2H,m), 7.64(2H,m),
6.95(4H,m), 6.38(2H,dd), 6.01(2H,dd), 5.81(2H,dd), 4.15(4H,m),
3.53(4H,m), 2.53(2H,s), 1.62(8H,m), 1.28(8H,m), 1.20(3H,m)

【0128】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-08

的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-08 在約 178°C 至 202°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0129】 [流程圖 3：比較例 1 ~ 6]



【0130】 比較例 1：化合物 10-a 的合成

【0131】 在流程圖 3 中，在將約 100 g 的甲基 6-羥基-2-萘甲酸（化合物 9）、約 94 g 的 3-氯丙醇以及約 182 g 的碳酸鉀溶解於丙酮中之後，將該混合物進行攪拌並迴流歷時約

24 小時。在將該反應混合物冷卻至室溫之後，過濾該產物以清除固體，以及在減壓下蒸餾。接著，藉由管柱層析純化而得到約 132 g 的化合物 10-a (n=3)。

【0132】 比較例 2：化合物 10-b 的合成

【0133】 約 110 g 的化合物 10-b (n=6) 大體上係依據相同於在比較例 1 中的方法與條件所獲得，除了使用 6-氯己醇來代替 3-氯丙醇。

【0134】 比較例 3：化合物 11-a 的合成

【0135】 在將約 120 g 的依據比較 1 之化合物 10-a 以及約 21 g 的 PPTS 吡啶 p-甲苯磺酸鹽)溶解於二氯甲烷之後，將該溶液冷卻至約 0°C。在將溶解於二氯甲烷中之約 42 g 的 3,4-二氫-2H-哌喃逐滴添加至其中，將該混合物攪拌歷時約 12 小時。在使用鹽水來清洗該反應溶液並將其化學乾燥之後，藉由於減壓下將其蒸餾而得到約 145 g 的化合物 11-a (n=3)。

【0136】 比較例 4：化合物 11-b 的合成

【0137】 約 110 g 的化合物 11-b(n=6) 大體上係依據相同於在比較例 3 中的方法與條件所獲得，除了使用依據比較例 2 的化合物 10-b 來代替化合物 10-a。

【0138】 比較例 5：化合物 12-a 的合成

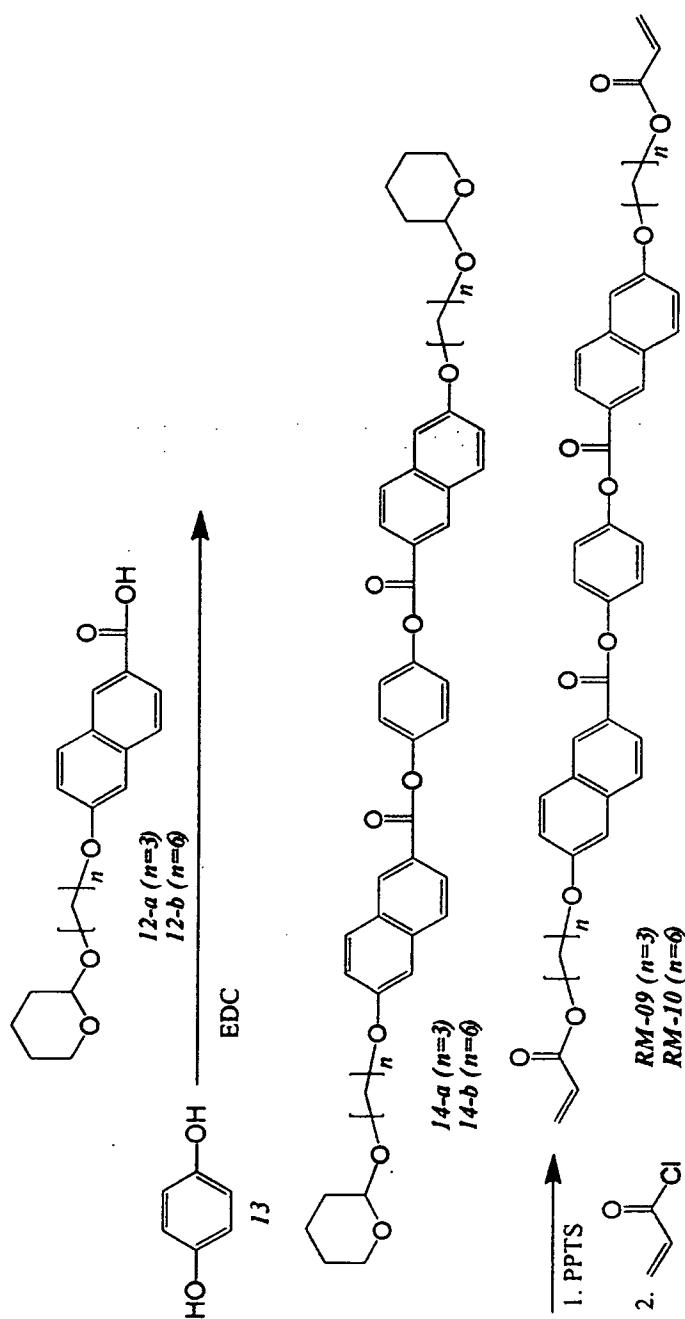
【0139】 在將約 140 g 的依據比較例 3 之化合物 11-a 進行溶解之後，將氫氧化鈉(2M，300ml) 添加至其中。將該溶液進行攪拌並迴流歷時約 2 小時，以及在減壓下蒸餾。在將該反應溶液溶解於水以及二氯甲烷中之後，使用 3M 鹽酸以使該溶液 pH 5。自該溶液中分離出有機層、化學乾燥，以及

在減壓下蒸餾，以及藉由使用己烷來清洗其以得到約 107 g 的白色固體化合物 12-a (n=3)。

【0140】 比較例 6：化合物 12-b 的合成

【0141】 約 89 g 的化合物 12-b (n=6) 大體上係依據相同於在比較例 5 中的方法與條件所獲得，除了使用依據比較例 4 的化合物 11-b 來代替化合物 11-a。

【0142】 [流程圖 4：比較例 7 ~ 10]



【0143】比較例 7：化合物 14-a 的合成

【0144】 在將約 12.1 g 的依據比較例 5 之化合物 12-a、約 3 g 的對苯二酚以及約 7.2 g 的 EDC (N-(3-二甲基胺基丙基)-N'-乙基碳二醯亞胺鹽酸鹽) 溶解於二氯甲烷之後，將該溶液冷卻至約 0°C。在將約 0.9 g 的二甲基胺吡啶以及約 9 g 的二異丙基乙基胺 添加至其中之後，將該混和物攪拌歷時約 3 小時。使用二氯甲烷來稀釋反應溶液，使用 1N 鹽酸以及鹽水來清洗，並且進行化學乾燥。藉由過濾以及在減壓下蒸餾而得到反應產物。藉由管柱層析來純化所收集的產物接著得到約 10.5 g 的化合物 14-a (n=3)。

【0145】比較例 8：化合物 14-b 的合成

【0146】 約 11.5 g 的化合物 14-b (n=6) 大體上係依據相同於在比較例 7 中的方法與條件所獲得，除了使用依據比較例 6 的化合物 12-b 來代替化合物 12-a。

【0147】比較例 9：化合物 RM-09 的合成

【0148】 在將約 10 g 的依據比較例 7 之化合物 14-a 以及約 0.4 g 的 PPTS (吡啶 p-甲苯磺酸鹽) 溶解於四氫呋喃之後，將該混合物攪拌以及迴流歷時約 2 小時。接著，將該反應溶液於減壓下進行蒸餾以移除溶劑，以及使用二氯甲烷來稀釋殘留物並使用鹽水來清洗。將如此所獲得的有機層進行化學乾燥並且於減壓下蒸餾，接著得到白色固體化合物。

【0149】 在將所述白色固體化合物溶解於約 90 ml 的二甲基乙醯胺之後，將該溶液冷卻至約 0°C。在將約 7 g 的丙烯醯氯逐滴添加至其中歷時 30 分鐘之後，於室溫下將該混合物

攪拌歷時約 2 小時。使用二乙基醚來稀釋該反應溶液並且使用一氯化鈉水溶液來清洗。在收集來自該產物的有機部份以及將其進行化學乾燥之後，藉由在減壓下的蒸餾來清除溶劑。藉由管柱層析來純化所收集的產物接著得到約 12.0 g 的化合物 RM-09 (n=3)

【0150】 化合物 RM-09 的 NMR 光譜係如下。

【0151】 ^1H NMR (CDCl_3 , 標準物質 TMS) δ (ppm) :
 8.52(2H,s), 8.20(2H,d), 7.75(2H,d), 7.60(2H,d), 7.22(4H,s),
 7.02(4H,m), 6.44(2H,dd), 6.09(2H,dd), 5.90(2H,dd), 4.04(4H,m),
 3.95(4H,m), 1.99(4H,m)

【0152】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-09 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-09 在約 190°C 至 205°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0153】 比較例 10：化合物 RM-10 的合成

【0154】 約 11.1 g 的化合物 RM-10 (n=6) 大體上係依據相同於在比較例 9 中的方法與條件所獲得，除了使用依據比較例 8 的化合物 14-b 來代替化合物 14-a。

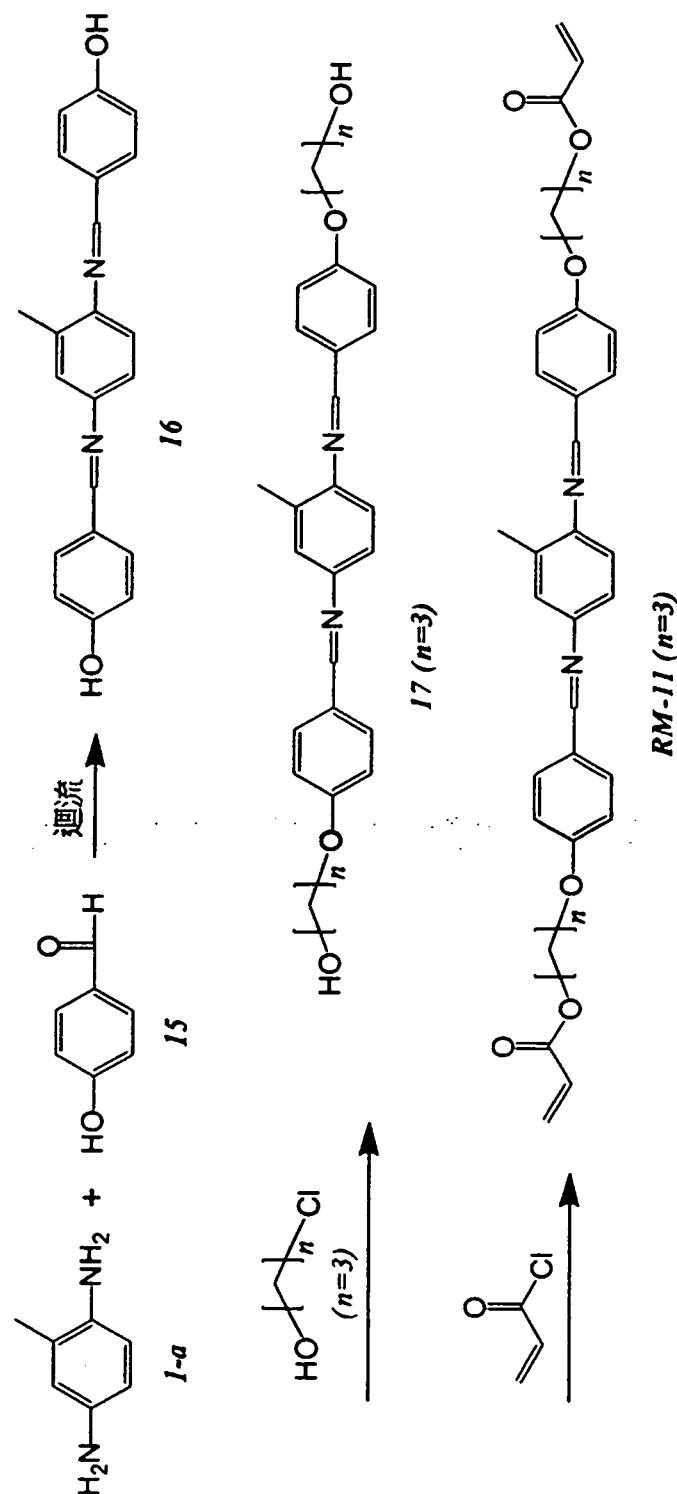
【0155】 化合物 RM-10 的 NMR 光譜係如下。

【0156】 ^1H NMR (CDCl_3 , 標準物質 TMS) δ (ppm) :
 8.50(2H,s), 8.19(2H,d), 7.73(2H,d), 7.62(2H,d), 7.24(4H,s),
 7.00(4H,m), 6.45(2H,dd), 6.07(2H,dd), 5.91(2H,dd), 4.14(4H,m),
 4.04(4H,m), 1.75(4H,m), 1.51(4H,m), 1.29(8H,m)

【0157】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-10 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物

RM-10 在約 201°C 至 212°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0158】 [流程圖 5：比較例 11 ~ 13]



【0159】 比較例 11：化合物 16 的合成

【0160】 約 22 g 的化合物 16 大體上係依據相同於在實施

例 1 中的方法與條件所獲得，除了使用 4-羥基苯甲醛（化合物 15）來代替化合物 2。

【0161】 比較例 12：化合物 17 的合成

【0162】 約 15.3 g 的化合物 17 大體上係依據相同於在實施例 3 中的方法與條件所獲得，除了使用依據比較例 11 的化合物 16 來代替化合物 3-a。

【0163】 比較例 13：化合物 RM-11 的合成

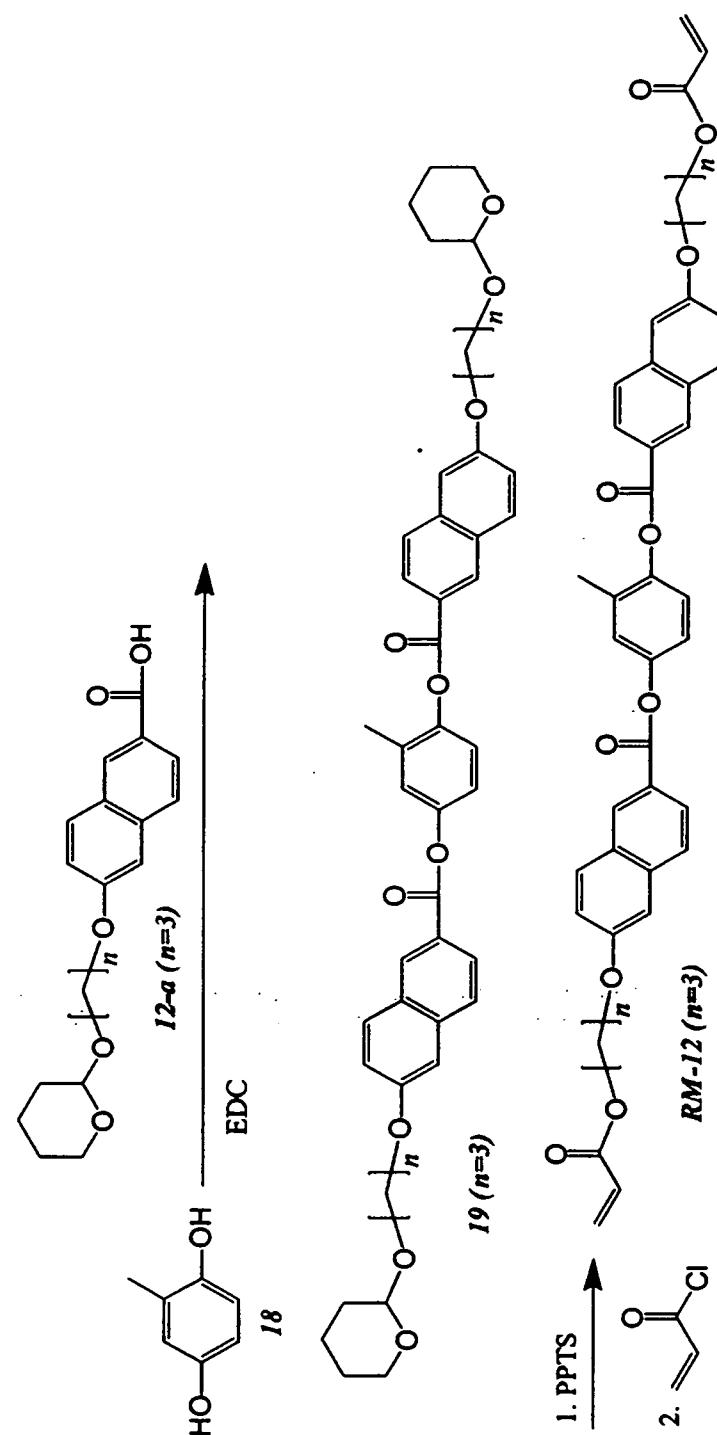
【0164】 約 12 g 的化合物 RM-11 大體上係依據相同於在實施例 7 中的方法與條件所獲得，除了使用依據比較例 12 的化合物 17 來代替化合物 4-a。

【0165】 化合物 RM-11 的 NMR 光譜係如下。

【0166】 ^1H NMR (CDCl_3 , 標準物質 TMS) δ (ppm) : 8.39(2H,s), 7.85(4H,m), 7.30(2H,m), 7.06(4H,m), 6.46(1H,d), 6.27(2H,dd), 6.05(2H,dd), 5.59(2H,dd), 4.20(8H,m), 2.36(3H,s), 2.10(4H,m)

【0167】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-11 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-11 在約 103°C 至 132°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0168】 [流程圖 6：比較例 14 ~ 15]



【0169】比較例 14：化合物 19 的合成

【0170】約 15 g 的化合物 19 大體上係依據相同於在比較例 7 中的方法與條件所獲得，除了使用 2-甲基苯-1,4-二醇(化合物 18)來代替化合物 13。

【0171】比較例 15：化合物 RM-12 的合成

【0172】約 9 g 的化合物 RM-12 大體上係依據相同於在

比較例 9 中的方法與條件所獲得，除了使用依據比較例 14 的化合物 19 來代替化合物 14-a。

【0173】 化合物 RM-12 的 NMR 光譜係如下。

【0174】 ^1H NMR (CDCl_3 , 標準物質 TMS) δ (ppm) : 8.64(2H,s), 8.32(2H,d), 7.92(4H,d), 7.88(4H,d), 7.42(3H,m), 6.43(2H,dd), 6.04(2H,dd), 5.92(2H,dd), 4.16(4H,m), 4.03(4H,m), 2.15(3H,s), 1.75(4H,m), 1.49(4H,m), 1.29(8H,m)

【0175】 以及，使用一偏光顯微鏡來觀察化合物 RM-12 的結構並且測量相轉變溫度。結果，可辨識的是，化合物 RM-12 在約 198°C 至 210°C 的溫度範圍內形成向列相。

【0176】 製備例 1 ~ 8 (遲滯膜的製備)

【0177】 製備一種聚合性液晶組成物，其包括 25 重量份的化合物 RM-01、5 重量份的光起始劑(Irgacure 907，由 Ciba-Geigy Co., Swiss 所製造)，以及剩餘量的 CPO (環戊酮)，以每 100 重量份的總組成物計。

【0178】 使用一滾筒塗佈方法來將該液晶組成物塗佈於一塗佈有降莰烯類的光配相物質(norbornene-based photoaligning material)COP(環烯聚合物)膜上，以及於約 90°C 下進行乾燥歷時 2 分鐘，以配向該液晶化合物。接著，藉由將該膜暴露於來自 200mW/cm² 的高壓汞燈之非極化的 UV，以固定該液晶的定向狀態，來製備該遲滯膜。

【0179】 如上述方法，製備該些組成物，其包括化合物 RM-02 至 RM-08 中的任何一者來代替化合物 RM-01，以及該遲滯膜係分別使用其所製備。

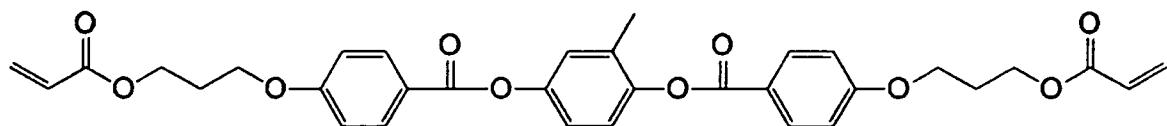
【0180】 比較製備例 1 ~ 4 (遲滯膜的製備)

【0181】 該些遲滯膜大體上係依據相同於製備例 1~8 中的方法所製備，除了分別使用比較例的化合物 RM-09、RM-10、RM-11 以及 RM-12 來代替化合物 RM-01。

【0182】 參考例

【0183】 該遲滯膜大體上係依據相同於製備例 1~8 中的方法所製備，除了使用 由下列化學式 10 所表示的聚合性液晶化合物 (RM 257, made by XI'AN RUILIAN MODERN Co., Ltd)來代替化合物 RM-01：

【0184】 [化學式 10]



【0185】 試驗例 1

【0186】 藉由使用 Axoscan (由 Axomatrix Co. 所製造)來測量依據製備例 1 ~ 8、比較製備例 1 ~ 4 以及參考例的薄膜之定量遲滯值。此時，獨立地測量膜的厚度並且由所得到的值來估算 Δn 。結果列於表 1 中。

【0187】 試驗例 2

【0188】 在將依據製備例 1~8、比較製備例 1~4 以及參考例的各個遲滯膜置於兩個垂直排列的偏光鏡之間後，藉由使用 ECLIPSE LV100POL (由 NIKON Co. 所製造)拍照來測量漏光。由化合物來分類的照片顯示於圖 1 及 2 中。

【0189】 [表 1]

化合物	Δn	化合物	Δn
RM-01	0.17	RM-02	0.18
RM-03	0.16	RM-04	0.18
RM-05	0.18	RM-06	0.18
RM-07	0.17	RM-08	0.19
RM-09	-	RM-10	-
RM-11	0.13	RM-12	-
RM257	0.12		

【0190】如表 1 中所示，因為在製程中不是一致地配向該些化合物，故無法測量包括化合物 RM-09、RM-10 或 RM-12 的遲滯膜之精確的雙折射性數值。再者，包括亞胺連接基團而沒有包括萘環於主鏈中之化合物 RM-11 顯示良好的定向性，但其顯示相似於化合物 RM257 之低雙折射性。

【0191】藉由比較，可辨識的是，包括依據製備例 1~8 的化合物 RM-01 至 RM-08 之遲滯膜具有高於習知遲滯膜的雙折射性。

【0192】此外，如在圖 1 及 2 中所示，可辨識的是，與比較製備例 1~4 以及參考例的遲滯膜相較之下，包括依據製備例 1~8 的化合物 RM-01 至 RM-08 之遲滯膜幾乎沒有顯示漏光現象。

【符號說明】

【0001】無。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

【序列表】(請換頁單獨記載)

無。

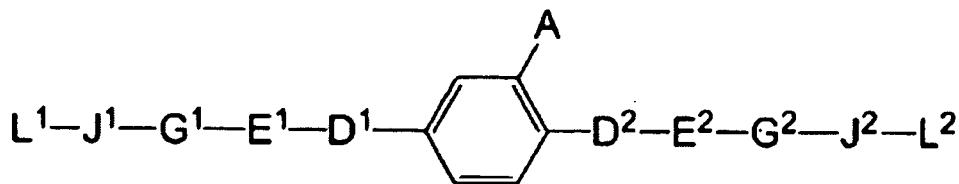
為第 102122664 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 22 日

申請專利範圍

1. 一種聚合性液晶化合物係由下列化學式 1 所表示：

[化學式 1]



在化學式 1 中，

A 係一 C_1-C_{10} 烷基；

D^1 、 D^2 、 G^1 、以及 G^2 係各自獨立為一單鍵、 $-CH=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-NR-CO-NR-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-C=C-$ 、或 $-C\equiv C-$ ，其中所述之 R 係獨立為一氫或一 C_1-C_{10} 烷基，且 D^1 、 D^2 、 G^1 以及 G^2 中至少一者係亞胺基($-CH=N-$)；

E^1 及 E^2 係各自獨立為苯環或萘環，且 E^1 及 E^2 中至少一者為萘環；

J^1 及 J^2 係各自獨立為一 C_1-C_{10} 伸烷基；以及

L^1 及 L^2 係各自獨立為氫、一丙烯酸酯、一甲基丙烯酸酯、或一環氧化基，且 L^1 及 L^2 中至少一者係丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或環氧化基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，在 1H

為第 102122664 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 22 日

NMR 光譜中顯示至少一波峰係位於化學位移(δ)8.0ppm 至 8.5ppm 處。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶化合物，其中每一 E¹ 及 E² 係萘環。

4. 一種聚合性液晶組成物，包括如申請專利範圍第 1 項所述之化合物。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之聚合性液晶組成物，更包括一聚合起始劑以及一溶劑。

6. 一種光學各向異性體，包括如申請專利範圍第 1 項之化學式 1 之聚合性液晶化合物之一硬化材料或聚合物。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之光學各向異性體，包括一硬化材料或聚合物，其中化學式 1 之該聚合性液晶化合物之至少部分的該末端聚合性基團係經加成聚合或交聯。

8. 一種用於液晶顯示器的光學元件，包括如申請專利範圍第 6 項所述之光學各向異性體。

圖式

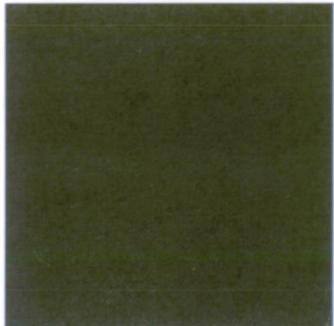
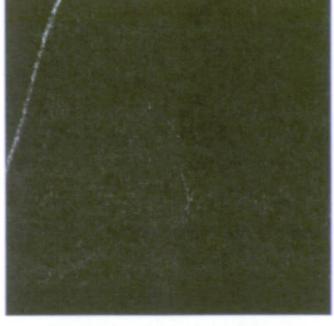
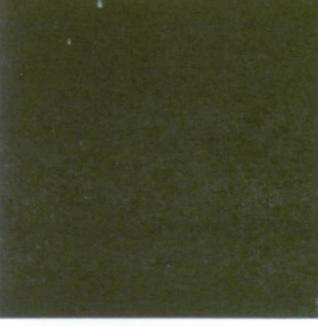
化合物	漏光程度	化合物	漏光程度
RM-01		RM-02	
RM-03		RM-04	
RM-05		RM-06	
RM-07		RM-08	

圖 1

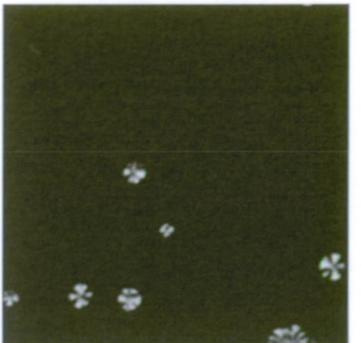
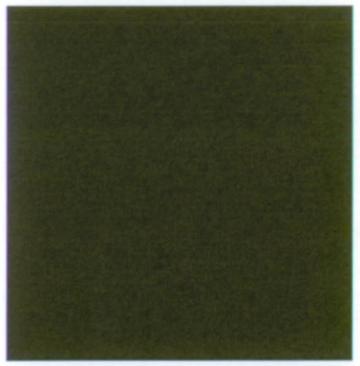
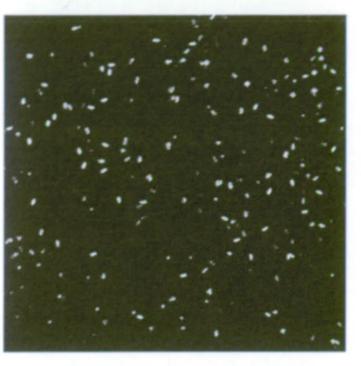
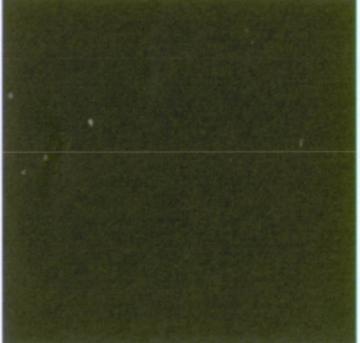
化合物	漏光程度	化合物	漏光程度
RM-09		RM-10	
RM-11		RM-12	
RM257			

圖 2