



(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 I747947 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

- (21)申請案號：106130166 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 04 日
- (51)Int. Cl. : **C09K19/52 (2006.01)** **C08F216/06 (2006.01)**
 C08F216/12 (2006.01) **C08F216/14 (2006.01)**
 C08F216/38 (2006.01) **C09J11/08 (2006.01)**
 C08J5/18 (2006.01)
- (30)優先權：2016/09/05 歐洲專利局 16187212.2
- (71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
 德國
- (72)發明人：阿拉希 韓森 ARASI, HASSAN (IR)；艾德蘭 凱文 ADLEM, KEVIN (GB)；馬爾
 卡希 史蒂芬 MULCAHY, STEPHEN (GB)；高迪納 伊艾恩 GARDINER, IAIN
 (GB)
- (74)代理人：陳長文
- (56)參考文獻：

TW 201629170A

TW 201631088A

Cerna, Marcela, Petr Dzik, and Michal Vesely., "Influence of Initiator and Plasticizer on Photochemical Cross-linking of Methacrylated Poly (vinyl alcohol).", Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 25, No. 4, 26 June 2012, pages 415-426.

Alves, Marie-Helene, et al., "Poly (vinyl alcohol) physical hydrogels: new vista on a long serving biomaterial.", Macromolecular bioscience, Vol. 11, No. 10, 25 July 2011, pages 1293-1313.

Nuttelman, Charles R., Scott M. Henry, and Kristi S. Anseth., "Synthesis and characterization of photocrosslinkable, degradable poly (vinyl alcohol)-based tissue engineering scaffolds.", Biomaterials, Vol. 23, No. 17, 4 April 2002, pages 3617-3626.

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 72 頁

(54)名稱

基於官能化聚乙烯醇的 UV 可固化黏著促進劑

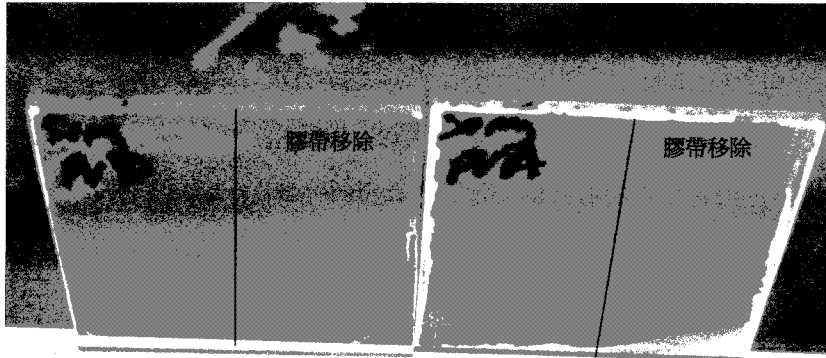
(57)摘要

本發明提出尤其適用於顯示器中之新穎黏著促進劑。相比於胺基矽氧烷類，將其包括在可聚合 LC 混合物中造成在基板上之極好黏著，同時不會隨時間推移著色。該等新穎添加劑對基板上 LC 之對準沒有影響，同時改良黏著。

Suggested are new adhesion promoters, which are particular suitable for use in displays. Its inclusion in the polymerisable LC mixture results in an excellent adhesion on substrate without colouration over time

i.e. compared to amino siloxanes. The new additives have no effect on alignment of LC on the substrate while improving the adhesion.

指定代表圖：



【圖1】



I747947

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】

基於官能化聚乙烯醇的UV可固化黏著促進劑

【英文發明名稱】

UV CURABLE ADHESION PROMOTERS BASED ON
FUNCTIONALISED POLYVINYL ALCOHOLS

【中文】

本發明提出尤其適用於顯示器中之新穎黏著促進劑。相比於胺基矽氧烷類，將其包括在可聚合LC混合物中造成在基板上之極好黏著，同時不會隨時間推移著色。該等新穎添加劑對基板上LC之對準沒有影響，同時改良黏著。

【英文】

Suggested are new adhesion promoters, which are particular suitable for use in displays. Its inclusion in the polymerisable LC mixture results in an excellent adhesion on substrate without colouration over time i.e. compared to amino siloxanes. The new additives have no effect on alignment of LC on the substrate while improving the adhesion.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

基於官能化聚乙烯醇的UV可固化黏著促進劑

【英文發明名稱】

UV CURABLE ADHESION PROMOTERS BASED ON
FUNCTIONALISED POLYVINYL ALCOHOLS

【技術領域】

本發明屬於基於官能化、可聚合聚乙烯醇(PVA)之黏著促進劑領域，尤其適用於可聚合LC混合物、光學膜、OLED顯示器、LC顯示器且涉及包含該等促進劑之應用、可聚合LC混合物、光學膜、層合結構、OLED顯示器及LC顯示器，以及使用該等促進劑製造可聚合LC混合物、層合結構或光學膜之方法。

【先前技術】

黏著促進劑係能夠在兩種不可混溶之化合物的界面處提供物理或化學結合的化合物。該等產品特別適用於黏著經受機械力或塗佈困難之區域。一個主要問題係藉助於由可聚合液晶材料或反應性液晶原基(RM)製備之光學膜塗佈液晶顯示器，如例如在**EP 3044289 A1** (MERCK)中所描述。

目前先進技術熟知各種黏著促進劑，尤其是基於經氯及順丁烯二酸酐改質之聚烯烴或在替代方案中由烷氧矽烷製備的該等黏著促進劑。舉例而言，**US 2007 0077372 A1** (ROCKWELL)揭示基於芳族聚醯亞胺類UV固化丙烯酸酯之UV可固化黏著促進劑。

用於+C及+A板膜中之RM混合物的黏著促進劑對於光學特性及效能

具有較高要求。最常用的黏著促進劑係稱為TEGO ADDID 900 (N-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-1,2-乙烷二胺)之材料。

在所選擇之混合物組合物中此類型添加劑的黃化仍為一主要問題。下表A展示用於塗佈RMS的含有黏著促進劑之混合物在標準溶劑中的UV-vis資料。混合物在加速老化測試中在70°C下加熱72小時。在72小時加速測試之後，混合物使用UV-vis光譜法來量測且在425 nm處之%T用作混合物變黃程度的指標。

表A

在環戊酮中混合物之傳輸資料

添加劑	72 h後425 nm處的%T
[3-(2-胺基乙胺基)丙基]三甲氧基矽烷	0
[3-(2-胺基乙胺基)丙基]三乙氧基矽烷	0.45
3-胺丙基三甲氧基矽烷	2.05
3-胺丙基三乙氧基矽烷	2.1

與目前先進技術已知之黏著促進劑添加劑有關的另一亦熟知的問題係關於在「不完美」條件下的較差對準及黏著。

舉例而言，在聚合期間，某些可聚合材料，例如丙烯酸酯，經歷聚合物收縮[參見例如，R.A.M. Hikmet, B.H. Zwerver及D.J. Broer Polymer (1992),33,89]。此收縮在聚合膜中引起大量應變且減小該膜與基板之間的黏著。

因此，本發明之目的係提供特別適用於光學膜之新穎黏著促進劑，其克服上述目前先進技術之特定缺點。特定言之，該等新穎促進劑當在固化之前直接添加至可聚合LC材料調配物中時不會對基板上之光學膜造成負面影響，而且應在可聚合LC調配物固化之後同時呈現光學膜與基板之極佳黏著，同時隨時間推移光學膜無任何著色。

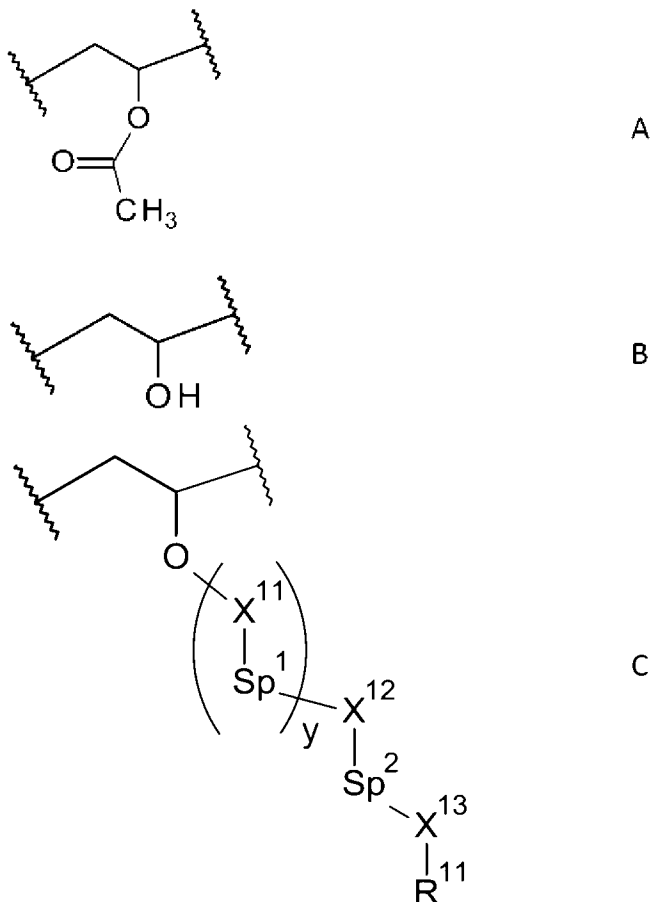
有利地，用於製備均一對準之光學膜的可聚合LC材料應

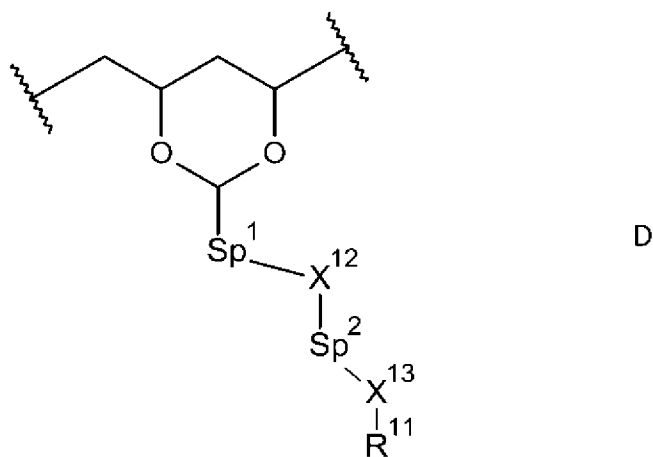
- 展示與基板之有利黏著，
- 無需使用獨立的黏著層，
- 無需使用獨立的對準層，
- 呈現均一的垂直對準，
- 對可見光高度透明，
- 隨時間推移呈現減少之著黃色及
- 展示有利的高溫穩定性，尤其是在內嵌應用中。

熟習此項技術者自以下實施方式即顯而易知本發明之其他目的。

【發明內容】

本發明之第一目的係關於一種聚合物，其包含一或多個重複單元A及/或B，及一或多個重複單元C及/或D，較佳由一或多個重複單元A及/或B及一或多個重複單元C及/或D組成，





其中

- (a) Sp^1 代表包含碳基或烴基，或由碳基或烴基組成之第一間隔基；
- (b) X^{11} 代表 CH_2 、 CO 、 $-S-CO$ 或 $-NH-CO$ -部分；
- (c) y 表示 0 或 1 至 10 之整數，較佳為 3，最佳為 1，其中 Sp^1 如上述所定義，但在每次出現時彼此獨立，且 X^{11} 如上述所定義，但在每次出現時彼此獨立；
- (d) X^{12} 表示 CO 、 O 、 N 、 S 或酯基；
- (e) Sp^2 代表包含碳基或烴基，或由碳基或烴基組成之第二間隔基；
- (f) X^{13} 代表 O 、 N 或 S ；
- (g) R^{11} 表示可聚合基團，較佳為環氧基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基，更佳為丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基且最佳為丙烯醯基。

在上文及下文中，「碳基」指示含有至少一個碳原子且不含有其他原子(諸如 $-C\equiv C-$)或視情況含有一或多個其他原子，諸如鹵素、 N 、 O 、 S 、 P 、 Si 、 Se 、 As 、 Te 或 Ge (例如羰基等)之單價或多價有機基團。「烴基」指示碳基，其另外含有一或多個 H 原子及視情況一或多個雜原子，諸如鹵素、 N 、 O 、 S 、 P 、 Si 、 Se 、 As 、 Te 或 Ge 。

「鹵素」表示F、Cl、Br或I，較佳為F。

碳基或烴基可為飽和或不飽和基團。不飽和基團為例如芳基、烯基或炔基。具有超過3個C原子之碳基或烴基可為直鏈、分支鏈及/或環狀的且可含有螺鏈聯或縮合環。

在上文及下文中，術語「烷基」、「芳基」、「雜芳基」等亦涵蓋例如伸烷基、伸芳基、伸雜芳基等多價基團。術語「芳基」表示芳族碳基或自其衍生之基團。術語「雜芳基」表示含有一或多個雜原子的根據上文定義之「芳基」。

較佳碳基及烴基係具有1至40個C原子，較佳1至25個C原子，尤佳1至18個C原子之視情況經取代之烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基及烷氧基羰氧基；具有6至40個C原子，較佳6至25個C原子之視情況經取代之芳基或芳氧基；或具有6至40個C原子，較佳6至25個C原子之視情況經取代之烷基芳基、芳基烷基、烷基芳氧基、芳基烷氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基及芳氧基羰氧基。

更佳碳基及烴基係C₁-C₄₀烷基、C₂-C₄₀烯基、C₂-C₄₀炔基、C₃-C₄₀烯丙基、C₄-C₄₀烷基二烯基、C₄-C₄₀聚烯基、C₆-C₄₀芳基、C₆-C₄₀烷基芳基、C₆-C₄₀芳基烷基、C₆-C₄₀烷基芳氧基、C₆-C₄₀芳基烷氧基、C₂-C₄₀雜芳基、C₄-C₄₀環烷基、C₄-C₄₀環烯基等。尤佳係C₁-C₂₂烷基、C₂-C₂₂烯基、C₂-C₂₂炔基、C₃-C₂₂烯丙基、C₄-C₂₂烷基二烯基、C₆-C₁₂芳基、C₆-C₂₀芳基烷基及C₂-C₂₀雜芳基。

更佳碳基及烴基係未經取代或經F、Cl、Br、I或CN單取代或多取代的具有1至40個，較佳1至25個C原子，更佳1至12個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，且其中一或多個不相鄰CH₂基團可各自彼此獨立地由-

$C(R^x)=C(R^x)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^x)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 以使得O及/或S原子不直接彼此鍵聯的方式置換。

R^x 較佳表示H、鹵素、具有1至25個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基鏈，其中另外，一或多個不相鄰C原子可經 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 置換，且其中一或多個H原子可經氟、具有6至40個C原子之視情況經取代之芳基或芳氧基、或具有2至40個C原子之視情況經取代之雜芳基或雜芳氧基置換。

較佳烷基為例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、正己基、環己基、2-乙基己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十二烷基、三氟甲基、全氟正丁基、2,2,2-三氟乙基、全氟辛基、全氟己基等。

較佳的烯基為例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基等。

較佳的炔基為例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等。

較佳烷氧基係例如甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、2-甲基丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基等。

較佳胺基為例如二甲胺基、甲胺基、甲基苯胺基、苯胺基等。

芳基及雜芳基可為單環或多環的，即其可具有一個環(諸如苯基)或者兩個或大於兩個環，該等環亦可稠合(諸如萘基)或共價鍵聯(諸如聯二

苯)，或含有稠合環與鍵聯環之組合。雜芳基含有一或多個雜原子，其較佳選自O、N、S及Se。

具有6至25個C原子之單環、雙環或三環芳基及具有2至25個C原子之單環、雙環或三環雜芳基尤佳，其視情況含有稠合環且視情況經取代。此外，5員、6員或7員芳基及雜芳基亦較佳，其中另外，一或多個CH基團可經N、S或O置換，其置換方式係使得O原子及/或S原子彼此不直接鍵聯。

較佳芳基為例如苯基、聯二苯、聯三苯、[1,1':3',1'']聯三苯-2'-基、萘基、蔥、聯萘、菲、芘、二氫芘、蒽、芘、并四苯、稠五苯、苯并芘、萸、茛、茛并萸、螺二萸等，較佳為1,4-苯基、1,3-苯基或1,2-苯基。

較佳雜芳基為例如5員環，諸如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噁吩、硒吩、噁唑、異噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑；6員環，諸如吡啶、嘓嗪、嘓啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪；或縮合基團，諸如吡啶、異吡啶、吡啶、吡嗪、吡啶并咪唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘓吩、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、嘓啶并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蔥并噁唑、菲并噁唑、異噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、嘓啶、異嘓啶、嘓啶、嘓啶并-5,6-嘓啶、嘓啶并-6,7-嘓啶、嘓啶并-7,8-嘓啶、嘓啶并異嘓啶、吡啶、嘓吩、嘓吩并[2,3b]嘓吩、嘓吩并[3,2b]嘓吩、二嘓吩并嘓吩、異苯并嘓吩、二苯并嘓吩、苯并噻二唑并嘓吩或此等基團之組合。雜芳基亦可由烷基、烷氧基、烷硫基、氟、氟烷基

或其他芳基或雜芳基取代。

(非芳族)脂環基及雜環基涵蓋飽和環(亦即，僅含有單鍵之環)及部分不飽和環(亦即，可另含有多鍵之環)兩者。雜環含有一或多個雜原子，其較佳選自Si、O、N、S及Se。

(非芳族)脂環基及雜環基可為單環的，亦即，僅含有一個環(諸如環己烷)；或為多環的，亦即，含有複數個環(諸如十氫萘或二環辛烷)。尤佳為飽和基團。此外，具有3至25個C原子之單環、雙環或三環基團亦較佳，其視情況含有稠合環且視情況經取代。此外，較佳係5員、6員、7員或8員碳環基團，其中另外，一或多個C原子可經Si置換及/或一或多個CH基團可經N置換及/或一或多個不相鄰CH₂基團可經-O-及/或-S-置換。

較佳脂環基及雜環基為例如5員基團，諸如環戊烷、四氫呋喃、四氫硫代呋喃、吡咯啉；6員基團，諸如環己烷、矽雜環己烷、環己烯、四氫哌喃、四氫硫代哌喃、1,3-二噁烷、1,3-二噻烷、哌啉；7員基團，諸如環庚烷；及稠合基團，諸如四氫萘、十氫萘、茛滿、雙環[1.1.1]戊烷-1,3-二基、雙環[2.2.2]辛烷-1,4-二基、螺[3.3]庚烷-2,6-二基、八氫-4,7-甲橋茛滿-2,5-二基。

芳基、雜芳基、碳基及烴基視情況具有一或多個取代基，其較佳選自包含矽烷基、磺基、磺醯基、甲醯基、胺、亞胺、脛、氫硫基、硝基、鹵素、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₂芳基、C₁₋₁₂烷氧基、羥基或此等基團之組合之群。

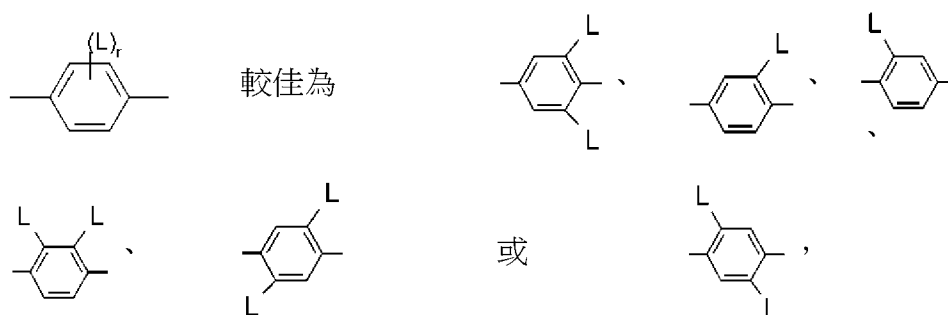
較佳取代基為例如促進溶解之基團，諸如烷基或烷氧基；拉電子基團，諸如氟、硝基或脛；或用於增加聚合物之玻璃轉移溫度(T_g)之取代基，特定言之，較大基團，諸如第三丁基或視情況經取代之芳基。

較佳取代基，下文亦稱作「L」，為例如F、Cl、Br、I、-OH、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R^x)₂、-C(=O)Y¹、-C(=O)R^x、-C(=O)OR^x、-N(R^x)₂，其中R^x具有上文所提及之含義，且Y¹指示鹵素；視情況經取代之矽烷基；具有4至40個環原子，較佳4至20個環原子之視情況經取代之芳基或雜芳基；及具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其中一或多個H原子可視情況經F或Cl置換。

「經取代之矽烷基或芳基」較佳意指經鹵素、-CN、R⁰、-OR⁰、-CO-R⁰、-CO-O-R⁰、-O-CO-R⁰或-O-CO-O-R⁰取代，其中R⁰具有上文所提及之含義。

尤佳取代基L為例如F、Cl、CN、NO₂、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅，以及苯基。

在上文及下文展示之式中，經取代之伸苯基環



其中L在每次出現時相同或不同地具有上文及下文所給出之意義之一，且較佳為F、Cl、CN、NO₂、CH₃、C₂H₅、C(CH₃)₃、CH(CH₃)₂、CH₂CH(CH₃)C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅或P-Sp-，極佳為F、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、COCH₃、OCF₃或P-Sp-，最佳為F、Cl、CH₃、

OCH₃、COCH₃或OCF₃。

可聚合聚乙烯醇(PVA)較佳具有在約5,000至約205,000 g/mol之範圍內，更佳在約9,000至150,000 g/mol之範圍內的分子量。

聚合物中重複單元A的量整體上較佳在0莫耳%至80莫耳%之範圍內，更佳在5莫耳%至75莫耳%之範圍內，甚至更佳在10莫耳%至70莫耳%之範圍內，尤其為約12莫耳%、約20莫耳%或約22莫耳%。

聚合物中重複單元B的量整體上較佳在1莫耳%至90莫耳%之範圍內，更佳在10莫耳%至80莫耳%之範圍內，甚至更佳在25莫耳%至50莫耳%之範圍內，尤其為約30莫耳%。

聚合物中重複單元C的量整體上較佳在10莫耳%至80莫耳%之範圍內，更佳在5莫耳%至75莫耳%之範圍內，甚至更佳在10莫耳%至60莫耳%之範圍內，尤其在10莫耳%至50莫耳%之範圍內。

聚合物中重複單元D的量整體上較佳在10莫耳%至80莫耳%之範圍內，更佳在5莫耳%至75莫耳%之範圍內，甚至更佳在10莫耳%至60莫耳%之範圍內，尤其在10至50莫耳%之範圍內。

聚合物中重複單元A、B、C及D的相加量整體上較佳在70莫耳%至100莫耳%之範圍內，更佳大於95莫耳%，甚至更佳大於98莫耳%，尤其大於99莫耳%，且特定言之為約100莫耳%。

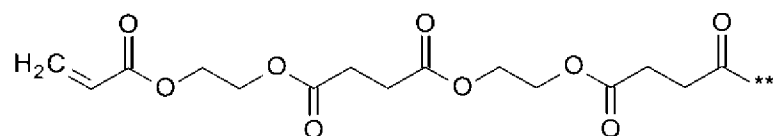
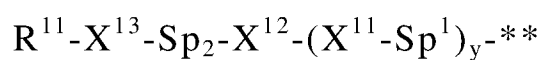
在一較佳實施例中，聚合物包含一或多個重複單元A及/或B及一或多個重複單元C，較佳由一或多個重複單元A及/或B及一或多個重複單元C組成且無重複單元D。

在另一較佳實施例中，聚合物包含一或多個重複單元A及/或B及一或多個重複單元D，較佳由一或多個重複單元A及/或B及一或多個重複單元

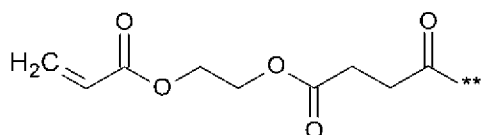
D組成且無重複單元C。

在一較佳實施例中，根據本發明之聚合物衍生自具有在約9,000至約150,000 g/mol範圍內之分子量，及在約30莫耳%至約50莫耳%或約75莫耳%至約90莫耳%之間的水解程度的可商購PVA，例如30莫耳%水解的PVA9-10K、80莫耳%水解的PVA9-10K、88莫耳%水解的PVA 31K、88莫耳%水解的PVA 130K。

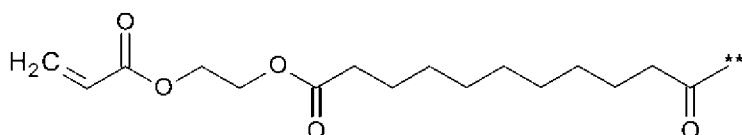
如以下編輯之以下化合物A至N較佳對應於聚合物中重複單元C的側鏈，其定義為



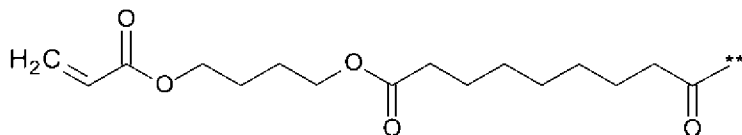
化合物A



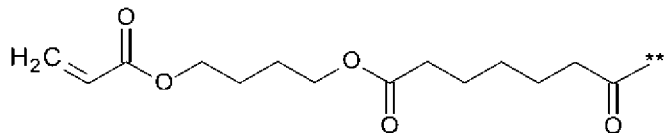
化合物B



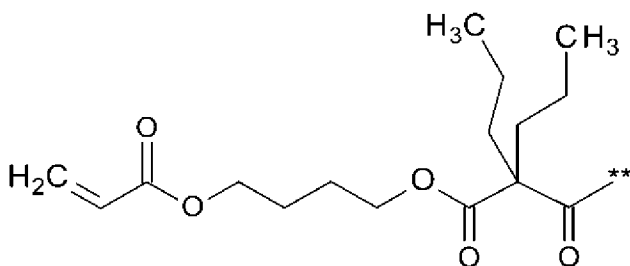
化合物C



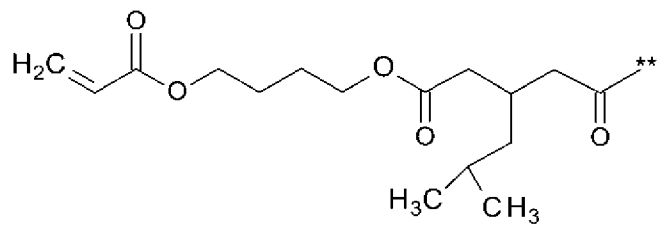
化合物D



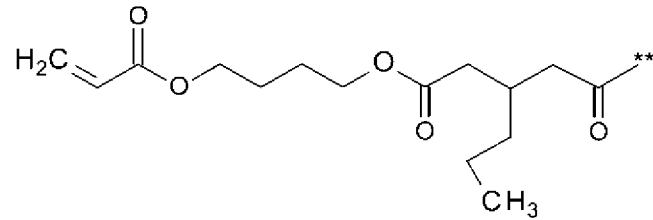
化合物E



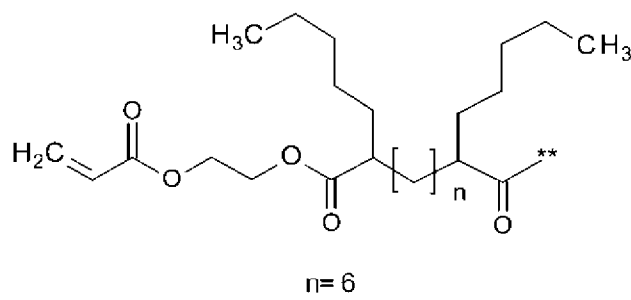
化合物F



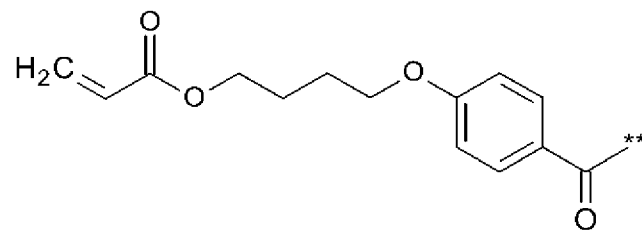
化合物G



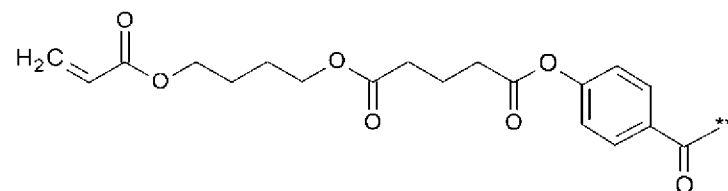
化合物H



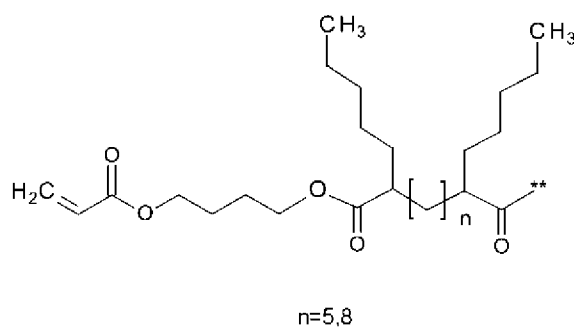
化合物I



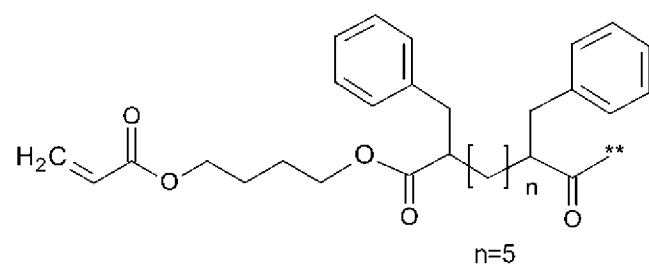
化合物J



化合物K



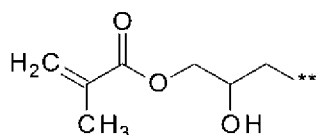
化合物L



化合物M

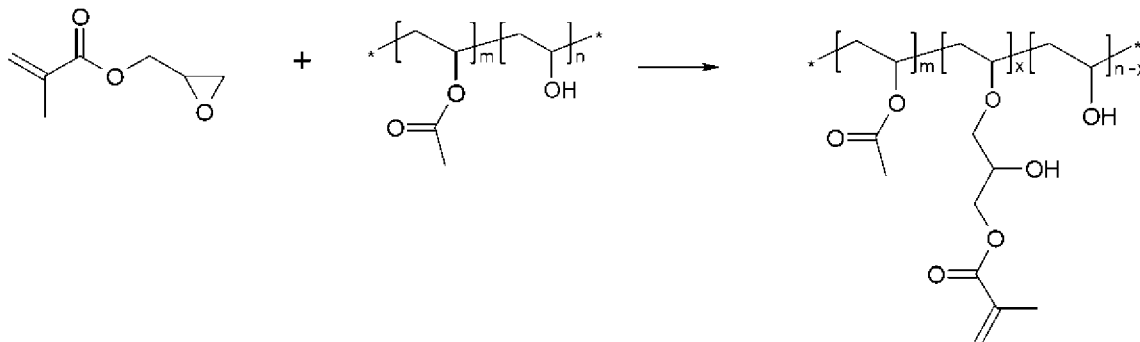
包含具有根據化合物A至M之側鏈之重複單元C的聚合物可藉由化合物A至M之相應羧酸與所用PVA之水解部分(重複單元B)酯化製備，從而得到根據本發明之相應聚合物。

在另一較佳實施例中，構成聚合物之重複單元C具有根據化合物N之側鏈，

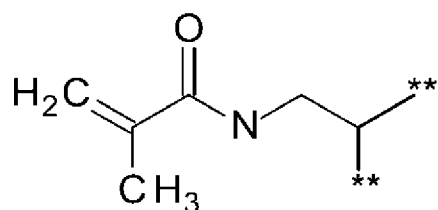


化合物N

相應聚合物可由所用PVA之水解部分與化合物N之相應環氧化物前驅體之間反應獲得，如以下所說明且不將範疇限制於該特定說明：

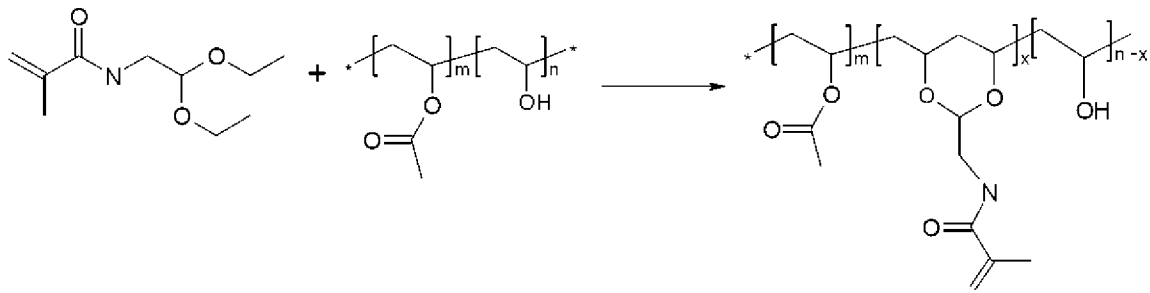


在另一較佳實施例中，構成聚合物之重複單元D具有根據化合物O之側鏈 $R^{11}-X^{13}-Sp_2-X^{12}-(X^{11}-Sp^1)_y-CH(**)_2$ ，



化合物O

相應聚合物可由所用PVA之兩個水解部分與化合物O之相應二甲基或二乙基縮醛前驅體之間反應獲得，如以下所說明且不將範疇限制於該特定說明：



據觀察，根據本發明之新穎聚合物當在固化之前直接添加至該可聚合LC材料中時對基板上可聚合LC材料之對準無負面影響，不過，根據本發明之新穎聚合物在固化之後改良黏著且保持光學膜之良好的對準品質。

根據本發明之聚合物的最小量較佳為總體可聚合LC材料之0.1重量%，特定言之為0.5重量%，最佳為1重量%。根據本發明之聚合物的最小量較佳為總體可聚合LC材料之10重量%，極佳為5重量%，特定言之為3重量%。

因此，本發明進一步關於包含一或多種可聚合液晶原基化合物及至少一種根據本發明之聚合物的可聚合液晶(LC)材料；由如上文及下文所描述之可聚合LC材料可獲得，較佳獲自該可聚合LC材料之聚合物膜或光學膜；及製造如上文及下文所描述之聚合物膜的方法。

用於根據本發明之可聚合LC材料的適合可聚合化合物較佳選自液晶原基或液晶化合物。因此，可聚合LC材料通常包含一或多種可聚合對掌性或非對掌性液晶原基或液晶化合物。

較佳可聚合的單反應性、雙反應性或多反應性液晶化合物揭示於例如WO 93/22397、EP 0 261 712、DE 195 04 224、WO 95/22586、WO 97/00600、GB 2 351 734、US 5,518,652、US 5,750,051、US 5,770,107及US 6,514,578。

然而，此等文獻中揭示之化合物僅視為舉例，而不應限制本發明之範疇。

根據本發明之適合可聚合LC材料包含一或多種可聚合的單反應性、雙反應性或多反應性液晶化合物，其較佳選自式II化合物，

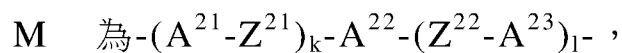


其中

P 為可聚合基團，較佳為丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚、環氧基、氧雜環丁烷或苯乙烯基，

Sp 為間隔基團或單鍵，

MG 為棒狀液晶原基團，其較佳選自式M，



A²¹至A²³在每次出現時彼此獨立地為芳基、雜芳基、雜環基或脂環基，其視情況經一或多個相同或不同之基團L取代，較佳為1,4-伸環己基或1,4-伸苯基、1,4吡啶、1,4-嘧啶、2,5-噁吩、2,6-二噁吩并[3,2-b:2',3'-d]噁吩、2,7-萸、2,6-萘、2,7-菲，其視情況經一或多個相同或不同之基團L取代，

Z²¹及Z²²在每次出現時彼此獨立地為-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-S-CO-、-CO-S-、-O-COO-、-CO-NR⁰¹-、-NR⁰¹-CO-、-NR⁰¹-CO-NR⁰²、-NR⁰¹-CO-O-、-O-CO-NR⁰¹-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰¹-、-CY⁰¹=CY⁰²-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵，較佳為-COO-、-OCO-、-CO-O-、-O-CO-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵，

L 為 F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR^{xx}R^{yy}、-C(=O)OR^{xx}、-C(=O)R^{xx}、-NR^{xx}R^{yy}、-OH、-SF₅，或具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其中一或多個H原子視情況經F或Cl，較佳F置換，-CN或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基。

R^{xx}及R^{yy}彼此獨立地指示H或具有1至12個C原子之烷基，

R⁰ 為H，具有1至多於20個C原子，較佳1至15個C原子的視情況氟化之烷基、烷氧基、硫烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，或為Y⁰或P-Sp-，

Y⁰ 為F、Cl、CN、NO₂、OCH₃、OCN、SCN，具有1至4個C原子之視情況經氟化之烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，或具有1至4個C原子之單氟化、低氟化或多氟化烷基或烷氧基，較佳為F、Cl、CN、NO₂、OCH₃，或具有1至4個C原子之單氟化、低氟化或多氟化烷基或烷氧基，

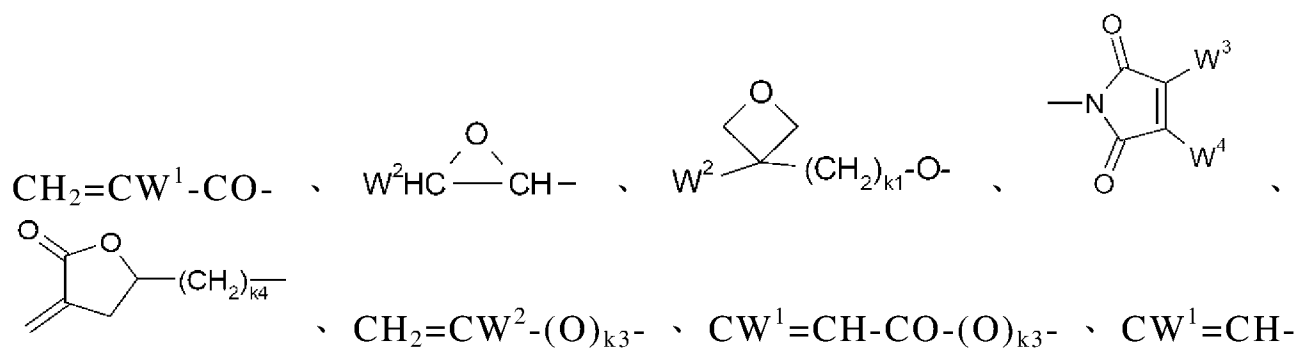
R⁰¹及R⁰² 各自彼此獨立地指示H或具有1至12個C原子之烷基，及

Y⁰¹及Y⁰² 各自彼此獨立地指示H、具有1至12個C原子之烷基、芳基、F、Cl或CN，且

K及l 各自獨立地為0、1、2、3或4，較佳為0、1或2，最佳為1。

可聚合基團P較佳選自含有C=C雙鍵或C≡C參鍵之基團，及適於開環聚合之基團，諸如氧雜環丁烷或環氧化物基團。

極佳可聚合基團P選自由以下組成之群： $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-COO-}$ 、



、 $\text{CH}_2=\text{CW}^2-(\text{O})_{k3}-$ 、 $\text{CW}^1=\text{CH}-\text{CO}-(\text{O})_{k3}-$ 、 $\text{CW}^1=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{COO})_{k1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k2}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CO})_{k1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k2}-$ 、 $\text{Phe}-\text{CH}=\text{CH}-$ ，其中 W^1 表示H、F、Cl、CN、 CF_3 、苯基或具有1至5個C原子之烷基，尤其H、F、Cl或 CH_3 ， W^2 表示H或具有1至5個C原子之烷基，尤其H、甲基、乙基或正丙基， W^3 及 W^4 各自彼此獨立地指示H、Cl或具有1至5個C原子之烷基，Phe表示1,4-伸苯基，其視情況經一或多個如上文定義但不同於P-Sp之基團L取代，且 k_1 、 k_2 及 k_3 各自彼此獨立地表示0或1， k_3 較佳指示1，且 k_4 為1至10之整數。

尤佳基團P為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{W}^2\text{HC}-\text{CH}-$ 及 $\text{W}^2-\text{C}(\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ，特定言之為乙烯基氧基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氟丙烯酸酯、氯丙烯酸酯、氧雜環丁烷及環氧化物，最佳為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

在本發明之另一較佳實施例中，所有可聚合化合物及其子式含有一或多個分支鏈基團而非一或多個基團P-Sp，該等分支鏈基團含有兩個或兩個以上可聚合基團P(多反應性可聚合基團)。

此類型之適合基團及含有其之可聚合化合物描述於例如 US 7,060,200 B1或US 2006/0172090 A1中。尤佳為選自下式之多反應性可聚合基團：

$-X\text{-alkyl-CHP}^1\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{P}^2$	I*a
$-X\text{-alkyl-C(CH}_2\text{P}^1)(\text{CH}_2\text{P}^2)\text{-CH}_2\text{P}^3$	I*b
$-X\text{-alkyl-CHP}^1\text{CHP}^2\text{-CH}_2\text{P}^3$	I*c
$-X\text{-alkyl-C(CH}_2\text{P}^1)(\text{CH}_2\text{P}^2)\text{-C}_{aa}\text{H}_{2aa+1}$	I*d
$-X\text{-alkyl-CHP}^1\text{-CH}_2\text{P}^2$	I*e
$-X\text{-alkyl-CHP}^1\text{P}^2$	I*f
$-X\text{-alkyl-CP}^1\text{P}^2\text{-C}_{aa}\text{H}_{2aa+1}$	I*g
$-X\text{-alkyl-C(CH}_2\text{P}^1)(\text{CH}_2\text{P}^2)\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{-C(CH}_2\text{P}^3)(\text{CH}_2\text{P}^4)\text{CH}_2\text{P}^5$	I*h
$-X\text{-alkyl-CH}((\text{CH}_2)_{aa}\text{P}^1)((\text{CH}_2)_{bb}\text{P}^2)$	I*i
$-X\text{-alkyl-CHP}^1\text{CHP}^2\text{-C}_{aa}\text{H}_{2aa+1}$	I*k

其中

alkyl 指示單鍵或具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈伸烷基，其中一或多個不相鄰CH₂基團可各自彼此獨立地經 -C(R^x)=C(R^x)-、-C≡C-、-N(R^x)-、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-以使得O及/或S原子彼此不直接鍵聯的方式置換，且其中另外，一或多個H原子可經F、Cl或CN置換，其中R^x具有上述含義且較佳指示如上所定義之R⁰，

aa及bb各自彼此獨立地表示0、1、2、3、4、5或6，

X 具有針對X'所指示之含義之一，且

P¹⁻⁵各自彼此獨立地具有上文針對P所指示之含義之一。

較佳間隔基團Sp選自式Sp'-X'，使得基團「P-Sp-」符合式「P-Sp'-

X'-」，其中

Sp' 指示視情況經F、Cl、Br、I或CN單取代或多取代的具有1至20個C原子，較佳1至12個C原子之伸烷基，且其中另外，一或多個不相鄰CH₂基團可各自彼此獨立地經-O-、-S-、-NH-、-NR⁰¹-、-SiR⁰¹R⁰²-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-NR⁰¹-CO-O-、-O-CO-NR⁰¹-、-NR⁰¹-CO-NR⁰¹-、-CH=CH-或-C≡C-以使得O及/或S原子彼此不直接鍵聯的方式置換，

X' 指示-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰¹-、-NR⁰¹-CO-、-NR⁰¹-CO-NR⁰¹-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰¹-、-CY⁰¹=CY⁰²-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵，

R⁰¹及R⁰²各自彼此獨立地表示H或具有1至12個C原子之烷基，及

Y⁰¹及Y⁰²各自彼此獨立地指示H、F、Cl或CN。

X' 較佳為-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰¹-、-NR⁰¹-CO-、-NR⁰¹-CO-NR⁰¹-或單鍵。

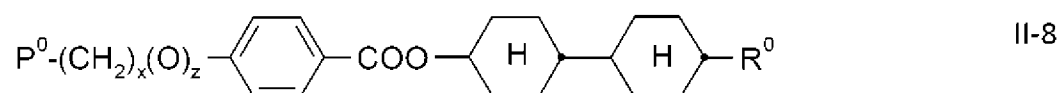
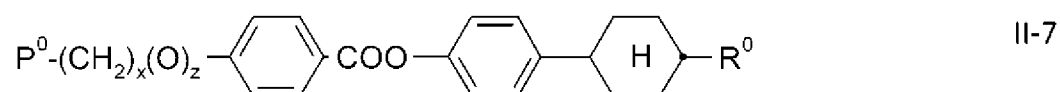
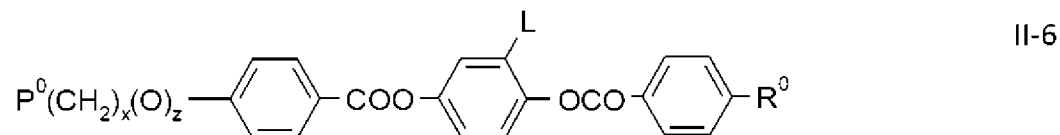
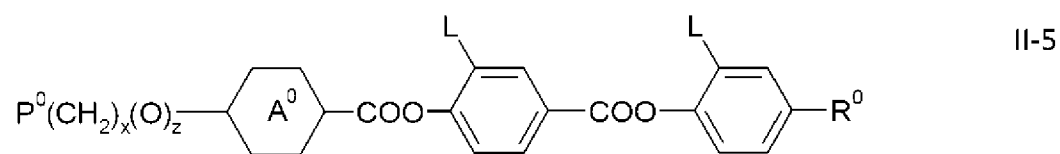
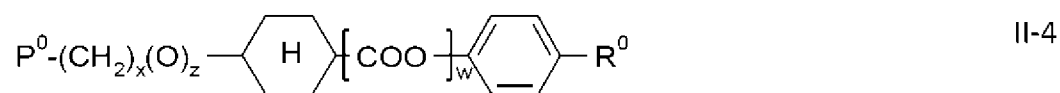
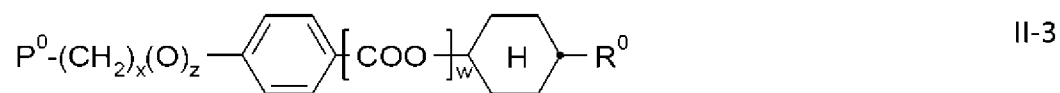
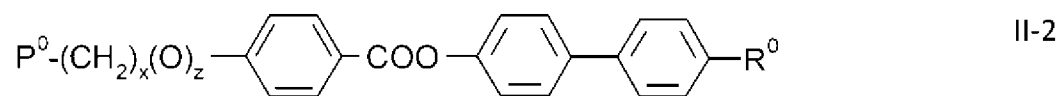
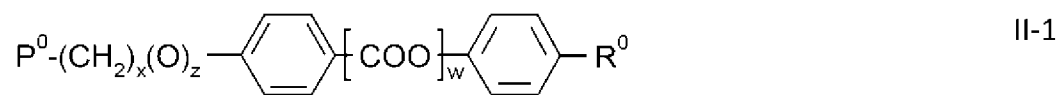
典型的間隔基團Sp'為例如-(CH₂)_{p1}-、-(CH₂CH₂O)_{q1}-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-或-(SiR⁰¹R⁰²-O)_{p1}-，其中p1為1至12之整數，q1為1至3之整數，且R⁰¹及R⁰²具有上文所提及之含義。

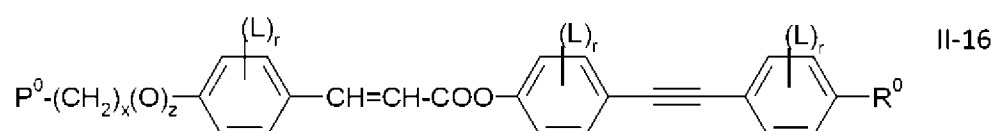
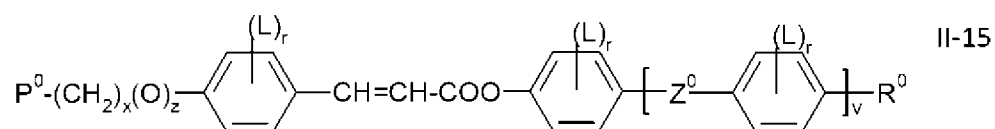
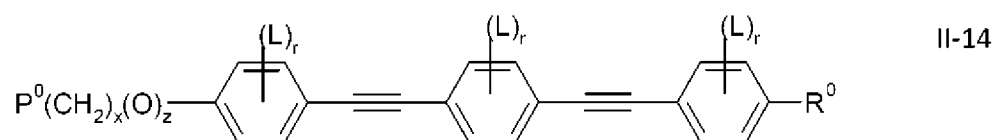
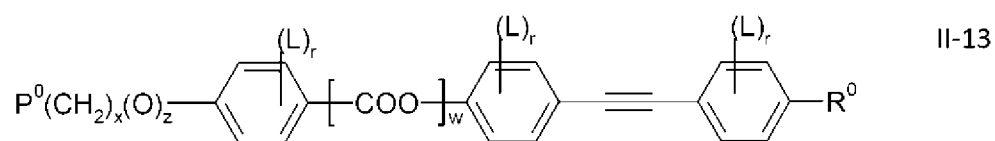
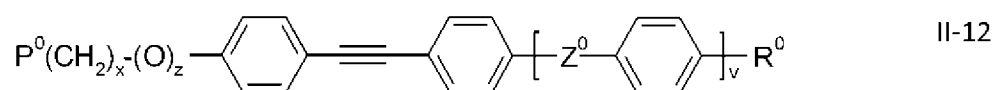
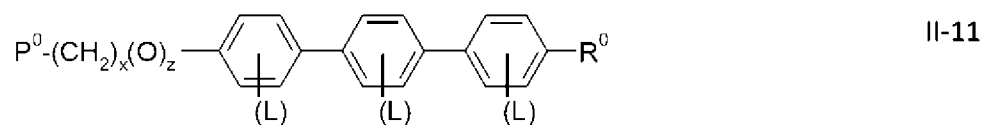
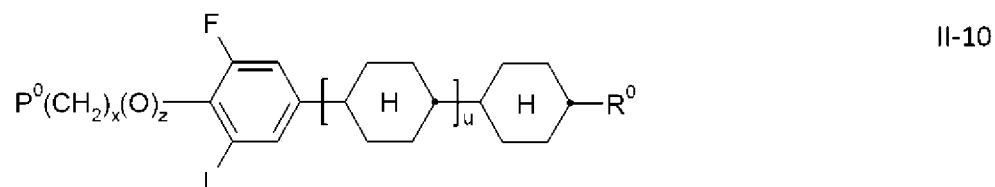
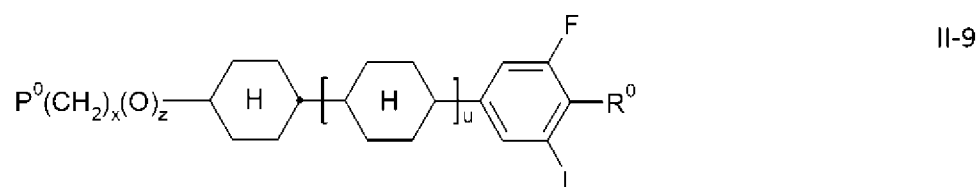
尤佳基團-X'-Sp'-為-(CH₂)_{p1}-、-O-(CH₂)_{p1}-、-OCO-(CH₂)_{p1}-、-OCOO-(CH₂)_{p1}-。

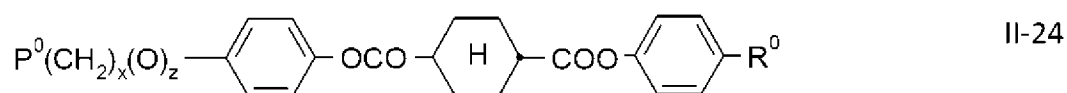
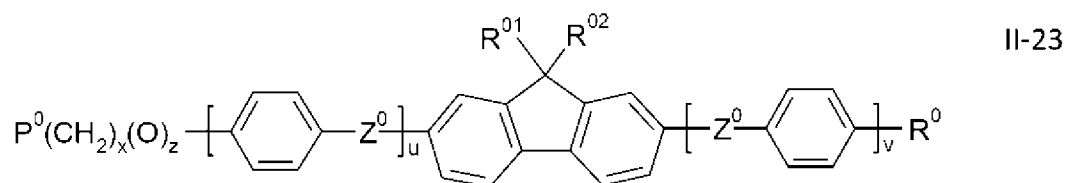
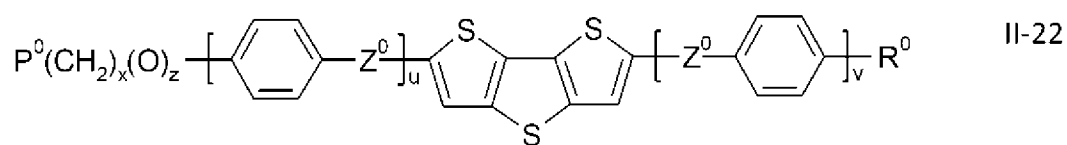
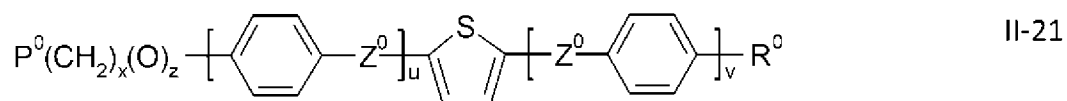
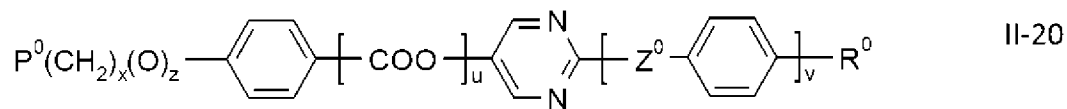
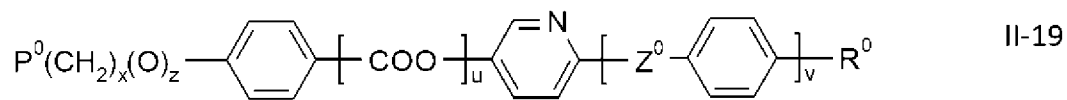
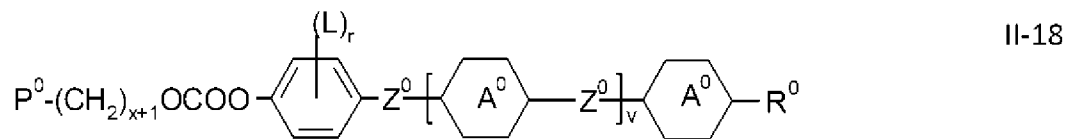
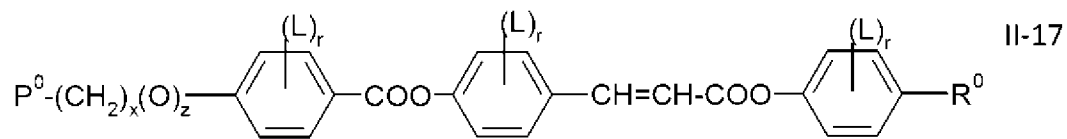
尤佳基團Sp'在各情況下為例如直鏈伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊

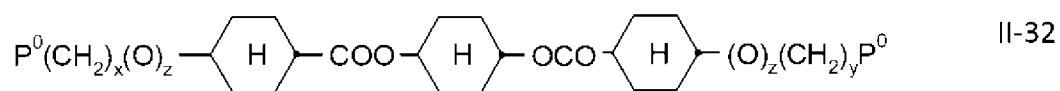
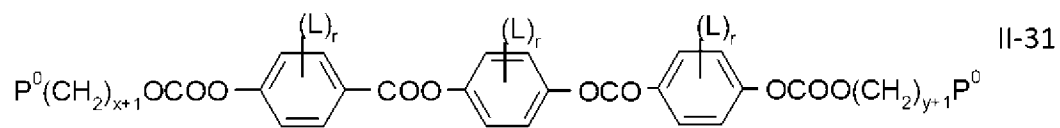
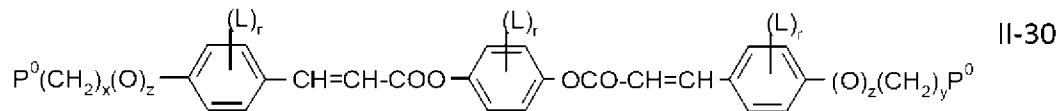
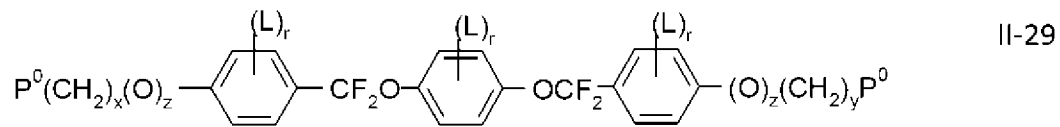
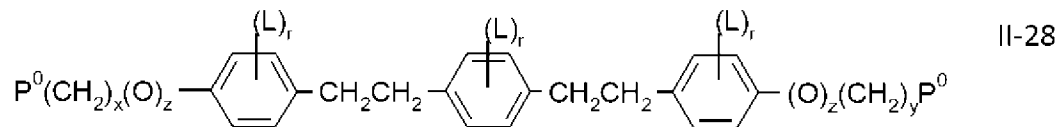
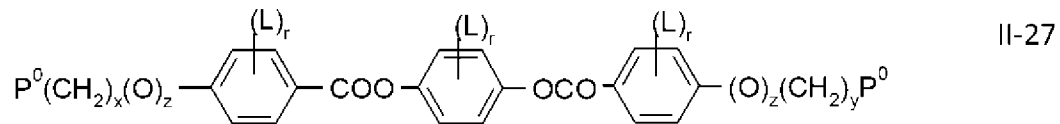
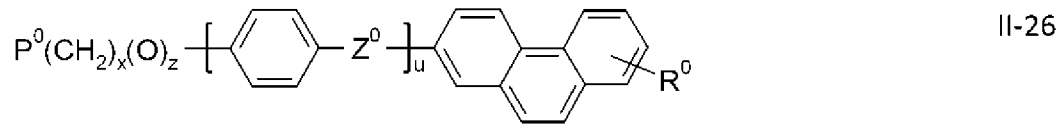
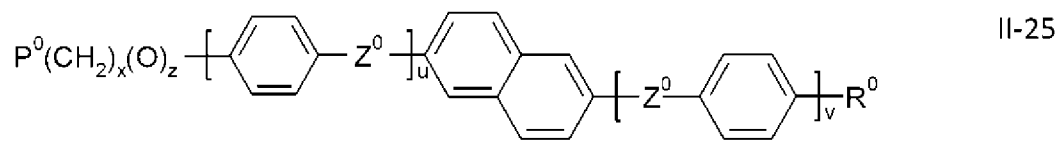
基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基、伸十八烷基、伸乙基氧基伸乙基、亞甲基氧基伸丁基、伸乙基硫基伸乙基、伸乙基-N-甲基亞胺基伸乙基、1-甲基伸烷基、伸乙烯基、伸丙烯基及伸丁烯基。

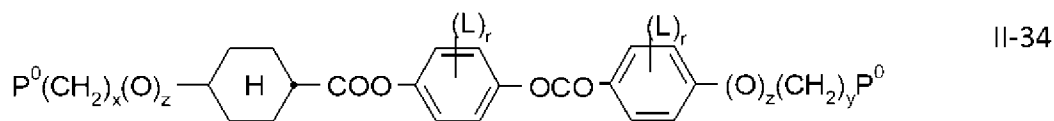
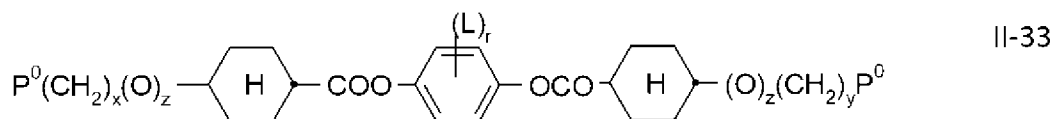
其他較佳的可聚合單反應性、雙反應性或多反應性液晶化合物展示於以下清單中：











其中

P^0 在多次出現情況下彼此獨立地為可聚合基團，較佳為丙烯醯基、甲基丙烯醯基、氧雜環丁烷、環氧基、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚或苯乙炔基，

A^0 在多次出現之情況下彼此獨立地為視情況經1、2、3或4個基團L取代之1,4-伸苯基，或為反-1,4-伸環己基，

Z^0 在多次出現情況下彼此獨立地為-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵，

r 為0、1、2、3或4，較佳為0、1或2，

t在多次出現情況下彼此獨立地為0、1、2或3，

u及v彼此獨立地為0、1或2，

w 為0或1，

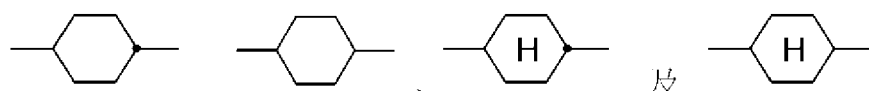
x及y彼此獨立地為0或自1至12之相同或不同整數，

z為0或1，其中若相鄰x或y為0，則z為0，

另外，其中苯環及萘環可另外經一或多個相同或不同的基團L取代。

參數 R^0 、 Y^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及L具有與上文在式II中給出之含義相同的含義。

對於本發明，



指示1,4-伸環己基，較佳為反-1,4-伸環己基，及



指示1,4-伸苯基。

以用於根據本發明之方法的較佳LC材料作為整體，該等單反應性、雙反應性或多反應性液晶化合物之比例較佳在30重量%至99.9重量%範圍內，更佳在40重量%至99.9重量%範圍內，且甚至更佳在50重量%至99.9重量%範圍內。

可聚合LC材料較佳為包含一或多種具有一個可聚合基團(單反應性)之可聚合化合物與一或多種具有兩個或兩個以上可聚合基團(雙反應性或多反應性)之可聚合化合物的混合物。

在另一個較佳實施例中，用於製備低交聯膜之可聚合LC材料不含具有兩個以上可聚合基團之化合物。

在另一個較佳實施例中，用於製備低交聯膜之可聚合LC材料為非對掌性材料，亦即，其不含對掌性化合物。

上文及下文提及之可聚合化合物及可聚合液晶原基化合物較佳為單體。

本發明之另一目的係一種RM調配物，其包含一或多種根據本發明之聚合物，或包含如上文及下文所描述之RM混合物，且進一步包含一或多種溶劑及/或其他添加劑。

在一較佳實施例中，RM調配物視情況包含一或多種添加劑，該一或多種添加劑係選自由以下組成之群：聚合引發劑、界面活性劑、穩定劑、催化劑、敏化劑、抑制劑、鏈轉移劑、共反應單體、活性減黏劑、表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑、疏水劑、黏著劑、流動性改良劑、

除氣劑或消泡劑、脫氣劑、稀釋劑、活性稀釋劑、助劑、著色劑、染料、顏料及奈米粒子。

在另一較佳實施例中，**RM**調配物包含一或多種溶劑，其較佳選自有機溶劑。該等溶劑較佳選自酮類，諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基異丁基酮或環己酮；乙酸酯類，諸如乙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸丁酯或乙醯乙酸甲酯；醇類，諸如甲醇、乙醇或異丙醇；芳族溶劑類，諸如甲苯或二甲苯；脂環烴類，諸如環戊烷或環己烷；鹵代烴類，諸如二氯甲烷或三氯甲烷；二醇類或其酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、 γ -丁內酯。亦可使用上述溶劑之二元、三元或更高級混合物。

在**RM**調配物含有一或多種溶劑的情況下，溶劑中包括**RM**在內的所有固體之總濃度較佳為10重量%至60重量%。

RM之聚合較佳在光化輻射波長下有吸收之引發劑存在下進行。為此目的，較佳地，**RM**調配物含有一或多種聚合引發劑。

舉例而言，當藉助於UV光進行聚合時，可使用光引發劑，其在UV照射下分解，產生起始聚合反應之自由基或離子。為了聚合丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基，較佳使用自由基光引發劑。為了聚合乙烯基、環氧基或氧雜環丁烷基團，較佳使用陽離子光引發劑。亦可使用熱聚合引發劑，其在加熱時分解，產生起始聚合之自由基或離子。典型的自由基光引發劑為例如可商購之Irgacure[®]或Darocure[®] (Ciba AG)，例如Irgacure 127、Irgacure 184、Irgacure 369、Irgacure 651、Irgacure 817、Irgacure 907、Irgacure 1300、Irgacure、Irgacure 2022、Irgacure 2100、Irgacure 2959或Darocure TPO。在另一較佳實施例中，**RM**調配物包含一或多種，更佳兩種或兩種以上此等光引發劑之組合。

典型的陽離子光引發劑為例如UVI 6974 (Union Carbide)。

RM調配物中聚合引發劑整體之濃度較佳為0.1重量%至10重量%，極佳為0.5重量%至8%重量%，更佳為2重量%至6%重量%。

較佳地，可聚合LC材料包含，

- a) 一或多種單反應性、雙反應性或多反應性可聚合液晶原基化合物，
- b) 一或多種選自根據本發明之聚合物的黏著促進劑，
- c) 一或多種光引發劑，
- d) 視情況一或多種界面活性劑，
- e) 視情況一或多種穩定劑，
- f) 視情況一或多種單反應性、雙反應性或多反應性可聚合非液晶原基化合物，
- g) 視情況一或多種在用於起始光聚合之波長下展示最大吸收的染料，
- h) 視情況一或多種鏈轉移劑，
- i) 視情況一或多種穩定劑。

更佳地，可聚合LC材料包含，

- a) 一或多種單反應性可聚合液晶原基化合物，其量較佳為10重量%至95重量%，極佳為20重量%至75重量%，較佳為選自式II-1及/或式II-7之化合物，
- b) 一或多種雙反應性或多反應性可聚合液晶原基化合物，其量較佳為10重量%至90重量%，極佳為20重量%至75重量%，較佳為選自式II-6及/或式II-7之化合物，

c) 一或多種黏著促進劑，其量較佳為0.1重量%至10重量%，極佳為0.5重量%至5重量%，

d) 視情況一或多種光引發劑，其量較佳為0.1重量%至10重量%，極佳為0.5重量%至8重量%，

e) 視情況一或多種界面活性劑，及

f) 視情況一或多種穩定劑。

本發明進一步關於藉由以下步驟製備聚合物膜之方法

- 將一層如上文及下文所描述之可聚合LC材料提供至基板上，
- 使可聚合LC材料聚合，及
- 視情況自基板移除經聚合之LC材料，及/或視情況將該經聚合之

LC材料提供至另一基板上。

亦可將可聚合LC材料或調配物溶解於如上所述之適合溶劑中。隨後將此溶液例如藉由旋塗、印刷或其他已知技術塗佈或印刷至基板上，且在聚合之前蒸發掉溶劑。在大多數情況下，為促進溶劑蒸發，加熱混合物係適合的。

可聚合LC材料可藉由如旋塗、棒塗或刮塗之習知塗佈技術施加至基板上。其亦可藉由專家已知之習知印刷技術，如例如網版印刷、平版印刷、卷軸至卷軸印刷、凸版印刷、凹版印刷、輪轉式凹版印刷、柔版印刷、凹紋印刷、移印、熱封印刷、噴墨印刷或藉助於印模或印刷板印刷，施加至基板上。

適合的塑膠基板係專家已知的且在例如有關用於光學膜行業之習知基板之文獻中有描述。尤其適合且尤佳用於聚合之基板為聚酯，諸如聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)或聚萘二甲酸伸乙酯(PEN)、聚乙烯醇(PVA)、聚碳

酸酯(PC)、三乙醯纖維素(TAC)或環烯烴聚合物(COP)，或通常已知之彩色濾光片材料，尤其三乙醯纖維素(TAC)、環烯烴聚合物(COP)或通常已知之濾色材料。

聚合物膜較佳自聚合LC材料藉由原位聚合製備。在較佳製備方法中，將可聚合LC材料塗佈至基板上，且隨後例如藉由暴露於熱或光化輻射而聚合，如例如WO 01/20394、GB 2,315,072或WO 98/04651中所描述。

LC材料之聚合較佳係藉由將其曝露於光化輻射達成。光化輻射意謂用光，如UV光、IR光或可見光照射，用X-射線或 γ 射線照射，或用諸如離子或電子之高能粒子照射。較佳地，聚合係藉由光照射，尤其用UV光進行。可使用例如單個UV燈或一組UV燈作為光化輻射之來源。當使用高功率燈時，可減少固化時間。另一用於光輻射之可能來源係雷射，例如UV雷射、IR雷射或可見光雷射。

固化時間尤其取決於可聚合LC材料之反應性、塗佈層之厚度、聚合引發劑之類型及UV燈之功率。固化時間較佳 ≤ 5 分鐘，極佳 ≤ 3 分鐘，最佳 ≤ 1 分鐘。對於大批量製造， ≤ 30 秒之較短固化時間較佳。

適合的UV輻射功率較佳在 5 mWcm^{-2} 至 200 mWcm^{-2} 範圍內，更佳在 50 mWcm^{-2} 至 175 mWcm^{-2} 範圍內，且最佳在 100 mWcm^{-2} 至 150 mWcm^{-2} 範圍內。

結合所施加之UV輻射且隨時間變化，適合的UV劑量較佳在 25 mJcm^{-2} 至 7200 mJcm^{-2} 範圍內，更佳在 500 mJcm^{-2} 至 7200 mJcm^{-2} 範圍內，且最佳在 3000 mJcm^{-2} 至 7200 mJcm^{-2} 範圍內。

聚合係在吸收光化輻射波長之引發劑存在下進行。舉例而言，當藉

助於UV光進行聚合時，可使用光引發劑，其在UV照射下分解，產生起始聚合反應的自由基或離子。UV光引發劑為較佳的，尤其是自由基UV光引發劑。

聚合較佳在惰性氣體氛圍下，較佳地在經加熱之氮氣氛圍中進行，而且在空氣中發生聚合亦係可能的。

聚合較佳在1°C至70°C，更佳在5°C至50°C，甚至更佳在15°C至30°C之溫度下進行。

根據本發明之經聚合LC膜對塑膠基板，尤其對TAC、COP及彩色濾光片具有良好黏著。因此，其可用作後續LC層之黏著劑或基底塗層，否則該等LC塗層將無法良好地黏附至基板上。

根據本發明之經聚合LC膜之較佳厚度係由該膜或最終產物所需之光學特性決定。舉例而言，若經聚合的LC膜主要不是充當光學層，而是例如作為黏著層、對準層或保護層，則其厚度較佳不大於1 μm，尤其不大於0.5 μm，極佳不大於0.2 μm。

對於聚合物膜之光學應用，其厚度較佳係0.5 μm至10 μm，極佳為0.5 μm至5 μm，尤其為0.5 μm至3 μm。

隨入射光束(λ)之波長而變化的聚合物膜之光阻滯($\delta(\lambda)$)係藉由以下等式給出：

$$\delta(\lambda) = (2\pi\Delta n \cdot d) / \lambda$$

其中(Δn)係膜之雙折射率，(d)係膜之厚度且 λ 係入射光束之波長。

根據Snellius定律，隨入射光束之方向變化的雙折射率定義為

$$\Delta n = \sin\Theta / \sin\Psi$$

其中 $\sin\Theta$ 為光軸在膜中之入射角度或傾斜角度，且 $\sin\Psi$ 為對應的折

射角度。

基於此等定律，雙折射率且相應地光阻滯取決於膜之厚度及光軸在膜中之傾斜角度(參見Berek補償器)。因此，熟練專家認識到不同光阻滯或不同雙折射率可藉由調節液晶分子在聚合物膜中之定向來誘導。

根據本發明之聚合物膜的雙折射率(Δn)較佳在0.01至0.30範圍內，更佳在0.01至0.25範圍內，且甚至更佳在0.01至0.16範圍內。

隨藉由根據本發明之方法獲得的聚合物膜之厚度變化的光阻滯小於200 nm，較佳小於180 nm且甚至更佳小於150 nm。

垂直對準(+C)或平面對準(+A)的本發明之均一對準的聚合物膜可例如在LCD中用作阻滯膜或補償膜，以較大視角改良對比度及亮度且減小色度。其可在LCD中之可切換液晶單元外部，或在基板(通常為玻璃基板)之間使用，形成可切換液晶單元且含有該可切換液晶介質(內嵌應用)。

術語「平面定向/對準」例如在液晶材料層情況下意謂由一定比例之液晶分子形成的長分子軸(在棒狀化合物之情況下)或短分子軸(在盤狀化合物之情況下)實質上平行(約 180°)於該層之平面定向。

術語「垂直定向/對準」例如在液晶材料層情況下意謂由一定比例之液晶分子形成的長分子軸(在棒狀化合物之情況下)或短分子軸(在盤狀化合物之情況下)相對於該層之平面以在約 80° 至 90° 之間的角度 θ (「傾斜角」)定向。

尤其是就內嵌應用而言，根據本發明之聚合物膜呈現高溫穩定性。因此，聚合物膜在高達 300°C ，較佳地高達 250°C ，更佳地高達 230°C 下展現溫度穩定性。

本發明之聚合物膜亦可用作其他液晶或RM材料之對準膜。舉例而

言，其可用於LCD中以誘導或改良可切換液晶介質之對準，或對準其上塗佈之後續可聚合LC材料層。以此方式，可製備經聚合LC膜之堆疊。

特定言之，由包含根據本發明之聚合物的可聚合LC混合物或調配物可獲得或獲自該可聚合LC混合物或調配物的光學膜在展示極好的黏著且隨時間推移無任何著色，其比最常用的黏著促進劑Tego Addid 900有利。因此，根據本發明之聚合物特別適用於可聚合混合物或調配物中，尤其是可聚合LC調配物中。

當例如在液晶顯示器中使用時，根據本發明之聚合物可改良經聚合LC膜與其他顯示器組件，諸如對準層、電極層、彩色濾光片、平坦化層、偏光片、補償器、鈍化層、絕緣層、黑色遮罩、擴散器、反射器、保護層或PSA(壓敏黏著劑)層(例如在膜堆疊中)之黏著。

當用於安全或裝飾應用時，根據本發明之聚合物可改良經聚合LC膜與例如重要文件或待裝飾物件之表面的黏著。

因此，本發明進一步係關於一種增加自可聚合LC材料或調配物可獲得，較佳自可聚合LC材料或調配物獲得的聚合物膜與基板，較佳塑料基板、膜或表面之黏著的方法，其係藉由將至少一種根據本發明之聚合物添加至該可聚合LC混合物或調配物中，隨後聚合來實現。

本發明進一步係關於包含至少一種如上文及下文所描述的根據本發明之聚合物的聚合物膜或可聚合LC材料或調配物在光學、電光學、資訊儲存、裝飾及安全應用，如液晶顯示器、投影系統、偏光片、補償器、對準層、圓偏光片、彩色濾光片、裝飾影像、液晶顏料、具有隨空間變化之反射顏色之反射膜、多色影像、如身分證或信用卡或鈔票之不可偽造文件中的用途。

本發明進一步係關於光學組件或裝置、偏光片、圖案化阻滯器、補償器、對準層、圓偏光片、彩色濾光片、裝飾影像、液晶透鏡、液晶顏料、具有隨空間變化之反射顏色之反射膜、用於裝飾或資訊儲存之多色影像，其包含至少一種如上文及下文所述之聚合物膜或可聚合LC材料或調配物。

本發明進一步係關於一種液晶顯示器，其包含至少一種可聚合LC材料或調配物、相應聚合物膜或光學組件，如上文及下文所描述。

本發明進一步係關於鑑別、驗證或安全標記、用於安全用途之彩色或多色影像、如身分證或信用卡或鈔票之不可偽造的重要物件或文件，其包含至少一種如上文及下文所描述之聚合物膜或可聚合LC材料或光學組件。

本發明之另一目的涉及包含第一基板及第二基板之層壓結構，該等基板在選定波長下為光學透明的。第一基板之表面與第二基板之表面呈面對面關係，且黏著層安置於該等表面之間。第一UV固化黏著促進劑層接合第一基板之表面與黏著層，且第二UV固化黏著促進劑層接合第二基板之表面與黏著層，其中第一及第二黏著促進劑層各自包含根據本發明之聚合物的化合物。

總之，根據本發明之經聚合LC膜及可聚合LC材料可用於液晶顯示器或投影系統中之光學元件，如偏光片、補償器、對準層、圓偏光片或彩色濾光片；裝飾影像；可用於製備液晶或效果顏料，且尤其可用於具有隨空間變化之反射顏色之反射膜中，例如作為用於裝飾、資訊儲存或安全用途(諸如不可偽造的文件，如身分證或信用卡、鈔票等)之多色影像。

根據本發明之經聚合LC膜可用於透射型或反射型顯示器中。其可用

於習知的OLED顯示器或LCD中，特定而言，DAP(對準相畸變)或VA(垂直對準型)模式之LCD，如例如ECB(電控雙折射)、CSH(彩色超垂直(colour super homeotropic))、VAN或VAC(垂直對準向列型或膽固醇型)顯示器、MVA(多域垂直對準型)或PVA(圖案化垂直對準型)顯示器；用於彎曲模式顯示器或混合型顯示器，如例如OCB(光學補償彎曲型單元或光學補償雙折射)、R-OCB(反射型OCB)、HAN(混合對準向列型)或 π 單元(π 單元)顯示器中；亦用於TN(扭轉向列型)、HTN(高度扭轉向列型)或STN(超扭轉向列型)模式之顯示器中；用於AMD-TN(主動式矩陣驅動TN)顯示器，或用於IPS(共平面切換型)模式之顯示器，亦稱為『超級TFT』顯示器中。尤佳為VA、MVA、PVA、OCB及 π 單元顯示器。

根據本發明之可聚合材料及聚合物膜尤其適用於如EP 0 829 744、EP 0 887 666 A2、EP 0 887 692、US 6,046,849、US 6,437,915及「Proceedings of the SID 20th International Display Research Conference,2000」第280頁中所描述之3D顯示器。包含根據本發明之聚合物膜的此類3D顯示器係本發明之另一目的。

在上文及下文中特定地參照較佳實施例描述了本發明。應理解，在不背離本發明之精神及範疇之情況下，可在其中作出各種變化及修改。

上文及下文所提及之許多化合物或其混合物係可商購的。所有此等化合物為已知的或可藉由本身已知之方法，如文獻(例如在諸如Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart之標準著作)中所描述，在已知且適於該等反應之精確反應條件製備。亦可在此處利用本身已知但未在本文中提及之變化形式。

除非上下文另外明確指示，否則如本文所用，術語之複數形式在本文中應理解為包括單數形式，且反之亦然。

在本申請案通篇，除非另外明確陳述，否則所有濃度以重量百分比且關於各別完整混合物給出，所有溫度以攝氏度給出且所有溫度差以攝氏度給出。除非另外明確陳述，否則所有物理特性均已根據或根據Merck KGaA, Germany之1997年11月號的「Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals」測定，且針對20°C之溫度給出。光學各向異性(Δn)係在589.3 nm波長下測定。

在本說明書通篇之描述及申請專利範圍中，措詞「包含」及「含有」及該等措詞之變化形式(例如「包含(comprising/comprise)」)意謂「包括但不限於」且不意圖(且不)排除其他組份。另一方面，措詞「包含」亦涵蓋術語「由...組成」，但不限於此。

在本說明書通篇之描述及申請專利範圍中，措辭「可獲得(obtainable)」及「獲得的(obtained)」及該等措辭之變化形式意謂「包括(但不限於)」，且並不意圖(且不)排除其他組分。另一方面，措詞「可獲得」亦涵蓋術語「獲得的」，但不限於此。

應瞭解，可對本發明之前述實施例進行變化，但該等變化仍在本發明之範疇內。除非另外說明，否則用於相同、等效或類似目的之替代性特徵可替換本說明書中所揭示之特徵。因此，除非另外說明，否則所揭示之每一特徵僅為一系列通用等效或類似特徵之一實例。

本說明書中所揭示之全部特徵可以任何組合形式組合，但此類特徵及/或步驟中至少一些會相互排斥之組合除外。詳言之，本發明之較佳特徵適用於本發明之全部態樣且可以任何組合形式使用。同樣，在非必需組

合中所描述之特徵可分開(不以組合形式)使用。

應瞭解，上述特徵、尤其較佳實施例中有許多本身具有發明性，而不僅僅作為本發明實施例之一部分。除了目前要求之任何發明以外或作為目前要求之任何發明的替代，可對此等特徵尋求獨立保護。

現將參照以下操作實例更詳細地描述本發明，該等操作實例僅為說明性的且不限制本發明之範疇。

以下實例用來說明而非限制本發明。除非另外說明，否則在前述及下文中，所有溫度以攝氏度給出，且所有百分比以重量計。

【圖式簡單說明】

圖1顯示實驗2的測試結果。

圖2顯示實驗3的測試結果。

圖3顯示實驗5的測試結果。

圖4顯示實驗7的黃化測試結果。

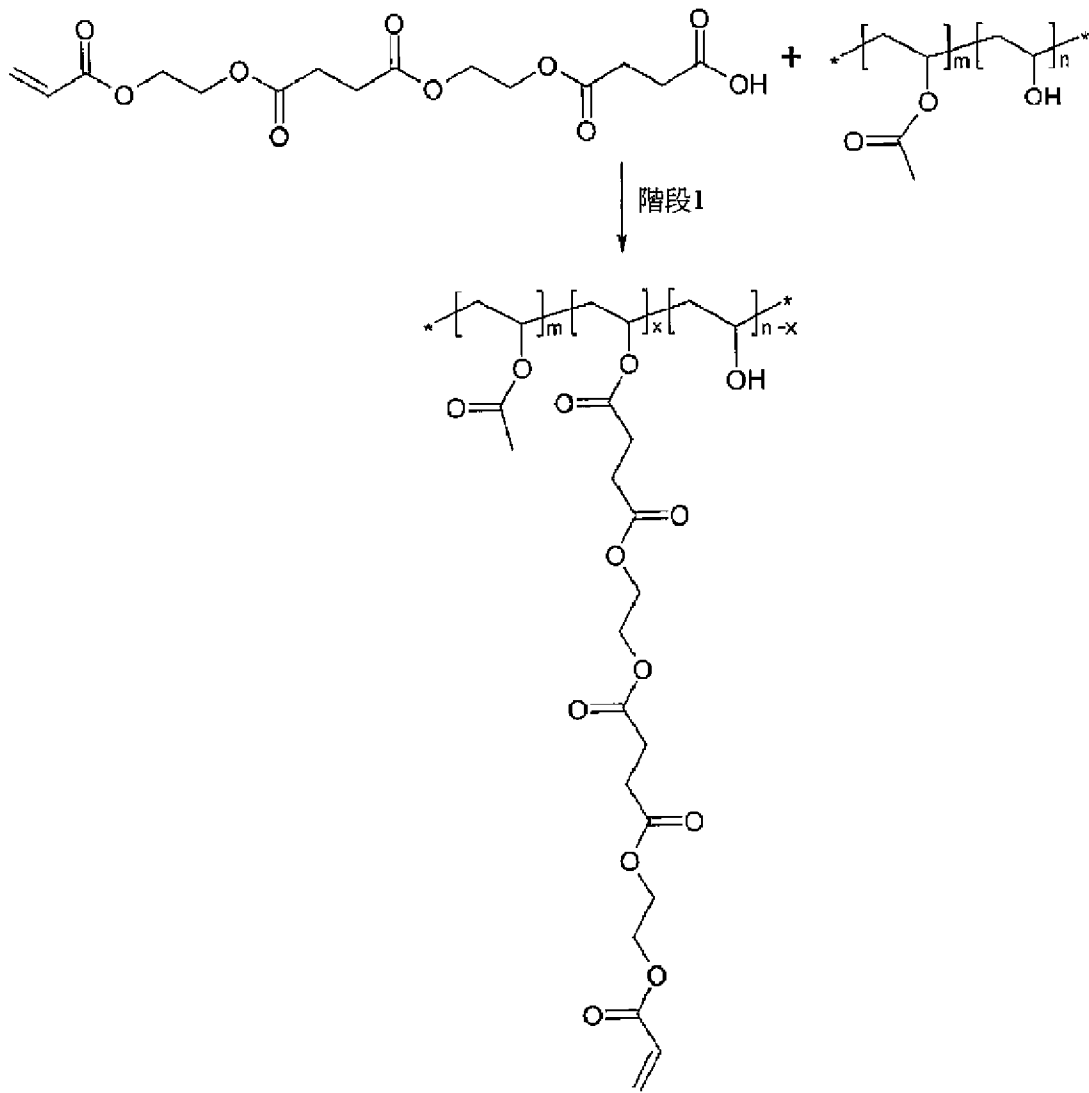
圖5顯示實驗7的黃化測試結果。

【實施方式】

實例

合成實例1

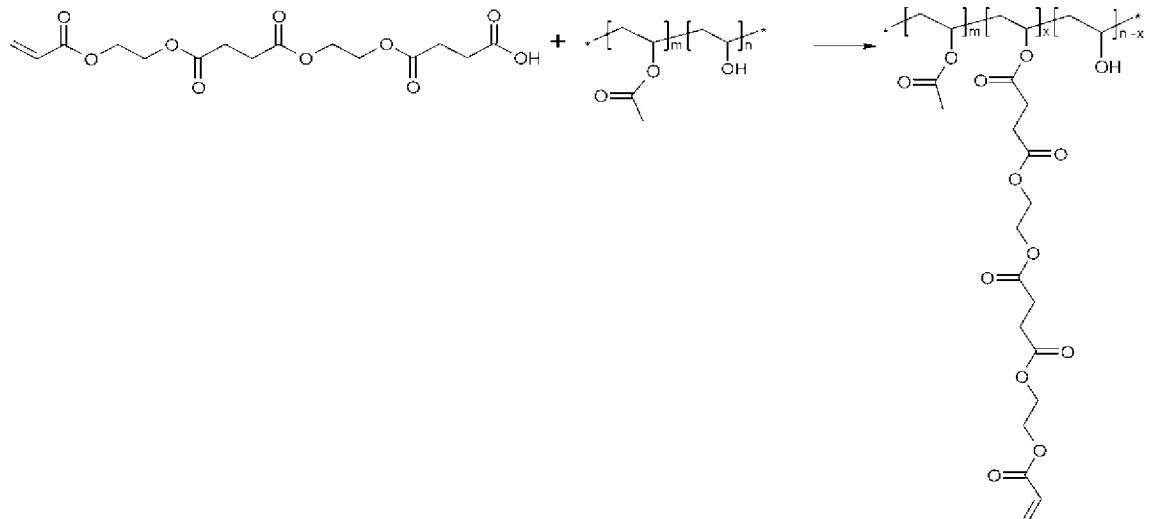
相關化合物係根據以下**方案1**製備：



方案1

階段1.1

相關化合物製備的階段1.1描繪於以下方案2中：



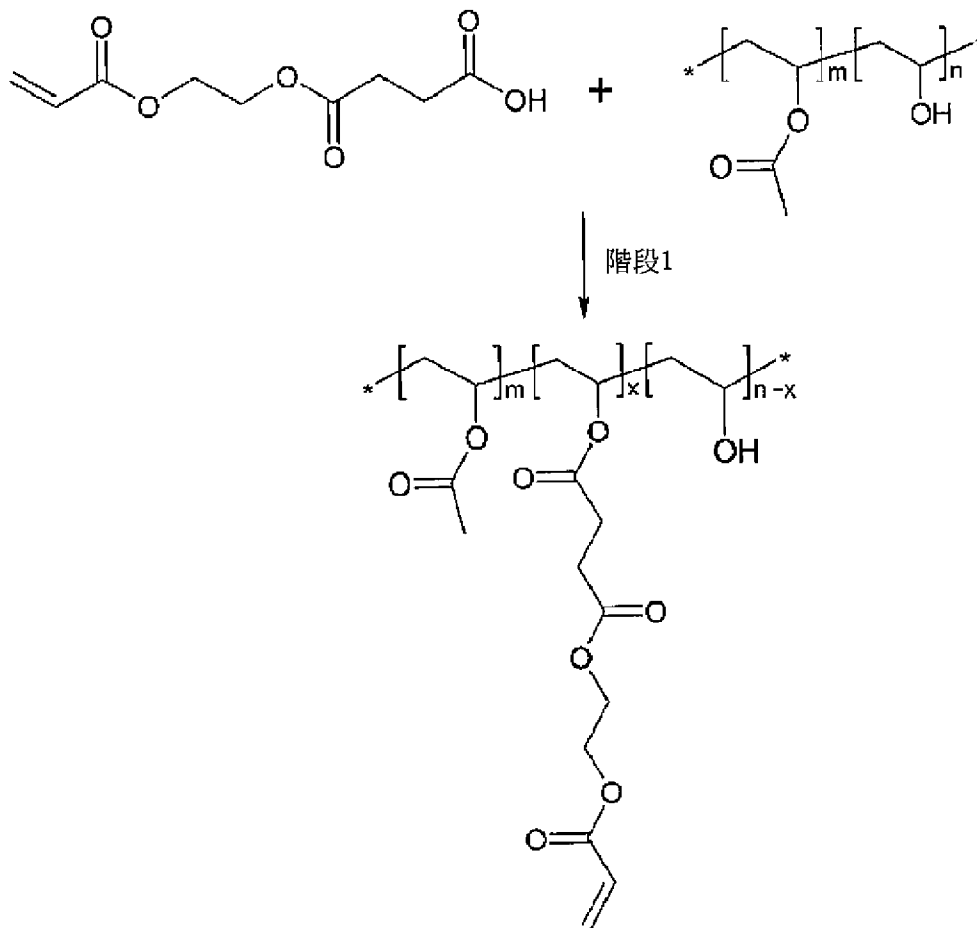
方案2

起始材料及產品係基於文獻方法(P. Martens, T. Holland, K. S. Anseth, **Polymer 43 (2002) 6093-6100**)製備。在冰/水浴上，現向無水二氯甲烷(10 mL)中之4-側氧基-4-[2-({4-側氧基-4-[2-(丙-2-烯醯基氧基)乙氧基]丁醯基}側氧基)乙氧基]丁酸(6 g, 16.65 mmol)中逐滴添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(8.33 ml; 8.33 mmol) (1 M之二氯甲烷溶液; 8.33 mL)。混合物在20°C下攪拌75分鐘，隨後過濾，經由用10 mL二氯甲烷石油醚(3:1比率)洗滌。蒸發濾液，且隨後將聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000, 80莫耳%水解) (1.47 g)於無水二甲亞砷(8 mL)中之溶液添加至於二甲亞砷(5 mL)中之經蒸發之濾液中。添加三乙胺(1.16 ml; 8.33mmol)及4-(二甲胺基)吡啶(50.83 mg; 0.42mmol)且所得溶液在20°C下儲存2天。混合物倒入劇烈攪拌的水(250 mL)中。殘餘物溶解於丙酮(50 mL)中且在乙醚(150 mL)中沈澱。收集固體，且在減壓下乾燥隔夜(1 g)。

拉曼光譜法(Raman Spectroscopy)：甲基丙烯酸酯基團； $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1722 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1635 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 不對稱1124 cm^{-1} 。

合成實例2

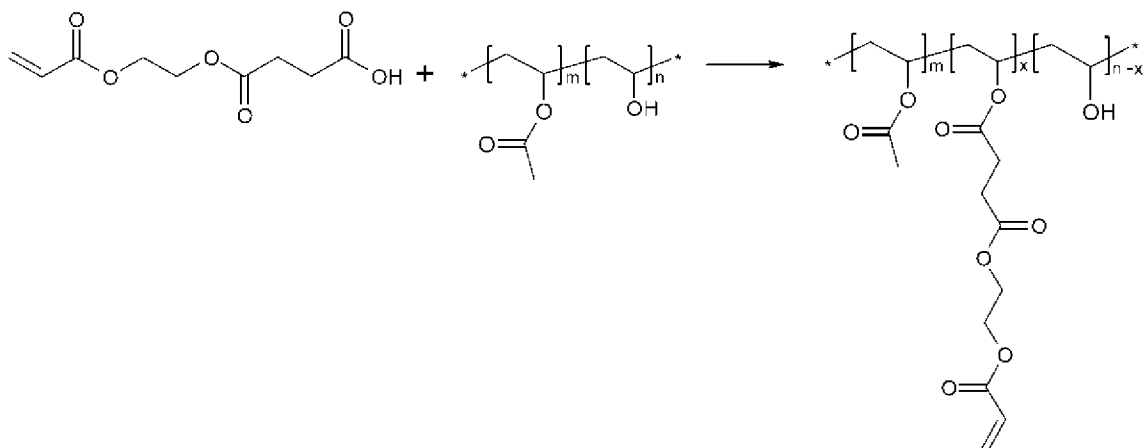
相關化合物係根據以下**方案3**製備：



方案3

階段2.1:

相關化合物製備的階段2.1描繪於以下方案4中：



方案4

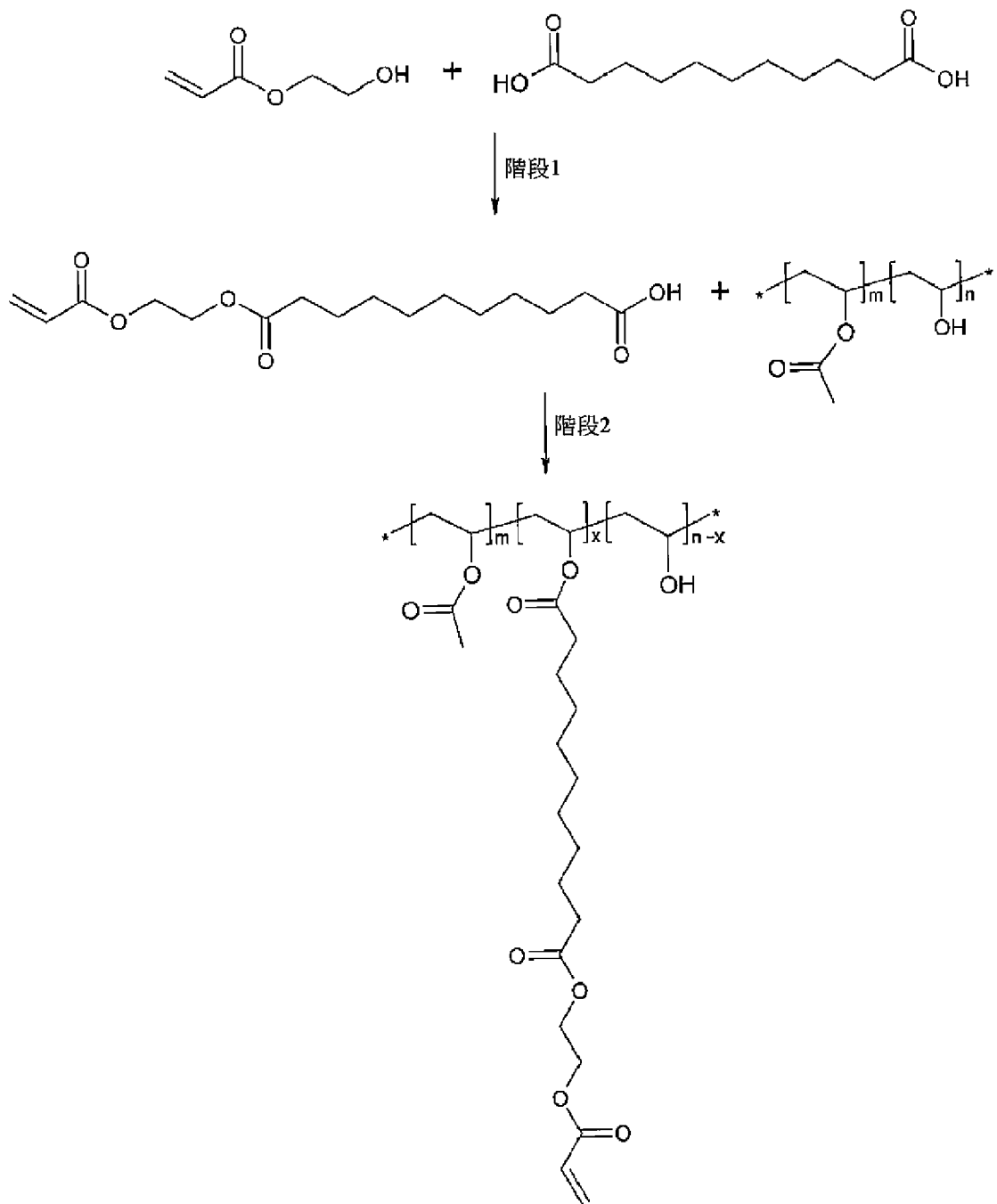
此化合物係基於文獻方法(*P. Martens, T. Holland, K. S. Anseth, Polymer 43 (2002) 6093-6100*)製備。向丁二酸單-(2-丙烯醯氧基-乙基)酯

(17.95 ml ; 102.15 mmol)之60 mL無水二氯甲烷溶液中緩慢添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(10.54 g ; 51.07 mmol)(同時在冰浴下冷卻)。在氮氣下，在室溫下攪拌1小時之後，過濾出沈澱。蒸發濾液，且殘餘物溶解於無水DMSO (5 mL)中，且在室溫下添加聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000，80莫耳%水解)(9.00 g)於50 mL二甲亞砷中之溶液(藉由在60°C下加熱1小時製備)。添加三乙胺(2.85 ml ; 20.43 mmol)，且在室溫下攪拌溶液隔夜。使混合物在600 mL水中沈澱。收集沈澱，且在減壓下乾燥隔夜(8 g)。

拉曼光譜法：甲基丙烯酸酯基團； $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1742 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1635 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 不對稱1120 cm^{-1} 。

合成實例3

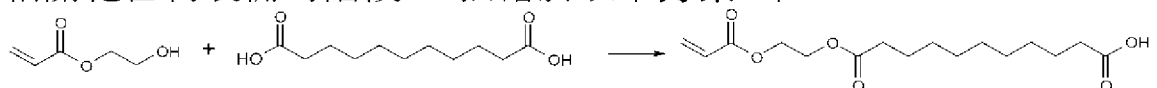
相關化合物係根據以下**方案5**製備：



方案5

階段3.1

相關化合物製備的階段3.1描繪於以下**方案6**中：



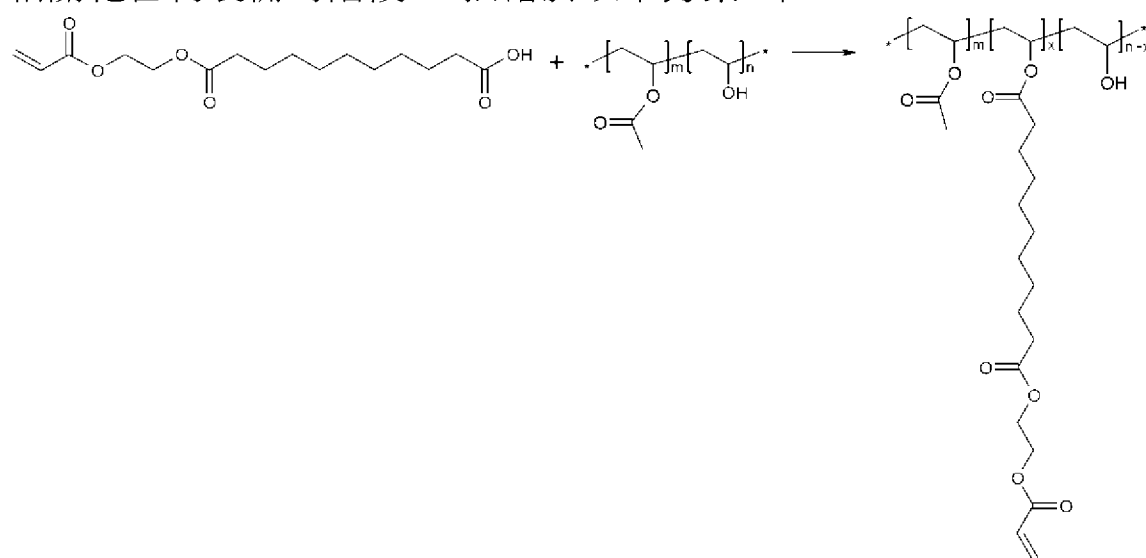
方案6

在室溫下，向十一烷二酸(21.30 g ; 98.49 mmol)於100 mL無水二氯

甲烷中之溶液中添加三氟乙酸酐(27.38 mL ; 196.97 mmol)。溶液在40°C下攪拌30分鐘，隨後添加丙烯酸2-羥基乙酯(5.72 g ; 49.24 mmol)。反應混合物在室溫下攪拌隔夜。添加水(100 mL)且分離有機相，用鹽水洗滌，經硫酸鈉乾燥且在真空中蒸發。殘餘物藉由矽膠急驟層析法，用5%乙酸乙酯/二氯甲烷溶離來純化，得到14.4 g產物。

階段3.2

相關化合物製備的階段3.2描繪於以下方案7中：



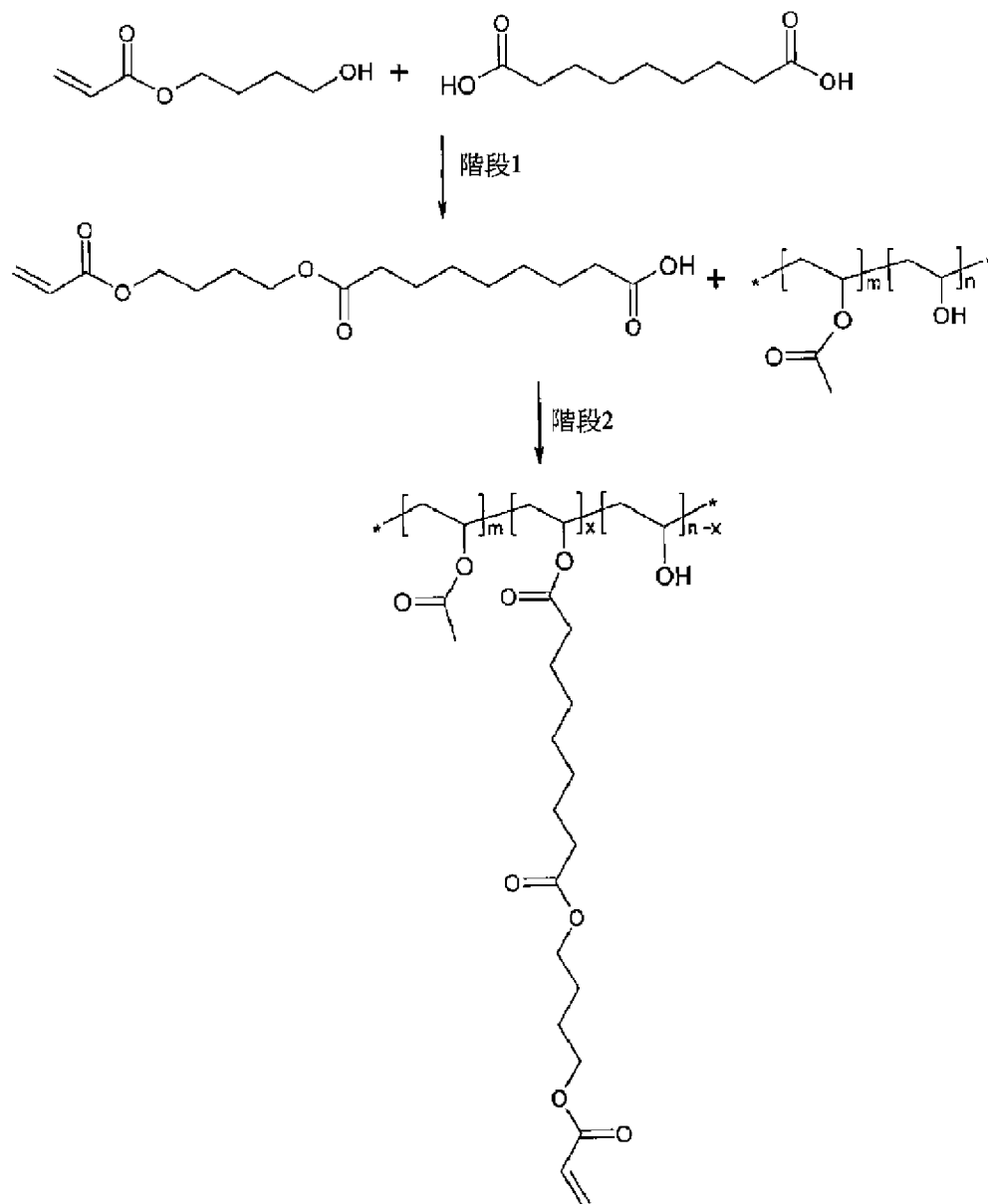
方案7

向在冰/水上之階段3.1的產物(10.75 g ; 34 mmol)於無水二氯甲烷(14 mL)中之溶液中添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(3.52 g ; 17 mmol)。在約20°C下攪拌90分鐘之後，過濾固體並蒸發濾液且將其溶解於無水DMSO(5 mL)中。現添加聚(乙烯醇)(Mw 9,000至10,000，80莫耳%水解)(3.01 g)於無水DMSO(17 mL)中之溶液，接著添加三乙胺(0.9 mL)。混合物在暗處在約20°C下攪拌18小時，隨後添加至劇烈攪拌的水(100 mL)中。將固體溶解於丙酮(50 mL)中，隨後使其在水(300 mL)中沈澱。收集沈澱，且在減壓下乾燥隔夜(4.0 g)。拉曼光譜法：甲基丙烯酸酯基團； $\nu(\text{C}=\text{O})$

1725 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1638 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 不對稱1098 cm^{-1} 。

合成實例4

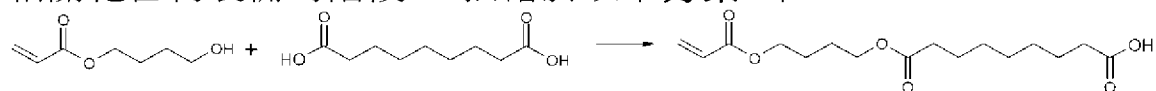
相關化合物係根據以下**方案8**製備：



方案8

階段4.1

相關化合物製備的階段4.1描繪於以下**方案9**中：

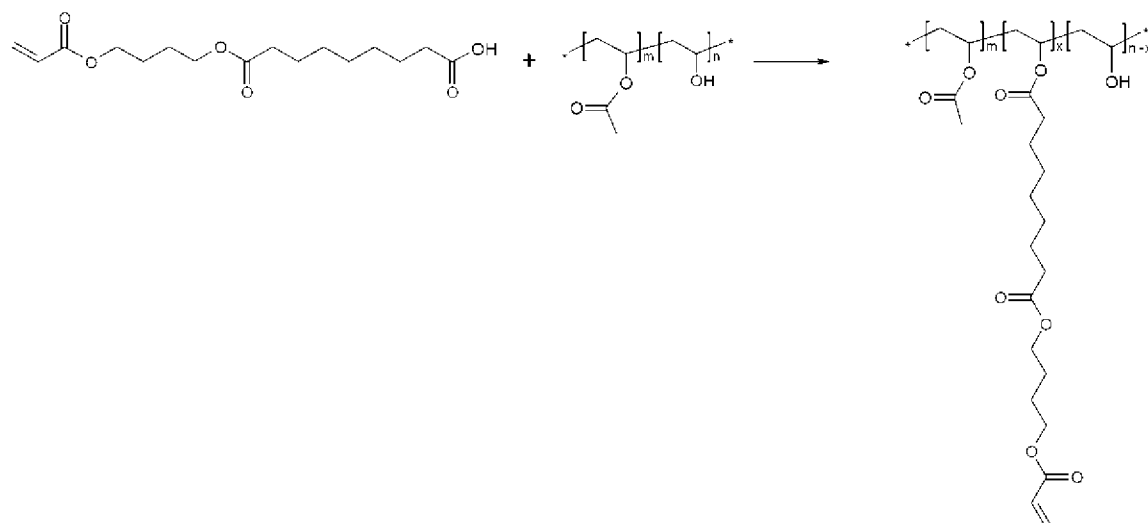


方案9

將壬二酸(37.60 g ; 199.77 mmol)添加至含有100 mL二氯甲烷之燒瓶中。在室溫下添加三氟乙酸酐(55.53 ml ; 399.53 mmol)。溶液在35°C下攪拌90分鐘，隨後添加丙烯酸4-羥基丁酯(14.40 g ; 99.88 mmol)。反應混合物在室溫下攪拌隔夜。添加水(100 mL)且分離有機相，用鹽水洗滌，經硫酸鈉乾燥且在減壓下蒸發。殘餘物藉由矽膠急驟層析法，用0%至5%乙酸乙酯/二氯甲烷溶離來純化，得到13.5 g產物。

階段4.2

相關化合物製備的階段4.2描繪於以下**方案10**中：



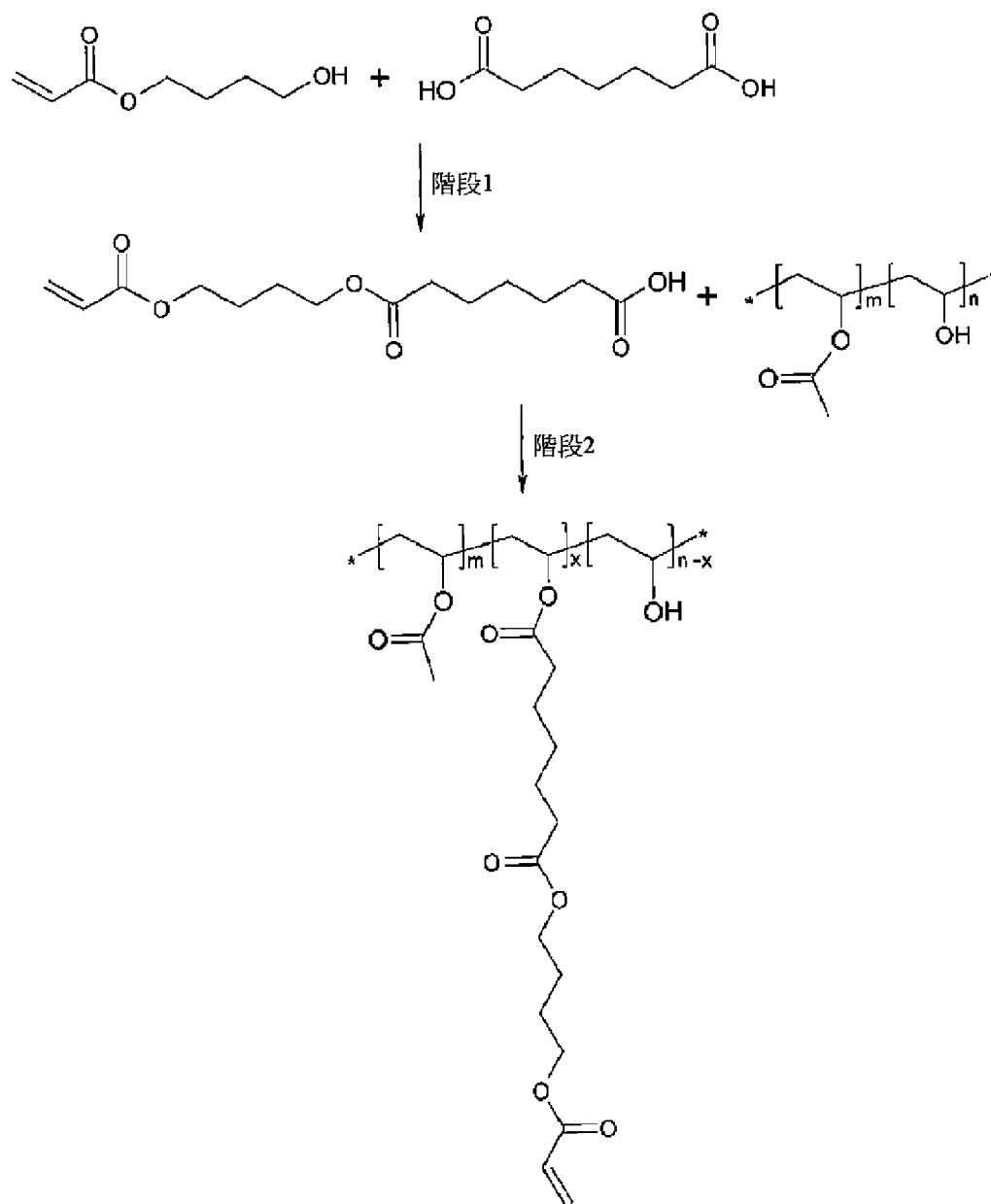
方案10

向在冰/水上之階段4.1的產物(7 g ; 22 mmol)於無水二氯甲烷(10 mL)中之溶液中添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(2.3 g ; 11 mmol)。在約20°C下攪拌90分鐘之後，過濾出沈澱。蒸發濾液；殘餘物溶解於無水DMSO (4 mL)中。現添加聚(乙烯醇)(Mw 9,000至10,000，80莫耳%水解)(1.96 g)於無水DMSO (11 mL；在60°C下預先溶解，隨後冷卻)中之溶液，接著添加三乙胺(0.6 mL)。混合物在室溫下攪拌18小時。使混合物在水(150 mL)中沈澱。收集固體且將其溶解於丙酮(70 mL)中且添加至劇烈攪拌的水(300 mL)中。收集固體，且在減壓下乾燥隔夜(2 g)。

拉曼光譜法：甲基丙烯酸酯基團； $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1723 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1639 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 不對稱 1118 cm^{-1} 。

合成實例5

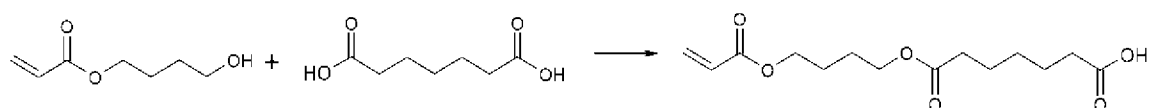
相關化合物係根據以下**方案11**製備：



方案11

階段5.1

相關化合物製備的階段5.1描繪於以下**方案12**中：

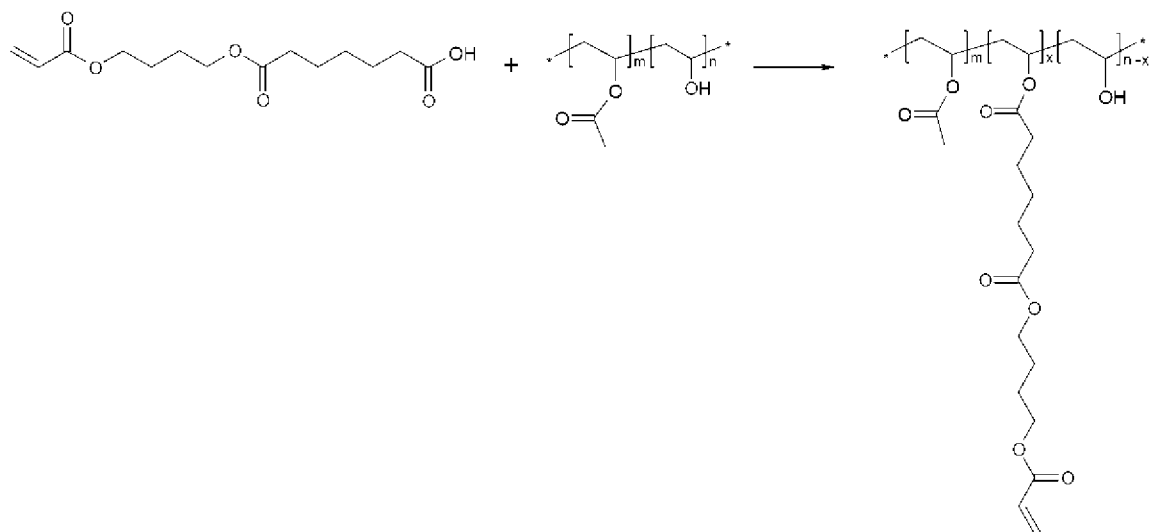


方案12

在室溫下，向庚二酸(16.00 g ; 99.90 mmol)於100 mL無水二氯甲烷中之溶液中添加三氟乙酸酐(27.77 mL ; 199.79 mmol)。溶液在35°C下攪拌30分鐘，隨後添加丙烯酸4-羥基丁酯(7.20 g ; 49.95 mmol)。反應混合物在室溫下攪拌隔夜。添加水(100 mL)且分離有機相，用鹽水洗滌，經硫酸鈉乾燥且在真空中蒸發。殘餘物藉由矽膠急驟層析法，用0%至20%乙酸乙酯/二氯甲烷溶離來純化，得到7.9 g產物。

階段5.2

相關化合物製備的階段5.2描繪於以下**方案13**中：



方案13

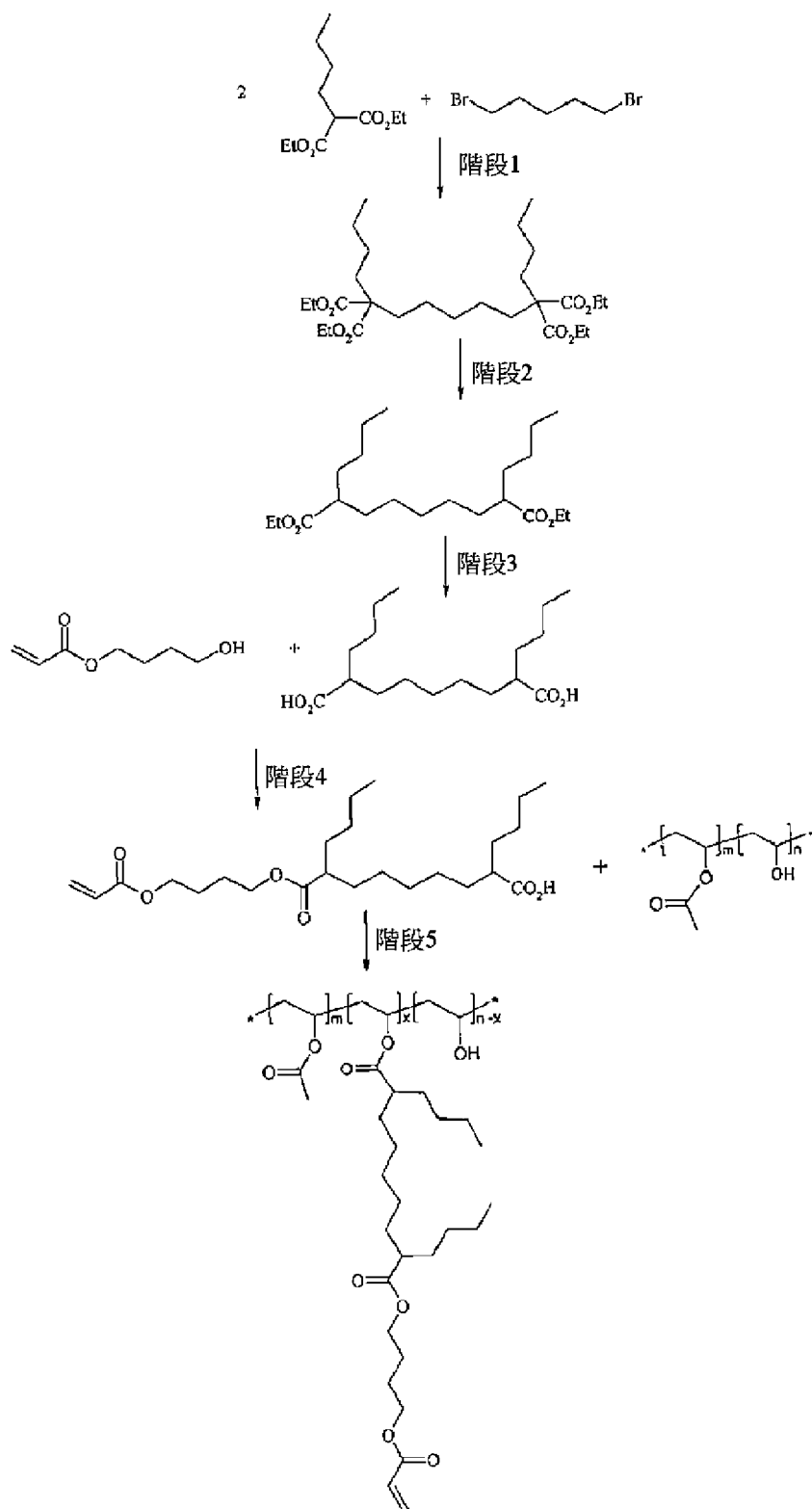
向在冰/水上之階段5.1的產物(7.8 g ; 28 mmol)於無水二氯甲烷(12 mL)中之溶液中添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(2.85 g ; 14 mmol)。在約20°C下攪拌90分鐘之後，過濾出沈澱。蒸發濾液，且殘餘物溶解於無水DMSO (5 mL)中。現添加聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000，80莫耳%水解)(2.43 g)於無水DMSO (15 mL ; 在60°C下預先溶解，隨後冷卻)中之溶液，接著

添加三乙胺(0.75 mL)。混合物在約20°C下攪拌18小時，且隨後添加至劇烈攪拌的水(250 mL)中。固體溶解於丙酮(80 mL)中且添加至劇烈攪拌的水(300 mL)中。收集沈澱，且在減壓下乾燥隔夜(2 g)。

拉曼光譜法：甲基丙烯酸酯基團； $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1733 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 不對稱1132 cm^{-1} 。

合成實例6

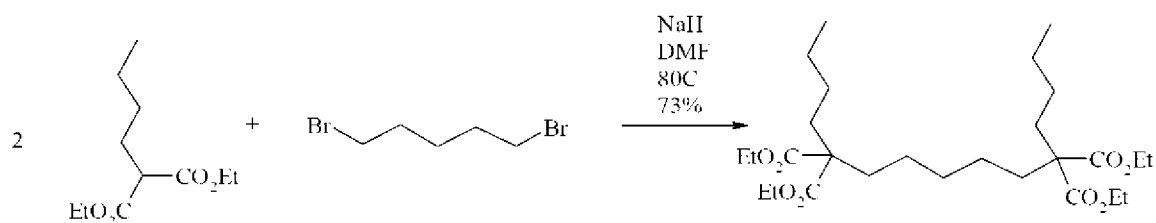
相關化合物係根據以下**方案14**製備：



方案14

階段6.1

相關化合物製備的階段6.1描繪於以下方案15中：

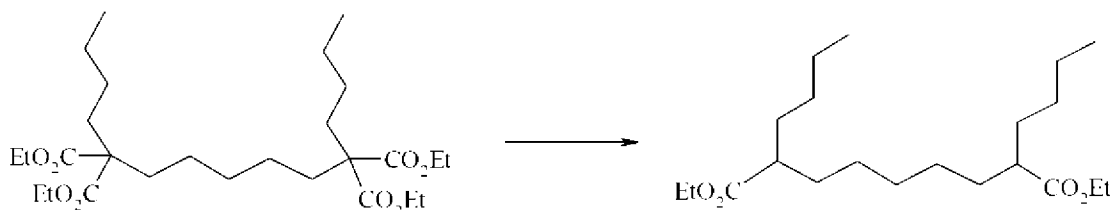


方案15

向正丁基丙二酸二乙酯(20 g ; 93 mmol)於無水DMF (200 mL)中之溶液中一次性添加氫化鈉(60重量%於油中 ; 4.08 g)。在40分鐘之後，添加1,5-二溴戊烷(6.3 mL ; 46 mmol)且將混合物加熱至80°C，保持3小時，冷卻，且隨後使其在水與石油醚40-60之間分配。蒸發有機層，用10%氫氧化鈉溶液、水、鹽水洗滌，經硫酸鈉乾燥且蒸發。殘餘物自石油醚再結晶，過濾且用冷石油醚(2×20 mL)洗滌，得到呈白色固體狀之產物(17 g)。

階段6.2

相關化合物製備的階段6.2描繪於以下方案16中：

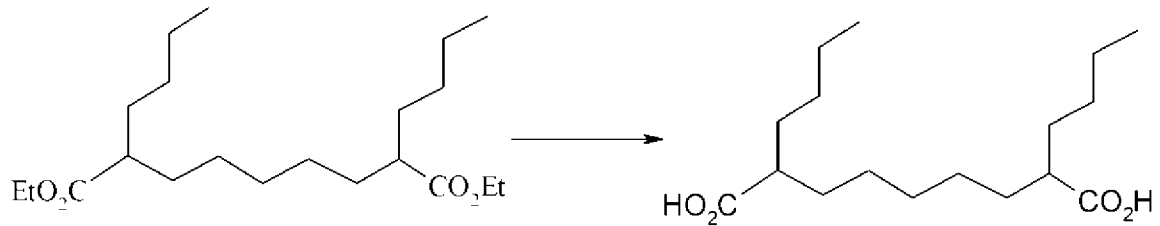


方案16

將階段6.1之產物(30 g ; 60 mmol)、無水氯化鋰(10.2 g ; 24 mmol)及水(2.3 mL ; 13 mmol)於無水DMSO (216 mL)中加熱至185°C，保持17小時、冷卻，隨後使其在石油醚(1.2 L)與水(1 L)之間分配。分離有機層，用水、鹽水洗滌，經硫酸鈉乾燥且在真空中蒸發。殘餘的橙色油狀物在二氧化矽上層析分離，用10%乙酸乙酯/石油醚溶離，得到呈黃色油狀之產物(18.3 g)。

階段6.3

相關化合物製備的階段6.3描繪於以下**方案17**中：

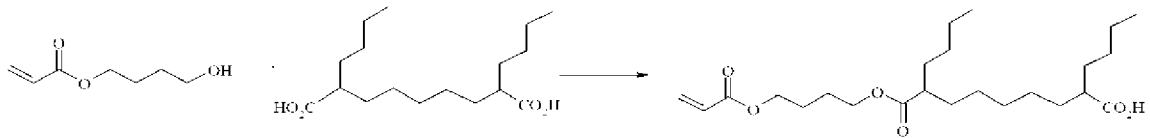


方案17

將階段6.2之產物(18 g ; 51 mmol)、氫氧化鈉(10 g ; 25 mmol)、水(60 mL)及IMS (120 mL)的混合物在回流下加熱45分鐘。冷卻後，在真空中移除大部分IMS；再添加水(120 mL)且將所得溶液加熱至55°C，保持18小時。冷卻後，緩慢添加濃鹽酸(40 mL)，同時用冷水浴冷卻攪拌中的混合物。用DCM(2×100 mL)萃取酸化之混合物，且合併之有機萃取物經硫酸鈉乾燥且蒸發以得到呈黃色的部分結晶之油狀物的產物(15.5 g)。

階段6.4

相關化合物製備的階段6.4描繪於以下**方案18**中：

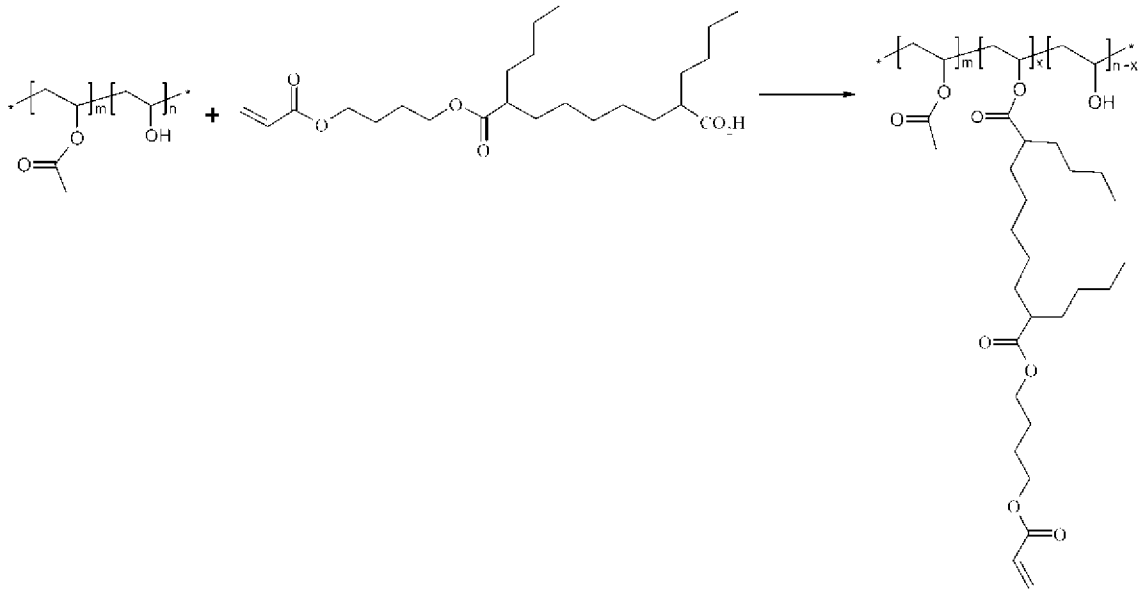


方案18

向階段6.3產物(15.5 g ; 52 mmol)、丙烯酸4-羥基丁酯(7.15 g)及4-(二甲胺基)吡啶(2.35 g ; 19 mmol)於無水二氯甲烷(140 mL)中之溶液中添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(1M之二氯甲烷溶液；51.7 mL)。在2小時之後，混合物在真空中濃縮，隨後添加乙酸乙酯(200 mL)，過濾且用乙酸乙酯洗滌。濾液用2M鹽酸、鹽水洗滌，經硫酸鈉乾燥且在減壓下蒸發。殘餘物在二氧化矽上層析分離，用3.5%乙酸乙酯/二氯甲烷溶離以移除頂部斑點(雙醯基化產物)，隨後用8%乙酸乙酯/二氯甲烷溶離以溶離得到呈淡黃色油狀之所期望產物(7.6 g)。

階段6.5

相關化合物製備的階段6.5描繪於以下**方案19**中：

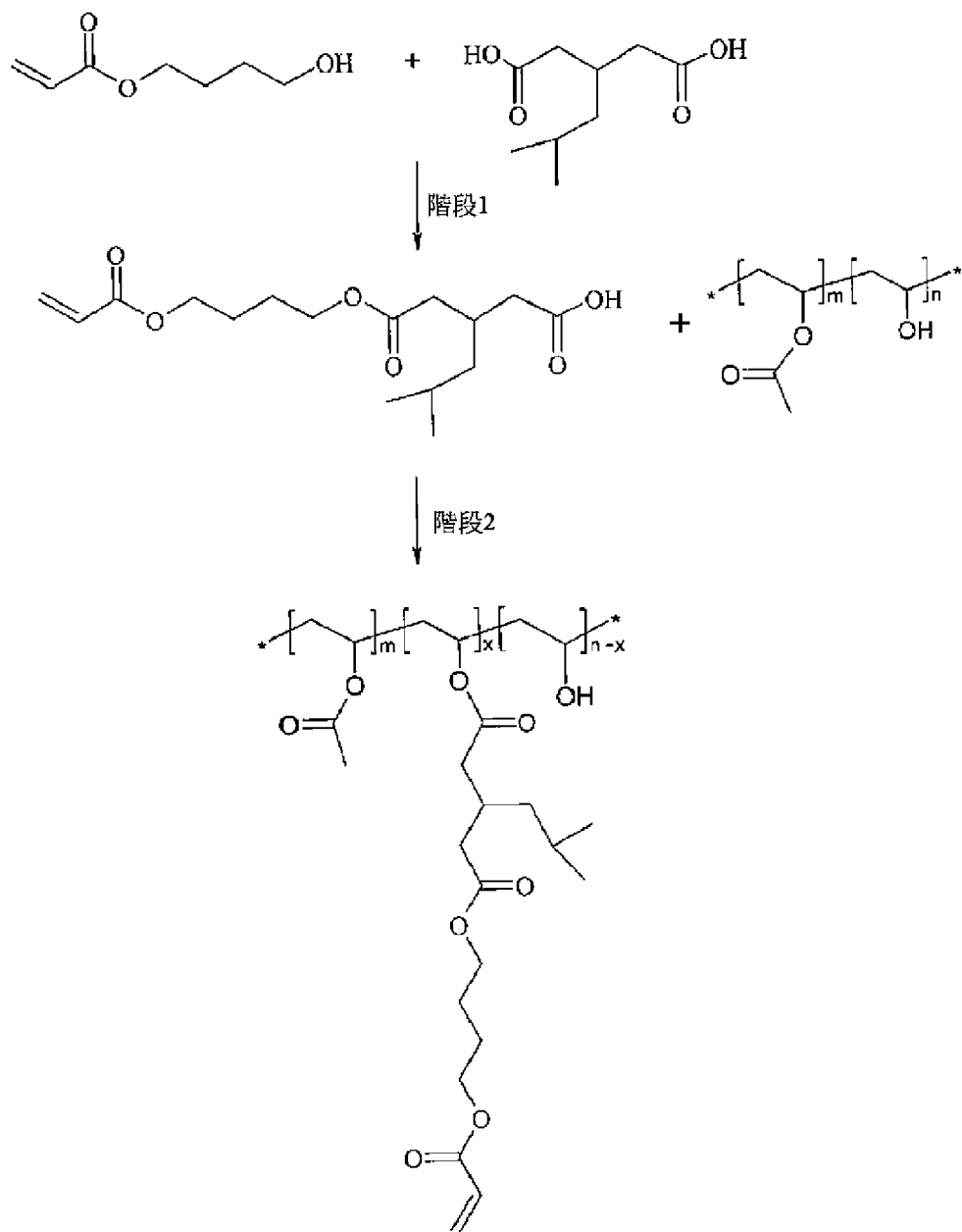


方案19

向階段6.4的產物(7.5 g ; 176 mmol)於無水二氯甲烷(10 mL)中之溶液中添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(1M之二氯甲烷溶液 ; 8.8 mL)。在約20 °C下攪拌90分鐘之後，過濾出沈澱。蒸發濾液；殘餘物溶解於無水DMSO (5 mL)中。現添加聚(乙烯醇)(Mw 9,000至10,000，80莫耳%水解)(1.55 g)於無水DMSO (12 mL，在60°C下預加熱，隨後冷卻至室溫)中之溶液，接著添加三乙胺(0.8 mL)及4-(二甲胺基)吡啶(75 mg)。將所得溶液在18°C下攪拌64小時。將反應混合物倒入水(300 mL)中。將固體溶解於50 mL丙酮中，且隨後添加至石油醚(150 mL)中。收集固體，且在減壓下乾燥隔夜(2 g)。拉曼光譜法：甲基丙烯酸酯基團； $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1726 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1635 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 不對稱1138 cm^{-1} 。

合成實例7

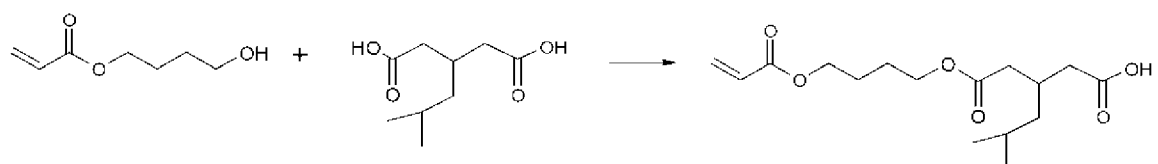
相關化合物係根據以下**方案20**製備：



方案20

階段7.1

相關化合物製備的階段7.1描繪於以下**方案21**中：



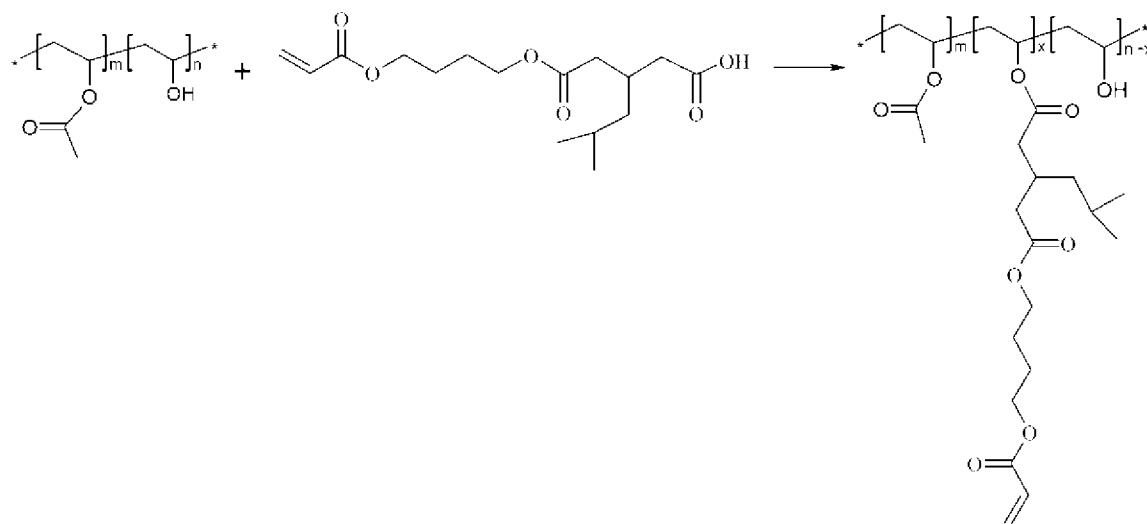
方案21

將三氟乙酸酐(21.6 mL ; 154 mmol)逐滴添加至3-異丁基戊二酸(29

g ; 154 mmol)於無水二氯甲烷(120 mL)中之溶液中。所得溶液加熱至35 °C，保持90分鐘。逐滴添加丙烯酸4-羥基丁酯(22.2 g ; 154 mmol)且溶液在35 °C下再攪拌6小時。冷卻溶液，在冷水浴上逐滴添加水(100 mL)。分離有機相。水層進一步用二氯甲烷(50 mL)萃取。合併之有機層經硫酸鈉乾燥且在減壓下蒸發。粗產物藉由矽膠管柱層析法，用0至10%乙酸乙酯/二氯甲烷溶離來純化(36 g)。

階段7.2

相關化合物製備的階段7.2描繪於以下**方案22**中：



方案22

向階段7.1之產物(44 g ; 14 mmol)於無水二氯甲烷(100 mL)中之溶液中逐份添加N,N'-二環己基碳化二亞胺(14.45 g ; 0.07莫耳)。混合物在室溫下攪拌90分鐘，添加石油醚(50 mL)且過濾所得漿液並用2:1之二氯甲烷:石油醚(3×15 mL)洗滌。在減壓下蒸發濾液，殘餘物溶解於無水DMSO (4 mL)中。現添加聚(乙烯醇) (Mw 9,000至10,000，80莫耳%水解)(12.33 g)於無水DMSO (95 mL，在60 °C下預先溶解，隨後冷卻)中之溶液，接著添加三乙胺(7.5 mL ; 0.054莫耳)及4-(二甲胺基)吡啶(0.5 g ; 0.0041莫耳)。將所得溶液在20 °C下攪拌42小時。將混合物添加至水(1200 mL)

中。收集固體且將其溶解於丙酮(50 mL)中且使其在甲醇:水(1:10比率，500 mL)中沈澱。收集固體，且在減壓下乾燥隔夜(15 g)。拉曼光譜法：甲基丙烯酸酯基團； $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1723 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1637 cm^{-1} ， $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 不對稱 1142 cm^{-1} 。

混合物

以下表1至3提供根據本發明之混合物。

表1

混合物 +C-1 (所有量均以% b.w.表示)

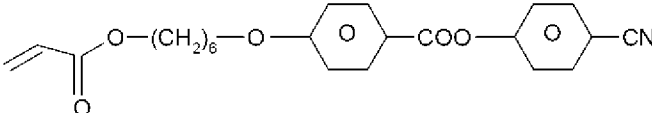
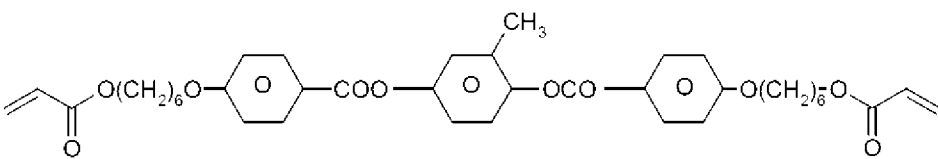
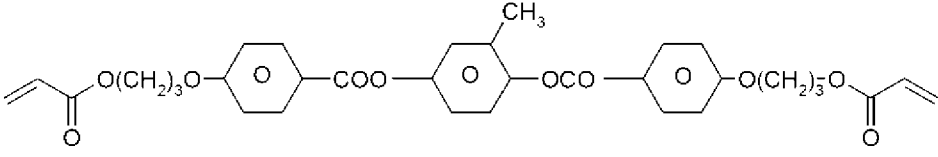
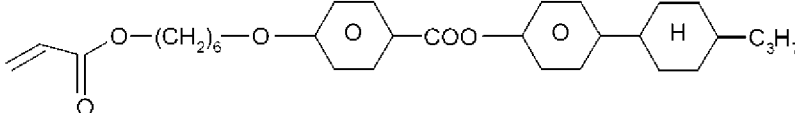
化合物	量
Irganox 1076	0.08
Irgacure 651	1.00
	19.78
	22.25
	22.25
	34.64

表2

混合物+C-2 (所有量均以% b.w.表示)

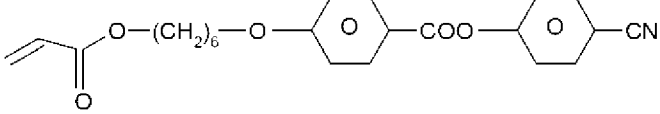
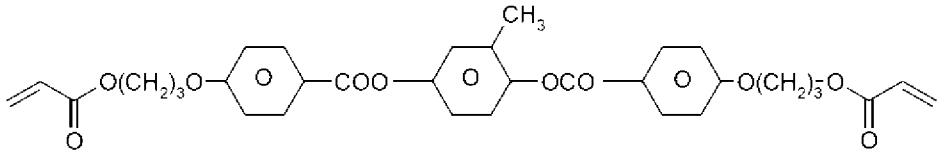
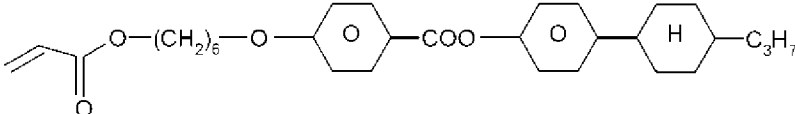
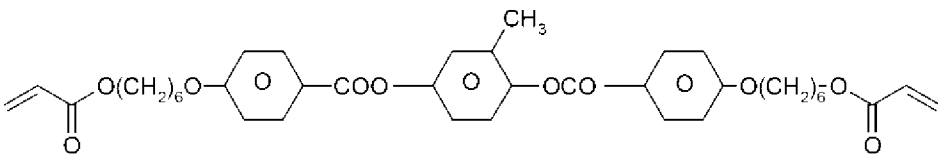
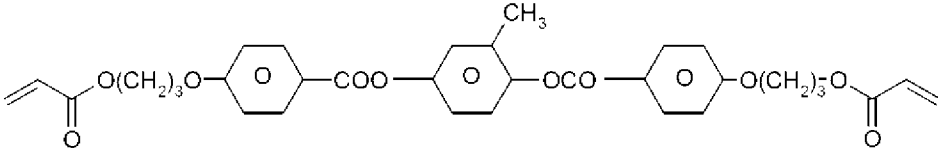
化合物	量
Irganox 1076	0.08
Irgacure 651	5.53
	37.64
	21.11
	35.64

表3

混合物+A-1 (所有量均以% b.w.表示)

化合物	量
Irganox 1076	0.08
FluorN 562	5.6
	20.5
	73.32

實驗

+C

比較實驗1

使用+C-1基礎混合物製備五種混合物。此前已發現，在此等測試中作為標準的1%添加劑不能提供良好的黏著，因此將甲基丙烯酸3-(三甲氧

基矽烷基)丙酯之濃度大大增加。

- 50%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯
- 60%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯
- 70%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯
- 80%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯
- 40%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯

隨後，使用Mayer Bar 6將混合物塗佈於ZEON COP上，在90°C溫度下退火5分鐘，且隨後在50 mWcm⁻²下以250 nm至450 nm汞蒸氣燈固化1分鐘。此等實驗之結果在表C1及C2中概述。X指示自基板完全分層，Δ指示一定程度之黏著，且O指示完全黏著至基板。

表C1

較高%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯混合物在25°C下固化之結果

%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯	膜透明度	在交叉偏光片之間藉由眼睛檢查的垂直對準	黏著情況
40	O	O	X
50	O	O	X
60	O	O	X
70	X	X	O
80	X	X	O

表C2

較高%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯混合物在90°C下固化之結果

%甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯	膜透明度	在交叉偏光片之間藉由眼睛檢查的垂直對準	黏著情況
40	O	X	X
50	O	X	X
60	O	X	X
70	O	X	X
80	O	X	X

當使70%及80%甲基丙烯酸酯矽烷在室溫下而非90°C下退火時可達到良好的黏著，然而，此等膜由於在固化後完全不透明的事實而無法使

用。使膜在90°C下退火產生透明的膜，然而，對準受損害且使用以下概述之標準交叉影線刻痕及膠帶測試(cross-hatched scoring and tape test)發現較差黏著。

使用Nichiban 305膠帶測試來測試膜與基板之黏著。在膜中刻劃100平方之交叉影線圖案。由此在交叉影線區域中之聚合物膜上施加305膠帶且急速將其移除。若膜未移除，則認為黏著通過測試。

實驗1

將實例1至7之黏著促進劑以給定量與基礎混合物+C-1混合。然而，其中有一些在用以製備反應性液晶原基溶液之標準溶劑中具有極差溶解性。在此等情況下，添加劑不會溶解於混合物+C-1中且因此在塗膜中發現較差黏著。在實例1中發現良好溶解性，不過此添加劑在本測試中不能促進黏著。結果示於表4中。符號具有以下含義：X指示自基板完全分層，Δ指示一定程度之黏著且O指示完全黏著至基板。

表4

+C-1中各種PVA添加劑之溶解性及黏著品質

添加劑	溶解性	在1%添加劑存在下之黏著情況
實例1	O	X
實例2	Δ	O
實例3	X	X
實例4	X	X
實例5	X	X
實例6	X	X
實例7	O	O

實驗2

另外，將第二添加劑(實例2)添加至+C-1混合物中且溶解於溶劑(2:1 MEK/環戊酮)中達到15%固體。在此情形下，如先前所提到的，藉由移除膠帶在玻璃上測試黏著。此實驗結果展示於下表5中。符號具有以下含

第 58 頁(發明說明書)

義：X指示自基板完全分層，Δ指示一定程度之黏著且O指示完全黏著至基板。

表5

黏著情況

	混合物+C-1中之%實例2		
	0	1	5
黏著情況	XX	O	O

結果亦描繪於圖1中。左邊行：0%之實例2，膠帶在右側上移除且可看出分層；中間行=1%之實例2，膠帶在右側上移除且未發現分層。右邊行=5%之實例2，膠帶在右側上移除且未發現分層。

實驗3

將介於1至5重量%之間之黏著促進劑實例7添加至混合物+C-1中且溶解於2:1 MEK/環戊酮中達到20%固體。所得溶液用棒塗佈(Mayer Bar 5)至相應經電暈處理之COP基板上，在室溫或60°C下退火且進行光聚合(20 mWcm⁻²，60s，N₂)。用眼睛經由交叉偏光片檢查且經由橢圓偏光測量法檢查對準之品質，且全部具有良好對準，如表6及圖2中所示。

表6

旋轉角及阻滯

旋轉角/°	-60	-40	-20	0	20	40
無添加劑阻滯/nm	25.9	13.1	3.4	0.0	3.5	13.1
1%實例7阻滯/nm	25.2	12.7	3.4	0.0	3.4	12.8

使用Nichiban 305膠帶測試來測試膜與基板之黏著。在膜中刻劃100平方之交叉影線圖案。由此在交叉影線區域中之聚合物膜上施加305膠帶且急速將其移除。若膜未移除，則認為黏著通過測試(表7)。符號具有以下含義：X指示自基板完全分層，Δ指示一定程度之黏著且O指示完全黏著至基板。

表7

退火溫度

退火溫度	混合物+C-1中之%實例7			
	0	1	3	5
25°C	X	O	O	Δ
60°C	X	O	O	O

實驗4

將介於1至2重量%之間之黏著促進劑實例7添加至混合物+C-2中且溶解於2:1 MEK/環戊酮中達到25%固體。將所得溶液旋塗(1500 rpm)至相應毛坯玻璃基板上，在50°C下退火且進行光聚合(150 mWcm⁻²，1.8s，N₂)。用眼睛經由交叉偏光片檢查以及經由偏光顯微術檢查對準之品質。

使用Nichiban 305膠帶測試來測試膜與基板之黏著。由此將305膠帶施加至聚合物膜上且急速移除。若膜未移除，則認為黏著通過測試。結果示於表8中。符號具有以下含義：X指示自基板完全分層，Δ指示一定程度之黏著且O指示完全黏著至基板。

表8

黏著情況

黏著情況	混合物+C-2中之%實例7				
	0	1	2	3	4
黏著情況	X	O	O	O	O

+A

實驗5

將黏著促進劑實例7以1至2重量%添加至+A-1混合物中且溶解於7:3 甲苯/環己酮中達到25%固體。所得溶液用棒塗佈(Mayer Bar 5)至相應磨光之TAC基板上，在60°C下退火且進行光聚合(120 mWcm⁻²，3s，Air) 使用橢偏儀量測膜對準且所有膜均發現良好的對準。此等膜之阻滯特徵可見於表9及圖3中。

表9

旋轉角及阻滯

旋轉角	-60	-40	-20	0	20	40
無添加劑阻滯	154.54	171.84	186.90	194.43	192.19	181.69
1%實例7阻滯	154.82	172.24	187.32	194.66	192.18	181.28

使用Nichiban 305膠帶測試來測試膜與基板之黏著。在膜中刻劃100平方之交叉影線圖案。由此在交叉影線區域中之聚合物膜上施加305膠帶且急速將其移除。若膜未移除，則認為黏著通過測試(表10)。符號具有以下含義：X指示自基板完全分層， Δ 指示一定程度之黏著且O指示完全黏著至基板。

表10

退火溫度

退火溫度	+A-1中之%實例7		
	0	1	2
60°C	X	O	O

實驗6

將黏著促進劑實例7以2重量%添加至+A-1混合物中且溶解於7:3甲苯/環己酮中達到25%固體。將所得溶液旋塗(1500rpm)至相應磨光之塗PI玻璃基板上，在68°C下退火且進行光聚合(150 mWcm⁻²，1.8s，N₂)。

使用Nichiban 305膠帶測試來測試膜與基板之黏著。由此將305膠帶施加至聚合物膜上且急速移除。若膜未移除，則認為黏著通過測試。在無添加劑下，塊狀混合物在此情形中與PI具有良好的黏著，因此進行後續膠帶測試直至各混合物在黏著測試中皆不合格(表11)。符號具有以下含義：X指示自基板完全分層， Δ 指示一定程度之黏著且O指示完全黏著至基板。

表11

膠帶移除

	膠帶移除				
	0	1	2	3	4
無添加劑	O	O	X	X	X
2%實例7	O	O	O	O	X

實驗7-黃化測試

在無RM存在下，將黏著促進劑實例7溶解於溶劑(2:1 MEK/環戊酮)中以測定隨時間推移的任何黃化情況，黃化係利用胺基矽烷黏著促進劑存在的問題。在此情形下，記錄在70°C烘箱中進行加速老化測試所經歷之時間內的UV-vis光譜。溶劑系統亦在獨立瓶中進行測試；隨後將此用作UV-vis量測中的基線以排除溶劑在烘箱中隨時間推移而黃化之任何影響。本實驗之結果展示於表12以及圖4及5中：

表12

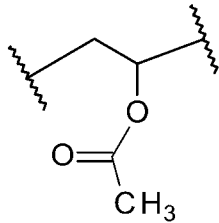
黏著促進劑

黏著促進劑	在烘箱測試之後在425 nm下的% T		
	0小時	1小時	72小時
實例7	98.4	98.6	98.2
Addid900	95.3	31.6	4.3

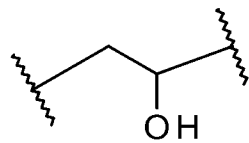
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種聚合物，其包含一或多個重複單元A及/或B，

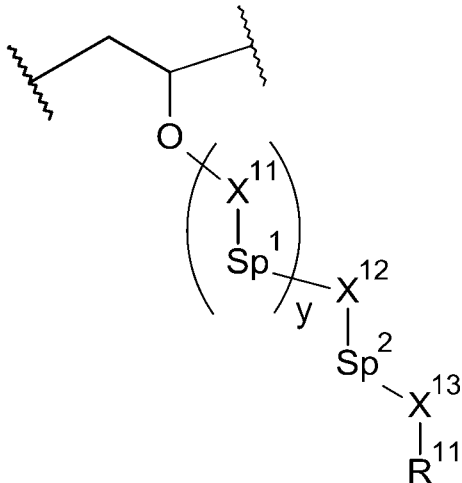


A

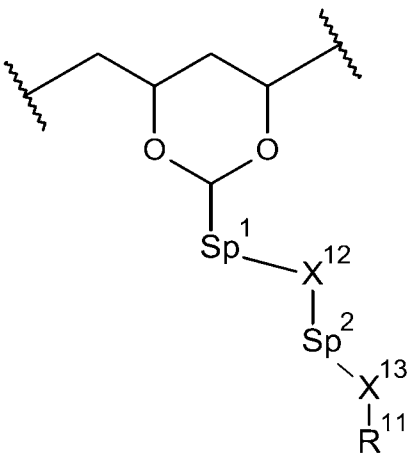


B

及一或多個重複單元C及/或D，



C



D

其中

(a) Sp^1 代表包含碳基或烴基，或由碳基或烴基組成之第一間隔

基；

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

(c) y 代表0或1至10之整數，其中 Sp^1 如上所定義但在每次出現時彼此獨立且 X^{11} 如上所定義但在每次出現時彼此獨立；

(d) X^{12} 表示 CO 、 O 、 N 、 S 或酯基；

(e) Sp^2 代表包含碳基或烴基，或由碳基或烴基組成之第二間隔基；

(f) X^{13} 代表 O 、 N 或 S ；

(g) R^{11} 代表可聚合基團。

【第2項】

如請求項1之聚合物，其具有在約5,000至約205,000 g/mol之範圍內的重量平均分子量。

【第3項】

如請求項1或2之聚合物，其中該聚合物中該重複單元A的量整體上在0莫耳%至80莫耳%之範圍內。

【第4項】

如請求項1或2之聚合物，其中該聚合物中該重複單元B的量整體上在1莫耳%至90莫耳%之範圍內。

【第5項】

如請求項1或2之聚合物，其中該聚合物中該重複單元C的量整體上在10莫耳%至80莫耳%之範圍內。

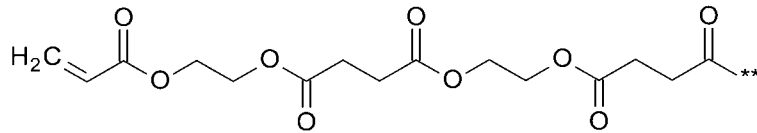
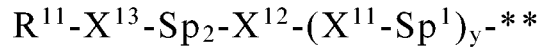
【第6項】

如請求項1或2之聚合物，其中該聚合物中該重複單元D的量整體上在

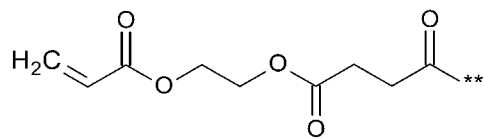
10莫耳%至80莫耳%之範圍內。

【第7項】

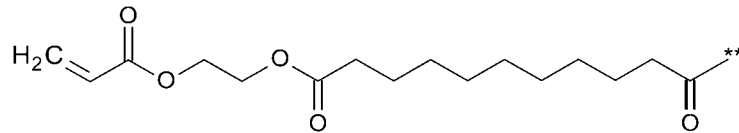
如請求項1或2之聚合物，其中化合物A至N對應於該聚合物中該等重複單元C的側鏈，其定義為



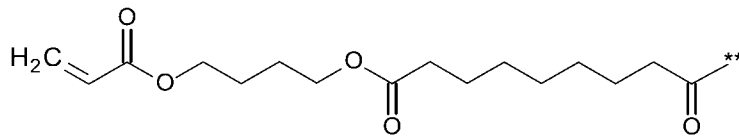
化合物A



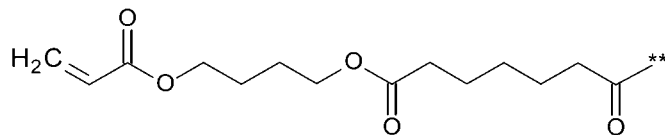
化合物B



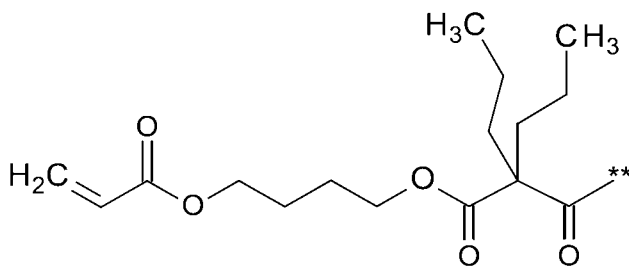
化合物C



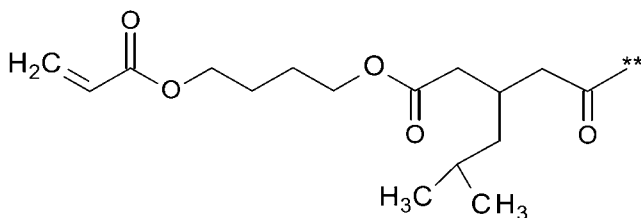
化合物D



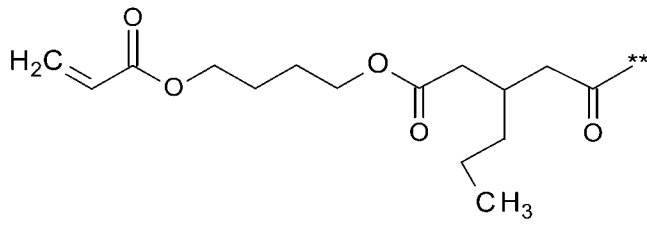
化合物E



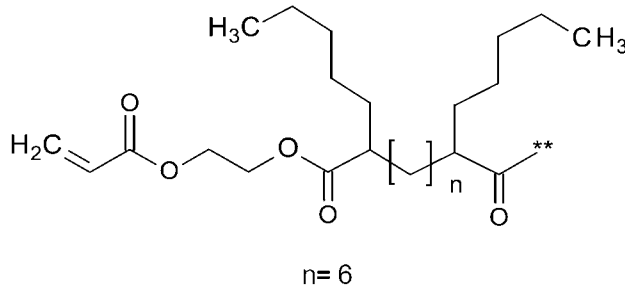
化合物F



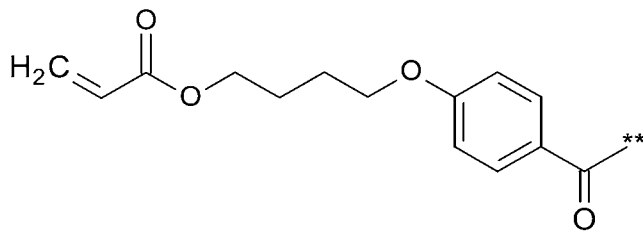
化合物G



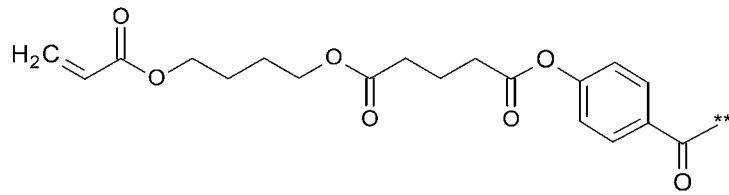
化合物H



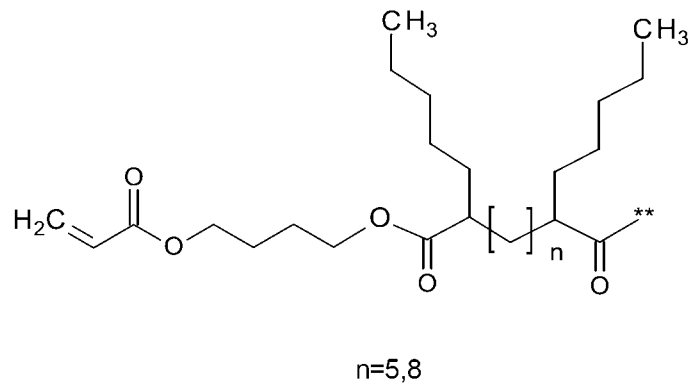
化合物I



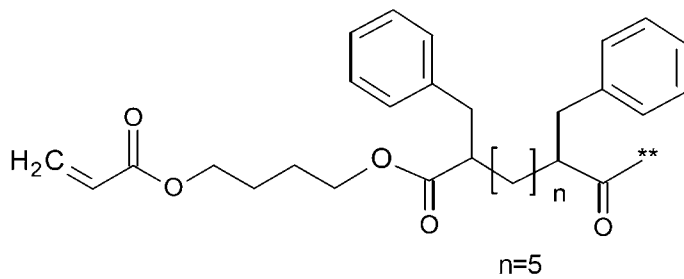
化合物J



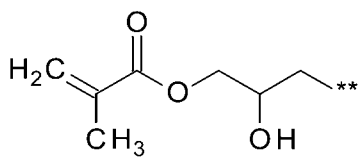
化合物K



化合物L



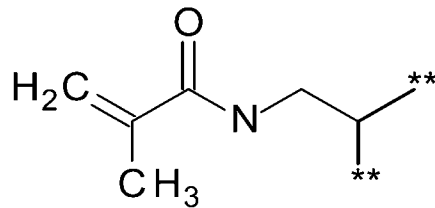
化合物M



化合物N。

【第8項】

如請求項1或2之聚合物，其中該等重複單元D具有根據化合物O之側鏈 $R^{11}-X^{13}-Sp_2-X^{12}-(X^{11}-Sp^1)_y-CH(**)_2$ ，



化學物O。

【第9項】

如請求項1或2之聚合物，其包含一或多個該等重複單元A及/或B及一或多個重複單元C，且無重複單元D。

【第10項】

一種如請求項1至9中任一項之聚合物的用途，其係作為黏著促進劑。

【第11項】

一種可聚合LC材料，其包含一種可聚合液晶原基化合物及至少一種如請求項1至9中任一項之聚合物。

【第12項】

如請求項11之可聚合LC材料，其中該等可聚合液晶原基化合物係選自一或多種單反應性、雙反應性及/或多反應性可聚合液晶原基化合物。

【第13項】

一種聚合物膜，其係自如請求項11或12之可聚合LC材料，藉由包含以下步驟之方法可獲得的：

將一層該可聚合LC材料提供至基板上，

使該可聚合LC材料聚合，及

視情況，自該基板移除該經聚合之LC材料，及/或視情況將該經聚合之LC材料提供至在另一基板上。

【第14項】

一種增加自可聚合LC材料可獲得的聚合物膜與基板、膜或表面之黏著的方法，其係藉由將至少一種如請求項1至9中任一項之聚合物添加至可聚合LC材料中，隨後聚合來實現。

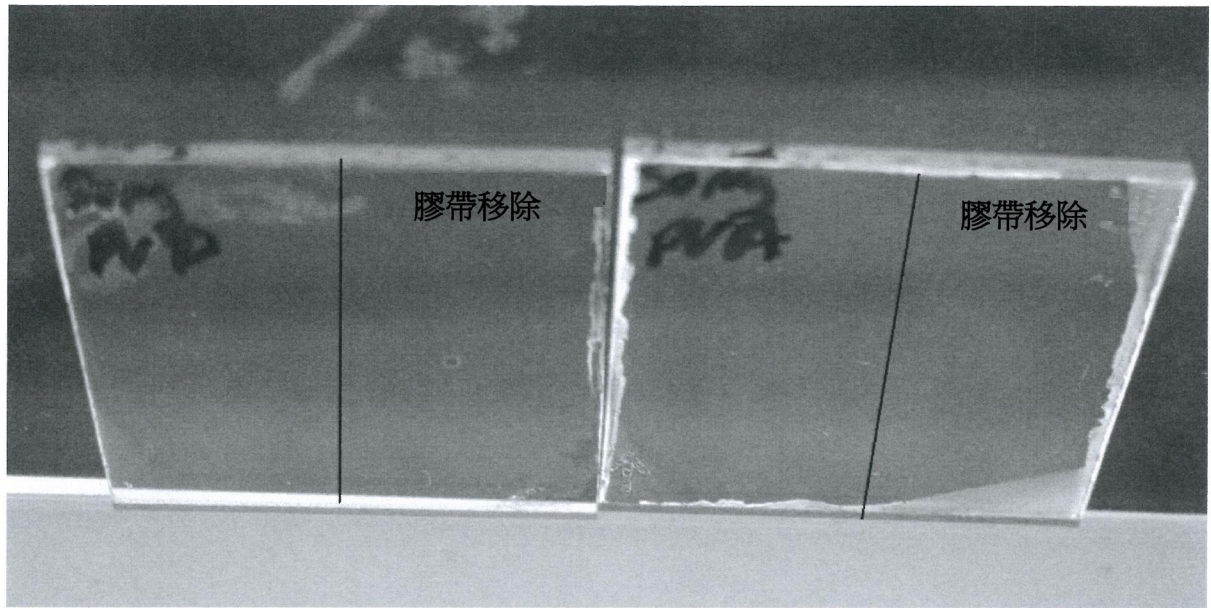
【第15項】

一種如請求項13之聚合物膜或如請求項11或12之可聚合LC材料的用途，其係用於光學、電光學、資訊儲存、裝飾及安全應用。

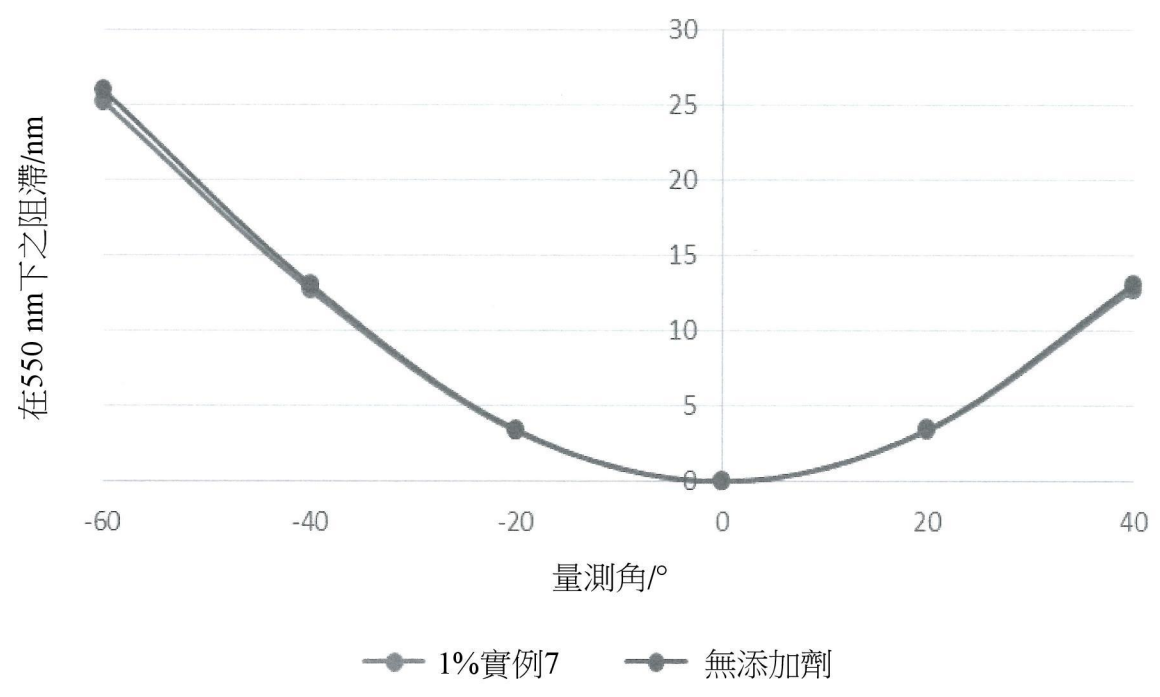
【第16項】

一種光學組件，其包含至少一種如請求項13之聚合物膜或如請求項11或12之可聚合LC材料。

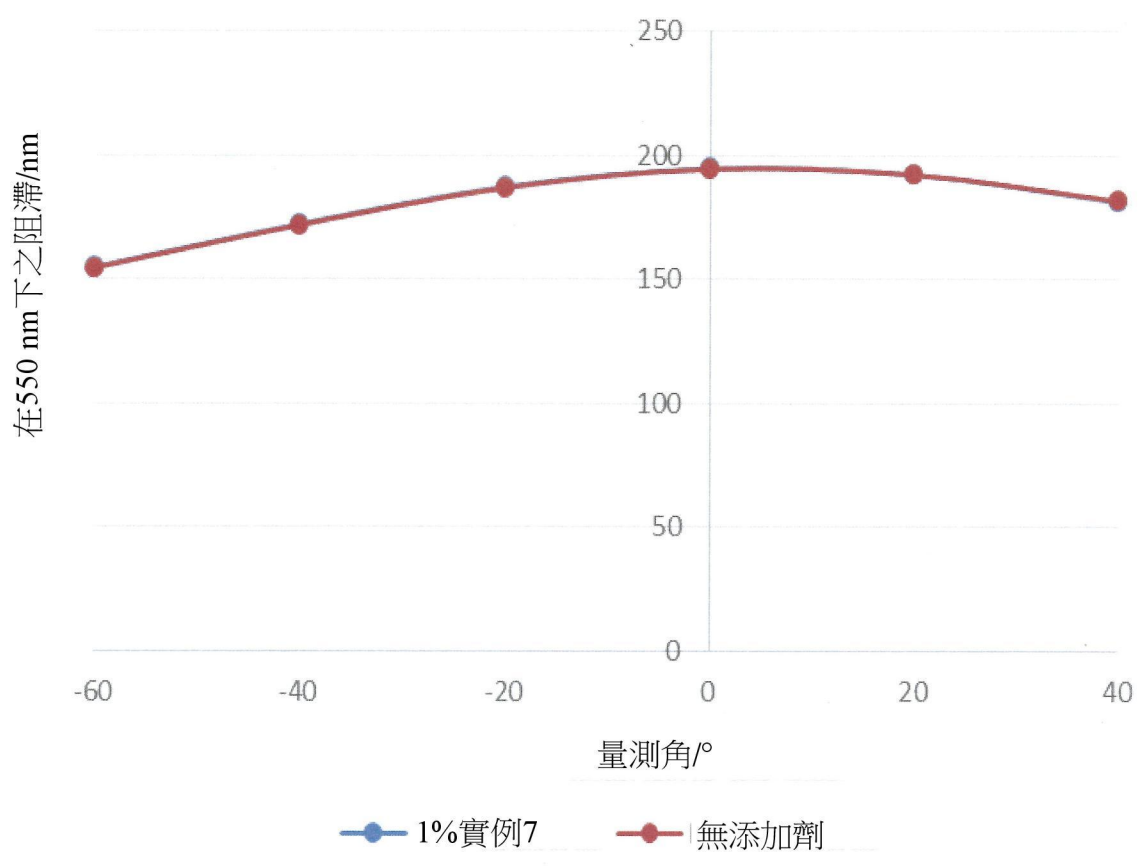
【發明圖式】



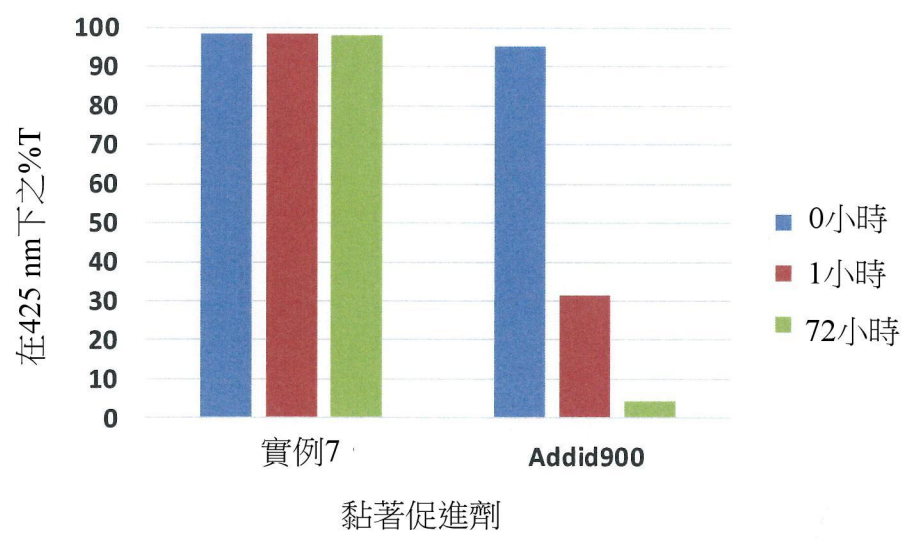
【圖1】



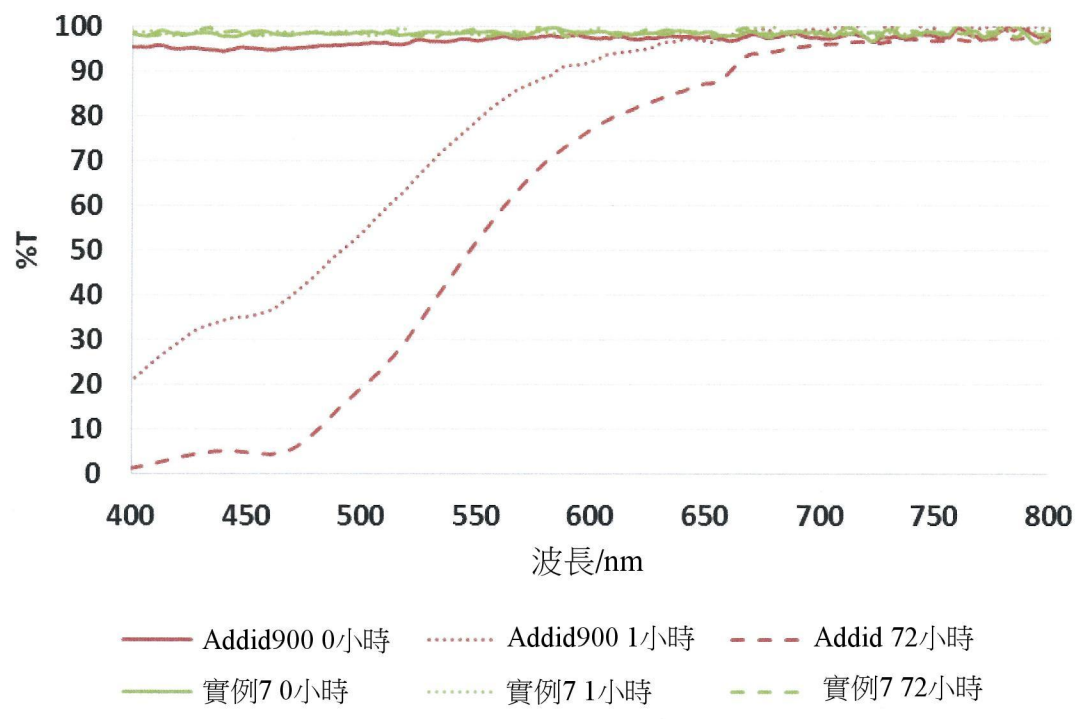
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】