



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101016351 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200610064184. 3

(22) 申请日 2006. 09. 26

(30) 优先权数据

05108850. 8 2005. 09. 26 EP

(73) 专利权人 德吉玛泰克有限公司

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 E · W · P · 爱德胡森

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

C08F 20/34 (2006. 01)

C08F 289/00 (2006. 01)

C09D 4/00 (2006. 01)

C09K 19/38 (2006. 01)

G02B 1/00 (2006. 01)

G02B 1/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1205782 A, 1999. 01. 20, 权利要求 9.

CN 1379060 A, 2002. 11. 13, 说明书第 2 页第

16 行 - 第 5 页第 5 行 .

US 5308535 A, 1994. 05. 03, 权利要求 1 和实
施例 1.

US 6671031 B1, 2003. 12. 30, 说明书第 2 栏
第 28 行 - 第 23 栏第 50 行 .

JP 特开 2005-126699 A, 2005. 05. 19, 说明
书第 0004-0062 段 .

JP 特开 2005-206776 A, 2005. 08. 04, 说明
书第 0009-0073 段 .

US 5039208 , 1991. 08. 13, 说明书第 2 栏第
25 行 - 第 11 栏第 25 行 .

CN 1451645 A, 2003. 10. 29, 说明书第 2 页第
21 行 - 第 8 页第 5 行 .

审查员 孙捷

权利要求书 2 页 说明书 13 页

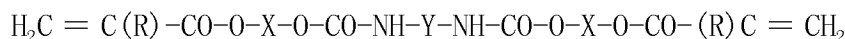
(54) 发明名称

UV 固化性尿烷 -(甲基) 丙烯酸酯聚合物

(57) 摘要

本发明涉及一种 UV 固化性含尿烷聚合物,它
含有 (甲基) 丙烯酸酯端基基团,其中聚合物其接
枝有上至少一液晶 (LC) 侧链,从而形成液晶聚合
物 (LCP)。优选地,UV 固化性尿烷 -(甲基) 丙烯
酸酯聚合物具有以下通式 : $H_2C = C(R) - CO - O - X - O$
 $- CO - NH - Y - NH - CO - O - X - O - CO - (R)C = CH_2$ 其中 :R 独
立地为 H 或 CH_3 ;X 独立地为连接基团,其至少含有一
LC 侧链;Y 为连接基团。本发明进一步涉及光
学膜,其包括所述 UV 固化性尿烷 -(甲基) 丙烯酸
酯聚合物及包含所述光学膜的显示器。

1. UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物,其特征在於聚合物在其上接枝有至少一液晶(LC)侧链,并具有以下通式:



其中:

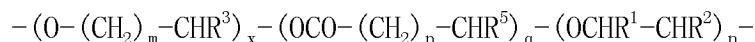
R 独立地为 H 或 CH_3 ;

X 独立地为连接基团,其包括至少一个 LC 侧链;

Y 为连接基团。

2. 如权利要求 1 的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中:

X 独立地为聚二醇连接基,其具有以下通式



其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^5 独立地为 H, CH_3 或 LC 结构部分, R^1 和 R^2 中至少一个为 LC 结构部分;

m 和 n 独立地为 1 至 10 的整数;

p 为 2 至 4 的整数;

x 和 q 独立地为 0 至 5 的整数。

3. 如权利要求 1 的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中:

Y 为烃连接基团,其选自亚烷基,亚链烯基,亚芳基或亚烷基亚芳基,它们为支化或非支化的,也任选包含亚环烷基和 / 或亚环烯基结构部分。

4. 如权利要求 2 的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中:

Y 为烃连接基团,其选自亚烷基,亚链烯基,亚芳基或亚烷基亚芳基,它们为支化或非支化的,也任选包含亚环烷基和 / 或亚环烯基结构部分。

5. 如权利要求 4 的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中

R 为 CH_3 ;

R^1 和 R^3 为 H;

R^2 为 LC 结构部分;

n 为 3-8;和

Y 为 $-(\text{CH}_2)_m-$ 。

6. 如权要求 2 的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物,其中

m 为 1;

R^3 独立地为 H 或 CH_3 ;

x 为 1;并且

q 为 0。

7. 制备如权利要求 6 的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物的方法,包括以下步骤:

a) 将以下通式的羟基官能(甲基)丙烯酸酯:



b) 通式 $\text{O} = \text{C} = \text{N} - \text{Y} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$ 的异氰酸酯反应;其中

R 独立地为 H 或 CH_3 ;

R^1 和 R^2 独立地为 H, CH_3 或 LC 结构部分, R^1 和 R^2 中至少一个为 LC 结构部分;

R^3 独立地为 H 或 CH_3 ;

n 独立地为 1 至 10 的整数;

Y 为连接基团。

8. 如权利要求 7 制备 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物的方法,其中羟基官能(甲基)丙烯酸酯通过

a) 将下述通式的羟基官能(甲基)丙烯酸酯:

$H_2C = C(R) - CO - O - CH_2 - CHR^3 - OH$ 与

b) 通式为 C_2H_3O-LC 的环氧官能 LC 结构部分反应来获得,其中 C_2H_3O 代表环氧基团, LC 为液晶基团。

9. 光学膜,包含如权利要求 1-6 中任何一项的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物。

10. 光学膜,包含通过固化如权利要求 1-6 中任何一项的聚合物而获得的固化聚合物。

11. 显示器,包含权利要求 10 的光学膜。

UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物

[0001] 本发明涉及 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物、包含所述 UV- 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物的光学薄膜,以及包含所述光学膜的显示器。

[0002] 包含含有低分子量的液晶材料的有源池和阻滞层的液晶显示器是本领域已知的,所述阻滞层包含高分子量材料层和基底。特别有价值的是公开在 EP868680 中的阻滞层,通常被称为“T- 匹配阻滞膜”,可通过商品名为 Twistar™ 购得。阻滞层包含有至少高于其 T_g 的向列相的高分子量材料, Twistar™ 层的 T_c 与显示单元的低分子量材料的 T_c 之差在 -30℃ 到 +30℃, 优选更低。

[0003] 这些阻滞层典型地由聚醚制成,所述聚醚可由下述单体混合物聚合而成:

[0004] a) 含 -OH 的化合物,和

[0005] b) 含介晶基团的单环氧化合物。

[0006] 上述聚合物的合成是繁琐并且昂贵的。由于不断增长的对廉价显示器的需求,所述昂贵的聚醚实际上过于昂贵,因此 T- 匹配显示器不能用于低成本应用。这样就有了对生产 LC 聚醚更有效方法的需求。

[0007] 美国专利 5, 308, 535 公开了一种液晶聚合物,可由包含游离 OH 基团的聚合物和能交联该 OH 基团的交联剂(例如二异氰酸酯)交联而成。获得的聚合物不能 UV 固化。

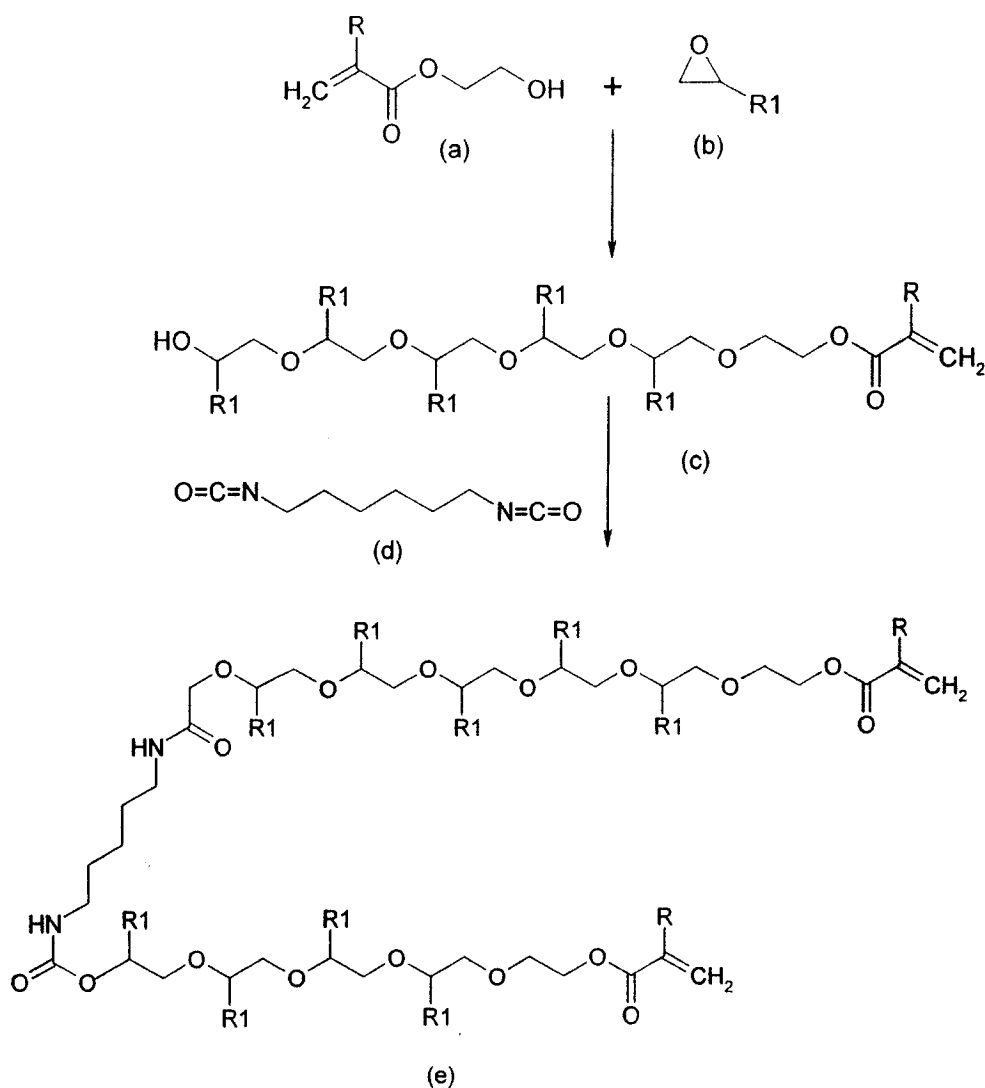
[0008] 如今发现可固化聚合物可以通过使用二胺连接剂和丙烯酸酯-醚预聚物通过形成尿烷键来容易地获得。如此获得的 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物价格便宜,并且该方法能够通过选择不同的构成单元获得大量的聚合物。为此,本发明涉及一种 UV 固化性的具有(甲基)丙烯酸酯端基的含尿烷聚合物,其特征在于该聚合物在其上接枝有至少一个液晶(LC)侧链以得到液晶聚合物(LCP)。

[0009] 在本发明全文中,术语“尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物”是指“具有(甲基)丙烯酸酯端基的含尿烷聚合物”。

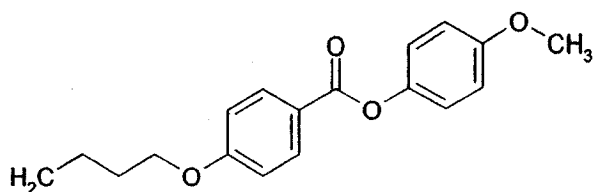
[0010] 具有(甲基)丙烯酸酯端基的 UV- 固化性含尿烷聚合物通过两步法合成。该方法包括将 1) 单一的羟基丙烯酸酯单体(a)和含介晶基团的单环氧化合物(b)反应以获得单丙烯酸酯预聚物(c), 2) 用二异氰酸酯连接剂(d)连接该单丙烯酸酯预聚物以获得 UV- 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物(e)。

[0011] 该反应可通过下述路线为例加以说明,其中 R 为 H 或 CH₃, R1 为含介晶基团的结构部分。

[0012]



例: R1是

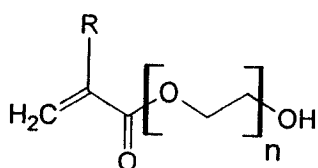


[0013] 首先,通过羟基-(甲基)丙烯酸酯和介晶环氧单体反应合成预聚物(单羟基(甲基)丙烯酸酯)。这里所称的“活化单体机理”可以通过三氟化硼二乙醚配合物催化。第二步中,预聚物的羟基端基和多异氰酸酯(官能度2或更大)反应,两个或更多的预聚物链通过尿烷基团连接到多异氰酸酯分子上,从而获得可UV交联的液晶聚合物(LCP)。

[0014] 羟基(甲基)丙烯酸酯的例子是:

[0015] 乙氧基化(甲基)丙烯酸酯: $\text{R} = \text{H}$ 或 CH_3 , $n = 1-10$

[0016]

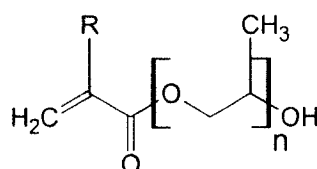


[0017]

R	n	名称	分子量	厂商
H	1	HEA (丙烯酸羟乙酯)	116	Cognis
	6	Bisomer PEA6	336	Cognis
CH ₃	1	HEMA (甲基丙烯酸羟乙酯)	130	Cognis
	3	Bisomer PEM3	218	Cognis
	5	HEMA-5	306	Bimax
	6	Bisomer PEM6 LD	350	Cognis
	10	HEMA-10	526	Bimax

[0018] 丙氧基化 (甲基) 丙烯酸酯: R = H 或 -CH₃, n = 1-10

[0019]

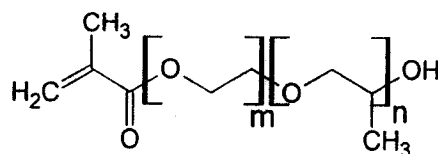


[0020]

R	n	名称	分子量	厂商
H	1	HPA (丙烯酸羟丙酯)	130	Congis
	6	Bisomer PPA6	420	Congis
CH ₃	1	HPMA (甲基丙烯酸羟丙酯)	144	Congis
	5	Bisomer PPM5S	376	Congis

[0021] 乙氧基化 / 丙氧基化甲基丙烯酸酯: m = 1-10, n = 1-10

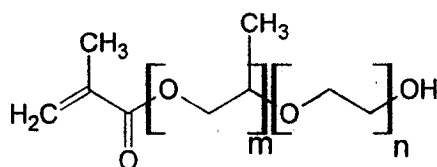
[0022]



[0023] m = 6, n = 3; Bisomer PEM63P (Cognis; 分子量 = 524)

[0024] 丙氧基化 / 乙氧基化甲基丙烯酸酯: m = 1-10, n = 1-10

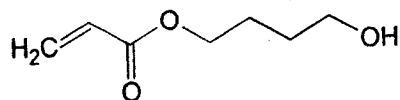
[0025]



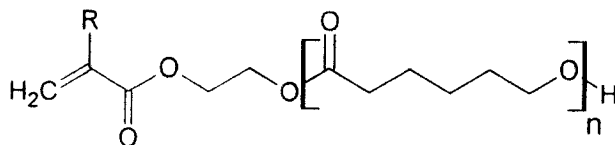
[0026] m = 6, n = 3; Bisomer PPE63E (Congis; 分子量 = 572)

[0027] 丁二醇单丙烯酸酯: BASF (分子量 = 144)

[0028]

[0029] 羟基己酸内酯改性的 HE(M)A :R = H 或 $-\text{CH}_3$, n = 1-10

[0030]



[0031]

R	n	名称	分子量	厂商
H	1	Tone M-101	230	Dow
	2	Tone M-100	344	Dow
	3	Placel FA-3	458	Daicel
	4	Placel FA-4	572	Daicel
	5	Placel FA-5	686	Daicel
	10	Placel FA-10	1256	Daicel
CH_3	1	Tone M-201	244	Dow
	2	Placel FM-2	358	Daicel
	3	Placel FM-3	472	Daicel
	4	Placel FM-4	586	Daicel
	5	Placel FM-5	700	Daicel

[0032] 优选 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物具有通式：

[0033] $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$

[0034] 其中：

[0035] R 独立地为 H 或 CH_3 ；

[0036] X 独立地为含有至少一个 LC 侧链的连接基团；

[0037] Y 为连接基团。

[0038] 更优选 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物具有上述通式,其中：

[0039] X 独立地为聚二醇连接基,通式为

[0040] $-(\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CHR}^3)_x-(\text{OCO}-(\text{CH}_2)_p-\text{CHR}^5)_q-(\text{OCHR}^1-\text{CHR}^2)_n-$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 独立地代表 H、 CH_3 或 LC 结构部分, R^1 和 R^2 中至少一个是 LC 结构部分；

[0041] m 和 n 独立地是 1-10 的整数；

[0042] p 是 2-4 的整数；

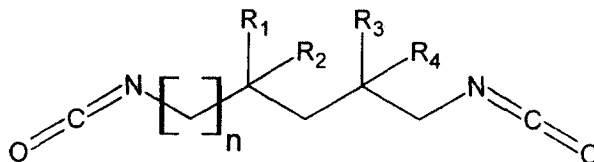
[0043] x 和 q 独立地是 0-5 的整数。

[0044] 该多异氰酸酯化合物含有结构部分“Y”，它优选是选自可以支化或未支化的、也可以具有亚环烷基和 / 或亚环烯基结构部分的亚烷基、亚链烯基、亚芳基、和亚烷基亚芳基的烃连接基。

[0045] 例如：

[0046] 脂族二异氰酸酯

[0047]



[0048]

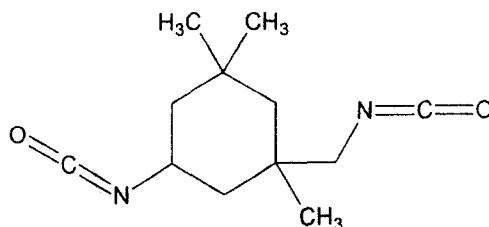
n	R	名称	分子量	厂商
0	$R_1-R_4 = H$	1,4- 二异氰酸根合丁烷	140	
2	$R_1-R_4 = H$	六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) ¹⁾	168	Bayer
4	$R_1-R_4 = H$	八亚甲基二异氰酸酯	196	
8	$R_1-R_4 = H$	1,12- 二异氰酸根合十二烷	252	
1	$R_1 = CH_3; R_2-R_4 = H$	1,5- 二异氰酸根合 -2- 甲基 - 戊烷	168	
2	$R_1-R_3 = CH_3; R_4 = HR_1 = HR_2-R_4 = CH_3$	2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯 2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯	210 (2 个异构体 1:1 混合物) ²⁾	Degussa

[0049] ¹⁾Desmodur H

[0050] ²⁾Vestanat TMDI

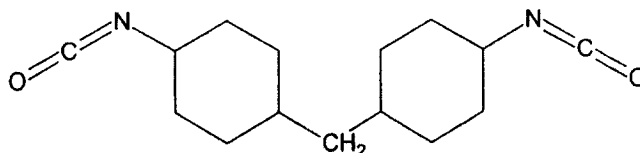
[0051] 脂族环二异氰酸酯；IPDI 和 H₁₂MDI

[0052]



[0053] IPDI：异佛尔酮二异氰酸酯 /Desmodur I, (分子量 = 222)

[0054]



[0055] H₁₂MDI：二环己基甲烷 -4,4' - 二异氰酸酯 /Desmodur W, 顺反异构体混合物 (分子量 = 262)

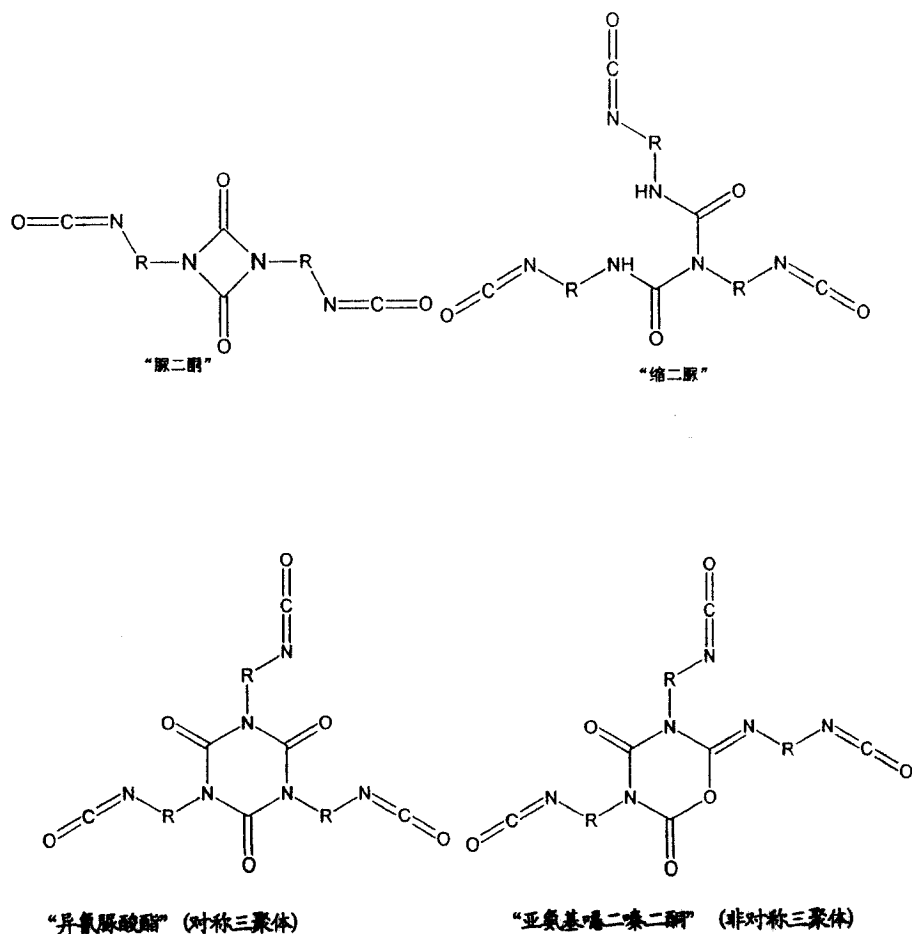
[0056] 以 HDI 和 IPDI 低聚结构为基础的脂族多异氰酸酯：

[0057] 有许多具有不同的 HDI 和 IPDI 的低聚加成产物的材料。根据反应条件,这些产物可以具有二聚体结构(脲二酮(urethdione))或三聚体结构(缩二脲,异氰脲酸酯和不对称环三聚体结构的亚氨基噁二嗪二酮)。

[0058] 也有若干有大量这些产品的厂商,比如 Bayer (**Desmodur®**), BASF (**Basonat®**)

和 Rhodia (**Tolonate®**)。下面只是一些例子。

[0059]



[0060]

Desmodur	类型	% wt	NCO (%)	粘度 (mPa. s 23°C)	NCO 官能度 ¹⁾	当量重量 ²⁾
H	HDI	100	50.0	3	2.0	84
I	IPDI	100	37.8	10	2.0	111
W	H12MDI	100	32.0	固体 (mp. 23°C)	2.0	131
N100	HDI- 缩二脲	100	22.0	10.000	3.8	191
N3200	HDI- 缩二脲	100	23.0	2.500	3.5	183
N3790 BA ³⁾	HDI- 异氰脲酸酯	90	18.0	2.000	4.1	236
N3300	HDI- 异氰脲酸酯	100	21.8	3.000	3.5	193
N3600	HDI- 异氰脲酸酯	100	23.0	1.200	3.2	180
N3400	HDI- 脲二酮	100	21.8	170	2.5	193
XP2410	HDI- 不对称三聚体	100	24.0	700	3.1	175
NZ1	HDI-IPDI 结合物	100	20	3.000	2.8	210
Z4470BA	IPDI- 异氰脲酸酯	70	11.9	600	3.3	360

[0061] 1) 每分子中异氰酸酯基团的数目

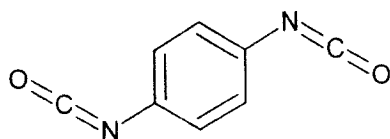
[0062] 2) 1 当量 NCO 的分子量 = 42/% NCO

[0063] 3) BA = 乙酸丁酯

[0064] 除了上述的脂族多异氰酸酯, 还可以使用芳族二 / 多异氰酸酯。最常见材料的结构如下。

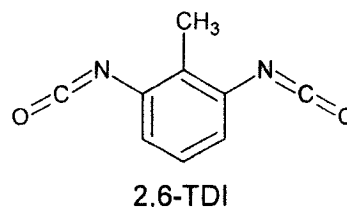
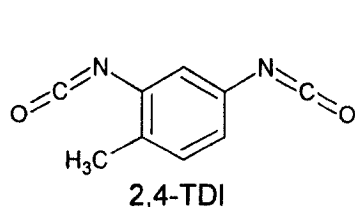
[0065] PPDI : 对苯二异氰酸酯 (熔点 (mp.) = 96°C ; 分子量 = 160)

[0066]



[0067] 2,4-TDI/2,6-TDI : 甲苯-2,4-二异氰酸酯 (熔点 = 22°C) 和 甲苯-2,6-二异氰酸酯 (熔点 = 18°C ; 分子量 = 174)

[0068]



[0069] 上述材料的混合物同样可购：

[0070] [65/35] (2,4-TDI/2,6-TDI) : 熔点 = 5°C

[0071] [80/20] (2,4-TDI/2,6-TDI) : 熔点 = 18°C

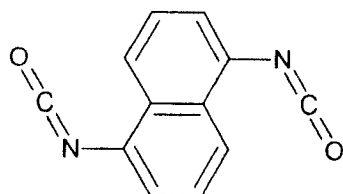
[0072] 以二苯甲烷为基础的二异氰酸酯 : MDI (分子量 = 250)

[0073]

 取代基:	-H	-N=C=O	熔点 (°C)
4, 4'	R2, R4	R1, R3	39.5
2, 4'	R1, R4	R2, R3	34.5
2, 2'	R1, R3	R2, R4	46.5

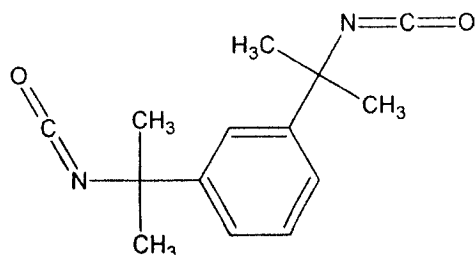
[0074] NDI : 萘-1,5-二异氰酸酯 (mp. = 127°C ; 分子量 = 210)

[0075]



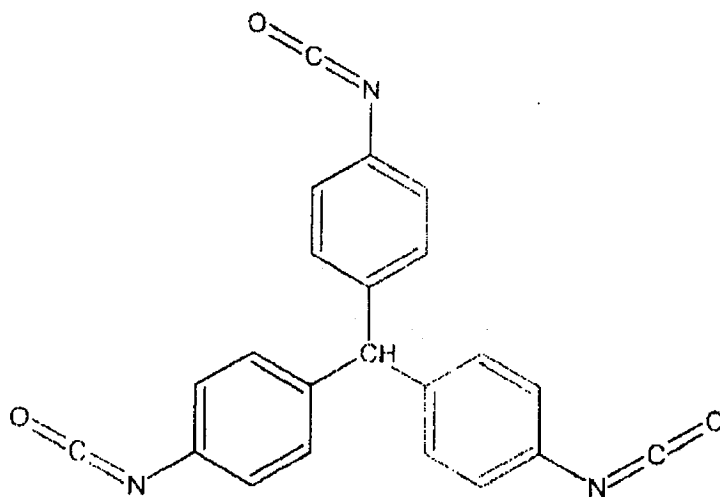
[0076] m-TMXDI : 间-四甲代苯二甲基二异氰酸酯 (分子量 = 244)

[0077]



[0078] 三苯甲基-4,4',4''-三异氰酸酯 (mp. = 91°C ; 分子量 = 367)

[0079]



[0080] 最优选 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物具有前面所给的通式,其中:

[0081] R 为 CH_3 ;

[0082] $\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4$ 为 H;

[0083] R^2 为 LC 结构部分;

[0084] n 为 3-8;

[0085] Y 是 $-(\text{CH}_2)_m-$ 。

[0086] 本发明也涉及一种制备上述 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物的方法,包含下面的步骤:

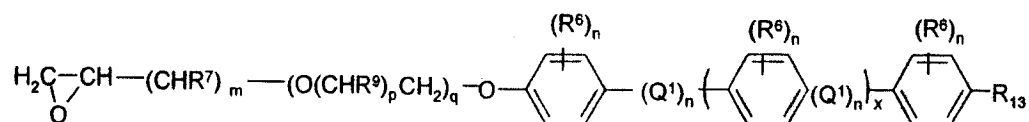
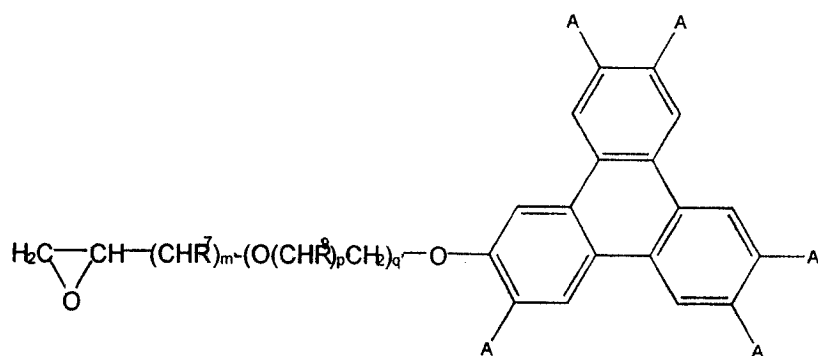
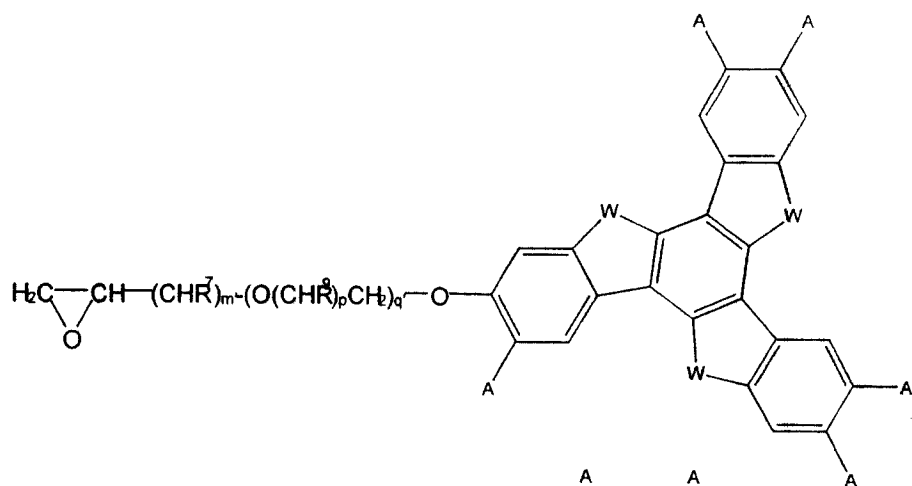
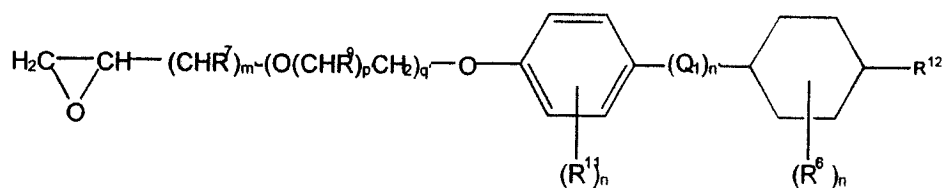
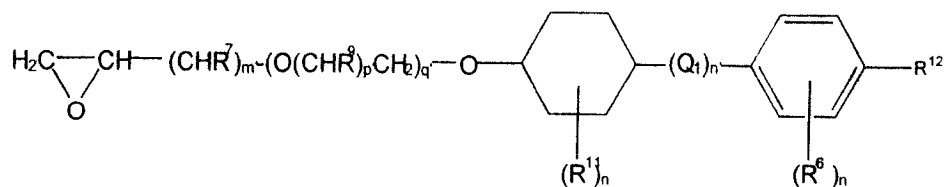
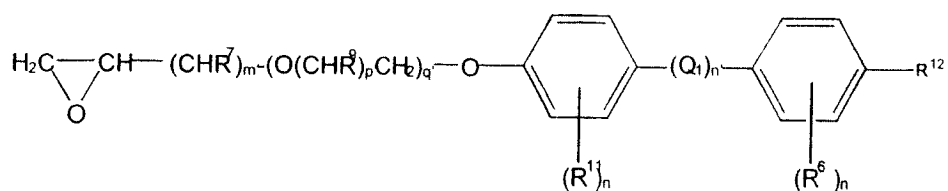
[0087] a) 将通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-\text{O}-(\text{CHR}^3-\text{HR}^4)-(\text{O}-\text{CHR}^1-\text{CHR}^2)_n-\text{OH}$ 的羟基官能(甲基)丙烯酸酯与

[0088] b) 通式为 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{Y}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的异氰酸酯反应;其中 R, R^1-R^4 , Y 的含义如前所述。

[0089] 所述羟基官能(甲基)丙烯酸酯优选通过 a) 将通式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-\text{O}-\text{CHR}^3-\text{HR}^4-\text{OH}$ 的羟基官能(甲基)丙烯酸酯与 b) 通式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{LC}$ 的环氧基官能的 LC 结构部分反应获得,其中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 代表环氧基团,LC 是液晶基团。

[0090] LC 结构部分是已知的,例如从 EP868680 中可知。合适的含介晶基团的单体环氧化物例如是满足下面通式的那些:

[0091]



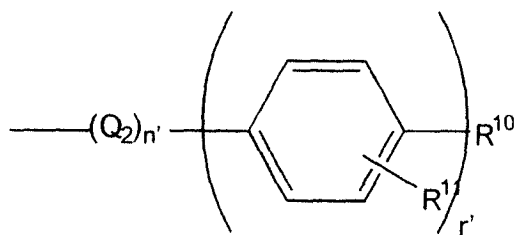
[0092] 其中：

[0093] Q^1 代表 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{N}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, 或 $-\text{N}(\rightarrow\text{O})=\text{N}-$ ；

[0094] W 代表 C, O, 或 S；

[0095] A 代表

[0096]

[0097] Q^2 代表 $-O-C(O)-$, $-O-$, 或 $-O-C(O)-C=C-$,[0098] R^{12} 代表 $-O-R^8$, $-COO-R^8$, $-OCO-R^8$, $-NO_2$, $-CN$, $-HC=C(CN)_2$, $-C(CN)=C(CN)_2$, 或 $-R^8$,[0099] R^{13} 代表 H, 苯基或 R^{12} ,[0100] R^{14} 代表有 1-5 个碳原子的 O-烷基或 R^6 ,[0101] R^{11} 代表有 1-5 个碳原子的烷基基团,[0102] R^6 代表有 1-5 个碳原子的烷基基团,[0103] R^7 代表 H 或 CH_3 ,[0104] p' 是 1-7,[0105] m' 是 0-12, 条件是在相对于环氧基团的氧原子的 α 或 β 位置 (邻位或偕位) 有氧原子的化合物除外,[0106] n' 是 0 或 1,[0107] n 是 0, 1 或 2,[0108] q' 是 0-3, 条件是当 $m=0$ 时, $q \neq 0$,[0109] r' 是 0 或 1,[0110] x 是 0-4,[0111] R^8 代表有 1-15 个碳原子的烷基,[0112] R^9 代表 H 或有 1-15 个碳原子的烷基, 和[0113] R^{10} 代表有 1-20 个碳原子的烷氧基的烷基。

[0114] 在依据上面所给通式的环氧化物中, 优选有间隔基 (即 m 和 / 或 q 不是 0) 的环氧化物。当然, 在单体混合物中也可以利用不同单环氧化物和含 $-OH$ 化合物的混合物。这样做可以使阻滞层的分散适应有源池的分散。在单体混合物中利用高达 40% 的介晶单环氧化物是可能的, 比如环氧乙基甲烷。

[0115] 为了满足 T_c 和粘度要求, 利用高分子量液晶材料的混合物也是可能的。

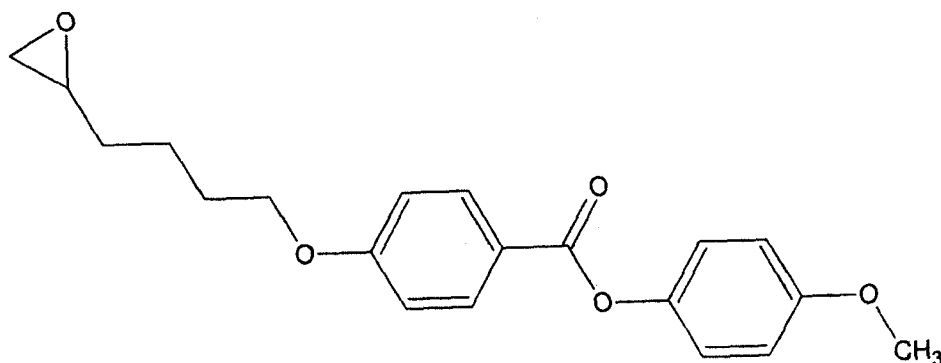
[0116] 将 UV 固化性尿烷-(甲基)丙烯酸酯聚合物涂覆在膜上, 比如通过旋涂工艺, 以获得包含可固化聚合物的光学膜。这些膜可通过紫外光照射以实施聚合物的固化, 由此得到含固化的聚合物膜。这些膜可用在光学设备上。

[0117] 通过下面非限定性的实施例进一步阐述本发明。

[0118] 利用下面的 LC 结构部分 A 和 B:

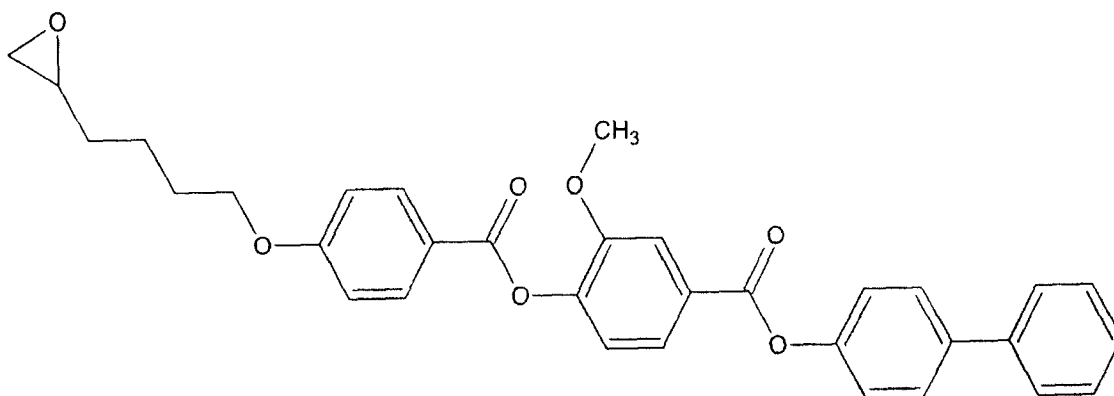
[0119] (A) 4-甲氧苯基-4'-(5,6-环氧己氧基)苯甲酸酯 (分子量 = 342)

[0120]



[0121] (B) 联苯-(3-甲氧苯基苯甲酸酯)-4-(5,6-环氧己氧基)苯甲酸酯(分子量=538)

[0122]



[0123] 实施例 1

[0124] 预聚物合成的一般性描述

[0125] 以环氧化物 (A) 为基础的 LCP

[0126] 在 25℃ 将 200 μ l 三氟化硼-二乙基醚配合物加入到 2.88g (20mmol) 丁二醇单丙烯酸酯在 26g 间二甲苯的溶液中。分别通过双壁加料漏斗, 在 55/60℃ 在 38g 间二甲苯中溶解 41.01g 环氧化物 (A) (120mmol) 制备得到环氧化物溶液。环氧化物溶液的温度保持在 55/60℃, 防止单体结晶。在搅拌丙烯酸酯/硼溶液 15 分钟之后, 在 2-3 小时内将温热的环氧化物单体溶液缓慢地加入到丙烯酸酯溶液, 从而保持反应温度大致为 25℃。环氧化物的加入结束后, 在 25℃ 搅拌溶液 20 小时。最后, 通过加入 1.2g (2.5wt%) 氧化钙, 在 25℃ 搅拌 2 小时, 通过 0.2 μ m 滤器过滤 LCP 溶液除去硼催化剂。

[0127] 以环氧化物 (B) 为基础的 LCP

[0128] 本合成与环氧化物 (A) 的合成相似, 不同的是它溶于二氯甲烷 (DCM), 而不是间二甲苯。在室温下, 环氧化物 (B) 可溶于 DCM (小于 15wt%)。

[0129] 在 25℃ 将 100 μ l 三氟化硼-二乙基醚配合物加入到 5.72g (10mmol) Bisomer PPM63E 在 22.9g 二氯甲烷的溶液中。在搅拌 15 分钟后, 将 15.10g (28.06mmol) 环氧化物 (B) 在 106g 二氯甲烷的溶液在 25℃ 反应温度下缓慢地加入丙烯酸酯溶液, 此过程持续 2-3 小时。在环氧化物完全加入后, 溶液在 25℃ 搅拌 20 小时。最后, 通过加入 0.53g (2.5wt%) 氧化钙, 在 25℃ 搅拌 2 小时, 用 0.2 μ m 滤器过滤 LCP 溶液除去硼催化剂。二氯甲烷溶剂通过蒸发去除, LCP 溶于间二甲苯 (40-42wt% 溶液) 中。不需要进一步的纯化, 此澄清的 LCP 溶液即可用于下步与多异氰酸酯的反应。

[0130] 合成的预聚物的实例

[0131]

LCP	环氧化物	羟基丙烯酸酯	分子量	比率 (mmol)		wt % 间二甲苯
				丙烯酸酯	环氧化物	
A1	A	丁二醇丙烯酸酯 ¹⁾	144	20	120	40.8
A2	A	丁二醇丙烯酸酯	144	50	325	40.4
A3	A	甲基丙烯酸羟乙基酯	130	60	450	41.6
B	B	Tone M100 ³⁾	344	11	27.5	41.6 ⁵⁾
B2	B	Bisomer PPM63E ⁴⁾	572	10	28.06	39.7

[0132] ¹⁾ 购自 BASF[0133] ²⁾ HEMA (购自 Degussa)[0134] ³⁾ 含有 2 个己内酯单元的 HEMA (购自 Dow)[0135] ⁴⁾ 具有 6 个丙二醇单元和末端乙二醇基团 (3×) 的聚亚烷基二醇单甲基丙烯酸酯 (购自 Cognis)[0136] ⁵⁾ 苯甲醚中的溶液

[0137] 实施例 2

[0138] 尿烷-丙烯酸酯 LCP 合成的一般性描述

[0139] 将 108mg 的 HDI (六亚甲基二异氰酸酯; **Desmodur®** H) 和 72 μl 的 10wt % DBTDL (二月桂酸二丁锡) 的间二甲苯溶液加入到 30.00g 的 40.4wt % 预聚体 A2 在间二甲苯的溶液中。此溶液在干燥空气中搅拌并在预热油浴中加热至 60℃, 维持 20 小时。在冷却至室温后, LCP 不需进一步的纯化直接用于光学膜的加工。

[0140] 实施例 3

[0141] 制备尿烷-(甲基)丙烯酸酯 LCP 扭转阻滞剂的一般流程

[0142] 将 0.2-0.3wt % 的手性掺杂剂 S1011 (购自 Merck), 0.5wt % 的 **Lucirin®** TPO (光引发剂, 购自 BASF) 和 0.1wt % 的 EFKA 3299 (流动改性剂 EFKA) 加入到 40-42wt % 的 LCP 在间二甲苯中的溶液。此溶液经 0.2 μm 滤器过滤后旋转涂布在 80 μm 的三醋酸纤维素膜上, 提供摩擦取向层。干燥该膜随后在 60-80℃ 中退火 10-120 分钟以形成扭转结构。最后, 扭转结构在氮气环境下通过光聚合作用进行固定 (60-80℃ 1.5 分钟; 灯: TL-K40W/10R, 10mW/cm², λ = 365nm)。经 UV 固化后, 样品在 25℃ 进行冷却 (Mettler Toledo 加热台: FB82HT, 配置 FP90 中央处理器)。扭转角度 (Φ°) 及阻滞值 (R) ($R = d \cdot \Delta n / \lambda = 550\text{nm}$; d = 膜的厚度, Δn = LCP 的双折射值) 经光学评估系统 (Otsuka RETS-1100, 购自 Otsuka Electronis Corporation, Ltd., Japan) 进行测定。澄清温度值 (T_{c-EMS}) 通过使实验双折射值 (λ = 550nm) 作为温度函数 (25-90℃, Mettler 加热台) 拟合到 EMS (Extended Maier Saupe) 方程而确定。

[0143] 尿烷-(甲基)丙烯酸酯 LCP 与扭转阻滞剂的实例

[0144]

预聚物	多异氰酸酯		退火温度		阻滞特性		
	类型	Wt. %	T (°C)	t (min)	Φ (°)	R_{250} (nm)	T_{0-95} (°C)
A1	Desmodur H	3.68	78	15	-196	924	98.0
A2	Desmodur H	0.35	78	12	-158	891	110.0
	Desmodur H	0.88	78	10	-151	844	108.5
	Desmodur H	1.74	78	15	-158	840	106.2
	Desmodur H	2.61	78	15	-162	885	103.2
	Desmodur I	1.62	78	20	-163	856	101.8
	Desmodur I	3.40	75	30	-210	897	90.9
	Desmodur N3400	4.07	75	15	-197	911	97.9
A3	Desmodur H	2.14	78	30	-189	953	111.7
	Desmodur N3400	1.42	78	25	-185	893	113.3
	Desmodur N3400	1.78	80	10	-188	945	112.8
	Desmodur N3600	1.34	80	30	-182	938	115.2
	Desmodur N3600	2.09	78	12	-183	909	110.0
	Desmodur N3600	3.43	80	15	-181	980	103.7
	Desmodur Z4470BA	1.83	80	12	-142	885	108.4
	Desmodur Z4470BA	3.21	75	15	-153	890	101.5
B1	Desmodur N3400	2.89	80	10	-113	960	151.9
B2	Desmodur N3400	1.92	60	120	-139	932	122.0