



(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 I464247 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：099104880

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 12 日

(51)Int. Cl. : *C09K19/42 (2006.01)* *C09K19/20 (2006.01)*
 C09K19/34 (2006.01) *C09K19/38 (2006.01)*
 C07C69/92 (2006.01) *C07D321/00 (2006.01)*
 C09K19/52 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/13 歐洲專利局 09002018.1

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
 德國(72)發明人：梅 艾莉森 琳達 MAY, ALISON LINDA (GB)；巴力 歐文 萊爾 PARRI, OWAIN
 LLYR (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 100338054C EP 1611188B1
US 2008/0143943A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 73 頁

(54)名稱

對掌反應性液晶原混合物

CHIRAL REACTIVE MESOGEN MIXTURE

(57)摘要

本發明係關於對掌反應性液晶原(RM)混合物、由其獲得之聚合物膜、及該等混合物及聚合物膜在光學、電光學或電子組件或裝置中、在裝飾性、安全或化妝應用中之用途，尤其在寬頻反射式偏光器中之用途。

The invention relates to chiral reactive mesogen (RM) mixtures, polymer films obtained thereof, and the use of the mixtures and polymer films in optical, electrooptical or electronic components or devices, in decorative, security or cosmetic applications, especially for use in broadband reflective polarizers.

(無元件符號說明)

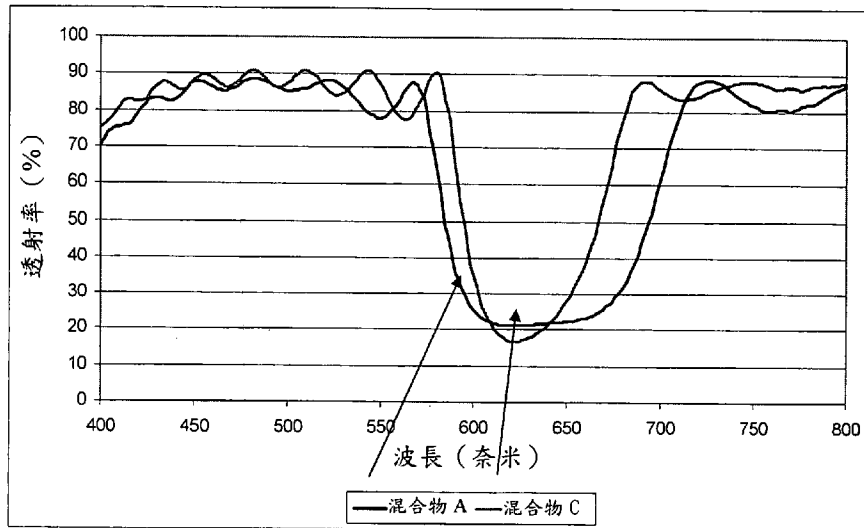
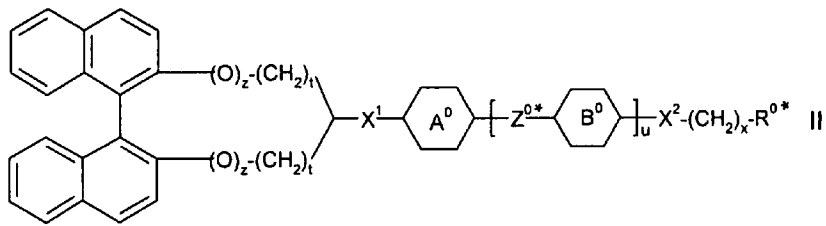
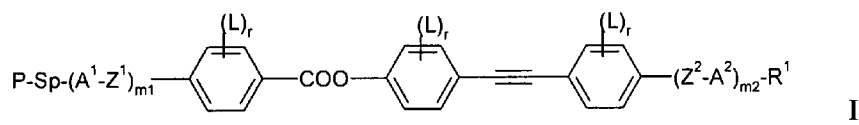


圖 1



公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99104880

※ 申請日： 99.2.12

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

對掌反應性液晶原混合物

CHIRAL REACTIVE MESOGEN MIXTURE

二、中文發明摘要：

本發明係關於對掌反應性液晶原(RM)混合物、由其獲得之聚合物膜、及該等混合物及聚合物膜在光學、電光學或電子組件或裝置中、在裝飾性、安全或化妝應用中之用途，尤其在寬頻反射式偏光器中之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to chiral reactive mesogen (RM) mixtures, polymer films obtained thereof, and the use of the mixtures and polymer films in optical, electrooptical or electronic components or devices, in decorative, security or cosmetic applications, especially for use in broadband reflective polarizers.

G01K 1/42 (2006.01)

G01K 1/20 (2006.01)

G01K 1/34 (2006.01)

G01K 1/38 (2006.01)

G01K 1/42 (2006.01)

G01D 13/00 (2006.01)

G01K 1/42 (2006.01)

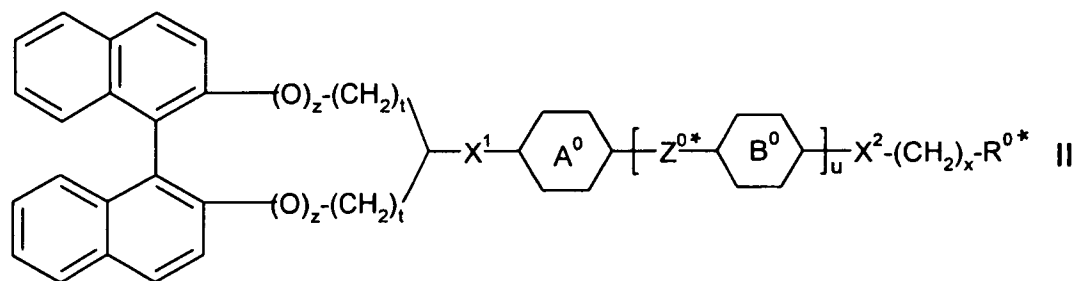
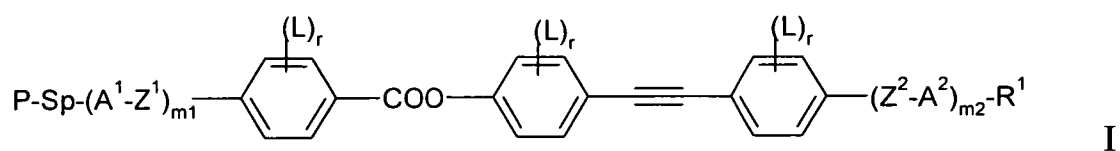
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於對掌反應性液晶原(RM)混合物、由其獲得之聚合物膜及該等混合物及聚合物膜在光學、電光學或電子組份件或裝置中、在裝飾性、安全或化妝應用中之用途，尤其在寬頻反射式偏光器中之用途。

【先前技術】

RM及RM混合物可藉助原位聚合方法用來製造光學膜(如補償、延遲或偏光膜)以用作(例如)光學或電光學裝置(如LC顯示器)之組件。該等膜之光學性質可由許多不同因素控制，例如混合物調配物或基板性質。

由RM所製備之對掌液晶(CLC)膜適合用作(例如)反射式偏光器或亮度增強膜(BEF)。CLC膜之光學性質(如最大反射波長及所反射波長頻帶之帶寬)可藉由(例如)改變RM材料之雙折射率及/或對掌性來控制。

先前技術報導了數種製備CLC膜之方法，該膜具有覆蓋可見光譜之布拉格(Bragg)反射峰。通常將此等膜描述為寬頻CLC膜。先前技術闡述了兩種製備寬頻CLC膜之基本方法，其係藉由使用頻帶增寬技術或藉由組合三個或三個以上窄帶CLC膜達成。

如上所述，可影響CLC帶寬之重要的材料性質係LC材料之雙折射率。具有較高雙折射率之LC材料之帶寬比具有低雙折射率之LC材料寬。CLC之帶寬與雙折射率間的關係係由方程式 $\Delta\lambda=\Delta n \cdot p$ 給出。

舉例而言，KR2007-069512(A)及KR2006-43863A闡述了多層CLC-BEF之製備。在該等情況下，使用三個CLC膜來製造寬頻CLC膜。JP 2000-281629 A、WO2007/142206 A1及GB 2 395 201 A揭示寬頻CLC膜中所使用之高雙折射率RM單一化合物。

然而，先前技術中所闡述之材料及膜出現了多個問題。舉例而言，或者需要擴散過程來製造膜，在此情況下處理時間過長，且線速過慢，或者使用其中需要兩層以上之多層CLC方法，或者所揭示材料因成本或技術原因認為不適合大量生產。

因此，業內仍需要適合製備CLC聚合物膜之材料及方法，其不具有如先前技術中所報導之缺點。具體而言，業內需要帶寬比用如先前技術中所揭示之RM材料及混合物所達成者寬的CLC聚合物膜。

本發明之目的係提供經改良RM混合物用來製備具有期望性質且不具有如上文所解釋之先前技術之缺點的CLC聚合物膜。本發明之另一目的係擴展專業人士可用之RM混合物庫及CLC聚合物膜。專業人士根據以下描述即刻明瞭本發明之其他目的。

已發現，此等目的可藉由提供如本發明所主張之RM混合物及CLC聚合物膜來達成。

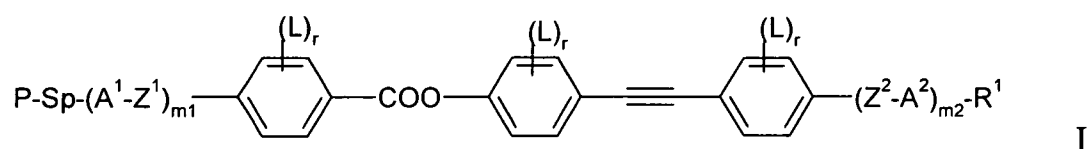
本發明闡述含有高雙折射率個別成份(single)之RM混合物，其可用來製造可經組合以得到寬頻CLC之膜。此外，由於RM混合物含有高雙折射率組份，因此僅需要兩個

膜、或甚至僅需要一個膜來製造寬頻膜。此外，本發明闡述RM混合物，其可用來製造在可見光內具有選擇性反射峰之CLC聚合物膜、適合大量生產且適合在工業標準塗佈機器上處理。可塗佈RM混合物以得到經良好配向之光學膜，其可彼此組合且與其他光學膜組合以產生適合LCD膜之亮度增強膜。

【發明內容】

本發明係關於混合物，其包括以下組份、較佳地基本上由其組成：

A) 組份A，其由一或多種式I化合物組成



其中

P 係可聚合基團，

Sp 係間隔基團或單鍵，

$A^{1,2}$ 彼此獨立表示1,4-伸苯基或萘-2,6-二基，其中一或多個CH基團視情況由N替代，且其未經取代或經一或多個基團L取代，

$Z^{1,2}$ 在多次出現之情形中彼此獨立選自-COO-、-OCO-、-O-COO-、-C≡C-或單鍵，

R^1 表示P-Sp-、F、Cl、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、SF₅、或具有1至12個C原子之直鏈或具支鏈烷基，其中一或多個CH₂基團視情況以

使 O 及 / 或 S 原子不會彼此直接連接之方式經 -O-、-S-、-CO-、-CS- 或 NR^0 替代，且其中一或多個 H 原子視情況由 F 或 Cl 替代，

L 在多次出現之情形中彼此獨立選自 P-Sp-；F；Cl；Br；I；-CN；-NO₂；-NCO；-NCS；-OCN；-SCN；-C(=O)NR⁰R⁰⁰；-C(=O)X；-C(=O)OR⁰；-C(=O)R⁰；-NR⁰R⁰⁰；-OH；-SF₅；視情況經取代之甲矽烷基；具有 1 至 12 個、較佳 1 至 6 個 C 原子之芳基或雜芳基；及具有 1 至 12 個、較佳 1 至 6 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷基、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 原子視情況由 F 或 Cl 替代，

X 係鹵素，

R⁰ 及 R⁰⁰ 彼此獨立為 H 或具有 1 至 12 個 C 原子之烷基，

r 在多次出現之情形中彼此獨立為 0、1、2、3 或 4，較佳為 0 或 1，

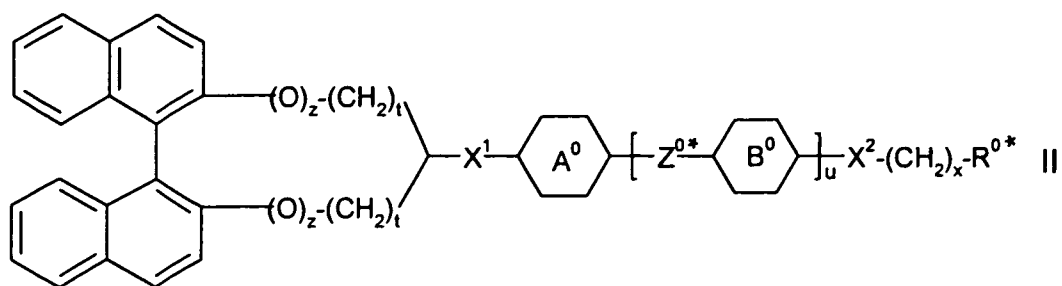
m1 及 m2 彼此獨立為 0 或 1，

及

B) 組份 B，其由一或多種具有兩個或兩個以上可聚合基團之反應性液晶原組成，其可選自其中 R¹ 係 P-Sp 之式 I 化合物、或選自額外化合物，

及

C) 組份 C，其由一或多種式 II 化合物組成，



其中

R^{0*} 係 H 或 P^0 ，其中 P^0 係可聚合基團，較佳係丙烯醯基、甲基丙烯醯基、環氧丙烷基團、環氧基團、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚基團或苯乙烯基團，

A^0 及 B^0 在多次出現之情形中彼此獨立為未經取代或經 1、2、3 或 4 個如上文所定義之基團 L 取代之 1,4-伸苯基、或反式-1,4-伸環己基，

X^1 及 X^2 彼此獨立係 -O-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O- 或單鍵，

Z^{0*} 在多次出現之情形中彼此獨立係 -COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH- 或單鍵，

t 彼此獨立為 0、1、2 或 3，

u 為 0、1 或 2，

x 為 0 或 1 至 12 之整數，

z 為 0 或 1，

且其中萘環可另外經一或多個相同或不同的基團 L 取代。

本發明進一步係關於包括如上文及下文所述之聚合RM混合物或由其組成之各向異性聚合物或聚合物膜。

本發明進一步係關於可藉由使如上文及下文所述RM混合物聚合、較佳地呈其定向狀態以薄膜或層形式獲得或藉由其獲得之各向異性聚合物或聚合物膜。

本發明進一步係關於如上文及下文所述之混合物、聚合物或聚合物膜在寬頻反射式光學偏光器中之用途。

本發明進一步係關於如上文及下文所述之混合物、聚合物或聚合物膜在光學、電光學或電子組件或裝置中之用途。

本發明進一步係關於光學、電光學或電子組件或裝置，其包括如上文及下文所述之混合物、聚合物或聚合物膜。

該等裝置及組件包含(但不限於)電光學顯示器、LCD、光學膜、偏光器、補償器、分束器、反射膜、配向層、濾色器、全像元件、熱壓箔、彩色影像、裝飾性或安全性標記、LC顏料、黏合劑、非線性光學(NLO)裝置、光學資訊儲存裝置、電子裝置、有機半導體、有機場效電晶體(OFET)、積體電路(IC)、薄膜電晶體(TFT)、射頻識別(RFID)標籤、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、電致發光顯示器、有機光伏打(OPV)裝置、有機太陽能電池(O-SC)、有機雷射二極體(O-雷射)、有機積體電路(O-IC)、照明裝置、感測器裝置、電極材料、光電導體、光檢測器、電子照相記錄裝置、電容器、電荷注入層、蕭特基(Schottky)二極體、平坦化層、抗靜電膜、導

電基板、導電圖案、光電導體、電子照相術應用、電子照相記錄、有機記憶裝置、生物感測器、生物晶片、需要在許多波長下具有類似相移之光電子裝置、組合型CD/DVD/HD-DVD/藍光、讀取、寫入重寫資料儲存系統、或相機。

【實施方式】

術語之定義

術語「液晶」、「液晶態化合物(mesomorphic compound)」或「液晶原化合物」(亦簡稱為「液晶原」)意指在適宜溫度、壓力及濃度條件下可作為中間相或具體而言作為LC相存在之化合物。非兩親性液晶原化合物包括(例如)一或多個桿條狀、香蕉形或盤狀液晶原基團。

術語「桿條狀」意指棒形或板形/板條形化合物或基團。術語「香蕉形」意指其中兩個(通常為桿條狀)液晶原基團經由半剛性基團以使之不會共線之方式連接的彎曲基團。

術語「盤狀」意指盤形或薄板形化合物或基團。

術語「液晶原基團」意指具有誘導液晶(LC)相行為之能力的基團。液晶原基團，尤其彼等非兩親性型液晶原基團，通常為桿條狀或盤狀。包括液晶原基團之化合物自身並非必須呈現LC相。該等液晶原化合物亦可能僅在與其他化合物之混合物中或者當該等液晶原化合物或其混合物發生聚合時才呈現LC相行為。為簡明起見，術語「液晶」在下文中用於液晶原材料及LC材料二者。

桿條狀液晶原化合物通常包括由一個或多個彼此直接連接或經由連接基團連接之芳香族或脂環族基團組成的桿條狀(即，棒形或板條形)液晶原基團、視情況包括連接至棒狀體短末端之端基且視情況包括一個或多個連接至棒狀體之長邊的側基，其中該等端基及側基通常選自(例如)二價碳基或烴基、極性基團(如鹵素、硝基、羥基等)或可聚合基團。

盤狀液晶原化合物通常包括由(例如)一或多個稠合芳香族或脂環族基團(例如，伸三聯苯)組成的盤狀(即，較為平坦的盤形或薄板形)液晶原基團且視情況包括一或多個連接至液晶原基團且選自上文所述端基及側基之端基。

關於與液晶及液晶原有關之術語及定義的概括描述，參見Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001)及C. Tschierske、G. Pelzl及S. Diele之Angew. Chem. 2004, 116, 6340-6368。

術語「反應性液晶原」(RM)意指可聚合液晶原或液晶化合物，其較佳係單體態化合物。

具有一個可聚合基團之可聚合化合物亦稱為「單反應性」化合物、具有兩個可聚合基團之化合物亦稱為「二反應性」化合物且具有兩個以上可聚合基團之化合物亦稱為「多反應性」化合物。不含可聚合基團之化合物亦稱為「非反應性」化合物。

術語「間隔基團(spacer或spacer group)」在下文中亦稱為「Sp」，其已為熟習此項技術人員所習知且闡述於文獻中，參見(例如)Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001)及C.

Tschierske、G. Pelzl、S. Diele之Angew. Chem. 2004, 116, 6340-6368。除非另有說明，否則上文及下文中之術語「間隔基團(spacer或spacer group)」表示在可聚合液晶原化合物(「RM」)中使液晶原基團與可聚合基團連接之撓性有機基團。

術語「膜」包含具有機械穩定性之剛性或撓性、自撐式或獨立式膜、以及位於一個支撐基板上或在兩個基板之間之塗層或層。「薄膜」意指厚度在奈米或微米範圍內、較佳至少10奈米、極佳至少100奈米且較佳不超過100微米、極佳不超過10微米之膜。

術語「二價碳基」意指包括至少一個碳原子之任一單價或多價有機基團部分，其不含任何非碳原子(例如， $-C\equiv C-$)或視情況與至少一個諸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge等非碳原子組合(例如，羰基等)。術語「烴基」表示另外含有一或多個H原子且視情況含有一或多個(例如)N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge之雜原子之碳基。包括3個或3個以上C原子之鏈之碳基或烴基亦可呈直鏈、具支鏈及/或環狀，包含螺及/或稠合環。

如上所述，本發明之高雙折射率RM混合物可得到具有較寬選擇性反射峰之CLC膜且如此可用來減少製造寬頻CLC膜所需之膜的數量。具體而言，本發明RM混合物展示以下有利性質：

- 其呈現高雙折射率 Δn ，通常 $\Delta n > 0.2$ ，
- 其在環境溫度下得到穩定的膽固醇相，

- 其配向良好以得到 Grandjean 紋理，
- 其可藉由暴露於 UV 光而聚合，
- 其在單-及二反應性化合物間具有恰當的平衡。

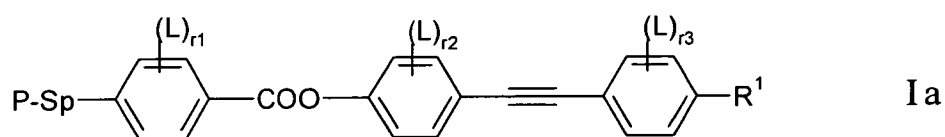
本發明 RM 混合物經調配以滿足上述標準。該等 RM 混合物在包含 PET、TAC 及 PI 玻璃在內之各種基板上之配向品質經證實係良好的。RM 混合物亦尤其適合大量生產且可使用工業標準塗佈設備來處理。

式 I 化合物(組份 A)較佳選自雙折射率 $\Delta n \geq 0.2$ 、較佳 0.2 至 0.5 之 RM。

尤佳者係式 I 化合物，其中 R^1 係選自具有 1 至 12 個、較佳 1 至 8 個、極佳 1 至 6 個 C 原子之烷基、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，最佳 OCH_3 。

進一步較佳者係其中 $m1=0$ 及 / 或 $m2=0$ 之式 I 化合物。

極佳之式 I 化合物係選自式 Ia：

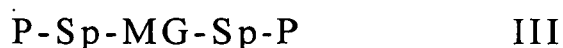


其中 P、Sp 及 R^1 皆具有式 I 中所給之含義或上文及下文所給較佳含義中之一者，且 $r1$ 、 $r2$ 及 $r3$ 彼此獨立為 0、1、2、3 或 4，較佳 0 或 1。最佳地 $r2$ 不為 0，較佳為 1，且 $r1$ 及 / 或 $r3$ 為 0。

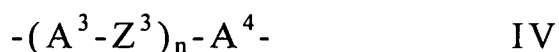
RM 混合物中組份 A 化合物之濃度較佳為 30% 至 90%，極佳 40%-70%。

式I化合物可根據本身習知且闡述於參考文獻及有機化學標準著作中之方法或以與其類似之方式合成，例如，闡述於 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart中之方法。適宜的式I化合物及其合成亦闡述於 US 2008/0143943 A1及 US 6,514,578中。

組份B之二-或多反應性化合物較佳選自式III



其中P及Sp彼此獨立具有式I中所給之含義或上文及下文所給較佳含義中之一者，且MG係棒形液晶原基團，其較佳選自式IV



其中

A^3 及 A^4 在多次出現之情形中彼此獨立係芳香族或脂環族基團，其視情況含有一或多個選自N、O及S之雜原子，且視情況經如上文所定義之L單次取代或多次取代，

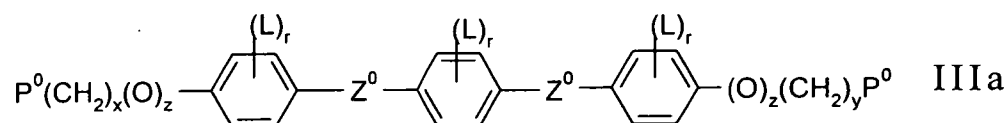
Z^3 在多次出現之情形中彼此獨立表示 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-S-CO-、-CO-S-、-O-COO-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰⁰-、-NR⁰-CO-O-、-O-CO-NR⁰-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰-、-CY¹=CY²-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-

或單鍵，較佳為 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或單鍵，
 R^0 及 R^{00} 彼此獨立表示 H 或具有 1 至 12 個 C 原子之烷基，
 Y^1 及 Y^2 彼此獨立表示 H、F、Cl 或 CN，
 n 為 1、2、3 或 4，較佳為 1 或 2，最佳為 2。

較佳之基團 A^3 及 A^4 包含 (但不限於) 呋喃、吡咯、噻吩、噁唑、噻唑、噻二唑、咪唑、伸苯基、伸環己基、伸二環辛基、伸環己烯基、吡啶、嘧啶、吡嗪、甘菊環、二氫茚、萘、四氫化萘、蒽及菲，所有該等皆未經取代或經 1、2、3 或 4 個如上文所定義之基團 L 取代。

尤佳之基團 A^3 及 A^4 係選自 1,4-伸苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氫化萘-2,6-二基、二氫茚-2,5-二基、伸二環辛基或 1,4-伸環己基，其中一或兩個不毗鄰 CH_2 基團視情況經 O 及 / 或 S 替代，其中該等基團皆未經取代或經 1、2、3 或 4 個如上文所定義之基團 L 取代。

較佳之式 III 化合物係選自式 IIIa



其中

Z^0 係 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 或單鍵，

P^0 在多次出現之情形中彼此獨立係可聚合基團，較佳為丙烯醯基、甲基丙烯醯基、環氧丙烷基團、

環氧基團、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚基團或苯乙烯基團，

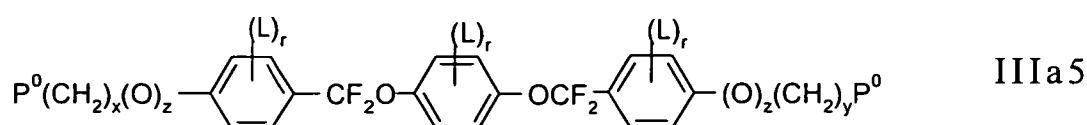
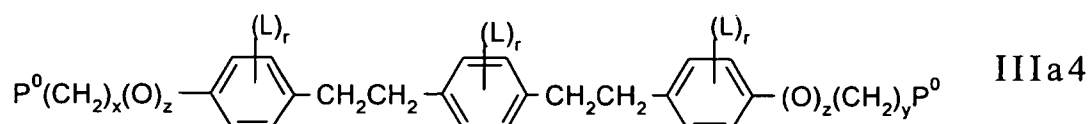
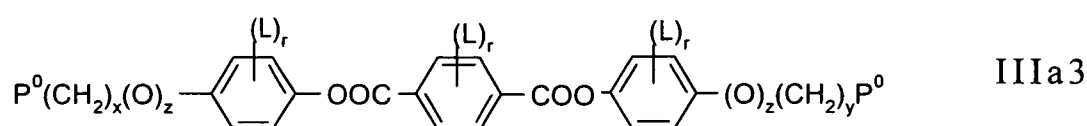
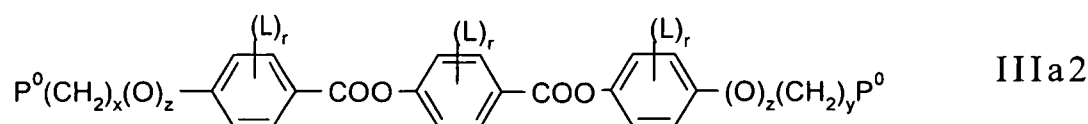
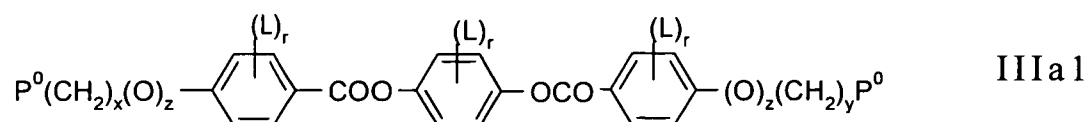
L 具有式I中所給之含義且在多次出現之情形中彼此獨立較佳選自F、Cl、CN或具有1至5個C原子之視情況經鹵代之烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，

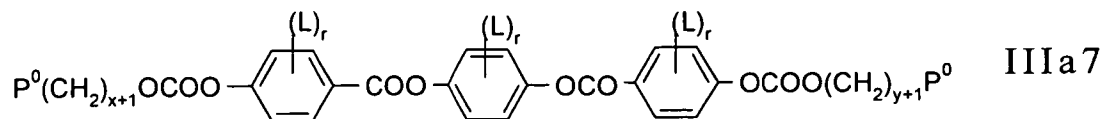
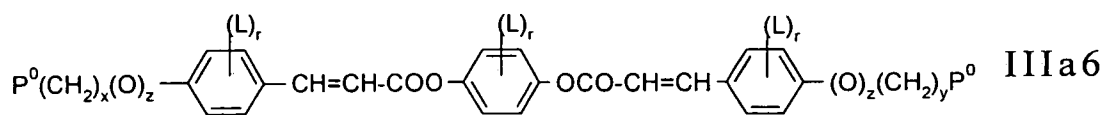
r 為0、1、2、3或4，

x及y 彼此獨立為0或1至12之相同或不同的整數，

z 為0或1，其中若毗鄰x或y為0，則z為0。

極佳之式III化合物係選自以下各式：





其中 P^0 、 L 、 r 、 x 、 y 及 z 皆具有式 IIIa 中所給之含義或上文及下文所給較佳含義中之一者。尤佳者係式 IIIa1、IIIa2 及 IIIa3 化合物，具體而言彼等具有式 IIIa1 者。

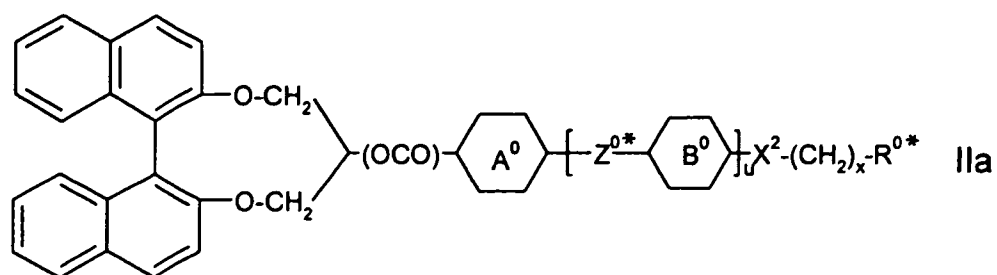
在另一較佳實施例中，組份 B 化合物係選自式 I、或其較佳子式，其中 R 係 P-Sp。

RM 混合物中組份 B 化合物之濃度較佳為 5% 至 50%，極佳為 20% 至 40%。

適宜的式 II 化合物(組份 C)及其合成闡述於 US 7,223,450 中。尤佳者係式 II 化合物，其中

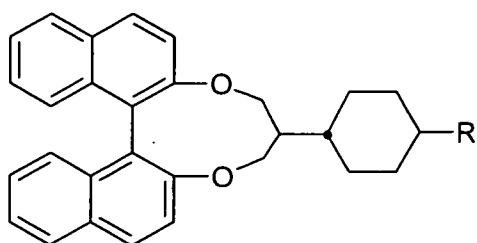
- X^1 係 -OCO- 或單鍵，
- Z^0 係 -COO-、-OCO- 或單鍵，
- X^1 係 -OCO- 且 A^0 係未經取代或經一或多個如上文及下文所定義之基團 L 取代之 1,4-伸苯基，
- X^1 係單鍵且 A^0 係反式-1,4-伸環己基，
- t 為 1，
- z 為 1，
- u 為 0、1 或 2。

較佳之式 II 化合物係選自式 IIa，

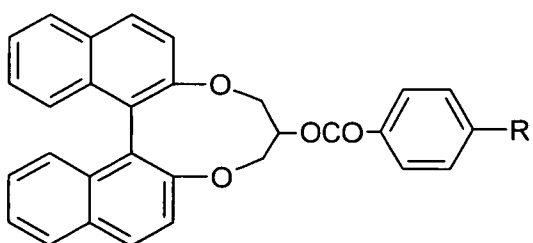


其中 A^0 、 B^0 、 Z^{0*} 、 R^{0*} 、 u 及 x 皆具有式 II 中所給之含義或上文及下文所給較佳含義中之一者，且 (OCO) 表示 -O-CO- 或單鍵。

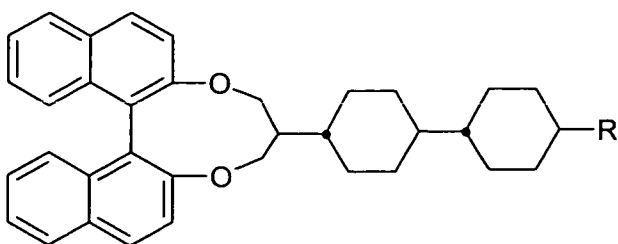
極佳之式 II 化合物係選自由以下各子式組成之群：



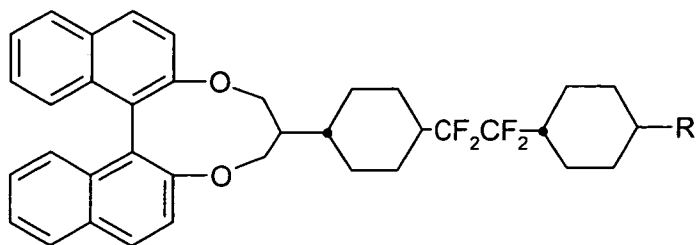
IIa1



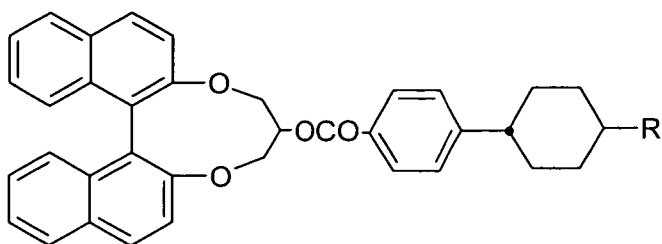
IIa2



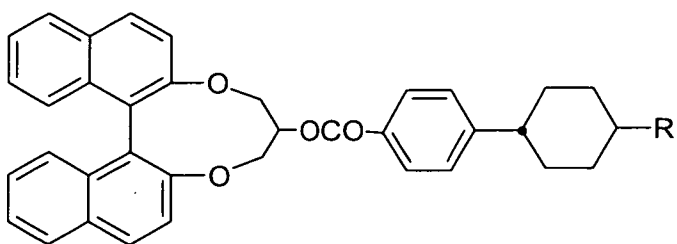
IIa3



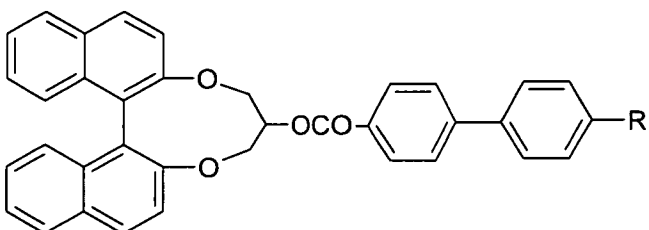
IIa4



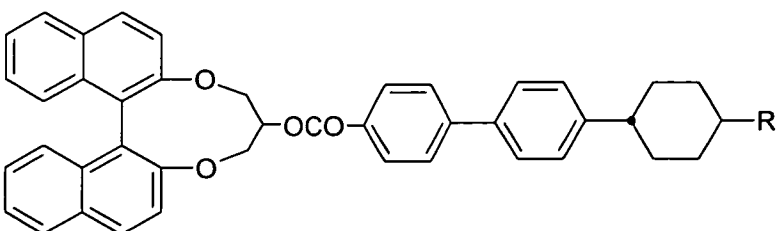
IIa5



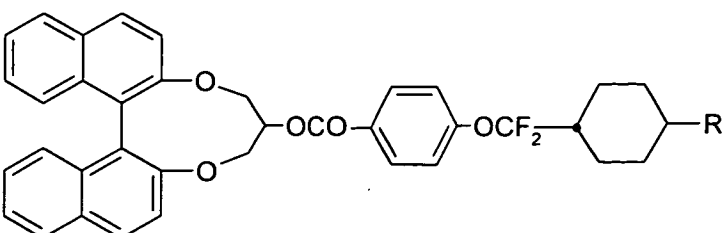
IIa6



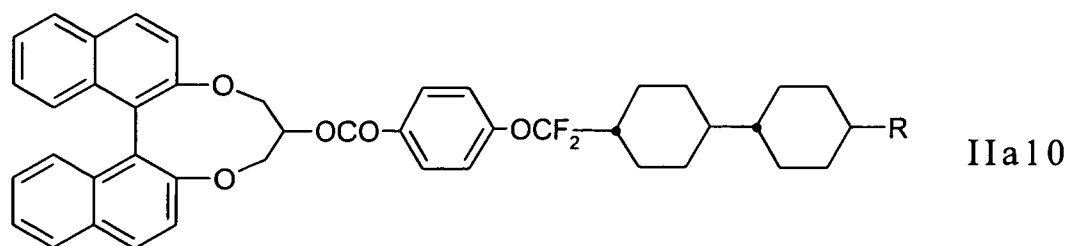
IIa7



IIa8



IIa9



其中R係 $-X^2-(CH_2)_x-R^0$ ，如式IIa中所定義，且苯環及萘環未經取代或經1、2、3或4個如上文及下文所定義之基團L取代。較佳地， R^0 係如式II中所定義之 P^0 。

RM混合物中組份C化合物之濃度較佳為0.2%至10%，極佳為2%至5%。

本發明聚合物膜較佳係藉由下列來製備：將RM混合物提供至基板上，使RM混合物配向成平面配向(即，其中經配向之RM及LC分子的長分子軸平行於基板)，及在經選擇溫度下(例如)藉由暴露於熱或光化輻射、較佳藉由光聚合、極佳藉由UV-光聚合來聚合呈其LC相之RM混合物以固定LC分子之配向。

RM混合物之聚合較佳地係在光化輻射波長下吸收之起始劑的存在下實施。出於此目的，較佳地RM混合物另外含有由一或多種聚合起始劑組成之組份D。

舉例而言，當藉助UV光聚合時，可使用光起始劑，其在UV輻照下分解產生引發聚合反應之自由基或離子。為使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團聚合，較佳地使用自由基光起始劑。為使乙烯基、環氧化物或環氧丙烷基團聚合，較佳地使用陽離子光起始劑。亦可使用加熱時分解產生引

發聚合之自由基或離子之熱聚合起始劑。典型自由基光起始劑係(例如)市售 Irgacure®或 Darocure® (Ciba AG)，例如，Irgacure 651、Irgacure 907或Irgacure 369。典型的陽離子光起始劑係(例如)UVI 6974 (Union Carbide)。

在另一較佳實施例中，組份D含有二向色或LC光起始劑，如(例如)EP 1 388 538 A1中所揭示。

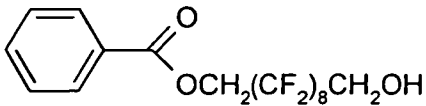
RM混合物中組份D之聚合起始劑的濃度較佳為0.01%至8%，極佳為0.02%至5%，最佳為3%至4%。

在本發明之再一較佳實施例中，RM混合物另外含有由一或多種表面活性劑組成之組份E。表面活性劑經選擇以便當製備聚合物膜時其促進LC分子之平坦表面配向。適宜的表面活性劑闡述於(例如)J. Cognard, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 78, Supplement 1, 1-77 (1981)中。

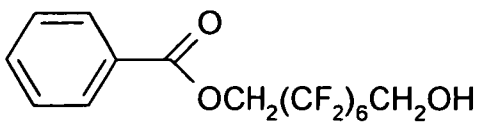
尤佳者係非離子表面活性劑、較佳係可聚合或不可聚合的氟代烴表面活性劑，如(例如)Fluorad ® FC-171(來自3M公司)或Zonyl FSN ®(來自DuPont)、或Fluorad ® FX-13或FX-14(來自3M公司)，其係具有全氟烷基之丙烯酸系單體、或其混合物，其具有以下分子式



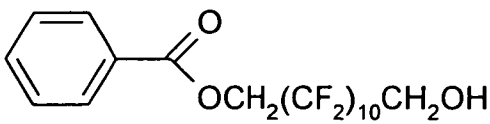
進一步較佳者係具有氟代烴及烴嵌段之多嵌段表面活性劑(如GB 2 383 040 A1中所述)，其可聚合或不可聚合，且其較佳選自由以下各式組成之群：



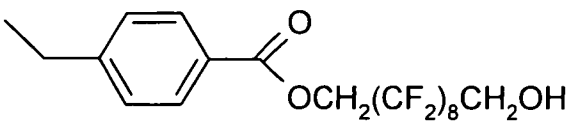
S1



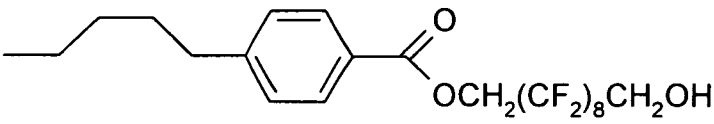
S2



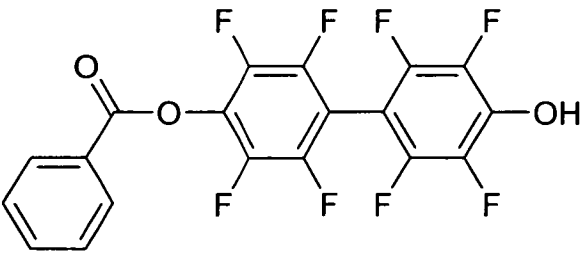
S3



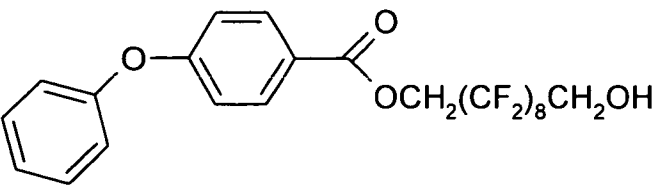
S4



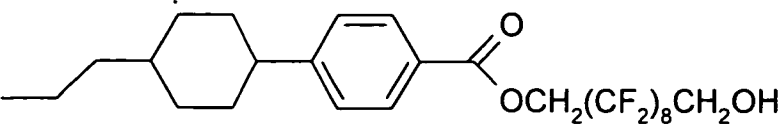
S5



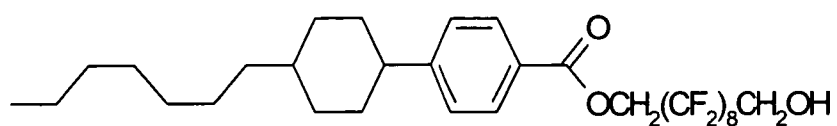
S6



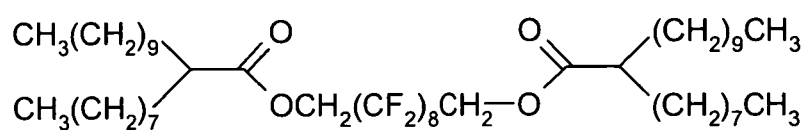
S7



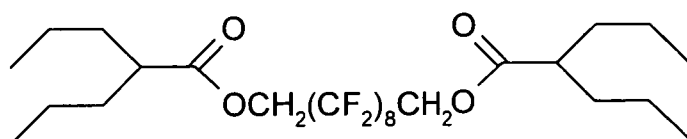
S8



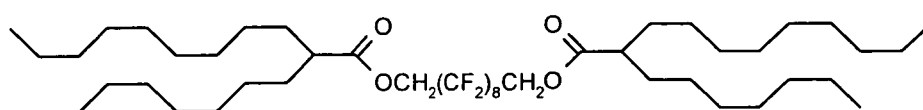
S9



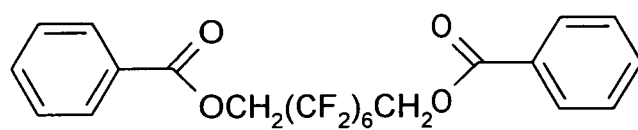
S10



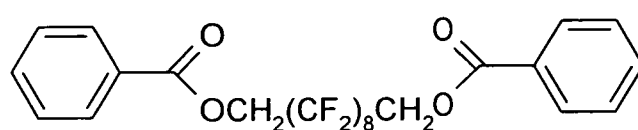
S11



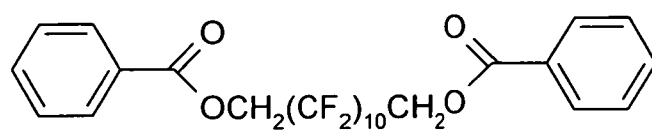
S12



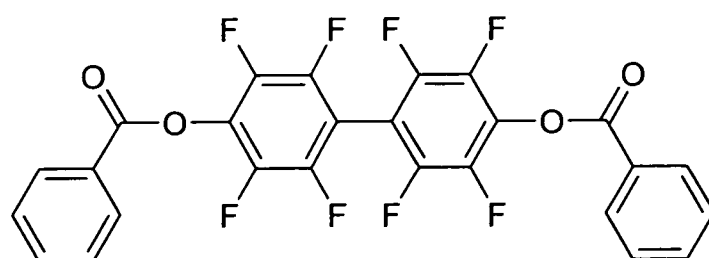
S13



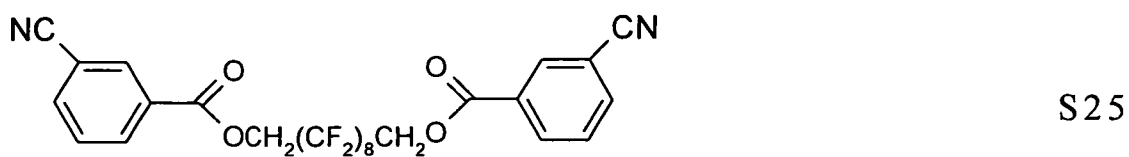
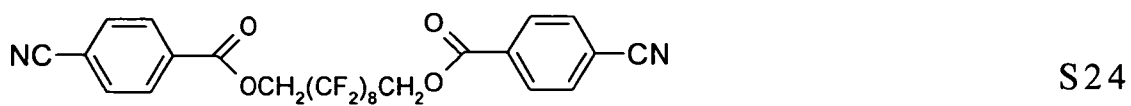
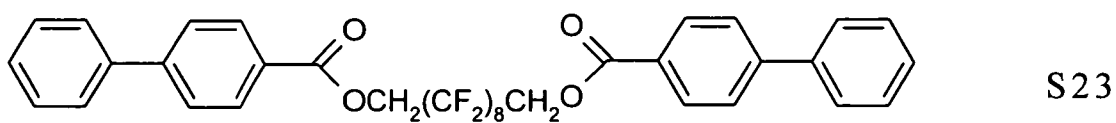
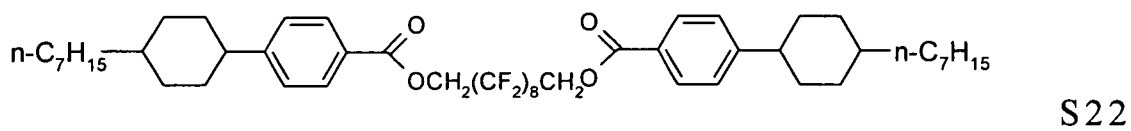
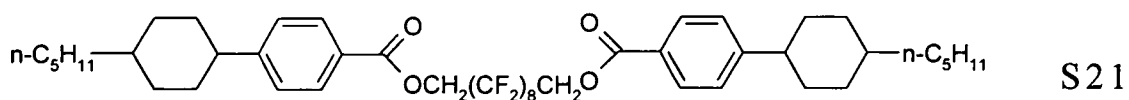
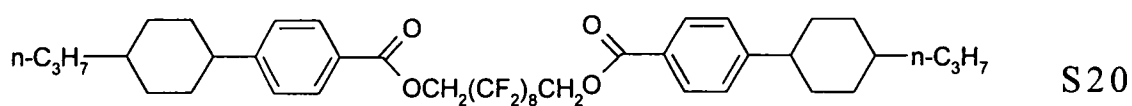
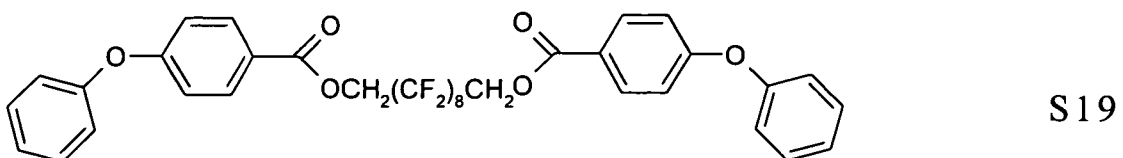
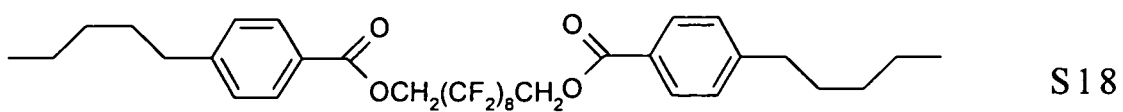
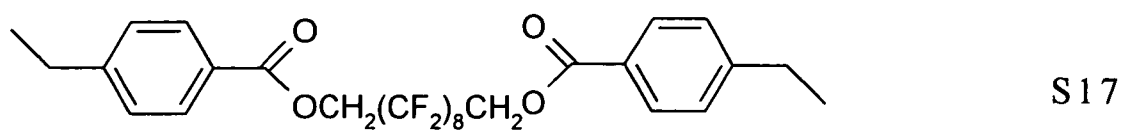
S14

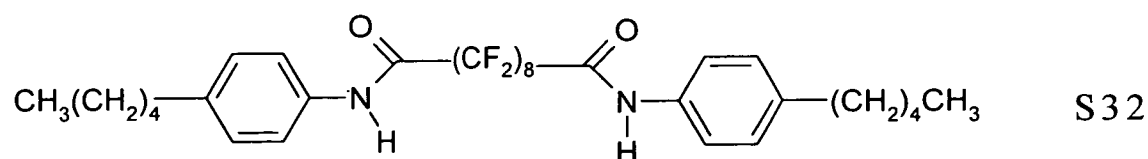
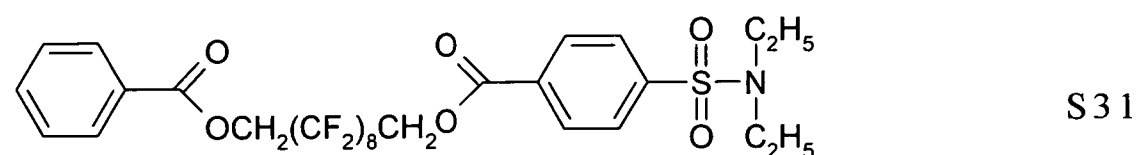
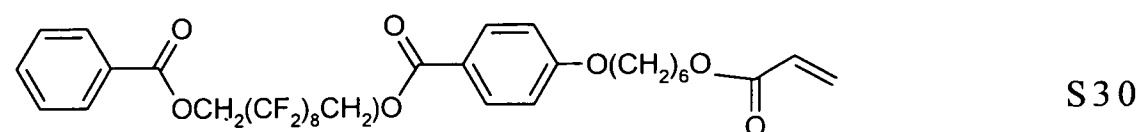
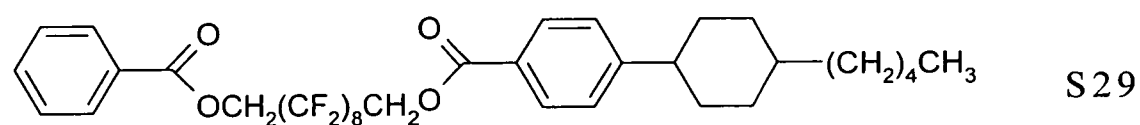
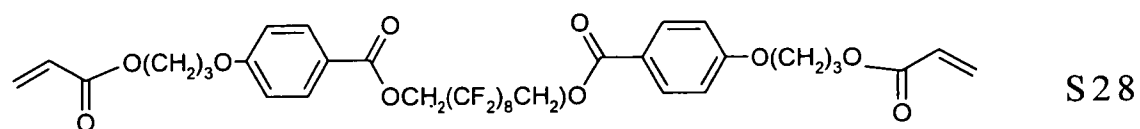
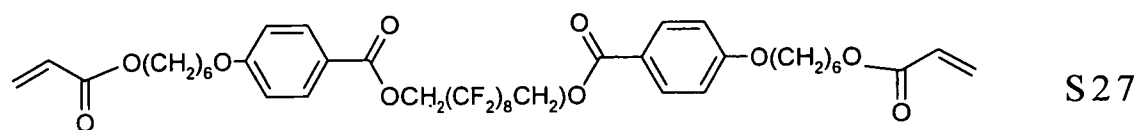
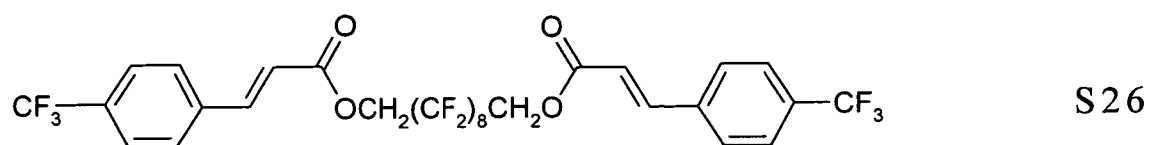


S15



S16

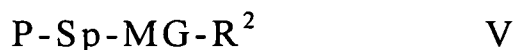




RM混合物中組份E之表面活性劑的濃度較佳為0.01%至2.0%，極佳為0.05%至1%。

除組份A、B及C之化合物外，RM混合物亦可含有組份

F，其由一或多種不同於彼等具有式 I、II 及 III、IIIa 及 IIIa1-IIIa7 者之 RM 組成。該等其他 RM 較佳為桿條狀單體。極佳地，該等組份 F 之 RM 係選自以下各式：



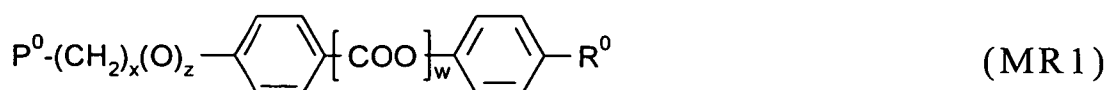
其中 P、Sp 及 MG 具有式 I、III 及 IV 中所給之含義，

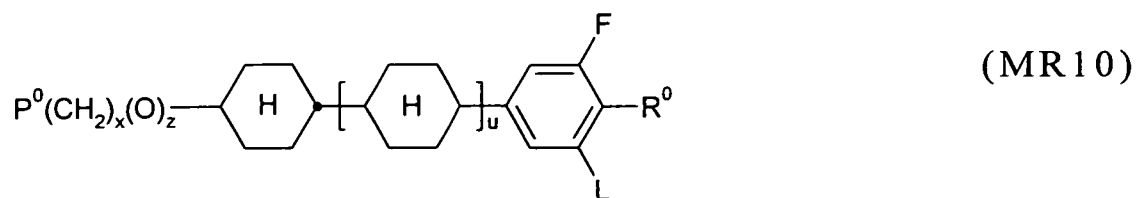
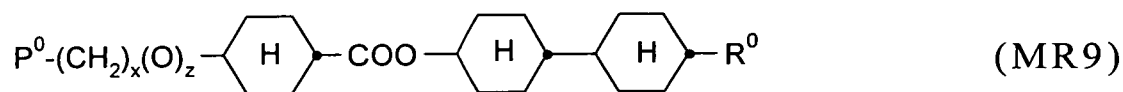
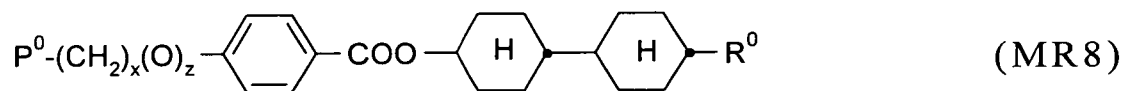
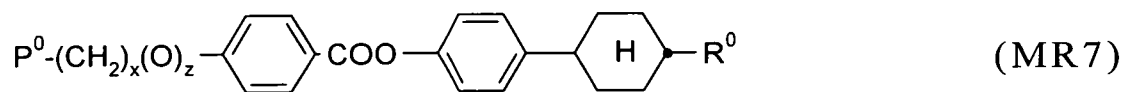
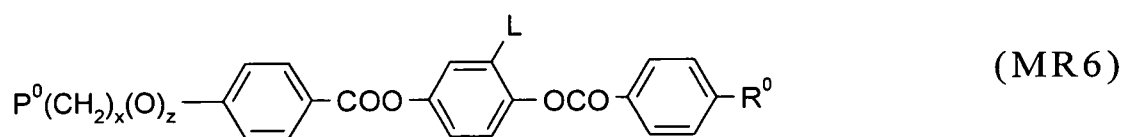
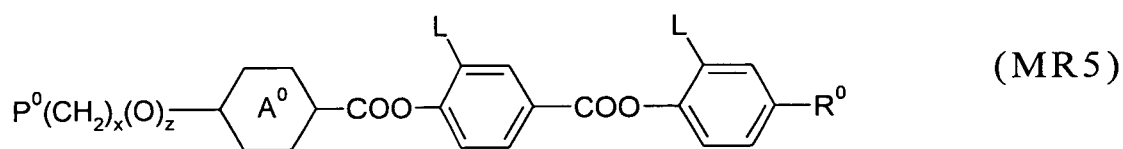
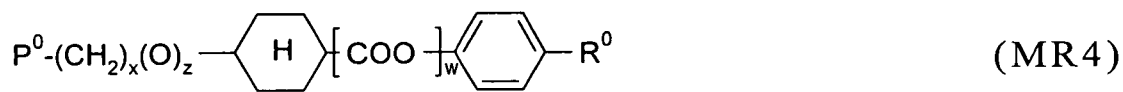
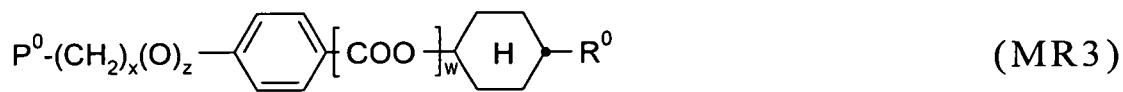
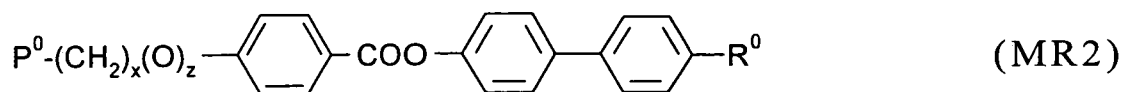
R^2 表示 F；Cl；Br；I；-CN；-NO₂；-NCO；-NCS；-OCN；-SCN；-C(=O)NR⁰R⁰⁰；-C(=O)X；-C(=O)OR⁰；-C(=O)R⁰；-NR⁰R⁰⁰；-OH；-SF₅；視情況經取代之甲矽烷基；具有 1 至 12 個、較佳 1 至 6 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其中一或多個 H 原子視情況由 F 或 Cl 替代，

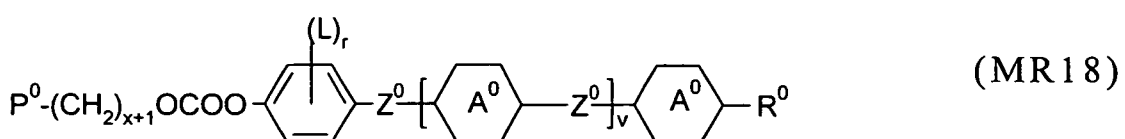
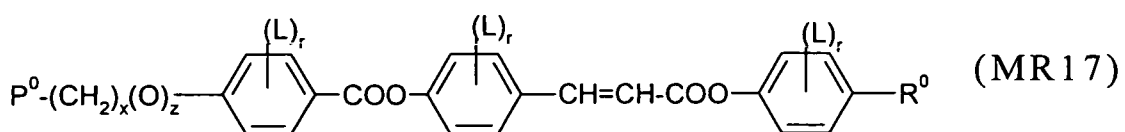
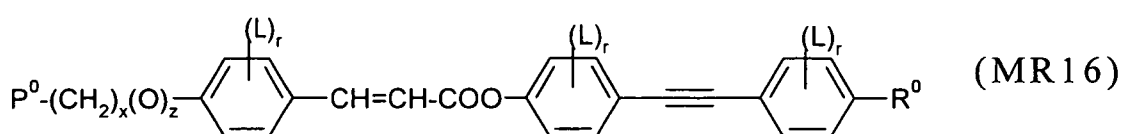
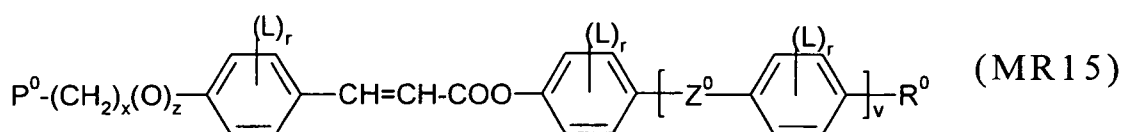
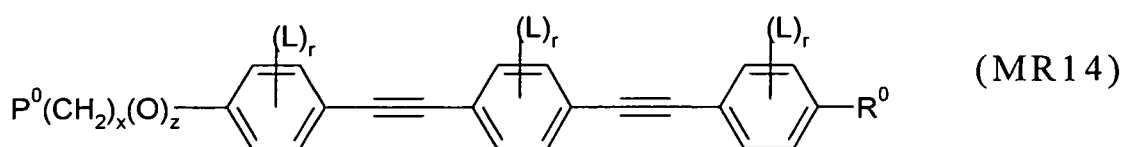
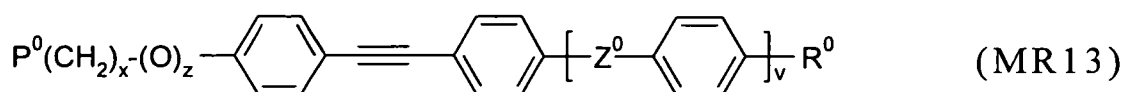
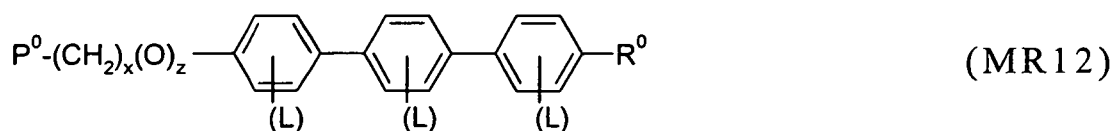
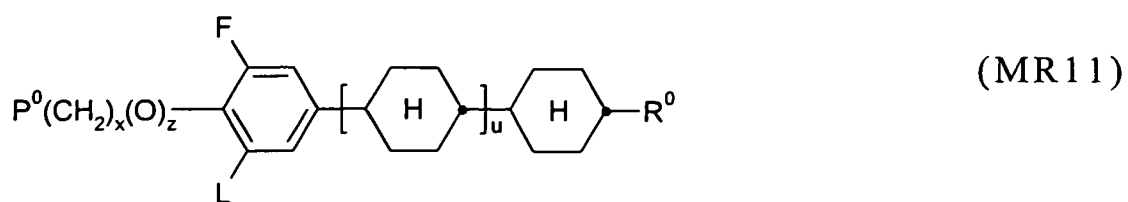
X 係鹵素，且

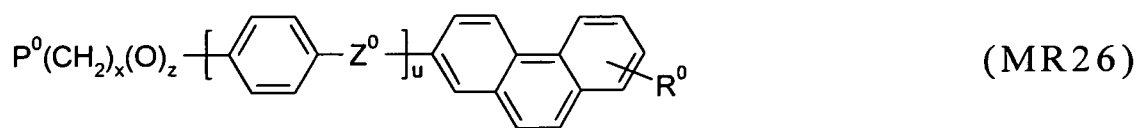
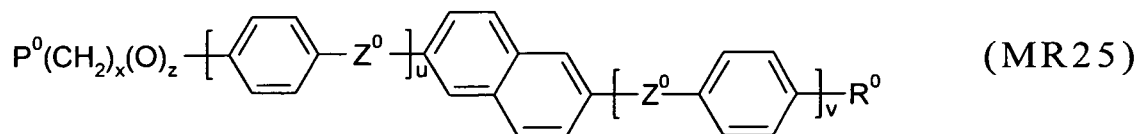
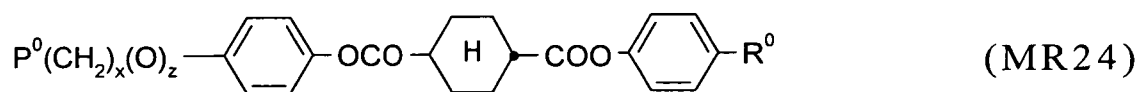
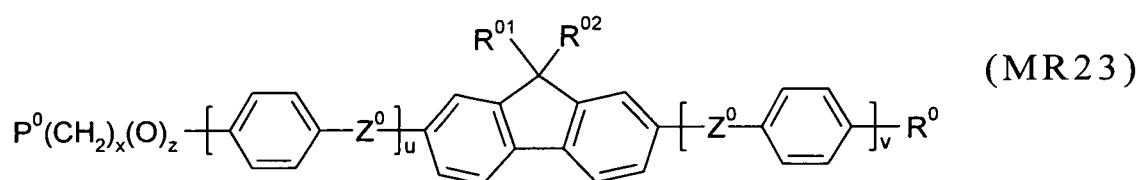
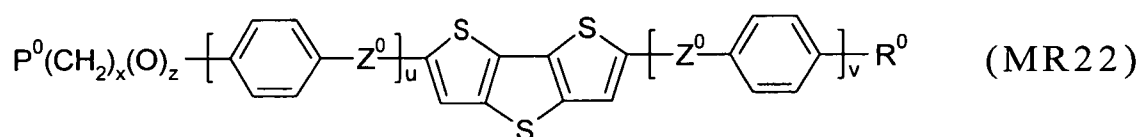
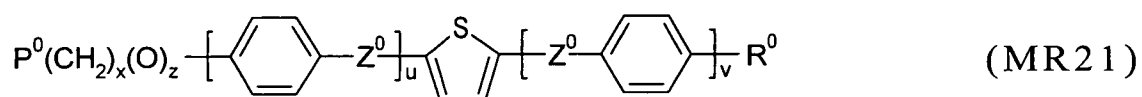
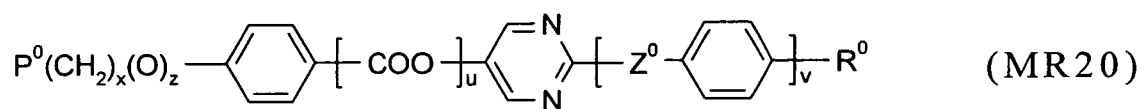
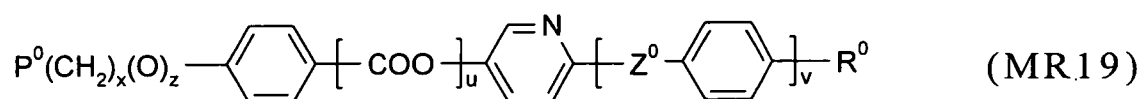
R^0 及 R^{00} 彼此獨立為 H 或具有 1 至 12 個 C 原子之烷基。

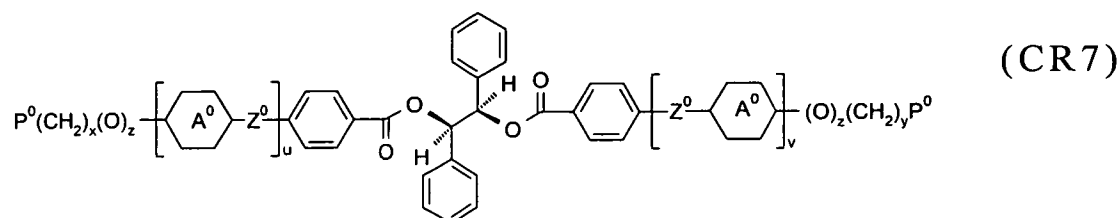
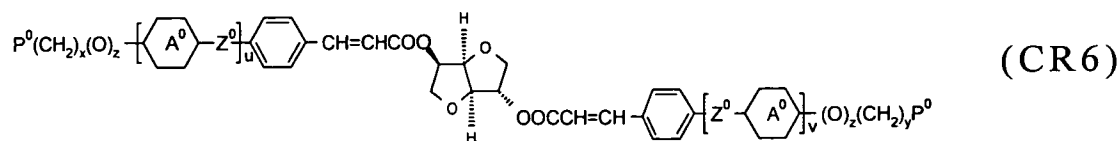
組份 F 之額外 RM 可藉由本身習知及闡述於有機化學標準著作中之方法來製備，例如，闡述於 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart 中之方法。適宜的 RM 揭示於 (例如) WO 93/22397、EP 0 261 712、DE 195 04 224、WO 95/22586、WO 97/00600、US 5,518,652、US 5,750,051、US 5,770,107 及 US 6,514,578 中。組份 F 之尤其適宜及較佳 RM 之實例示於以下列表中。











其中

P^0 在多次出現之情形中彼此獨立係可聚合基團，較佳為丙烯醯基、甲基丙烯醯基、環氧丙烷基團、環氧基團、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚基團或苯乙烯基，

A^0 及 B^0 在多次出現之情形中彼此獨立係未經取代或經 1、2、3 或 4 個基團 L 取代之 1,4-伸苯基、或反式 -1,4-伸環己基，

Z^0 在多次出現之情形中彼此獨立係 -COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH- 或單鍵，

R^0 係具有 1 或多個、較佳 1 至 15 個 C 原子且視情況經氟化之烷基、烷氧基、硫代烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，或者係 Y^0 或 $P-(CH_2)_y-(O)_z-$ ，

X^0 係 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰¹-、-NR⁰¹-CO-、-NR⁰¹-CO-NR⁰¹-、-OCH₂-

	、-CH ₂ O-、-SCH ₂ -、-CH ₂ S-、-CF ₂ O-、-OCF ₂ -、 -CF ₂ S-、-SCF ₂ -、-CF ₂ CH ₂ -、-CH ₂ CF ₂ -、-CF ₂ CF ₂ -、 -CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR ⁰¹ -、-CF=CF-、 -C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵，
Y ⁰	係 F；Cl；CN；NO ₂ ；OCH ₃ ；OCN；SCN； SF ₅ ；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； 或者為具有 1 至 4 個 C 原子之單、寡或多氟化烷基 或烷氧基，
R ^{01,02}	彼此獨立為 H、R ⁰ 或 Y ⁰ ，
R [*]	係具有 4 個或 4 個以上、較佳 4 至 12 個 C 原子之對掌 烷基或烷氧基，如 2-甲基丁基、2-甲基辛基、2- 甲基丁氧基或 2-甲基辛氧基，
Ch	係選自膽固醇基、雌二醇或類萜基團(如薄荷基 或香茅基)之對掌基團，
L	在多次出現之情形中彼此獨立係 H；F；Cl； CN；或具有 1 至 5 個 C 原子之視情況經鹵代之烷 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，
r	為 0、1、2、3 或 4，
t	在多次出現之情形中彼此獨立為 0、1、2 或 3，
u 及 v	彼此獨立為 0、1 或 2，
w	為 0 或 1，
x 及 y	彼此獨立為 0 或 1 至 12 之相同或不同的整數，

z 為 0 或 1，其中若毗鄰 x 或 y 為 0，則 z 為 0，

且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。

RM 混合物中組份 F 之化合物的濃度較佳為 2% 至 30%，極佳為 5% 至 20%。

在另一較佳實施例中，RM 混合物另外含有組份 G，其由一或多種鏈轉移劑組成以修飾聚合物膜之物理性質。藉助使用鏈轉移劑可控制聚合物膜中游離聚合物鏈的長度及/或兩個交聯點間聚合物鏈的長度。當鏈轉移劑之量增加時，聚合物膜中之聚合物鏈長度減小。尤佳之鏈轉移劑係選自硫醇化合物、極佳地液晶原或液晶硫醇。

極佳地，組份 G 包括一或多種硫醇化合物或由其組成，例如單官能硫醇(如十二烷硫醇)或多官能硫醇(如三甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯))。極佳者係液晶原或 LC 硫醇，如(例如)US 5,948,486、US 6,096,241 或 US 6,319,963 中所揭示。尤佳之硫醇係選自式 VI：



其中

A 及 B 彼此獨立係未經取代或經 1、2、3 或 4 個如上文所定義之基團 L 取代之 1,4-伸苯基或 1,4-伸環己基 1,4-伸苯基、或反式-1,4-伸環己基，

Z 係 -COO-、-OCO- 或單鍵，

R³ 係 F；Cl；CN；或具有 1 至 12 個、較佳 1 至 6 個 C 原

子之直鏈或具支鏈烷基、烯基、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原子視情況由F或Cl替代，

c 為0或1至6之整數，

d 為0或1，

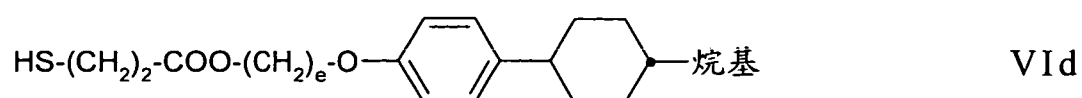
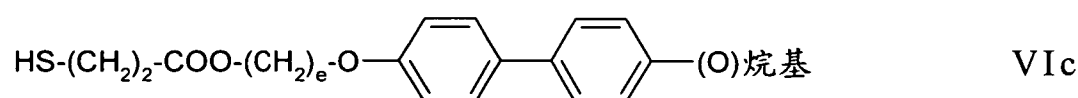
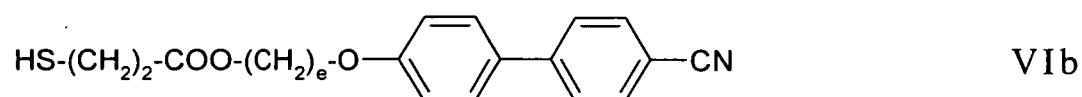
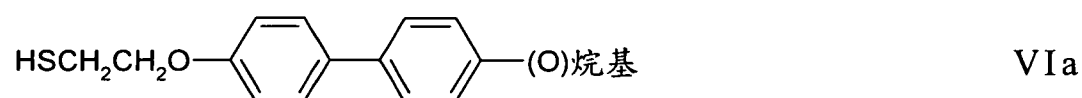
e 為0或1至12之整數，

f 為0或1，

g 為0、1或2，

限制條件係，若e為0，則d及f中至少一者為0。

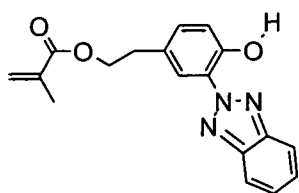
極佳之式VI化合物係彼等選自下列各式者：



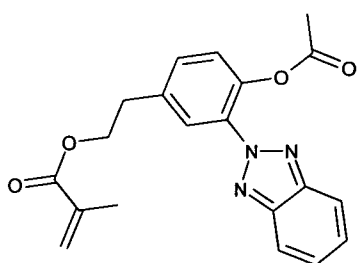
其中e為3或6，「烷基」係具有1至12個、較佳1至6個C原子之直鏈或具支鏈烷基且「(O)」係O原子或單鍵。

RM混合物中組份G之鏈轉移劑的濃度較佳為0.1%至5%，極佳為0.5%至2%。

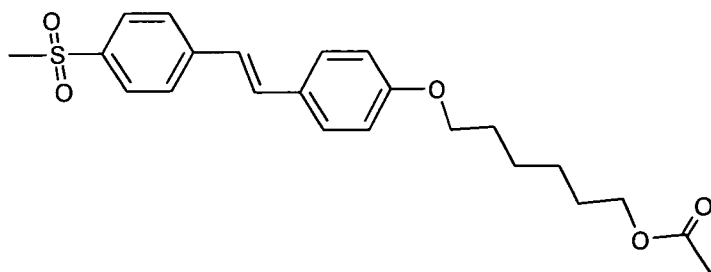
在另一較佳實施例中，RM混合物另外含有由一或多種吸收性染劑組成之組份H。藉由將一或多種染劑添加至RM混合物中，可進一步增加RM混合物及聚合物膜之帶寬。尤佳且適宜之染劑係彼等在250與400奈米間吸收者、極佳係彼等在用來聚合之輻射波長下具有吸收最大值者，具體而言UV染劑，如4,4''-氧化偶氮苯甲醚或Tinuvin®染劑(來自Ciba AG, Basel, Switzerland)，如(例如)2-(2'-羥基-5'-(2-甲基丙烯醯氧基氧基乙基)苯基)苯并三唑(化合物1)、2-丙烯酸2-甲基-2-[4-(乙醯氧基)-3-(2H-苯并三唑-2-基)苯基]乙基酯(化合物2)、或1-己醇-6-[4-[2-[4-(甲基磺醯基)苯基]乙基]苯氧基]-1-乙酸酯(化合物3)，如下文所示：



化合物 1



化合物 2



化合物 3

RM混合物中組份H之染劑的濃度較佳為0.1%至5%，極佳為0.5%至1.5%。

RM混合物亦可含有組份I，其由一或多種穩定劑或抑制劑組成以防止不期望自發性聚合，其係選自(例如)市售Irganox®系列(Ciba AG)，如Irganox 1076。RM混合物中組份I之穩定劑的濃度較佳為0.01%至0.2%，極佳為0.05%至0.1%。

除組份C之對掌化合物外，RM混合物可進一步含有一或多種對掌摻雜劑。適宜的不可聚合摻雜劑化合物係(例如)標準對掌摻雜劑(如R-或S-811、R-或S-1011、R-或S-2011、R-或S-3011、R-或S-4011、R-或S-5011、或CB 15(全部得自Merck KGaA, Darmstadt, Germany))、山梨醇(如WO 98/00428中所述)、氫化苯偶姻(如GB 2,328,207中所述)、對掌聯萘酚(如WO 02/94805中所述)、對掌聯萘酚縮醛(如WO 02/34739中所述)、對掌TADDOL(如WO 02/06265中所述)或具有經氟化連接基團之對掌化合物(如WO 02/06196或WO 02/06195中所述)。適宜的可聚合對掌化合物係(例如)彼等具有上文所列示式(CR1)至(CR7)者、或可聚合對掌材料Paliocolor® LC756(來自BASF AG, Ludwigshafen, Germany)。

本發明之另一較佳實施例係關於含有RM混合物及一或多種溶劑之溶液。可使用(例如)標準有機溶劑作為溶劑。該等溶劑可選自(例如)酮，例如，丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮或環己酮；乙酸酯，例如，乙酸甲酯、乙酸乙酯

或乙酸丁酯或乙醯乙酸甲酯；醇，例如，甲醇、乙醇或異丙醇；芳族溶劑，例如，甲苯或二甲苯；鹵代烴，例如，二氯甲烷或三氯甲烷；二醇或其酯，例如，PGMEA(丙二醇單甲基醚乙酸酯)、 γ -丁內酯及諸如此類。亦可使用上述溶劑之二元、三元或更多元混合物。溶劑中RM混合物之濃度較佳為20%至60%(係指溶劑中RM混合物之全部組份的總濃度)。

RM混合物亦可包括一或多種單反應性可聚合非液晶原化合物，其量較佳為0%至30%、極佳為0%至15%。典型實例係丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。

RM混合物亦可包括一或多種二-或多反應性可聚合非液晶原化合物，其量較佳為0%至30%、極佳為0%至15%，或者亦可包括二-或多反應性可聚合液晶原化合物。二反應性非液晶原化合物之典型實例係二丙烯酸烷基酯或二甲基丙烯酸烷基酯，其中烷基具有1至20個C原子。多反應性非液晶原化合物之典型實例係三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或異戊四醇四丙烯酸酯。

RM混合物亦可包括聚合黏結劑或一或多種能夠形成聚合黏結劑之單體及/或一或多種分散助劑。適宜的黏結劑及分散助劑揭示於(例如)WO 96/02597中。然而，較佳地，RM混合物不含黏結劑或分散助劑。

RM混合物可額外包括一或多種添加劑，例如，觸媒、敏化劑、穩定劑、抑制劑、鏈轉移劑、共反應單體、表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑、疏水劑、黏合

劑、流動改良劑、脫氣劑或消泡劑、除氣劑、稀釋劑、反應性稀釋劑、輔助劑、著色劑、染劑、顏料或奈米粒子。

極佳者係包括可聚合組份及視情況不可聚合組份或由其組成、較佳地基本上由其組成、極佳地全部由其組成之RM混合物，其中

可聚合組份由以下組成、較佳地完全由以下組成：

組份A，其如上文及下文所述(二苯乙炔RM)，

組份B，其如上文及下文所述(多反應性RM)，

組份C，其如上文及下文所述(對掌化合物)，

視情況組份F，其如上文及下文所述(額外RM)，

不可聚合組份含有一或多種選自由下列組成之群之組份：

組份D，其如上文及下文所述(起始劑)，

組份E，其如上文及下文所述(表面活性劑)，

組份G，其如上文及下文所述(鏈轉移劑)，

組份H，其如上文及下文所述(染劑)，

組份I，其如上文及下文所述(穩定劑)。

進一步較佳者係包括以下組份或由其組成、較佳地基本上由其組成、極佳地完全由其組成之RM混合物：

組份A，其如上文及下文所述，

組份B，其如上文及下文所述，

組份C，其如上文及下文所述，

組份D，其如上文及下文所述，

視情況組份E，其如上文及下文所述，

及一或多種選自由下列組成之群之組份：

組份F，其由一或多種不同於式I-III之RM組成，

組份G，其由一或多種鏈轉移劑組成，

組份H，其由一或多種染劑組成，

組份I，其由一或多種穩定劑組成。

RM混合物較佳地不含除組份A、B、C及F之彼等以外的其他可聚合化合物。

RM混合物較佳地呈現膽固醇LC相、極佳地在室溫下之膽固醇相、或碟狀相及膽固醇相。

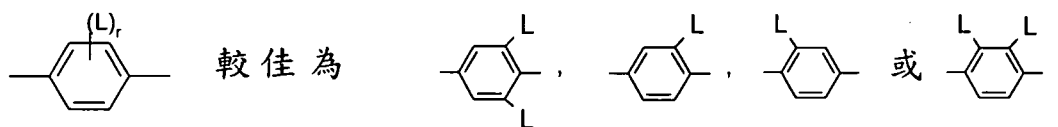
組份D、E、G、H及I之化合物係自參考文獻所習知或可購得。組份A、B、C及F之化合物可根據本身習知及闡述於參考文獻及有機化學標準著作中之方法或以與其類似之方式合成，例如，闡述於Houben-Weyl之Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart中之方法。尤其適宜的方法揭示於US 6,203,724中。其他適宜的合成方法亦闡述於下文及實例中。

式I化合物通常可藉由最初使經適宜取代之乙炔(例如，(三甲基甲矽烷基)乙炔)與適宜環己酮於丁基鋰存在下反應來合成，如在(例如)ACS Symposium Series (2001), 798 (Anisotropic Organic Materials), 195-205中所述。所得三級醇與適宜羧酸之酯化得到酯產物。隨後軸向乙炔系取代基與式D(B-G)₂之反應性盤狀衍生物偶合，其中D、B及Z皆具有式I之含義且G係適宜反應性基團或離去基團，例如，溴或碘，該偶合係經由鈀催化之偶合反應以類似於如

在(例如)J Org. Chem. 1997, 62, 7471或Tetrahedron Lett. 1993, 6403中所述方法之方式來實現。

在如上文及下文所示之式中，取代基L較佳係選自F；Cl；CN；NO₂；或具有1至12個C原子之直鏈或具支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其中烷基視情況經全氟化；或為P-Sp-。

極佳之取代基L係選自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-，尤其F、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、C(CH₃)₃、CH(CH₃)₂、OCH₃、COCH₃或OCF₃，最佳為F、Cl、CH₃、C(CH₃)₃、OCH₃或COCH₃，或為P-Sp-。



其中L各自獨立地具有上文所給含義中之一者。

烷基或烷氧基(即，其中末端CH₂基團由-O-替代)可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈，具有2、3、4、5、6、7或8個碳原子，且因此較佳係乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、或辛氧基，其亦可為(例如)甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

氧雜烷基(即，其中一個 CH_2 基團經-O-替代)較佳係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)、2-氧雜戊基、3-氧雜戊基或4-氧雜戊基、2-氧雜己基、3-氧雜己基、4-氧雜己基或5-氧雜己基、2-氧雜庚基、3-氧雜庚基、4-氧雜庚基、5-氧雜庚基或6-氧雜庚基、2-氧雜辛基、3-氧雜辛基、4-氧雜辛基、5-氧雜辛基、6-氧雜辛基或7-氧雜辛基、2-氧雜壬基、3-氧雜壬基、4-氧雜壬基、5-氧雜壬基、6-氧雜壬基、7-氧雜壬基或8-氧雜壬基或2-氧雜癸基、3-氧雜癸基、4-氧雜癸基、5-氧雜癸基、6-氧雜癸基、7-氧雜癸基、8-氧雜癸基或9-氧雜癸基。

其中一或多個 CH_2 基團經- $\text{CH}=\text{CH}$ -替代之烷基可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈，具有2至10個C原子且因此較佳係乙烯基、丙-1-烯基或丙-2-烯基、丁-1-烯基、丁-2-烯基或丁-3-烯基、戊-1-烯基、戊-2-烯基、戊-3-烯基或戊-4-烯基、己-1-烯基、己-2-烯基、己-3-烯基、己-4-烯基或己-5-烯基、庚-1-烯基、庚-2-烯基、庚-3-烯基、庚-4-烯基、庚-5-烯基或庚-6-烯基、辛-1-烯基、辛-2-烯基、辛-3-烯基、辛-4-烯基、辛-5-烯基、辛-6-烯基或辛-7-烯基、壬-1-烯基、壬-2-烯基、壬-3-烯基、壬-4-烯基、壬-5-烯基、壬-6-烯基、壬-7-烯基或壬-8-烯基、癸-1-烯基、癸-2-烯基、癸-3-烯基、癸-4-烯基、癸-5-烯基、癸-6-烯基、癸-7-烯基、癸-8-烯基或癸-9-烯基。

尤佳之烯基係 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基、 C_5 - C_7 -4-

烯基、C₆-C₇-5-烯基及C₇-6-烯基，尤其為C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基及C₅-C₇-4-烯基。特別佳之烯基實例係乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基及6-庚烯基及諸如此類。具有最多5個C原子之基團通常為較佳。

在其中一個CH₂基團經-O-替代且一個CH₂基團經-CO-替代之烷基中，該等基團較佳相鄰。因此，該等基團一起形成羧氧基-CO-O-或氧基羧基-O-CO-。較佳地，此基團係直鏈且具有2至6個C原子。因此，其較佳為乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、乙醯氧基甲基、丙醯氧基甲基、丁醯氧基甲基、戊醯氧基甲基、2-乙醯氧基乙基、2-丙醯氧基乙基、2-丁醯氧基乙基、3-乙醯氧基丙基、3-丙醯氧基丙基、4-乙醯氧基丁基、甲氧基羧基、乙氧基羧基、丙氧基羧基、丁氧基羧基、戊氧基羧基、甲氧基羧基甲基、乙氧基羧基甲基、丙氧基羧基甲基、丁氧基羧基甲基、2-(甲氧基羧基)乙基、2-(乙氧基羧基)乙基、2-(丙氧基羧基)乙基、3-(甲氧基羧基)丙基、3-(乙氧基羧基)丙基、4-(甲氧基羧基)丁基。

其中兩個或兩個以上CH₂基團經-O-及/或-COO-替代之烷基可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈且具有3至12個C原子。因此，其較佳係雙-羧基-甲基、2,2-雙-羧基-乙基、3,3-雙-羧基-丙基、4,4-雙-羧基-丁基、5,5-雙-羧基-戊基、

6,6-雙-羧基-己基、7,7-雙-羧基-庚基、8,8-雙-羧基-辛基、9,9-雙-羧基-壬基、10,10-雙-羧基-癸基、雙-(甲氧基羰基)-甲基、2,2-雙-(甲氧基羰基)-乙基、3,3-雙-(甲氧基羰基)-丙基、4,4-雙-(甲氧基羰基)-丁基、5,5-雙-(甲氧基羰基)-戊基、6,6-雙-(甲氧基羰基)-己基、7,7-雙-(甲氧基羰基)-庚基、8,8-雙-(甲氧基羰基)-辛基、雙-(乙氧基羰基)-甲基、2,2-雙-(乙氧基羰基)-乙基、3,3-雙-(乙氧基羰基)-丙基、4,4-雙-(乙氧基羰基)-丁基、5,5-雙-(乙氧基羰基)-己基。

經CN或CF₃單次取代之烷基或烯基較佳係直鏈。經CN或CF₃之取代可位於任一期望位置。

至少經鹵素單次取代之烷基或烯基較佳係直鏈。鹵素較佳係F或Cl，在多次取代之情形中，較佳為F。所得基團亦包含經全氟化基團。在單次取代之情形中，F或Cl取代基可位於任一期望位置，但較佳位於 ω -位。具有末端F取代基之尤佳直鏈基團之實例係氟甲基、2-氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基、5-氟戊基、6-氟己基及7-氟庚基。然而，並不排除其他位置之F。

R⁰及R⁰⁰較佳選自H、具有1至12個C原子之直鏈或具支鏈烷基。

-CY¹=CY²-較佳為-CH=CH-、-CF=CF-或-CH=C(CN)-。

鹵素係F、Cl、Br或I，較佳為F或Cl。

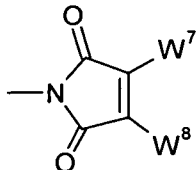
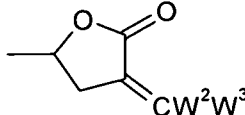
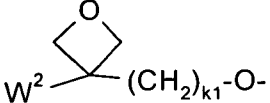
R、R¹及R²可為非對掌或對掌基團。尤佳之對掌基團係(例如)2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、

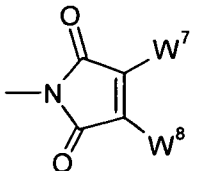
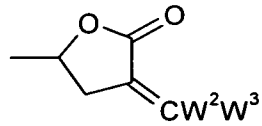
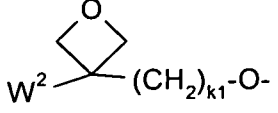
3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基，尤其為2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基己氧基、1-甲基己氧基、2-辛基氧基、2-氧雜-3-甲基丁基、3-氧雜-4-甲基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛醯基氧基、5-甲基庚基氧基羰基、2-甲基丁炔基氧基、3-甲基戊醯基氧基、4-甲基己醯基氧基、2-氯丙醯基氧基、2-氯-3-甲基丁炔基氧基、2-氯-4-甲基戊醯基氧基、2-氯-3-甲基戊醯基氧基、2-甲基-3-氧雜戊基、2-甲基-3-氧雜己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛基氧基、2-氟癸基氧基、1,1,1-三氟-2-辛基氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛基氧基。極佳者係2-己基、2-辛基、2-辛基氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基及1,1,1-三氟-2-辛基氧基。

較佳之非對掌具支鏈基團係異丙基、異丁基(=甲基丙基)、異戊基(=3-甲基丁基)、異丙氧基、2-甲基-丙氧基及3-甲基丁氧基。

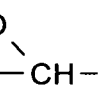
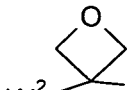
可聚合基團P及P⁰表示能夠參與聚合反應(如自由基或離子鏈聚合、加聚或縮聚反應)之基團，或者在聚合物類似反應中能夠接枝(例如，藉由縮合或加成)至聚合物主鏈之基團。尤佳者係用於鏈式聚合反應(如自由基、陽離子或陰離子聚合)之可聚合基團。極佳者係包括C-C雙鍵或三鍵之可聚合基團及能夠藉由開環反應聚合的可聚合基團，如

環氧丙烷或環氧化物。

適宜及較佳之可聚合基團包含(但不限於) $\text{CH}_2=\text{CW}^1-$ 、 $\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-$ 、 $\text{W}^2\text{HC}-\text{CH}-$ 、、、、 $\text{CH}_2=\text{CW}^2-(\text{O})_{k1}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}-$ 、 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HS}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HW}^2\text{N}-$ 、 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{COO})_{k1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k2}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CO})_{k1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k2}-$ 、 $\text{Phe}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{HOOC}-$ 、 $\text{OCN}-$ 及 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si}-$ ，其中 W^1 係H、F、Cl、CN、 CF_3 、苯基或具有1至5個C原子之烷基、尤其H、Cl或 CH_3 ， W^2 及 W^3 彼此獨立為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^4 、 W^5 及 W^6 彼此獨立為Cl、具有1至5個C原子之氧雜烷基或氧雜羰基烷基， W^7 及 W^8 彼此獨立為H、Cl或具有1至5個C原子之烷基，Phe係視情況較佳經一或多個如上文所定義之基團L(除P-Sp-之含義以外)取代之1,4-伸苯基，且 k_1 及 k_2 彼此獨立為0或1。

極佳之可聚合基團係選自 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-$ 、 $\text{W}^2\text{HC}-\text{CH}-$ 、、、、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-$

$\text{CH}_2)_2\text{N-CO-}$ 、 $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-}$ 、 $\text{HS-CW}^2\text{W}^3\text{-}$ 、 $\text{HW}^2\text{N-}$ 、 HO-
 $\text{CW}^2\text{W}^3\text{-NH-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-NH-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-(COO)}_{k1}\text{-Phe-(O)}_{k2}\text{-}$
 $\text{CH}_2=\text{CH-(CO)}_{k1}\text{-Phe-(O)}_{k2}\text{-}$ 、 Phe-CH=CH- 、 HOOC- 、
 OCN- 及 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si-}$ ，其中 W^1 係H、F、Cl、CN、 CF_3 、苯
 基或具有1至5個C原子之烷基，尤其為H、F、Cl或 CH_3 ，
 W^2 及 W^3 彼此獨立為H或具有1至5個C原子之烷基，尤其為
 H、甲基、乙基或正丙基， W^4 、 W^5 及 W^6 彼此獨立為Cl、
 具有1至5個C原子之氧雜烷基或氧雜羰基烷基， W^7 及 W^8 彼
 此獨立為H、Cl或具有1至5個C原子之烷基，Phe係視情況
 較佳經一或多個如上文所定義之基團L(除P-Sp-之含義以
 外)取代之1,4-伸苯基，且 k_1 及 k_2 彼此獨立為0或1。

最佳之可聚合基團係選自 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-COO-}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CF-COO-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH-OCO-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH-O-}$ 、
 W^2HC  CH- 及 W^2  $(\text{CH}_2)_{k1}\text{-O-}$ 。

可根據為普通專業人士所習知及闡述於參考文獻之方法
 來實施聚合，例如闡述於D. J. Broer; G. Challa; G. N.
 Mol, *Macromol. Chem*, 1991, 192, 59中之方法。

間隔基團Sp較佳選自式 $\text{Sp}'\text{-X}'$ 以使P-Sp-為 $\text{P-Sp}'\text{-X}'$ ，
 其中

Sp' 係具有1至20個C原子、較佳具有1至12個C原子
 之伸烷基，其視情況經F、Cl、Br、I或CN單次
 取代或多次取代，且其中一或多個不毗鄰 CH_2
 基團在每一情形中彼此獨立地視情況以使O及/

或S原子不會彼此直接連接之方式經-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-NR⁰-CO-O-、-O-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-NR⁰-、-CH=CH-或-C≡C-替代，

X' 係-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰-、-CY¹=CY²-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵，

R⁰及R⁰⁰ 彼此獨立係H或具有1至12個C原子之烷基，及

Y¹及Y² 彼此獨立係H、F、Cl或CN。

X'較佳係-O-、-S-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰-或單鍵。

典型基團Sp'係(例如)-(CH₂)_{p1}-、-(CH₂CH₂O)_{q1}-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-或-(SiR⁰R⁰⁰-O)_{p1}-，其中p1係2至12之整數，q1係1至3之整數且R⁰及R⁰⁰具有上文所給之含義。

較佳之基團Sp'係(例如)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。其他較佳者係對掌間隔基團。

其他較佳者係其中可聚合基團直接連接至不含間隔基團Sp之液晶原基團的化合物。

倘若化合物具有兩個或更多個基團P-Sp-，則可聚合基團P與間隔基團Sp可相同或不同。

在另一較佳實施例中，桿條狀化合物包括一或多個端基 $R^{1,2}$ 或取代基L或 R^3 ，其可經兩個或更多個可聚合基團P或P-Sp-(多官能可聚合基團)取代。此類型之適宜多官能可聚合基團揭示於(例如)US 7,060,200 B1及US 2006/0172090 A1中。極佳者係包括一或多個選自下列各式之多官能可聚合基團的化合物：

-X-烷基-CHP ¹ -CH ₂ -CH ₂ P ²	P1
-X'-烷基-C(CH ₂ P ¹)(CH ₂ P ²)-CH ₂ P ³	P2
-X'-烷基-CHP ¹ CHP ² -CH ₂ P ³	P3
-X'-烷基-C(CH ₂ P ¹)(CH ₂ P ²)-C _{aa} H _{2aa+1}	P4
-X'-烷基-CHP ¹ -CH ₂ P ²	P5
-X'-烷基-CHP ¹ P ²	P5
-X'-烷基-CP ¹ P ² -C _{aa} H _{2aa+1}	P6
-X'-烷基-C(CH ₂ P ¹)(CH ₂ P ²)-CH ₂ OCH ₂ - C(CH ₂ P ³)(CH ₂ P ⁴)CH ₂ P ⁵	P7
-X'-烷基-CH((CH ₂) _{aa} P ¹)((CH ₂) _{bb} P ²)	P8
-X'-烷基-CHP ¹ CHP ² -C _{aa} H _{2aa+1}	P9

其中

烷基 係具有1至12個C原子之直鏈或具支鏈伸烷基，

其未經取代、經F、Cl、Br、I或CN單次取代或多次取代，且其中一或多個不毗鄰CH₂基團在每一情形中彼此獨立地視情況以使O及/或S原子不會彼此直接連接之方式經-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-SO₂-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰⁰-、-CY¹=CY²-或-C≡C-替代，其中R⁰及R⁰⁰具有上文所給之含義；或表示單鍵，

aa及bb 彼此獨立為0、1、2、3、4、5或6，

X' 係如上文所定義，且

P¹⁻⁵ 彼此獨立具有上文針對P所給含義中之一者。

本發明之對掌LC聚合物膜之製備可藉由為專業人士所習知及闡述於參考文獻中之方法來實施，例如闡述於D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, *Macromol. Chem*, 1991, 192, 59中之方法。通常，將RM混合物或包括其之調配物塗佈或以另外方式施加至基板上，在此其配向為一致定向、較佳地平面配向(即，桿條狀RM或LC分子之長分子軸經配向平行於基板)，並在經選擇溫度下(例如)藉由暴露於熱或光化輻射、較佳地藉由光聚合、極佳地藉由UV-光聚合以其LC相原位聚合以固定LC分子之配向。若需要，可藉由額外方式(如剪切或退火LC材料、對基板實施表面處理或向LC材料中加入表面活性劑)促進一致配向。

可使用(例如)玻璃或石英薄板或塑料膜作為基板。亦可

在聚合之前及/或期間及/或之後於經塗佈材料上方安置第二基板。該等基板可在聚合之後移除或保留。當在藉由光化輻射固化之情形中使用兩個基板時，必須有至少一個基板對於聚合所用之光化輻射係可透射的。可使用各向同性或雙折射基板。若在聚合後不將基板自聚合膜移除，則較佳使用各向同性基板。

適宜及較佳之塑膠基板係(例如)諸如下列等聚酯膜：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚乙烯醇(PVA)、聚碳酸酯(PC)或三乙醯纖維素(TAC)，極佳為PET或TAC膜。可使用(例如)在單軸拉伸塑膠膜作為雙折射基板。PET膜可以(例如)商標名 Melinex® 購自 DuPont Teijin Films。

較佳地，將RM混合物溶於溶劑中。隨後藉由(例如)旋塗或印刷或其他習知技術將溶液塗佈或印刷至基板上且在聚合之前蒸發出溶劑。在許多情形中，需適當地加熱混合物以促進溶劑蒸發。

RM混合物或調配物可藉由習用塗佈技術(如，旋塗或刮塗)施加至基板上。其亦可藉由為專業人士所習知之習用印刷技術施加至基板上，例如，絲網印刷、膠版印刷、卷帶式印刷、印字機印刷、凹版印刷、輪轉式凹版印刷、柔性版印刷、凹雕印刷、移動印刷、熱封印刷、噴墨印刷或藉助印模或印刷版之印刷。

RM混合物較佳地應呈現平面配向。此可藉由(例如)摩擦處理基板、藉由在塗佈期間或之後剪切材料、藉由在聚合

之前退火材料、藉由施加配向層、藉由對經塗佈材料施加磁場或電場、或藉由向混合物中加入表面活性化合物來達成。關於配向技術之綜述由(例如)I. Sage於「Thermotropic Liquid Crystals」(由G. W. Gray編輯, John Wiley & Sons, 1987, 第75-77頁)中及T. Uchida及H. Seki於「Liquid Crystals-Applications and Uses 第3卷」(由B. Bahadur編輯, World Scientific Publishing, Singapore 1992, 第1-63頁)中給出。關於配向材料及技術之綜述由J. Cognard於Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, 增刊1 (1981), 第1-77頁中給出。

亦可在基板上施加配向層並在該配向層上提供RM混合物。適宜的配向層在業內已習知, 例如, 經摩擦聚醯亞胺或如US 5,602,661、US 5,389,698或US 6,717,644中所述藉由光配向法所製得之配向層。

亦可藉由在聚合之前使RM混合物在高溫但低於其澄清溫度下、較佳地在低於其澄清溫度 2° 至 10° 範圍內、極佳地在低於其澄清溫度 10° 下、且最佳地在低於其澄清溫度 2° 下退火來引發或改良配向。

藉由(例如)使可聚合材料暴露於熱或光化輻射可實現聚合。光化輻射意指用諸如UV光、IR光或可見光等光來輻照, 用X-射線或 γ 射線來輻照或用高能粒子(例如離子或電子)來輻照。較佳地, 藉由UV輻照來實施聚合。可使用(例如)單一UV燈或一組UV燈作為用於光化輻射之源。當採用高燈功率時, 可減少固化時間。光化輻射之另一可能源係

雷射，例如，UV、IR或可見光雷射。

固化時間尤其視RM混合物之反應性、塗層之厚度、聚合起始劑之類型及UV燈之功率而定。固化時間較佳 ≤ 5 分鐘，極佳 ≤ 3 分鐘，最佳 ≤ 1 分鐘。對於大量生產而言， ≤ 30 秒之短固化時間較佳。

聚合製程並不限於一個固化步驟。亦可藉由兩個或兩個以上的步驟來實施聚合，其中將膜依次暴露於兩個或兩個以上的同類燈、或兩個或兩個以上的不同燈。不同固化步驟之固化溫度可相同或不同。來自不同燈之燈功率及劑量亦可相同或不同。除上述條件以外，製程步驟亦可在暴露於不同燈之間包含加熱步驟，如(例如)JP 2005-345982 A及JP 2005-265896 A中所述。

較佳地，在空氣中實施聚合，但亦可在惰性氣體氛圍(如氮或氬)中聚合。

本發明之聚合物膜的厚度較佳為0.3至10微米，極佳為3至7微米，最佳為4至6微米。

本發明聚合物膜及材料可在LCD之可切換LC單元外部使用或者在形成可切換LC單元並含有可切換LC介質之兩個基板(通常為玻璃基板)之間使用(單元內應用)。

本發明之聚合物膜及材料可用於習用LC顯示器，例如，具有垂直配向之顯示器，如DAP(配向相位變形)、ECB(電控雙折射)、CSH(彩色超垂直排列)、VA(垂直配向)、VAN或VAC(垂直配向向列型或膽固醇型)、MVA(多域垂直配向)、PVA(圖案化垂直配向)或PSVA(聚合物穩定

之垂直配向)模式；具有彎曲或雜合配向之顯示器，如OCB(光學補償彎曲單元或光學補償雙折射)、R-OCB(反射OCB)、HAN(雜合配向向列型)或pi-單元(π -單元)模式；具有扭曲配向之顯示器，如TN(扭曲向列型)、HTN(高度扭曲向列型)、STN(超扭曲向列型)、AMD-TN(主動矩陣驅動之TN)模式；具有IPS(平面內切換)模式之顯示器；或在光學各向同性相中進行切換之顯示器。

本發明聚合物膜可用於各種類型的光學膜，如扭曲光學延遲器、反射式偏光器及亮度增強膜。

在上下文中百分比均係重量百分比，除非另有說明。所有溫度皆以攝氏度給出。m.p.表示熔點，cl.p.表示澄清點， T_g 表示玻璃化轉變溫度。此外，C=晶態，N=向列相，S=碟狀相且I=各向同性相。該等符號間之數據表示轉變溫度。 Δn 表示在589奈米及20°C下量測的光學各向異性或雙折射率($\Delta n = n_e - n_o$ ，其中 n_o 表示平行於分子縱軸之折射率且 n_e 表示垂直於分子縱軸之折射率)。除非另外明確說明，否則在20°C下量測光學及電光學數據。「澄清點」及「澄清溫度」意指溫度自LC相過渡至各向同性相。

在本發明膽固醇RM混合物或膜中，雙折射率 Δn 如下定義

$$\Delta n = n_e - n_o$$

其中 n_e 係非常折射率且 n_o 係尋常折射率，且平均折射率 $\bar{n}$ 係藉由以下方程給出：

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{2n_o^2 + n_e^2}{3}}$$

平均折射率 $\bar{n}$ 及尋常折射率 n_o 可使用阿貝 (Abbe) 折射儀量測。隨後可自上述方程計算 Δn 。

估計膽固醇混合物之雙折射率的另一方式係量測主體之雙折射率。此可藉由製備不含對掌組份之混合物及在阿貝折射儀上量測主體混合物之雙折射率來實施。

近似膽固醇型之雙折射率的另一方法係量測向列型主體之雙折射率。向列型主體之雙折射率應與反射可見光之膽固醇液晶的雙折射率極為類似。除非另有說明，如上文及下文所給膽固醇材料或膜之雙折射率值係藉由此方法獲得。

在反射峰之半高度處反射帶中心 λ_o 係藉由以下方程給出

$$\lambda_o = P\bar{n}$$

其中 P 係膽固醇相之螺距程度且 $\bar{n}$ 係其平均折射率。當反射帶係使用光譜儀量測時，反射帶之中心亦可藉由以下方程來描述：

$$\lambda_o = (\lambda_{\max} - \lambda_{\min}) / 2$$

其中 $\lambda_{\max}$ 及 $\lambda_{\min}$ 係反射帶在反射峰之半高度處的最大及最小波長。

除非另有說明，否則反射帶中心 λ_o 係藉由使用 UV-Vis 光譜儀量測反射帶及在反射峰之半高度處量測最大波長來量測。

反射帶寬 $\Delta\lambda$ 如下定義：

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_o \Delta n}{\bar{n}}$$

且亦可表示為 $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ 。

除非另有說明，否則反射帶寬 $\Delta\lambda$ 係藉由使用UV-Vis光譜儀量測膽固醇膜之反射帶及在其半高度處量測反射峰之寬度來量測。

在本說明書之闡述及技術方案中，除非另有說明，否則光學性質(如雙折射率、反射帶之中心及帶寬)係藉由如上所述之方法測定。

除非另有說明，否則如上文及下文中所給之可聚合混合物之組份百分比係指混合物可聚合混合物中固體之總量，即，不包含溶劑。

除非上下文另外明確指明，否則本文術語之本文所用複數形式應視為包含單數形式且反之亦然。

在本說明書之闡述及技術方案中，詞語「包括」及「含有」及該等詞語之變化形式例如「包括(comprising及comprises)」意指「包含但不限於」，且並非意欲(且不)將其他組份排除在外。

應瞭解，可對本發明之前述實施例作出修改，同時仍屬於本發明之範圍。除非另有說明，否則本說明書中所揭示之每一特徵皆可由適合於相同、等價或類似目的之替代特徵所替代。因此，除非另有說明，否則每一所揭示特徵僅係一類相當或類似特徵的一個實例。

本說明書中所揭示之全部特徵可以任一組合進行組合，只是其中至少某些此等特徵及/或步驟相互排斥之組合除外。具體而言，本發明之較佳特徵適用於本發明之全部態樣且可以任一組合使用。同樣地，非必需組合中所闡述之

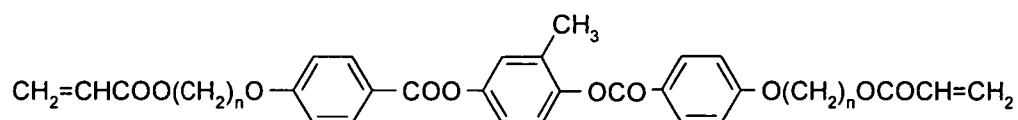
特徵可單獨使用(不組合使用)。

以下實例意欲闡釋本發明，而非限制本發明。下文所闡述之方法、結構及性質亦可應用於或轉移至本發明中所主張但未明確闡述於上述說明書或實例中之材料。

實例 1

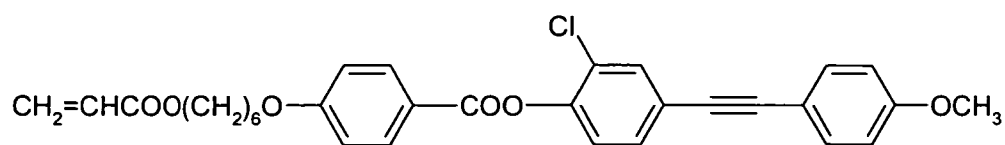
RM混合物A如下進行調配：

化合物	濃度(重量%)
(1)	17.20 %
(2)	4.22 %
(3)	70.00 %
(4)	2.50 %
(5)	1.00 %
Irgacure 907®	5.00 %
Irganox 1076®	0.08 %

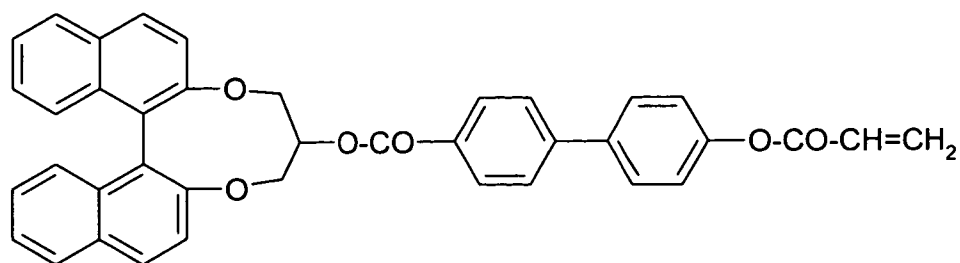


(1): n=3

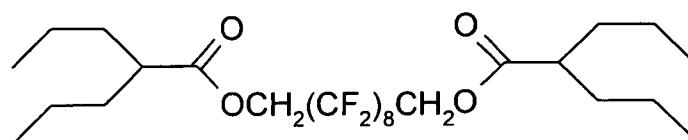
(2): n=6



(3)



(4)



(5)

化合物(1)及(2)係自參考文獻所習知且可藉由(例如)Broer等人之 Makromol. Chem. 190, 2255ff 及 3201ff (1991)中所述之方法或以與其類似之方式製備。化合物(3)及其適宜的製備方法闡述於 US 2008/0143943 A1 及 US 6,514,578 中。化合物(4)可(例如)藉由如 US 7,223,450 中所述之方法或以與其類似之方式製備。化合物(5)及其製備方法闡述於 GB 2 383 040 A1 中。

混合物 A 在室溫下呈現膽固醇相且在 119.2°C 下呈現膽固醇-各向同性過渡相。

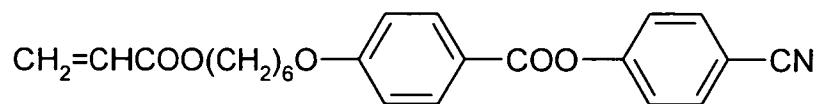
用混合物 A 存於甲苯中之 40% 溶液以 3000 rpm 旋塗經摩擦聚醯亞胺塗佈之載玻片 30 秒。使所得層在 100°C 下退火 1 分鐘以配向液晶。隨後使膜冷卻至室溫，並藉由暴露於 250-450 奈米之光在空氣中於室溫下光聚合 1 分鐘，以得到聚合膽固醇膜，其最大反射波長 $\lambda_{\max}$ 為 641 奈米且半高度處之帶寬 $\Delta\lambda$ 為 115 奈米。聚合物膜之透射率與波長示於圖 1

中。

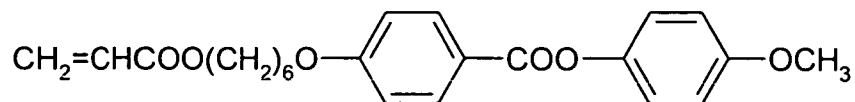
比較實例 1

RM 混合物 C 如下進行調配：

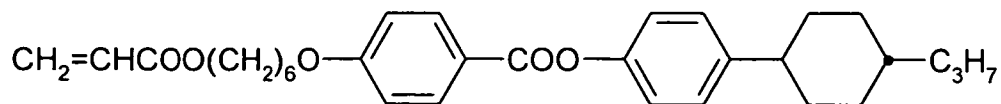
化合物	濃度(重量%)
(1)	32.88 %
(2)	8.14 %
(6)	15.00 %
(7)	15.00 %
(8)	20.00 %
(4)	2.90 %
(5)	1.00 %
Irgacure 907®	5.00 %
Irganox 1076®	0.08 %



(6)



(7)



(8)

化合物(6)及(7)係自參考文獻所熟知且可(例如)藉由如 Whitcombe 等人之 J. Polym. Sci. Polym. Chem. 29, 251-259 (1991) 中所闡述之方法或以與其類似之方式製備。化合物(8)及其適宜的製備方法闡述於 US 6,344,154 中。

混合物 C 在室溫下呈現膽固醇相且在 79.2°C 下呈現膽固醇-各向同性過渡相。

膽固醇聚合物膜係自混合物 C 藉由與實例中所述者相同的方法來製備，只是退火溫度為 77°C。聚合物膜之最大反射波長 $\lambda_{\max}$ 為 634 奈米且半高度處之帶寬 $\Delta\lambda$ 為 78 奈米。聚合物膜之透射率與波長示於圖 1 中。

圖 1 容許分別自混合物 A 及混合物 C 所製備之聚合物膜的反射帶寬 $\Delta\lambda$ 進行直接比較。可以看出，包括式 I 之化合物(3)之混合物 A 得到帶寬明顯比其中化合物(3)由化合物(6)、(7)及(8)替代之混合物 C 高的聚合物膜。

實例 2

RM 混合物 B 如下進行調配：

化合物	濃度(重量%)
(1)	16.32 %
(2)	4.00 %
(3)	70.00 %
(4)	3.60 %
(5)	1.00 %
Irgacure 907®	5.00 %
Irganox 1076®	0.08 %

混合物B在室溫下呈現膽固醇相且在118.2℃下呈現膽固醇-各向同性過渡相。

膽固醇聚合物膜係自混合物B藉由與實例1中所述者相同的方法來製備。聚合物膜之最大反射波長 $\lambda_{\max}$ 為501奈米且半高度處之帶寬 $\Delta\lambda$ 為68奈米。聚合物膜之透射率與波長示於圖2中。

比較實例2

RM混合物D如下進行調配：

化合物	濃度(重量%)
(1)	32.20 %
(2)	7.97 %
(6)	15.00 %
(7)	15.00 %
(8)	20.00 %
(4)	3.75 %
(5)	1.00 %
Irgacure 907®	5.00 %
Irganox 1076®	0.08 %

混合物D在室溫下呈現膽固醇相且在76.7℃下呈現膽固醇-各向同性過渡相。

膽固醇聚合物膜係自混合物D藉由與實例1中所述者相同的方法來製備，只是退火溫度為74℃。聚合物膜之最大反射波長 $\lambda_{\max}$ 為501奈米且半高度處之帶寬 $\Delta\lambda$ 為56奈米。聚合物膜之透射率與波長示於圖2中。

圖2容許分別自混合物B及混合物D所製備之聚合物膜的反射帶寬 $\Delta\lambda$ 進行直接比較。可以看出，包括式I之化合物(3)之混合物B得到帶寬明顯比其中化合物(3)由化合物(6)、(7)及(8)替代之混合物D高的聚合物膜。

實例3

RM混合物E如下進行調配：

化合物	濃度(重量%)
(1)	16.94 %
(2)	4.23 %
(3)	70.00 %
(4)	2.75 %
(5)	1.00 %
Irgacure 907®	5.00 %
Irganox 1076®	0.08 %

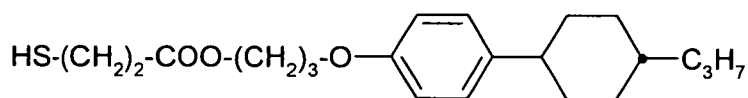
混合物E在室溫下呈現膽固醇相且在116.8℃下呈現膽固醇-各向同性過渡相。

用混合物E溶於甲苯中之50%溶液以1000 rpm旋塗經摩擦聚醯亞胺塗佈之載玻片30秒。將所得層在100℃下退火1分鐘以配向液晶。隨後使膜冷卻至80℃，並藉由暴露於250-450奈米之光在空氣中於80℃下使用30 mw/公分²之固化功率光聚合1分鐘以得到聚合膽固醇膜，其最大反射波長 $\lambda_{\max}$ 為710奈米且半高度處之帶寬 $\Delta\lambda$ 為260奈米。聚合物膜之透射率與波長示於圖3中。該膜呈現寬反射帶寬。

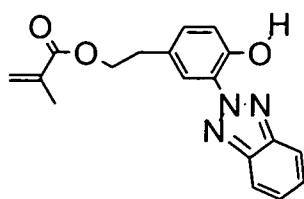
實例4

RM混合物F如下進行調配：

化合物	濃度(重量%)
(1)	22.94 %
(2)	5.73 %
(3)	49.75 %
(4)	2.50 %
(5)	1.00 %
(6)	10.00 %
(9)	2.00 %
(10)	1.00 %
Irgacure 907®	5.00 %
Irganox 1076®	0.08 %



(9)



(10)

鏈轉移劑(9)闡述於US 6,319,963中。可聚合染劑(10)可購得(Sigma-Aldrich)。

混合物F在室溫下呈現膽固醇相且在95.1°C下呈現膽固醇-各向同性過渡相。

用混合物E溶於甲苯中之50%溶液以1000 rpm旋塗經摩擦聚醯亞胺塗佈之載玻片30秒。將所得層在93°C下退火1分鐘以配向液晶。隨後使膜冷卻至80°C，並藉由暴露於250-450奈米之光在空氣中於80°C下使用75 mw/公分²之固化功率光聚合1分鐘以得到聚合膽固醇膜，其最大反射波長 λ_{max} 為760奈米且半高度處之帶寬 $\Delta\lambda$ 為335奈米。聚合物膜之透射率與波長示於圖4中。該膜呈現寬反射帶寬。

實例5

調配以下膽固醇RM混合物：

化合物	濃度(重量%)
(1)	33.00 %
(3)	61.50 %
(4)	3.00 %
(5)	1.00 %
(10)	1.30 %
Irgacure 819®	0.20 %

將混合物轉化為於甲苯：環己酮中之40%溶液且隨後過濾至0.2微米。使用Meyer 10號棒將所得溶液棒塗至經摩擦PET上。將所得膜在100°C下退火1分鐘。將經配向膜在80°C下於氮氣氛中在TLK燈下暴露於0.33 mW/公分² 120秒。在Dr Honle中以20 mW/公分²於氮氣氛中對膜實施後固化30秒。聚合物膜之透射率與波長示於圖5中。該膜呈現寬反射帶寬。

實例 6

調配以下膽固醇RM混合物：

化合物	濃度(重量%)
(1)	32.50 %
(3)	62.475 %
(4)	3.00 %
(10)	1.30 %
Irgacure 651®	0.70 %
TEGO®Rad 2500	0.025%

TEGO® Rad 2500係市售、可交聯滑動、防黏連及脫氣添加劑(來自Evonik Industries)。將混合物轉化為於甲苯:環己酮中之40%溶液且隨後過濾至0.2微米。使用RK 3號棒將所得溶液棒塗至經摩擦PET上。將所得膜在100°C下退火1分鐘。將經配向膜在80°C下於氮氣氛中在TLK燈下暴露於0.35 mW/公分² 240秒。在Dr Honle中以50 mW/公分²在氮氣氛中對該膜實施後固化60秒。聚合物膜之透射率與波長示於圖6中。該膜呈現寬反射帶寬。

【圖式簡單說明】

圖1展示實例1之聚合物膜及比較實例1之聚合物膜的透射率與波長曲線；

圖2展示實例2之聚合物膜及比較實例2之聚合物膜的透射率與波長曲線；

圖3展示實例3之聚合物膜的透射率與波長曲線；

圖4展示實例4之聚合物膜的透射率與波長曲線；

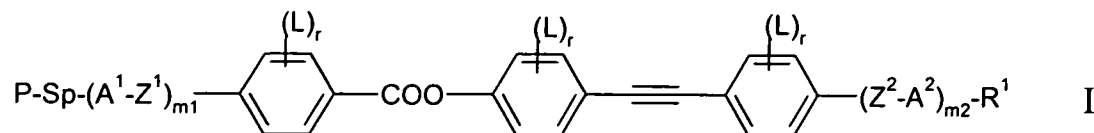
圖5展示實例5之聚合物膜的透射率與波長曲線；及
圖6展示實例6之聚合物膜的透射率與波長曲線。

七、申請專利範圍：

103年7月8日 修正 劃線 頁(本)

1. 一種混合物，其包括以下組份

A) 30%至80%的組份A，其由一或多種式I化合物組成



其中

P 係可聚合基團，

Sp 係間隔基團或單鍵，

$A^{1,2}$ 彼此獨立表示 1,4-伸苯基或萘-2,6-二基，其中一或多個 CH 基團視情況由 N 替代，且其未經取代或經一或多個基團 L 取代，

$Z^{1,2}$ 在多次出現之情形中彼此獨立選自 -COO-、-OCO-、-O-COO-、-C≡C-或單鍵，

R^1 表示 P-Sp-、F、Cl、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-SF₅、或具有 1 至 12 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷基，其中一或多個 CH₂ 基團視情況以 O 及 / 或 S 原子不會彼此直接連接之方式經 -O-、-S-、-CO-、-CS-或 NR⁰ 替代，且其中一或多個 H 原子視情況由 F 或 Cl 替代，

L 在多次出現之情形中彼此獨立選自 P-Sp-；F；Cl；Br；I；-CN；-NO₂；-NCO；-NCS；-OCN；-SCN；-C(=O)NR⁰R⁰⁰；-C(=O)X；-C(=O)OR⁰；-C(=O)R⁰；-NR⁰R⁰⁰；-OH；-SF₅；視情況經取代之甲矽烷基；具有 1 至 12 個、較佳

地1至6個C原子之芳基或雜芳基；及具有1至12個、較佳1至6個C原子之直鏈或具支鏈烷基、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原子視情況由F或Cl替代，

X 係鹵素，

R^0 及 R^{00} 彼此獨立為H或具有1至12個C原子之烷基，

r 在多次出現之情形中彼此獨立為0、1、2、3或4，較佳為0或1，

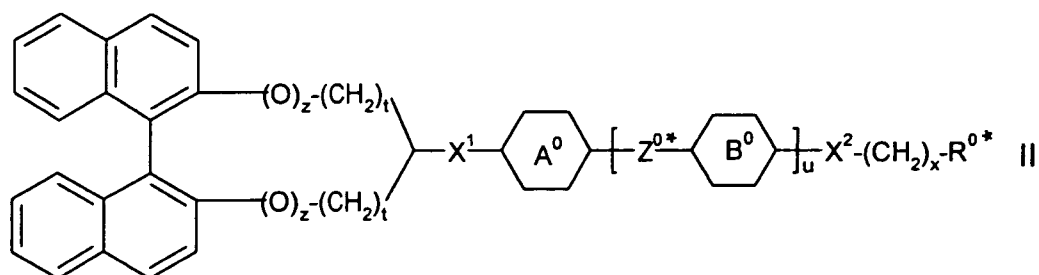
m1及m2 彼此獨立為0或1，

及

B) 5%至50%的組份B，其由一或多種具有兩個或更多個可聚合基團之反應性液晶原組成，其可選自其中 R^1 係P-Sp之式I化合物，或選自額外化合物，

及

C) 0.2%至10%的組份C，其由一或多種式II化合物組成，



其中

R^{0*} 係H或 P^0 ，其中 P^0 係可聚合基團，較佳係丙烯

鹽基、甲基丙烯鹽基、環氧丙烷基團、環氧基團、乙烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚基團或苯乙烯基團，

A^0 及 B^0 在多次出現之情形中彼此獨立係未經取代或經 1、2、3 或 4 個如上所定義之基團 L 取代之 1,4-伸苯基、或反式-1,4-伸環己基，

X^1 及 X^2 彼此獨立係 -O-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O- 或單鍵，

Z^{0*} 在多次出現之情形中彼此獨立係 -COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH- 或單鍵，

t 彼此獨立為 0、1、2 或 3，

u 係 0、1 或 2，

x 係 0 或 1 至 12 之整數，

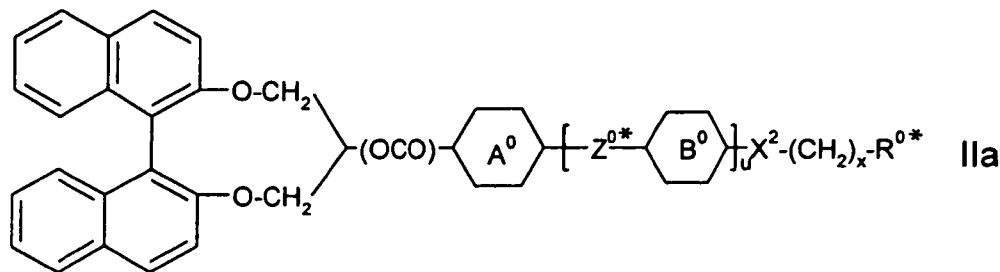
z 係 0 或 1，

且其中苯環可另外經一或多個相同或不同的基團 L 取代，及

D) 0.01% 至 8% 的組份 D，其係由一或多種聚合起始劑組成。

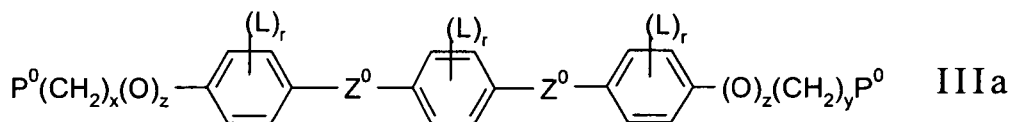
- 如請求項 1 之混合物，其特徵在於在式 I 中 $m_1 = m_2 = 0$ 且 R^1 係選自具有 1 至 12 個 C 原子之烷基、烷氧基、硫烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基。

3. 如請求項1或2之混合物，其特徵在於該等式II化合物係選自式IIa



其中 A^0 、 B^0 、 Z^{0*} 、 R^{0*} 、 u 及 x 皆具有如請求項1中所給之含義，且(OCO)表示-O-CO-或單鍵。

4. 如請求項1或2之混合物，其特徵在於組份B之該等化合物係選自式IIIa



其中

Z^0 係 -COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=CH-COO-或單鍵，

P^0 在多次出現之情形中彼此獨立係可聚合基團，

L 具有如請求項1中所給含義之一者，

r 為0、1、2、3或4，

x 及 y 彼此獨立為0或1至12相同或不同的整數，

z 為0或1，其中若毗鄰 x 或 y 為0，則 z 為0。

5. 如請求項1或2之混合物，其特徵在於其另外含有由一或多種表面活性劑組成之組份E。
6. 如請求項1或2之混合物，其特徵在於其由以下組份組

成：

組份 A，其如請求項 1 或 2 中所述，

組份 B，其如請求項 1 或 3 中所述，

組份 C，其如請求項 1 或 4 中所述，

組份 D，其如請求項 1 中所述，

視情況組份 E，其如請求項 5 中所述，

及一或多種選自由下列組成之群之組份：

組份 F，其由一或多種不同於式 I、II 或 IIIa 之 RM 組成，

組份 G，其由一或多種鏈轉移劑組成，

組份 H，其由一或多種染劑組成，

組份 I，其由一或多種穩定劑組成。

7. 如請求項 1 或 2 之混合物，其特徵在於其由以下組份組成：

30%至 80%的組份 A 之化合物，

5%至 50%的組份 B 之化合物，

0.2%至 10%的組份 C 之化合物，

0.01%至 5%的組份 D 之化合物，

視情況 0.1%至 2%的組份 E 之化合物，

視情況 2%至 30%的組份 F 之化合物，

視情況 0.1%至 5%的組份 G 之化合物，

視情況 0.1%至 5%的組份 H 之化合物，

視情況 0.01%至 0.2%的組份 I 之化合物。

8. 一種各向異性聚合物或聚合物膜，其可藉由使如請求項 1 至 7 中任一項之 RM 混合物在呈其定向狀態下聚合而以

薄膜或層形式獲得。

9. 一種如請求項1至8中任一項之混合物、聚合物或聚合物膜之用途，其用於光學、電光學或電子組件或裝置中，或用於寬頻反射式光學偏光器中。
10. 一種光學、電光學或電子組件或裝置、或寬頻反射式光學偏光器，其包括如請求項1至8中任一項之混合物、聚合物或聚合物膜。
11. 如請求項10之裝置或組件，其係選自電光學顯示器、LCD、光學膜、偏光器、補償器、電子束分裂器、反射性膜、配向層、濾色器、全像元件、熱壓箔、彩色影像、裝飾性或安全性標記、LC顏料、黏合劑、非線性光學(NLO)裝置、光學資訊儲存裝置、電子裝置、有機半導體、有機場效電晶體(OFET)、積體電路(IC)、薄膜電晶體(TFT)、射頻識別(RFID)標籤、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、電致發光顯示器、有機光伏打(OPV)裝置、有機太陽能電池(O-SC)、有機雷射二極體(O-雷射)、有機積體電路(O-IC)、照明裝置、感測器裝置、電極材料、光電導體、光檢測器、電子照相記錄裝置、電容器、電荷注入層、蕭特基(Schottky)二極體、平坦化層、抗靜電膜、導電基板、導電圖案、光電導體、電子照相術應用、電子照相記錄、有機記憶裝置、生物感測器、生物晶片、需要在多個波長下具有類似相移之光電子裝置、組合型CD/DVD/HD-DVD/藍光、讀出、寫入重寫資料儲存系統、或相機。

八、圖式：

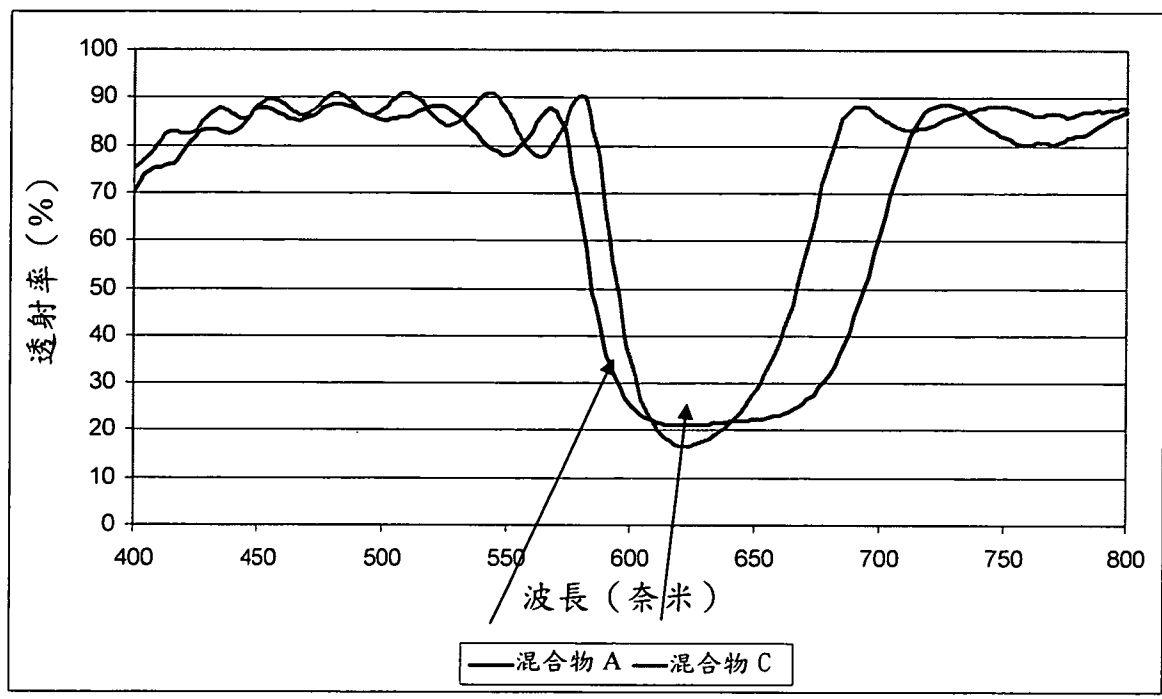


圖 1

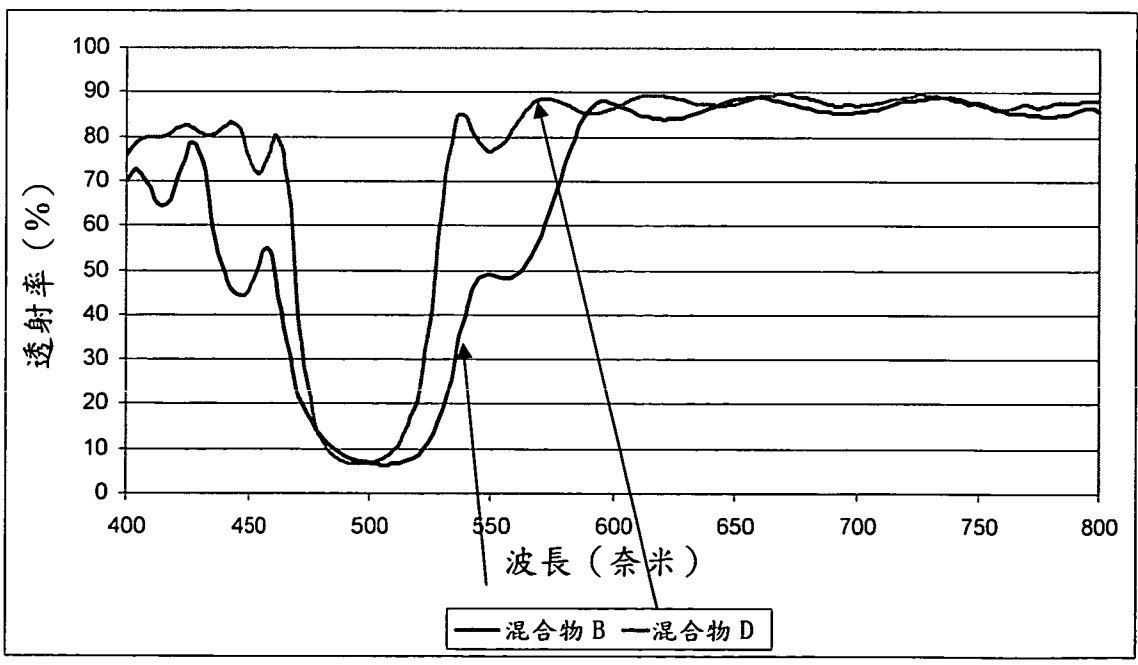


圖2

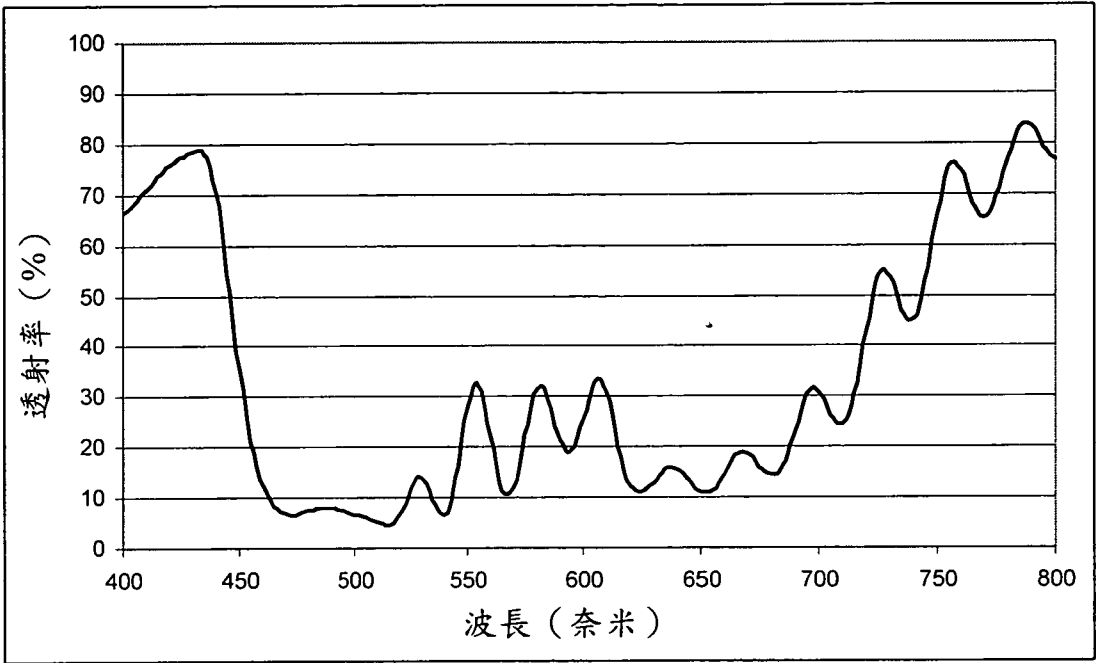


圖 3

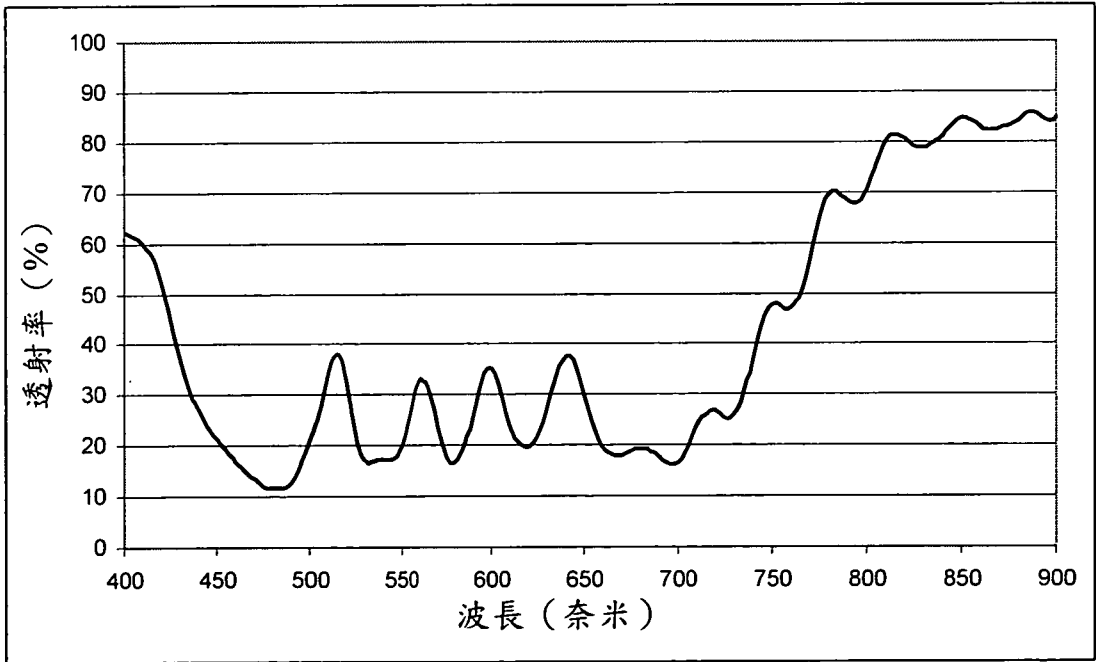


圖 4

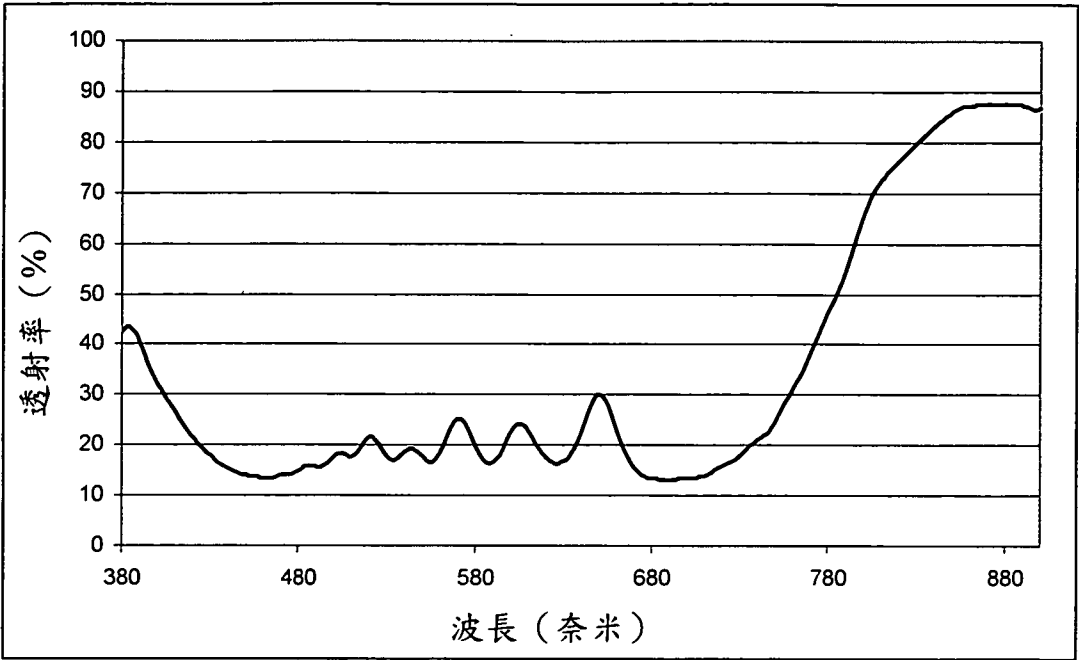


圖 5

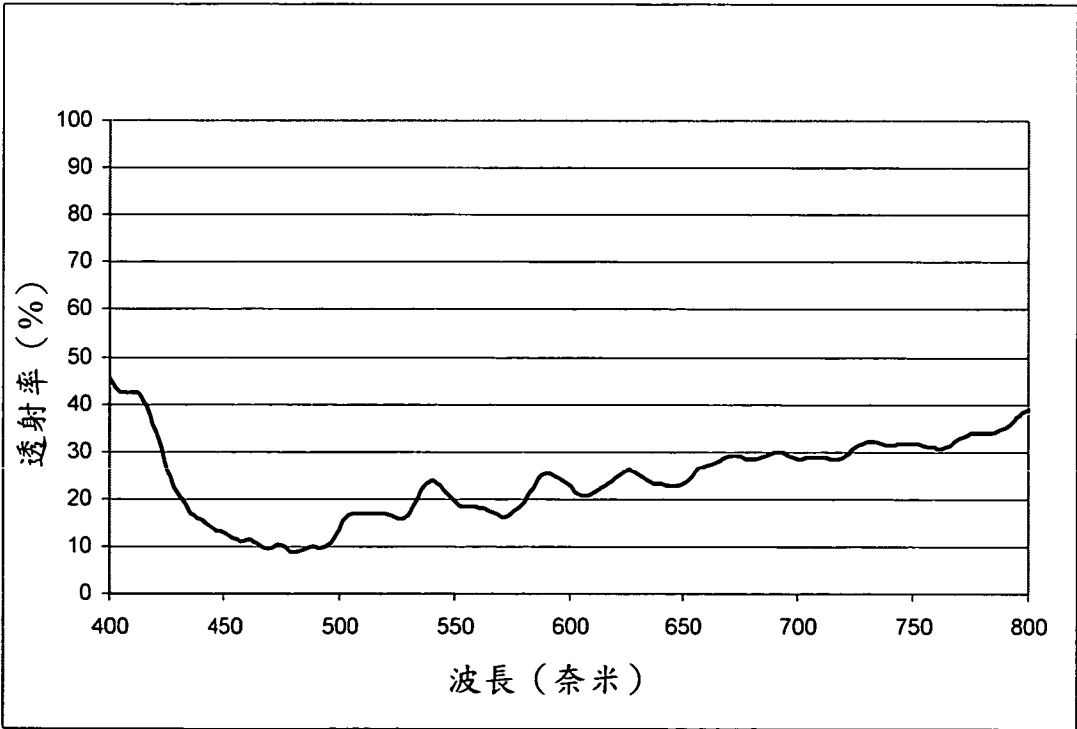


圖 6