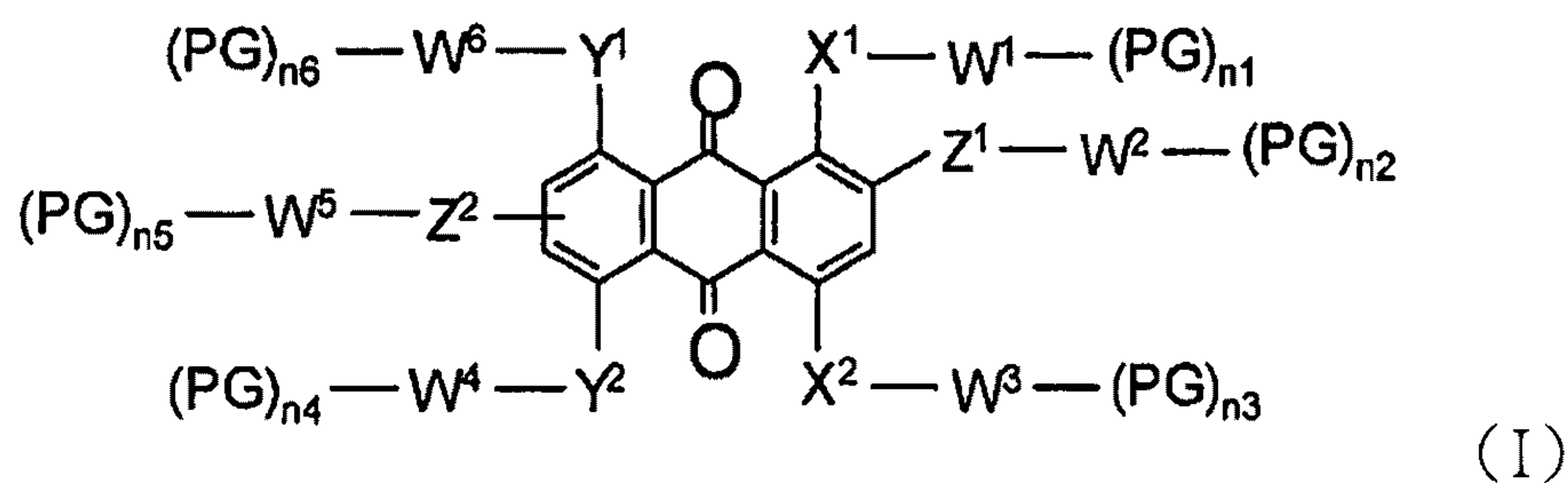




I687488

發明摘要

※ 申請案號：104116016

※ 申請日：104.5.20.

※IPC 分類：

C09B69/10(2006.01)

C09K19/38(2006.01)

C09K19/60(2006.01)

G02B5/20(2006.01)

G02B5/30(2006.01)

G02F1/1337(2006.01)

B42D25/30(2014.01)

【發明名稱】(中文/英文)

可聚合二色性染料

POLYMERIZABLE DICHROIC DYES

公告本

【中文】

本發明係關於新穎二色性染料、其與從屬材料之組成物及其用於二色性聚合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠之用途，其例如用作電光或光學裝置。

【英文】

The present invention relates to new dichroic dyes, their composition with slave materials and their use for a dichroic polymer network, a dichroic liquid crystalline polymer film (LCP film) or a dichroic liquid crystalline polymer gel, which for instance find application as electro- optical or optical devices.

1

1

支鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，其中一或多個-CH-或- CH_2 -基團可經連接基團置換，

PG 為可聚合基團，

n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 彼此獨立地表示 0、1、2、3、4、5 或 6，從而 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 及 n_6 之總和 ≥ 1 ，

其限制條件為若 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 或 $n_6 = 0$ ，則連接之 W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 必須藉由氫飽和。

【圖式簡單說明】

無。

【0004】 如本發明之上下文中使用之詞語連接基團選自由以下組成之群： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH(OR^1)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-NR^1-$ 、 $-NR^1-CO-$ 、 $-NR^1-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR^1-$ 、 $-NR^1-CO-NR^1-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Si(R^1)_2-$ 、 $-O-Si(R^1)_2-$ 、 $-O-Si(R^1)_2-O-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 、未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、鹵素、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SOR^1$ 、 $-SO_2R^1$ 、 $-SO_3$ 取代之芳族或脂環族基團， $-SO_3$ 基團之負電荷由選自由 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及 $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ 組成之群的陽離子或陽離子混合物平衡，且其中

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示氫、直鏈或分支鏈低碳數烷基，

其限制條件為連接基團之氧原子彼此不直接連接。

【0005】 應理解，術語「芳族 (aromatic)」包括視情況經取代之包含五員、六員或十員環系統之碳環及雜環基團，諸如呋喃、苯、吡啶、嘧啶、

萘或四氫化萘單元。在本發明之範圍中，較佳芳環選自由苯、萘或四氫化萘組成之群，甚至更佳芳環為苯。

【0006】 應理解，術語「脂環族 (alicyclic)」包括具有 3 至 10 個碳原子之非芳族碳環或雜環系統，諸如環丙烷、環丁烷、環戊烷、環戊烯、環己烷、環己烯、1,3 二噁烷、環己二烯及十氫化萘。在本發明之範圍中，較佳脂環選自由環丁烷、環戊烷、環戊烯、環己烷或環己烯組成之群，甚至更佳脂環為環己烷。

【0007】 應理解，「直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基 (straight chain or branched C_1 - C_{30} alkyl radical)」一詞包括選自包含以下之群的基團：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、環戊基、己基、環己基、庚基、辛基、壬基、癸基、3-甲基戊基、烯丙基、丁-3-烯-1-基、戊-4-烯-1-基、己-5-烯-1-基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基、環戊氧基、己氧基、環己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、3-甲基戊氧基、烯丙氧基、丁-3-烯基氧基、戊-4-烯基氧基、環己基甲氧基、環戊基甲氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、異丙氧基羰基、丁氧基羰基、異丁氧基羰基、第二丁氧基-羰基、第三丁氧基羰基、戊氧基羰基、異戊氧基羰基、環戊氧基-羰基、己氧基羰基、環己氧基羰基、辛氧基羰基、壬氧基羰基、3-甲基戊氧基羰基、烯丙氧基羰基、丁-3-烯基氧基羰基、戊-4-烯-基-氧基-羰基、環己基甲氧基羰基、環戊基甲氧基羰基、乙醯氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、異丙基羰氧基、丁基羰氧基、異丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、戊基羰氧基、異戊基羰氧

基、環戊基羰氧基、己基羰氧基、環己基羰氧基、辛基羰氧基、壬基羰氧基、3-甲基戊基羰氧基、丁-3-烯基氧基、戊-4-烯基氧基、乙醯基、乙基羰基、丙基羰基、異丙基羰基、丁基羰基、異丁基羰基、第二丁基羰基、戊基羰基、異戊基羰基、環己基羰基、辛基、羰基、壬基羰基、甲氧基乙醯氧基、1-甲氧基-2-丙氧基、3-甲氧基-1-丙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-異丙氧基乙氧基、1-乙氧基-3-戊氧基、3-丁炔基氧基、4-戊炔基氧基、5-氯戊炔基、4-戊炔羰氧基、6-丙氧基己基、6-丙氧基己氧基、2-氟乙基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1H,1H-十五氟辛基、1H,1H,7H-十二氟庚基、2-(全氟辛基)乙基、2-(全氟丁基)乙基、2-(全氟己基)乙基、2-(全氟癸基)乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟庚基、全氟辛基、全氟壬基、1-氟丙氧基、1-氟戊氧基、2-氟丙氧基、2,2-二氟丙氧基、3-氟丙氧基、3,3-二氟丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、三氟甲氧基或其變體。

【0008】 如本發明之上下文中所使用之術語「可聚合基團 (polymerizable group)」選自由以下組成之群： $\text{CH}_2=\text{CQ}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CQ}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ 、 $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{O}-$ 、 $\text{R}^5-\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{R}^5-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}-\text{O}-$ 、N-順丁烯二醯亞胺基，其中 Q 為氫、氯或甲基， R^5 為直鏈或分支鏈 C_1-C_8 烷基或烷氧基，Ph-為苯基且-Ph-為 1,4-伸苯基。在本發明之範圍中，較佳可聚合基團選自由 $\text{CH}_2=\text{CQ}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CQ}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{O}-$ 組成之群，其中 Q 為氫、氯或甲基，更佳可聚合基團選自由 $\text{CH}_2=\text{CQ}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CQ}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ 組成之群，其中

Q 為氫或甲基，甚至更佳可聚合基團選自由 $\text{CH}_2=\text{CQ}-\text{COO}$ -組成之群，其中 Q 為氫或甲基。

【0009】 如本發明之上下文中使用之術語「低碳數烷基 (lower alkyl/lower alkyl radical)」選自由以下組成之群：直鏈或分支鏈，環狀或直鏈，視情況經一或多個氟基、一或多個羥基或一或多個鹵素原子取代之 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。較佳低碳數 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基選自由以下組成之群：甲基、乙基、2-氟基乙基、2-羥乙基、丙基、異丙基、環丙基、2-羥丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基、環戊基、己基、環己基、3-甲基戊基、庚基、辛基、2-乙基己基、2-氟乙基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、2-(全氟丁基)乙基、2-(全氟己基)乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟庚基、全氟辛基及其類似基團，更佳低碳數 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基選自由以下組成之群：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、己基、環己基、辛基、2-乙基己基、三氟甲基、2-(全氟己基)乙基、全氟丙基、全氟丁基及其類似基團，甚至更佳低碳數 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基選自由以下組成之群：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、環己基、2-乙基己基、三氟甲基、2-(全氟己基)乙基、全氟丙基及其類似基團。

【0010】 較佳術語「低碳數烷基 (lower alkyl)」包括具有 1 至 6 個碳原子，較佳 1 至 3 個碳原子之直鏈及分支鏈羥基。甲基、乙基、丙基及異丙基為尤佳。

【0011】 更佳地，術語「低碳數醯基 (lower acyl)」包括乙醯基、丙醯基、丁醯基及異丁醯基。乙醯基為尤佳。

【0012】 應理解，術語「鹵素 (halogen)」包括氟、氯、溴及碘，較

佳為氟及氯。

【0013】 應理解，術語「視情況經取代 (optionally substituted)」包括視情況經低碳數烷基、硝基、氰基或鹵素單取代，或經低碳數烷基及/或氰基及/或鹵素多取代。

【0014】 詞語「二色性染料 (dichroic dye)」係指展現正性或負性二色性之化合物。二色性染料包括可與環系統、額外可聚合基團及/或間隔單元連接之發色團系統[亦即，式 (I)]。

【0015】 較佳為式 (I) 之二色性染料，其中

X^1 為 NR 或 S，

X^2 為單鍵、NR 或 S，

Y^1 、 Y^2 彼此獨立地為單鍵、NR 或 S，

R 具有與上文所提及相同之意義，

Z^1 、 Z^2 彼此獨立地為單鍵、S 或 O，

W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 彼此獨立地為 H、未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，其中一個-CH-或- CH_2 -基團可經一或多個由以下組成之連接基團置換：-O-、-S-、- NR^1 -、-N=N-、-CH(OR^1)-、-CO- NR^1 -、- NR^1 -CO-、-O-CO- NR^1 -、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO-、-SO₂-、-C=C-、-C≡C-、未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、-F、-Cl、-Br、-I、- OR^1 、- SR^1 、- NR^1R^2 、-CN、-NO₂、-SOR¹、-SO₂R¹ 取代之芳族或脂環族基團，且其中

R^1 、 R^2 具有與上文所提及相同之意義，

其限制條件為連接基團之氧原子彼此不直接連接，

PG 為由以下組成之可聚合基團：CH₂=CQ-、CH₂=CQ-COO-

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{O}-$ ，其中 Q 為氫、氯或甲基，

n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 彼此獨立地表示 0、1 或 2，從而 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 及 n_6 之總和 ≥ 1 ，

其限制條件為若 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 或 $n_6 = 0$ ，則連接之 W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 藉由氫飽和。

【0016】 更佳為式 (I) 之二色性染料，其中

X^1 為 NR 或 S，

X^2 為單鍵、NR 或 S，

Y^1 、 Y^2 彼此獨立地為單鍵、NR 或 S，

R 具有與上文所提及相同之意義，

Z^1 、 Z^2 彼此獨立地為單鍵、S 或 O，

W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 彼此獨立地為 H、未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，其中一個 -CH- 或 - CH_2 - 基團可經一或多個由以下組成之

連接基團置換： $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CH}(\text{OR}^1)-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 取代之芳族或脂環族基團，且其中

R^1 具有與上文所提及相同之意義，

其限制條件為連接基團之氧原子彼此不直接連接，

PG 為由 $\text{CH}_2=\text{CQ}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CQ}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ 組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基。

n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 彼此獨立地表示 0 或 1，從而 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、

n_5 及 n_6 之總和 ≥ 1 ,

其限制條件為若 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 或 $n_6 = 0$, 則連接之 W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 藉由氫飽和。

【0017】 甚至更佳為式 (I) 之二色性染料，其中

X^1 為 NR 或 S ,

X^2 為單鍵、NR 或 S ,

Y^1 、 Y^2 彼此獨立地為單鍵、NR 或 S ,

R 具有與上文所提及相同之意義 ,

Z^1 、 Z^2 彼此獨立地為單鍵、S 或 O ,

W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 彼此獨立地為 H、未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，其中一個 -CH- 或 -CH₂- 基團可經一或多個由以下組成之連接基團置換：-O-、-S-、-NR¹-、-CH(OR¹)-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂- 或未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、-F、-Cl 或 -OR¹ 取代之芳族基，且其中

R¹ 具有與上文所提及相同之意義，

其限制條件為連接基團之氧原子彼此不直接連接，

PG 為由 CH₂=CQ-COO- 組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基，

n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 彼此獨立地表示 0 或 1，從而 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 及 n_6 之總和 ≥ 1 ,

其限制條件為若 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 或 $n_6 = 0$, 則連接之 W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 藉由氫飽和。

【0018】 另外，甚至更佳為式 (I) 之二色性染料，其中

X^2 、 X^1 彼此獨立地為 NR，

R 具有與上文所提及相同之意義，

Y^1 、 Y^2 彼此獨立地為單鍵，

Z^1 為 O，

Z^2 為單鍵，

n_2 為 1，

n_1 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 為 0，

W^1 、 W^4 、 W^5 、 W^6 為氫

W^2 、 W^3 彼此獨立地為未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，

其中一個-CH-或- CH_2 -基團可經一或多個由以下組成之連接基團置換：-O-、
-S-、- NR^1 -、-CH(OR^1)-、-CO- NR^1 -、- NR^1 -CO-、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂-或未經
取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、-F、-Cl 或- OR^1 取代之芳族基，
且其中

R^1 具有與上文所提及相同之意義，

PG 為由 $CH_2=CQ-COO$ -組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基；

或

甚至更佳為式 (I) 之二色性染料，其中

X^1 為 S，

X^2 為單鍵或 NR，

R 具有與上文所提及相同之意義，

Y^1 為 S，

Y^2 為單鍵或 NR，

Z^1 、 Z^2 為單鍵，

n_1 、 n_6 為 1，

n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 為 0，

W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 為氫，

W^1 、 W^6 彼此獨立地為未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，

其中一個-CH-或-CH₂-基團可經一或多個由以下組成之連接基團置換：-O-、
-S-、-NR¹-、-CH(OR¹)-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂-或未經
取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、-F、-Cl 或-OR¹取代之芳族基，
且其中

R¹ 具有與上文所提及相同之意義，

PG 為由 CH₂=CQ-COO-組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基；

或

甚至更佳為式 (I) 之二色性染料，其中

X^1 、 X^2 彼此獨立地為 NR

Y^1 、 Y^2 彼此獨立地為 NR，

R 具有與上文所提及相同之意義，

Z^1 、 Z^2 彼此獨立地為單鍵或 O

n_2 、 n_5 為 1，

n_1 、 n_3 、 n_4 、 n_6 為 0，

W^1 、 W^6 為氫

W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 彼此獨立地為未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30}

烷基，其中一個-CH-或-CH₂-基團可經一或多個由以下組成之連接基團置

換： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CH(OR^1)-$ 、 $-CO-NR^1-$ 、 $-NR^1-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-SO_2-$ 或未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、 $-F$ 、 $-Cl$ 或 $-OR^1$ 取代之芳族基，且其中

R^1 具有與上文所提及相同之意義，

PG 為由 $CH_2=CQ-COO-$ 組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基。

【0019】 另外，本發明係關於一種組成物，較佳一種從屬組成物，更佳為液晶組成物，其包含如上文所描述之在給定偏好內之至少一種二色性染料 (I) 及至少一種從屬材料，較佳液晶材料或可聚合液晶。

【0020】 在本申請案之上下文中，「從屬材料 (slave material)」應指與配向材料 (較佳光配向材料) 接觸之後能夠確立各向異性之任何材料。配向材料及從屬材料中之各向異性之性質可彼此不同。舉例而言，從屬材料可展現針對可見光之光吸收各向異性，且因此可充當偏光器，而配向材料之各向異性僅可能與分子定向相關。

【0021】 從屬材料可包含可聚合及/或不可聚合化合物。在本申請案之上下文內，術語「可聚合 (polymerizable)」及「經聚合 (polymerized)」應分別包括意義「可交聯 (cross-linkable)」及「經交聯 (cross-linked)」。同樣，「聚合 (polymerization)」應包括意義「交聯 (cross-linking)」。

【0022】 較佳地，從屬材料為自組織材料。更佳地，從屬材料為液晶材料，且尤其較佳地，從屬材料為液晶聚合物材料。

【0023】 在本申請案之上下文中，「從屬組成物 (slave composition)」應指包含從屬材料之組成物。

【0024】 存在於本發明組成物中之可聚合液晶 (LCP) 為熟習此項技

術者所熟知，例如來自 EP 0331233、WO 95/24454、US 5,567,349、US 5,650,534、WO 00/04110、WO 00/07975、WO 00/48985、WO 00/55110、WO 00/63154 及 WO 2011003846。對於調節液晶特性及抑制結晶，可使用兩種或兩種以上 LCP 組分之混合物。LCP 組分中之至少一者可視情況在化學結構中包含一個以上可聚合基團以便達成交聯。作為替代方案或為了改良交聯能力，亦可能添加包含兩個或兩個以上可聚合基團之各向同性化合物，即所謂之交聯劑。此外，熟知添加劑，諸如用於穩定化之酚衍生物及光引發劑（諸如 irgacure®）亦可存在於本發明混合物中。

【0025】 存在於組成物中之式 (I) 之二色性染料之數目可主要視偏光器之光譜工作範圍及染料之溶解度而定。在選擇性光譜範圍或整個可見光範圍內吸收之彩色偏光器可較佳藉由一或多種染料存在於組成物中來達成。

【0026】 因此，本發明之較佳組成物包含至少一種根據通式 (I) 之可聚合二色性染料、至少一種可聚合液晶及視情況選用之添加劑，諸如交聯劑、穩定劑及光引發劑。

【0027】 尤佳為包含一至四種式 (I) 之二色性染料及至少一種可聚合液晶及視情況選用之添加劑（諸如交聯劑、穩定劑及光引發劑）之組成物。

【0028】 在另一具體實例中，本發明之組成物可另外包含另一二色性或非二色性染料，其所得混合物可用作具有所需顏色色調之二色性染料。在此情形下不施加限制。

【0029】 本發明組成物中式 (I) 之二色性染料之總含量可視不同因

素而定，諸如所涉及染料在 LCP 主體中之溶解度、其對液晶特性之影響（例如清澈點降低）及其吸收能力（消光）。較佳染料濃度可在 0.1 wt% 至 50 wt%，更佳 0.5 wt% 至 30 wt%，最佳 0.5 wt% 至 20 wt% 範圍內。

【0030】 根據本發明之二色性染料（I）在製造染色膽固醇層中亦具有價值。在添加至膽固醇混合物時，根據本發明之二色性染料能夠促進特殊顏色效應之增強，且因此其在形成染色膽固醇裝置中之另外用途為額外且有價值的資源。

【0031】 因此，在一較佳具體實例中，如上文所描述之本發明組成物可進一步包含至少一種手性可聚合液晶化合物或至少一種手性組分，以誘發膽固醇相從而產生染色膽固醇層。

【0032】 在另一態樣中，本發明亦提供該組成物用於製備二色性聚合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠之用途。

【0033】 另外，本發明係關於一種製備二色性聚合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠之方法，該方法包含聚合本發明之二色性染料或組成物。

【0034】 因此，在另一態樣中，本發明提供一種包含根據本發明之二色性染料及/或組成物之二色性聚合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠。此類二色性聚合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠可容易藉由 UV 或熱聚合本發明之混合物來製備。包含根據本發明之組成物之膜例如藉由首先製備組成物溶液，隨後藉由不同塗佈技術，諸如旋塗、浸塗、彎液面塗佈、線塗、狹

縫塗佈、平版印刷、噴墨印刷、柔版印刷、凹版印刷將該溶液塗覆於支撐物上而形成於基板上。蒸發溶劑之後，使用 UV 光聚合所獲得之膜以得到厚度較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ ，厚度更佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ ，厚度甚至更佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 之交聯二色性液晶膜。必要時，此類膜可進一步塗佈有其他層，諸如針對氧、UV 照射或機械應力保護之保護層。此類膜可用於製造諸如偏光器或光學濾光片之裝置。

【0035】 用於製備二色性 LCP 膜之基板之實例可包括透明基板，諸如包括能夠誘發混合物之均勻定向之定向層的玻璃或塑膠。此類定向層可包括摩擦聚醯亞胺或聚醯胺，或較佳光可定向材料層。一種極適合之光可定向之定向層為線性光可聚合聚合物（LPP），有時亦稱為光控制分子定向（LCMO）。此類定向層之背景及製造揭示於例如所有屬於本申請人之 US 5,389,698、US 5,838,407、US 5,602,661、US 6,160,597、US 6,144,428 中。使用 LPP 層，可能形成具有局部不同定向之片段（像素）。因此，二色性 LCP 層內不僅可產生均勻配向之二色性 LCP 層，且亦產生結構化之複雜定向圖。此外，由交替 LPP 與 LCP 層之堆疊形成的多層系統（其中 LCP 層中之至少一者為二色性 LCP 層）為可行的。此類層或層之堆疊可額外由其他熟知功能層覆蓋，諸如針對氧或濕度之保護層或針對紫外輻射之保護層。

【0036】 例如 WO 99/64924 中已展示，若在用偏光照明之前與待定向之混合物混合，則如 LPP 之光定向材料亦能夠使液晶（諸如 LCP）定向。以此方式，定向層及 LCP 層無需單獨形成。因此，類似製備使用本發明混合物之二色性 LCP 膜（其另外含有光可定向材料）亦為可能的。

【0037】 另外，本發明係關於本發明之該組成物及本發明之二色性聚

合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠用於製備電光及光學裝置之用途，該等裝置較佳包括保全裝置或多層系統，諸如功能性箔。

【0038】 本發明之另一態樣提供一種包含本發明之二色性聚合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠之電光或光學裝置，較佳保全裝置或光學膜或多層系統，諸如功能性箔。電光或光學裝置可包括結構化或非結構化光學濾光片、偏光器，尤其線偏光器或圓偏光器等。電光或光學裝置之實例為偏光器、光學膜、可例如用於針對假冒及複製來防護鈔票、信用卡、證券、身分證及其類似物之保全或驗證裝置。

【0039】 以下非限制性實施例進一步描述本發明之式（I）之二色性染料之合成。落在本發明之範圍內之此等之變體將對熟習此項技術者顯而易見。

實施例

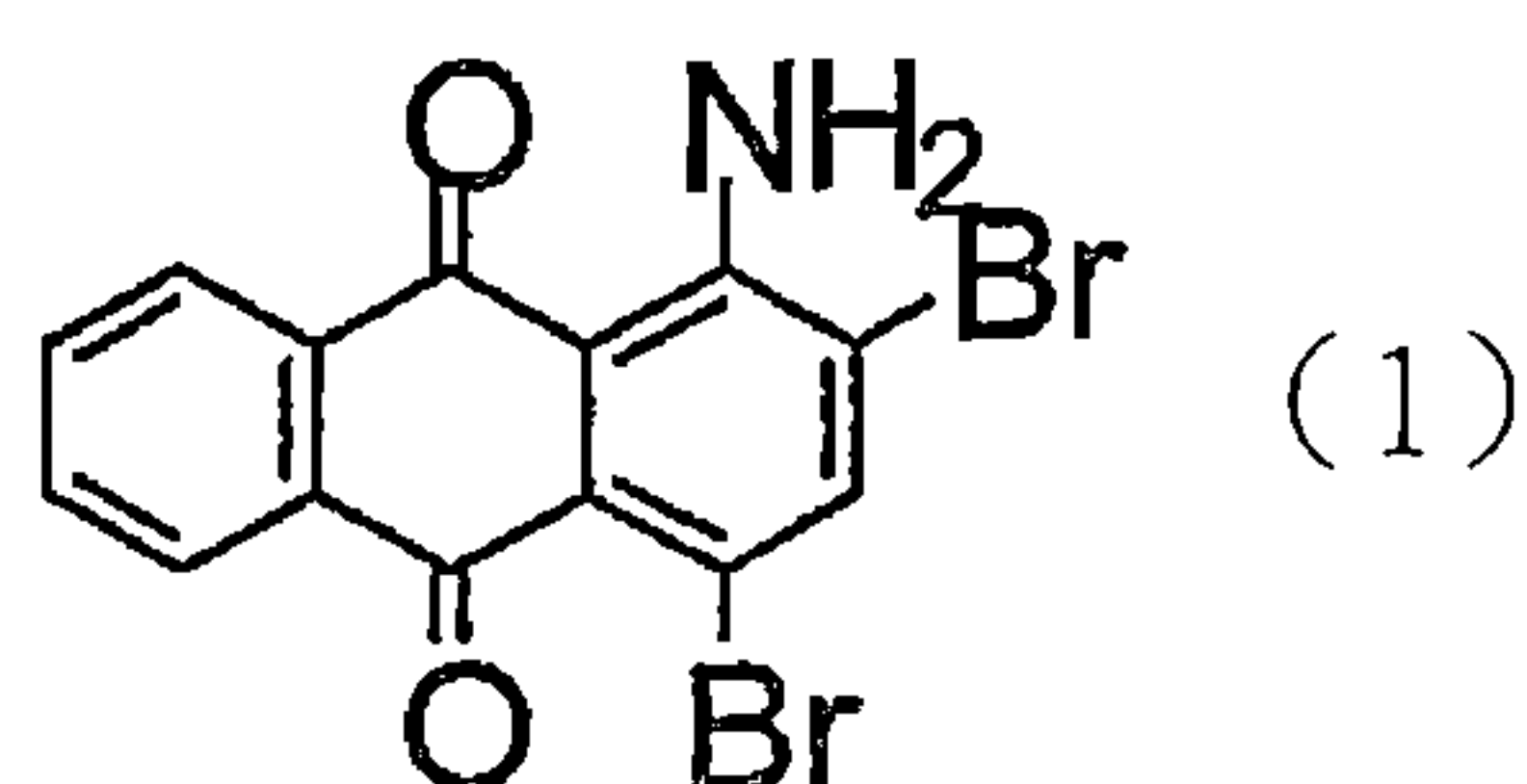
【0040】 縮寫

DMSO = 二甲亞砜

CDCl₃ = 氘化氯仿

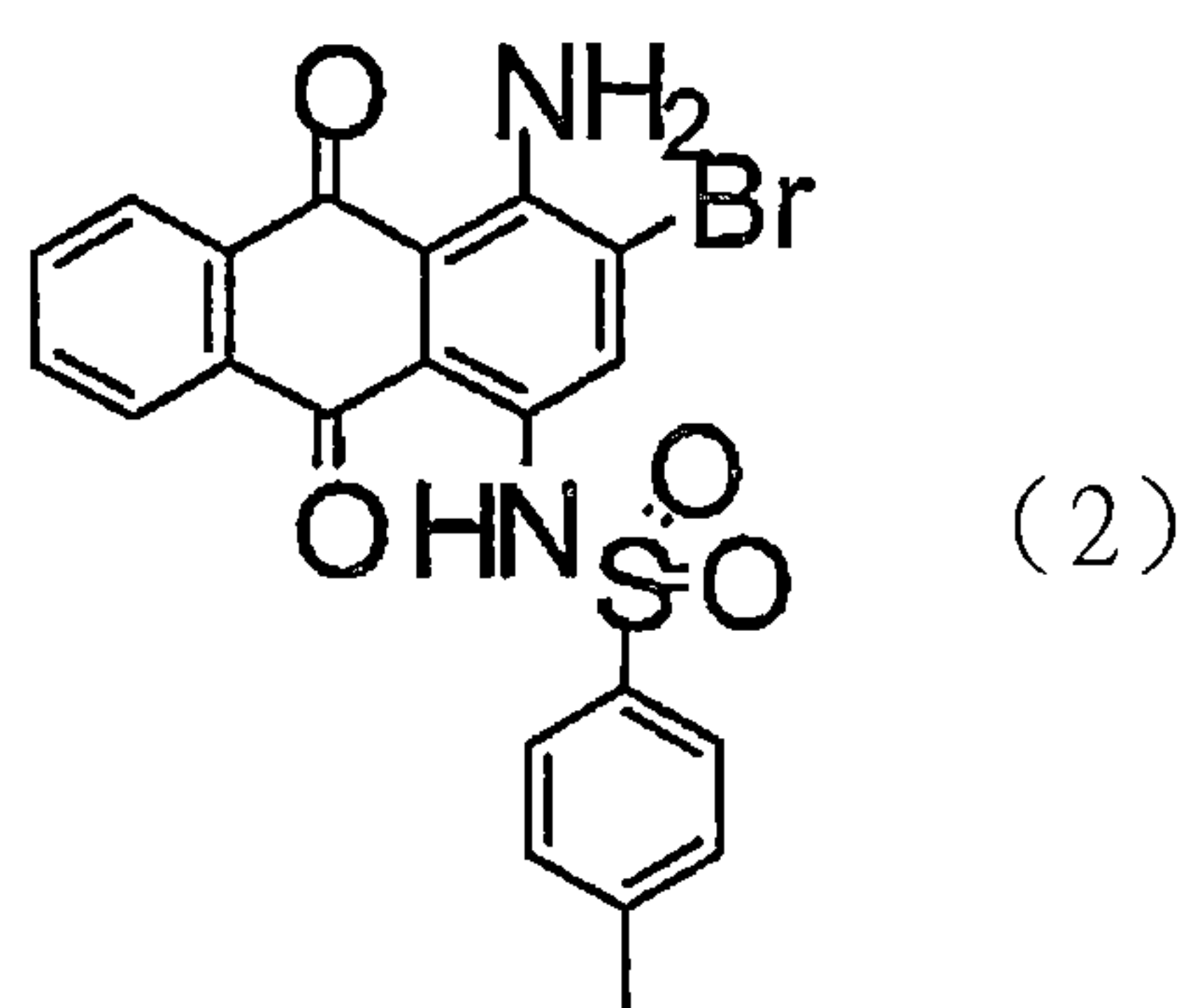
BOPP = 雙軸向定向聚丙烯

實施例 1：



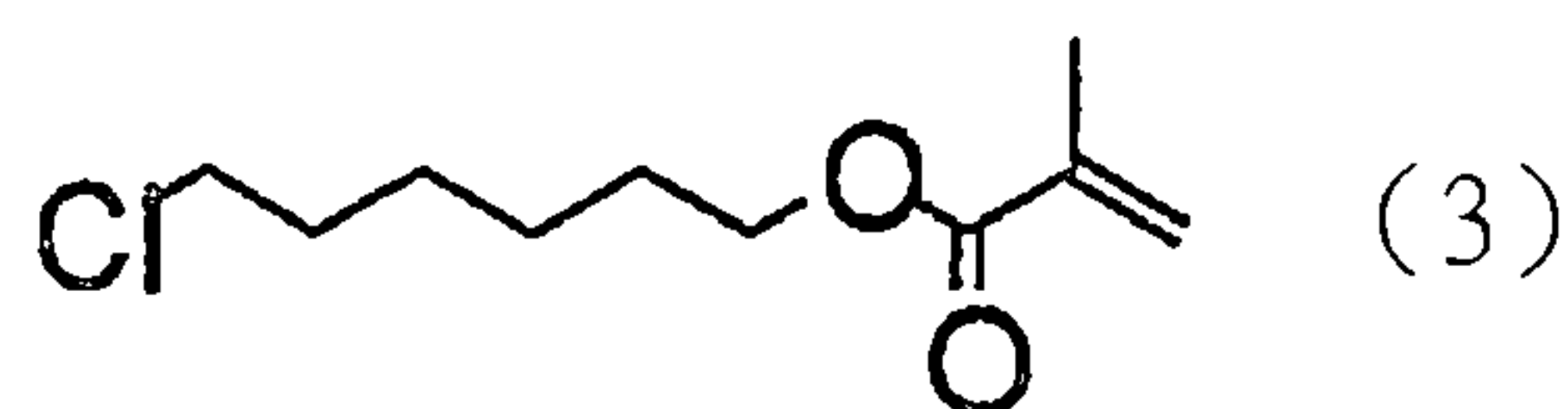
【0041】 在 60°C 下，使可諸如購自 Sigma Aldrich 之 1-胺基蒽醌（46.0 份）溶解於濃硫酸（98%，200 mL）中。在完全溶解產品時，使溫度降至室溫，隨後伴隨有效攪拌緩慢添加冰（800.0 份）。隨後在 0-5°C 下，向所得漿液中逐滴添加溴（72.4 份）持續 3 小時之時間段。在室溫下攪拌所得混合物 20 小時。隨後藉由在反應混合物中使氮氣起泡來移除過量溴。隨後過濾沈澱且用水（1000 mL）洗滌。在 8 wt% 氫氧化鈉水溶液（1000 mL）中攪拌濕壓濾餅一小時，過濾，依次用水（1000 mL）、20 wt% 亞硫酸氫鈉水溶液（400 mL）、水（1000 mL）洗滌，且最後在 50°C 下在真空下乾燥隔夜，得到 70.0 份呈紅色固體之化合物（1）。NMR-¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz, ppm): 8.2 (s, 1H), 8.2-8.1 (m, 2H), 7.8 (m, 2H)。

實施例 2：



【0042】 攪拌含化合物（1）（68.6 份）、甲苯磺醯胺（62.9 份）、乙酸鉀（22.3 份）及無水乙酸銅（1.7 份）之戊醇（750 mL）且使其回流 10 小時。使溫度降至室溫且添加甲醇（375 mL）。過濾沈澱，依次用甲醇（500 mL）及水（1000 mL）洗滌。在 50°C 下，在真空下乾燥所獲得之壓濾餅隔夜，得到 84.8 份呈深褐色固體之化合物（2）。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300MHz, ppm): 11.9 (s, 1H), 8.2-8.1 (m, 3H), 7.9 (m, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.3 (d, 2H), 2.3 (s, 3H)。

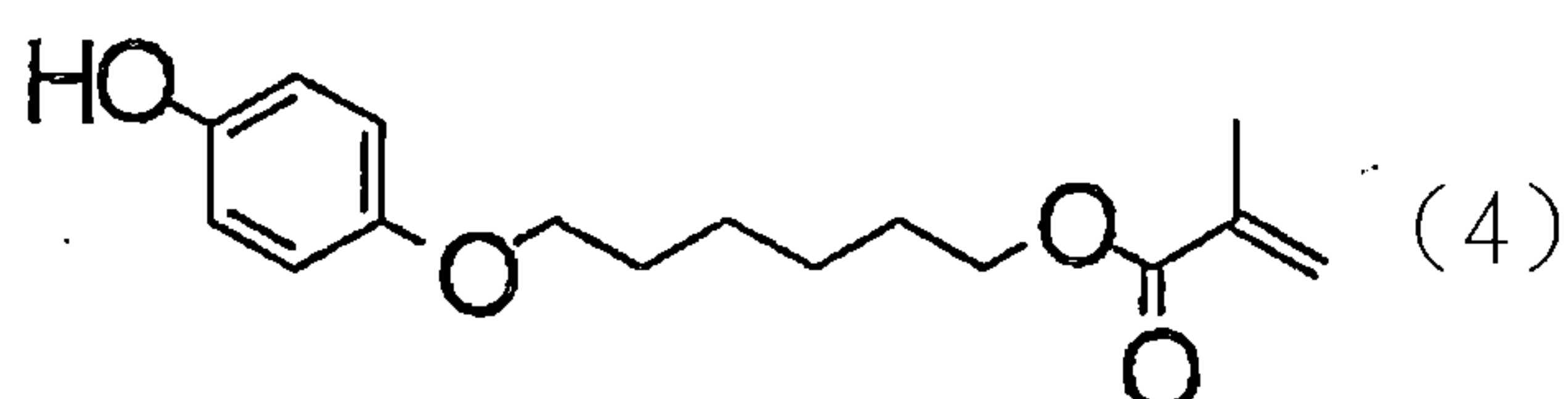
實施例 3：



【0043】 使 6-氯己-1-醇 (20.0 份) (可諸如購自 Sigma Aldrich)、二環己基碳化二亞胺 (36.2 份) 及甲基丙烯酸 (15.2 份) 溶解於四氫呋喃 (200 mL) 中。添加 4-二甲胺基吡啶 (2.0 份) 且在室溫下攪拌混合物 24 小時。隨後經矽藻土過濾反應混合物且將濾液蒸發至乾燥。隨後，藉由管柱層析法 (SiO₂; 洗提劑：甲苯) 純化殘留物，得到 30.0 份呈無色油狀物之化合物 (3)。

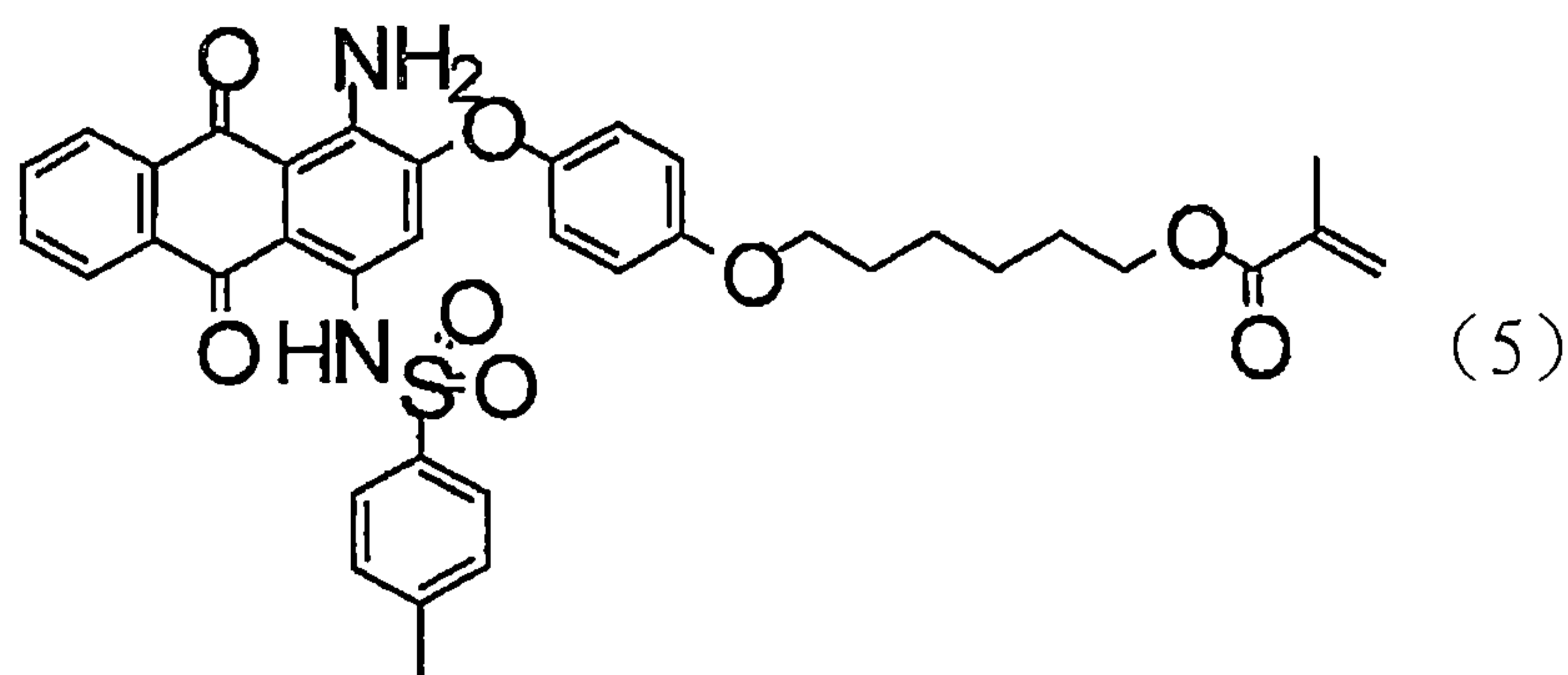
NMR-¹H (CDCl₃, 300MHz, ppm): 6.1 (s, 1H), 5.5 (s, 1H), 4.1 (t, 2H), 3.5 (t, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.8-1.6 (m, 4H), 1.5-1.3 (m, 4H)。

實施例 4：



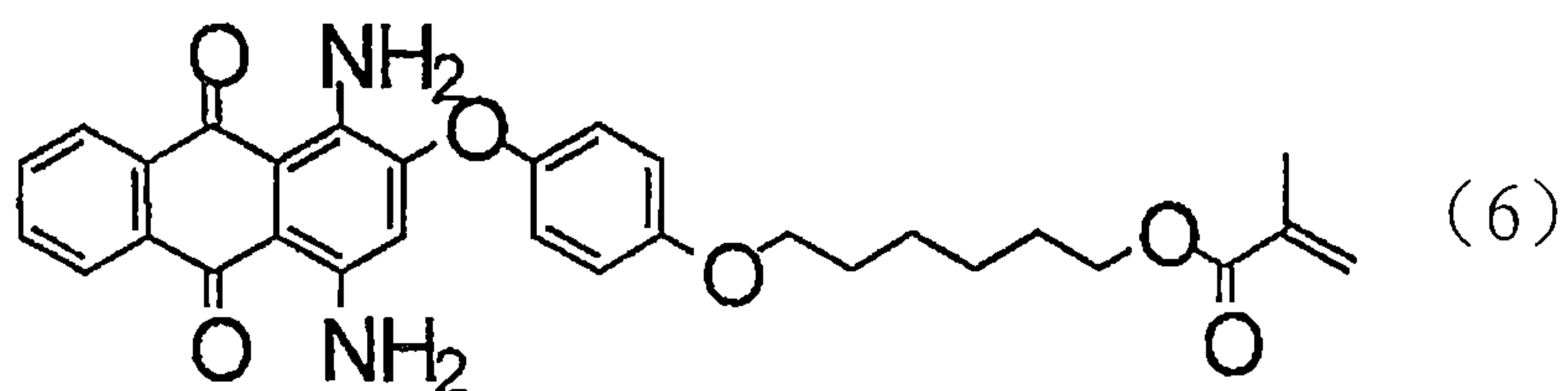
【0044】 在二甲基甲醯胺 (100 mL) 中攪拌化合物 (3) (30.0 份)、氫醌 (60.0 份)、碘化鉀 (3.0 份) 及碳酸鉀 (30.0 份) 且加熱至 100°C 持續 10 小時。使溫度降至室溫，添加乙酸乙酯 (250 ml)，且依次用 1 wt% 鹽酸水溶液 (3 × 250 ml) 及飽和氯化鈉水溶液 (2 × 200 ml) 洗滌混合物。用硫酸鈉使有機層脫水，過濾且蒸發。藉由管柱層析法 (SiO₂; 洗提劑：甲苯，隨後甲苯/乙酸乙酯：95/5) 進一步純化產物，得到 31.4 份呈無色油狀物之化合物 (4)，其在靜置後凝固。NMR-¹H (DMSO- d₆, 300 MHz, ppm): 8.8 (s, 1H), 6.7 (d, 2H), 6.6 (d, 2H), 6.0 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.1 (t, 2H), 3.8 (d, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.7-1.5 (m, 4H), 1.5-1.3 (m, 4H)。

實施例 5：



【0045】 在室溫下，使化合物（4）（5.0 份）溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮（50 mL）中。添加氫化鈉（於礦物油中之 60% 分散液，0.54 份）且在室溫下攪拌所得混合物 30 分鐘。隨後添加化合物（2）（4.2 份）及 2,6-二第三丁基-4-甲酚（0.01 份），且在氮氣下在 135°C 下加熱所得混合物持續 8 小時。使溫度降至室溫，添加乙酸乙酯（250 mL），且依次用 1 wt% 鹽酸水溶液（2 × 250 mL）及飽和氯化鈉水溶液（2 × 200 mL）洗滌混合物。用硫酸鈉使有機層脫水，過濾且蒸發。藉由管柱層析法（SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：95/5）進一步純化產物，得到 3.7 份呈深紅粉色固體之化合物（5）。NMR-¹H (DMSO- d₆, 300 MHz, ppm): 12.9 (s, 1H), 8.2 (d, 2H), 7.9 (m, 2H), 7.4 (d, 2H), 7.3 (d, 2H), 7.2 (m, 4H), 6.9 (s, 1H), 6.0 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.1 (m, 4H), 2.3 (s, 3H), 1.9 (s, 3H), 1.8 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 1.5-1.3 (m, 4H)。

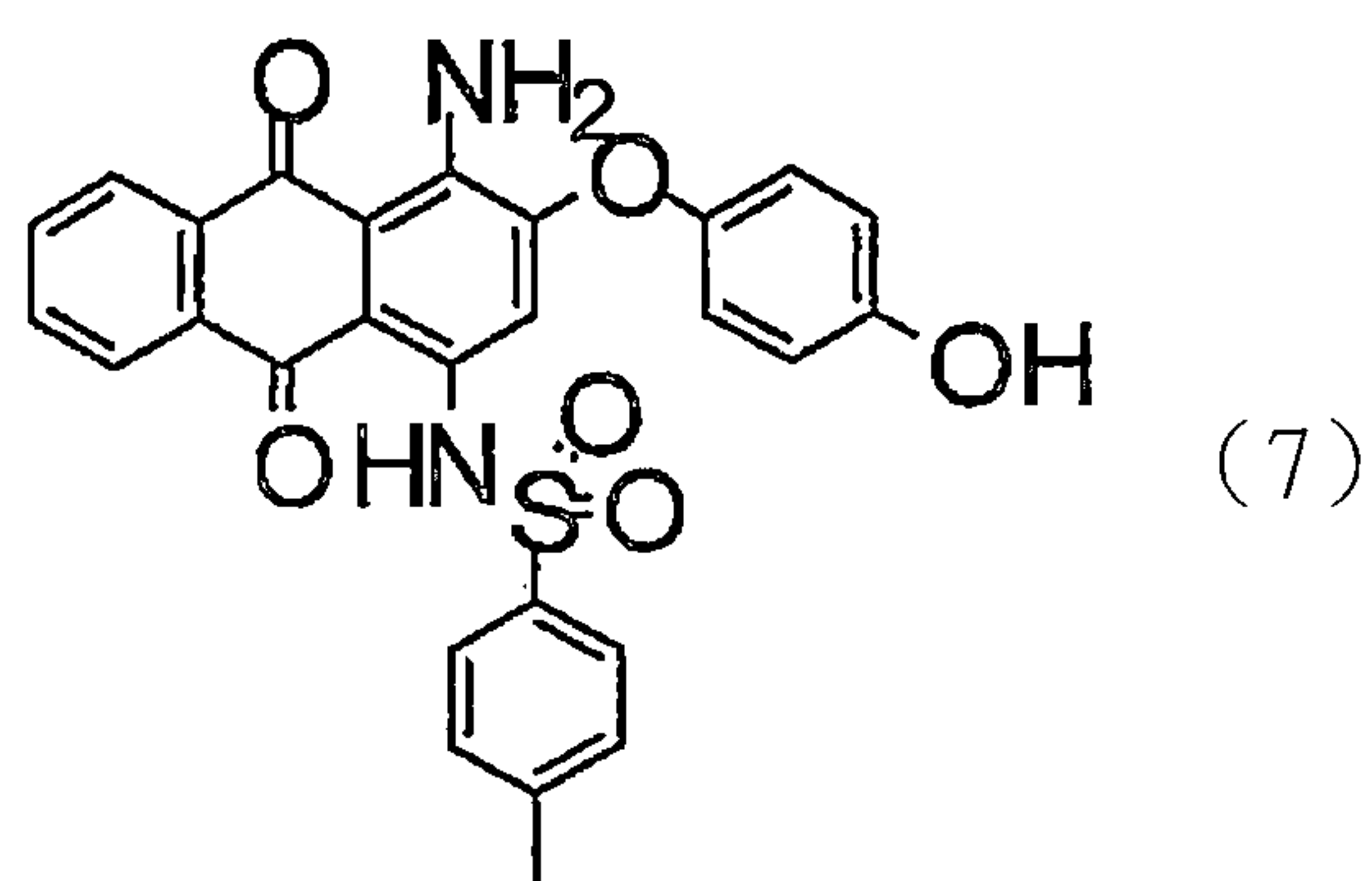
實施例 6：



【0046】 使化合物（5）（3.6 份）與甲磺酸（30 mL）混合且在室溫下

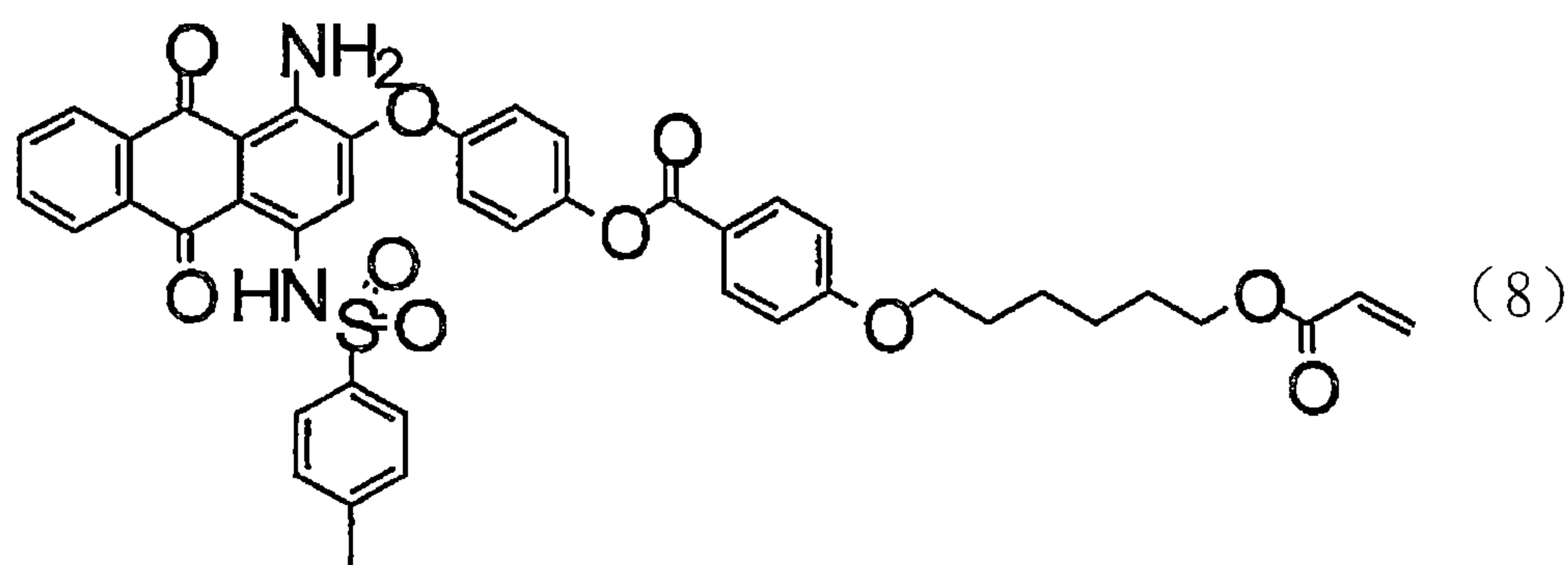
攪拌 24 小時。將所得溶液傾入冰與水之混合物 (300.0 份) 中，且使用 8 wt% 氫氧化鈉水溶液使 pH 緩慢增加至 5-6。添加乙酸乙酯 (300 mL)，分離有機相且依次用 5 wt% 碳酸鈉水溶液 (2 × 200 mL) 及飽和氯化鈉水溶液 (2 × 200 mL) 洗滌。用硫酸鈉使有機相脫水，過濾且蒸發。藉由管柱層析法 (SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：95/5) 進一步純化產物，得到 1.5 份呈微紅粉色固體之化合物 (6)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 8.2 (m, 2H), 7.8 (m, 2H), 7.2 (d, 2H), 7.1 (d, 2H), 6.4 (s, 1H), 6.0 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.1 (m, 2H), 4.0 (m, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.7 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.5-1.3 (m, 4H)。

實施例 7：



【0047】 將化合物 (2) (9.5 份) 及氫醌 (11.1 份) 添加至 N-甲基-2-吡咯啉酮 (80 mL) 中且在室溫下攪拌。添加碳酸鉀 (3.1 份) 且將反應混合物加熱至 130°C 持續 20 小時。使溫度降至室溫，且伴隨有效攪拌將所得混合物傾入 5 wt% 鹽酸水溶液 (650 mL) 中。過濾沈澱，依次用 1 wt% 鹽酸水溶液 (300 mL)、水 (1000 mL) 洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 9.0 份呈微紅粉色固體之化合物 (7)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 12.9 (s, 1H), 9.8 (s, 1H), 8.2 (m, 2H), 7.9 (m, 2H), 7.4 (d, 2H), 7.3 (d, 2H), 7.0 (m, 4H), 6.9 (s, 1H), 2.3 (s, 3H)。

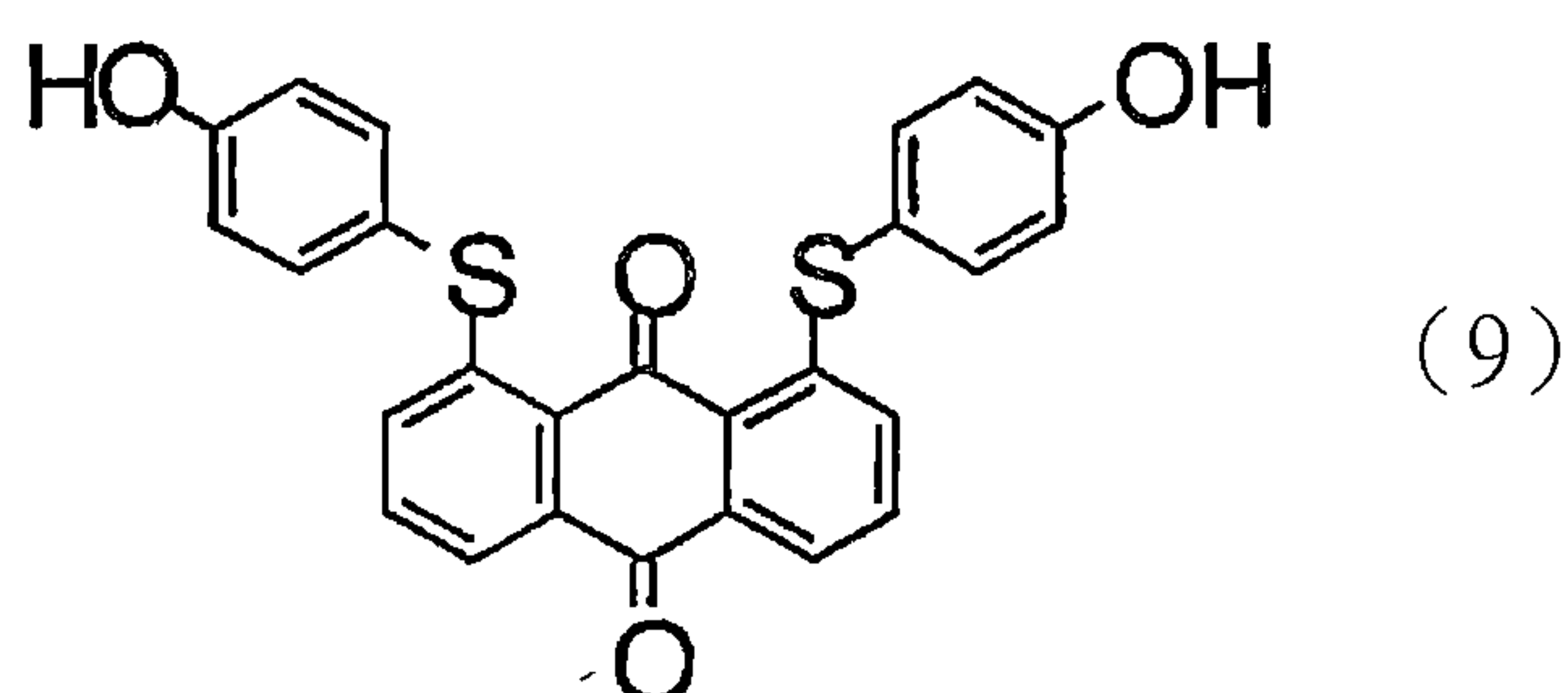
實施例 8：



【0048】 使化合物 (7) (4.5 份)、4-(6-丙烯醯氧基-己基-1-氧基)苯甲酸 (4.0 份；根據 US-6258974 或 EP-1174411 合成)、二環己基碳化二亞胺 (2.8 份) 及 2,6-二第三丁基-4-甲酚 (0.01 份) 溶解於四氫呋喃 (75 mL) 中。添加 4-二甲胺基吡啶 (0.4 份) 且在室溫下攪拌混合物 24 小時。隨後經矽藻土過濾反應混合物且將正庚烷 (200 mL) 添加至濾液中。在真空下蒸發四氫呋喃，且過濾所得沈澱且依次用正庚烷 (200 mL) 洗滌。最後，在 50°C 下在真空下乾燥所得產物隔夜，得到 5.3 份呈深紅-粉色固體之化合物 (8)。

NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 12.8 (s, 1H), 8.3 (d, 2H), 8.2 (m, 2H), 7.9 (m, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.4 (d, 2H), 7.3 (d, 2H), 7.2 (d, 2H), 7.1 (d, 2H), 6.9 (s, 1H), 6.4-5.9 (m, 3H), 4.1 (m, 4H), 2.3 (s, 3H), 1.8 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.4 (m, 4H)。

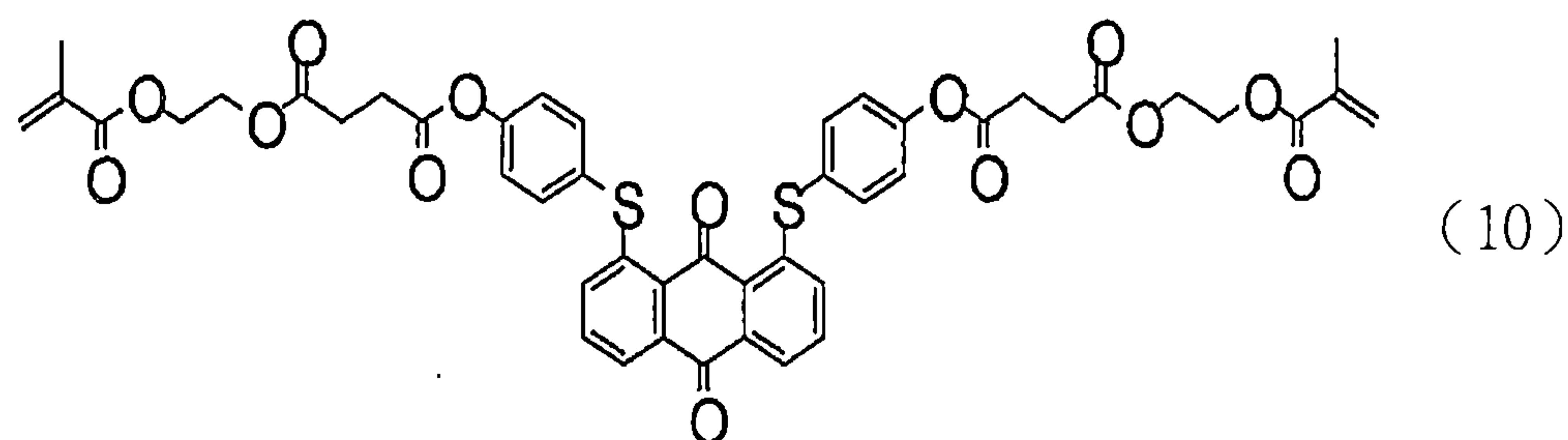
實施例 9：



【0049】 將 1,8-二氯蒽醌 (5.0 份) (可諸如購自 Sigma Aldrich) 及 4-

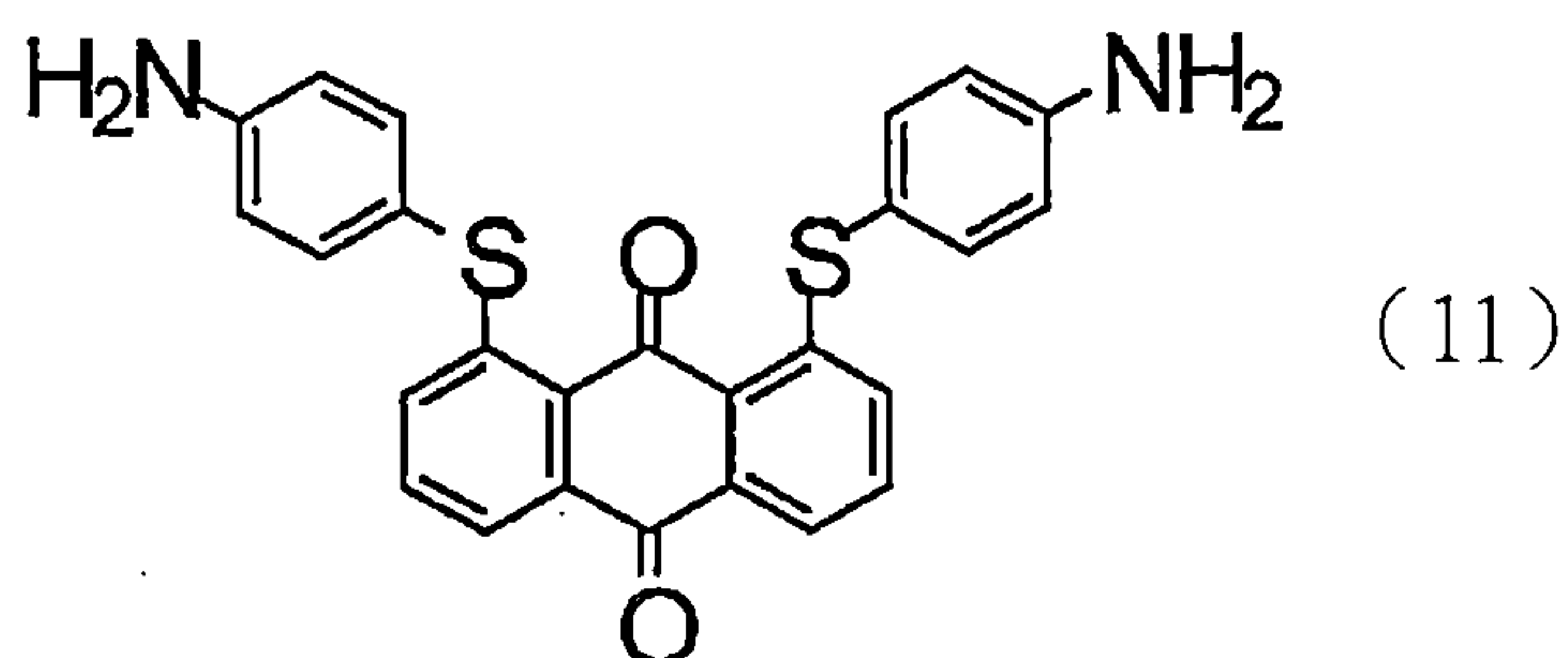
經基苯硫酚 (9.1 份) 添加至 N-甲基-2-吡咯啉酮 (100 mL) 中且在室溫下攪拌。添加碳酸鉀 (3.0 份) 且將反應混合物加熱至 100°C 持續 4 小時。使溫度降至室溫且添加乙酸乙酯 (400 mL)。依次用 1 wt% 鹽酸水溶液 (2 × 200 mL) 及飽和氯化鈉水溶液 (2 × 200 mL) 洗滌有機相。用硫酸鈉使有機相脫水，過濾，蒸發且最後在 50°C 下在真空下乾燥所獲得之固體隔夜，得到 6.8 份呈黃橙色固體之化合物 (9)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 10.0 (s, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.6 (t, 2H), 7.4 (d, 4H), 7.1 (d, 2H), 6.9 (d, 4H)。

實施例 10：



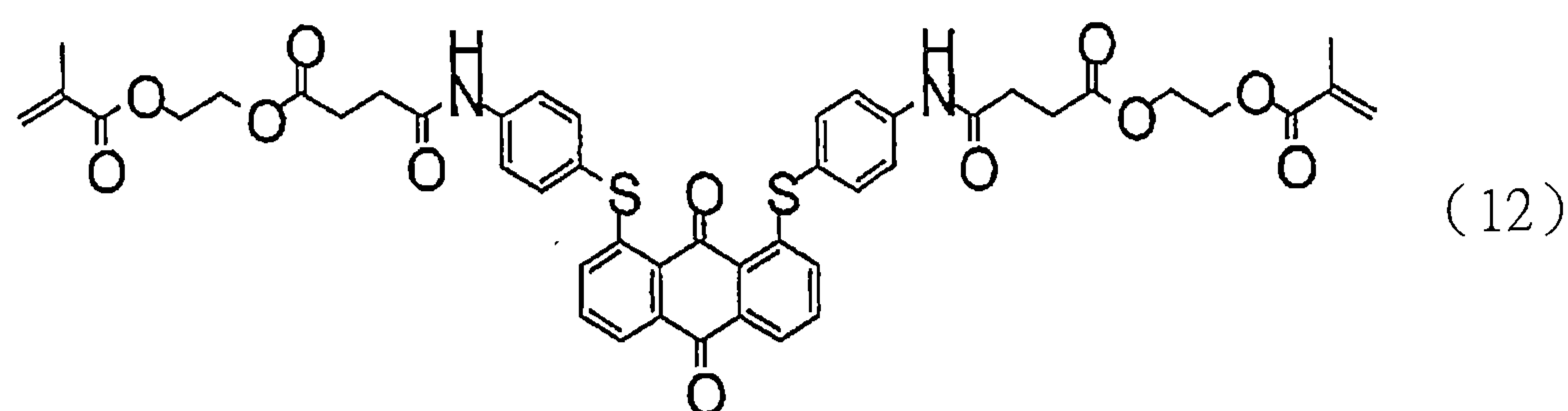
【0050】 使化合物 (9) (2.6 份)、丁二酸單-2-(甲基丙烯醯基)乙酯 (3.3 份)、二環己基碳化二亞胺 (3.0 份) 及 2,6-二第三丁基-4-甲酚 (0.01 份) 溶解於二氯甲烷 (100 mL) 中。添加 4-二甲胺基吡啶 (0.4 份) 且在室溫下攪拌混合物 5 小時。隨後，經矽藻土過濾反應混合物，且伴隨有效攪拌將濾液傾入正庚烷 (400 mL) 中。過濾所得沈澱，依次用由乙酸乙酯/正庚烷組成之混合物 (1/2; 300 mL)、甲醇 (300 mL) 洗滌，且最後在真空下在 50 °C 下乾燥隔夜，得到 4.0 份呈橙色固體之化合物 (10)。NMR-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 8.1 (d, 2H), 7.7 (d, 4H), 7.4 (t, 2H), 7.3 (d, 4H), 7.2 (d, 2H), 6.1 (s, 2H), 5.6 (s, 2H), 5.4 (m, 8H), 2.9 (m, 4H), 2.8 (m, 4H), 1.9 (s, 6H)。

實施例 11：



【0051】 將 1,8-二氯蒽醌（10.0 份）及 4-胺基苯硫酚（11.4 份）添加至 N-甲基-2-吡咯啉酮（100 mL）中且在室溫下攪拌。添加碳酸鉀（12.5 份）且將反應混合物加熱至 100°C 持續 4 小時。使溫度降至室溫且伴隨有效攪拌逐滴添加甲醇（250 mL）。過濾所得沈澱，依次用甲醇（250 mL）、水（500 mL）洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 15.1 份呈黃橙色固體之化合物（11）。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 7.9 (d, 2H), 7.6 (m, 2H), 7.2 (d, 4H), 7.1 (d, 2H), 6.7 (d, 4H), 5.6 (s, 4H)。

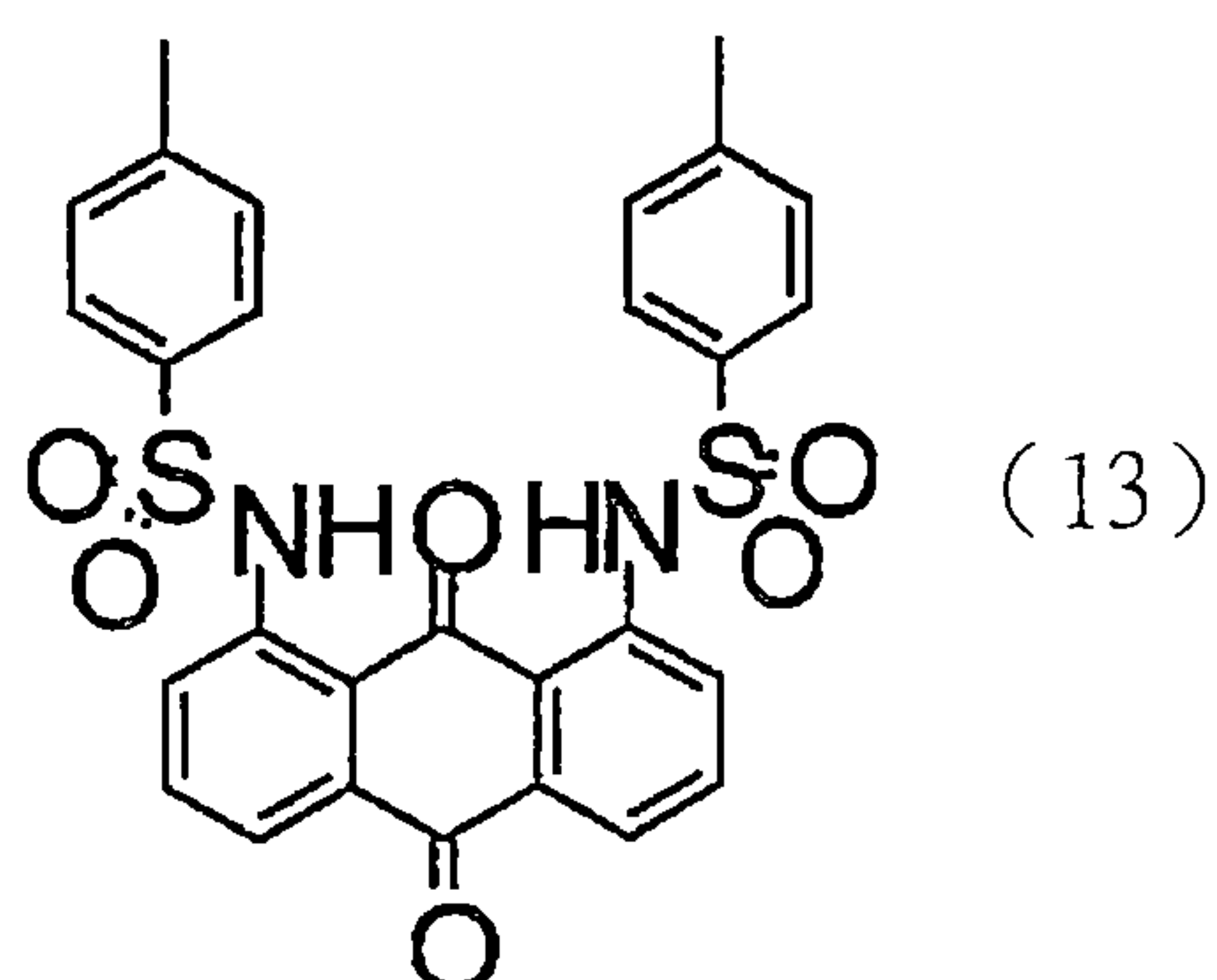
實施例 12：



【0052】 使化合物（11）（3.0 份）、丁二酸單-2-(甲基丙烯醯基)乙酯（4.6 份）、二環己基碳化二亞胺（4.0 份）及 2,6-二第三丁基-4-甲酚（0.01 份）溶解於二氯甲烷（150 mL）中。添加 4-二甲胺基吡啶（0.5 份）且在室溫下攪拌混合物 24 小時。隨後經矽藻土過濾反應混合物且在真空下濃縮濾液。藉由管柱層析法（SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：50/50）純化產物，在真空下在 50°C 下乾燥隔夜之後得到 4.2 份呈橙色之化合物（12）。NMR-¹H (CDCl₃, ppm): 8.1 (d, 2H), 7.9 (s, 2H), 7.7 (d, 4H), 7.6 (d, 4H), 7.4 (t, 2H), 7.1 (d,

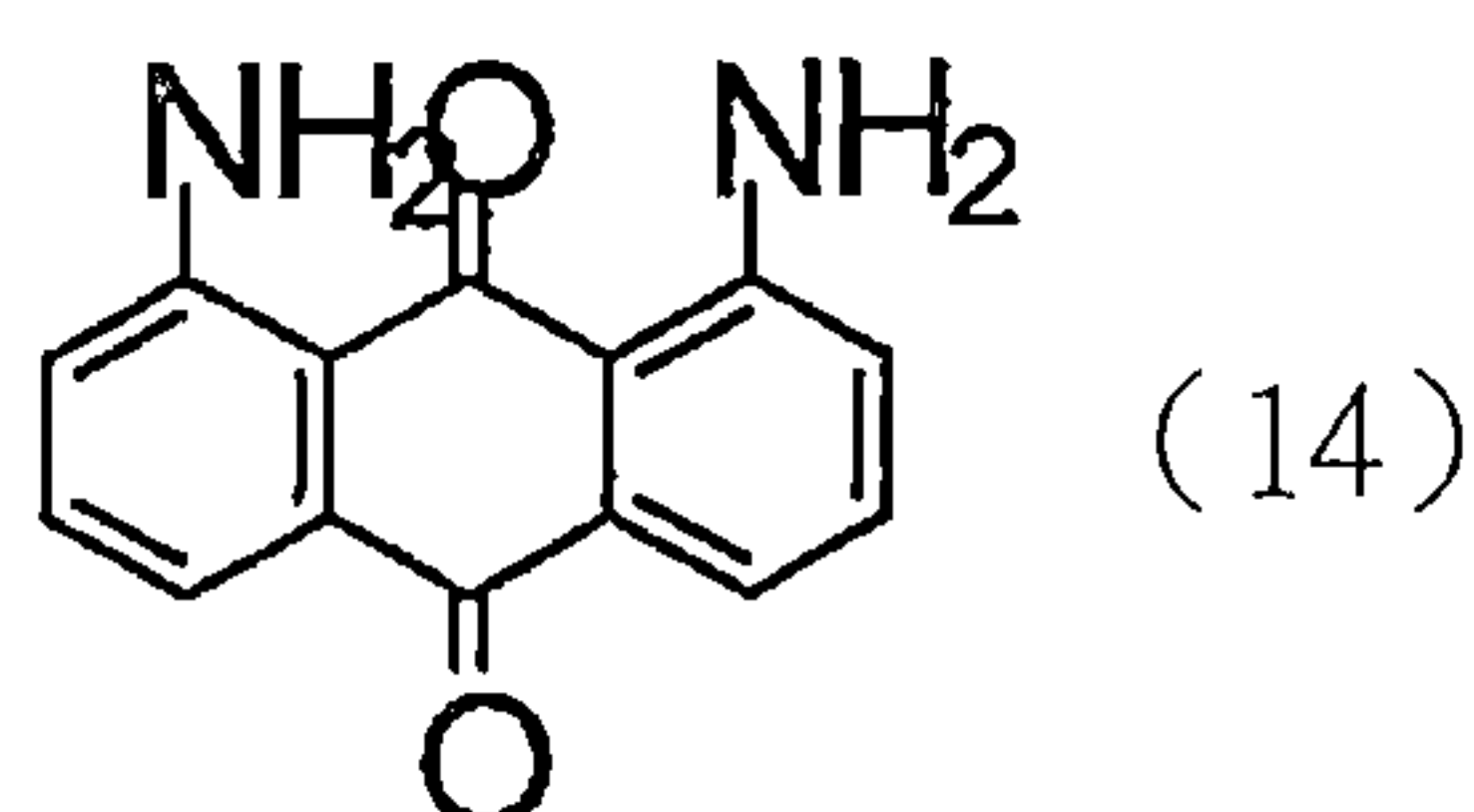
2H), 6.2 (s, 2H), 5.6 (s, 2H), 4.4 (m, 8H), 2.8 (m, 4H), 2.6 (m, 2H), 1.9 (s, 6H)。

實施例 13：



【0053】 攪拌含 1,8-二氯蒽醌（104.0 份）、甲苯磺醯胺（250.0 份）、乙酸鉀（146.0 份）及無水乙酸銅（5.0 份）之戊醇（1000 mL）且使其回流 20 小時。使溫度降至室溫且添加甲醇（1000 mL）。過濾沈澱，依次用甲醇（1000 mL）及水（1000 mL）洗滌。在 50°C 下，在真空下乾燥所獲得之壓濾餅隔夜，得到 185.0 份呈橙色固體之化合物（13）。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 11.7 (s, 2H), 7.9 (d, 4H), 7.8 (m, 6H), 7.4 (d, 4H), 2.3 (s, 6H)。

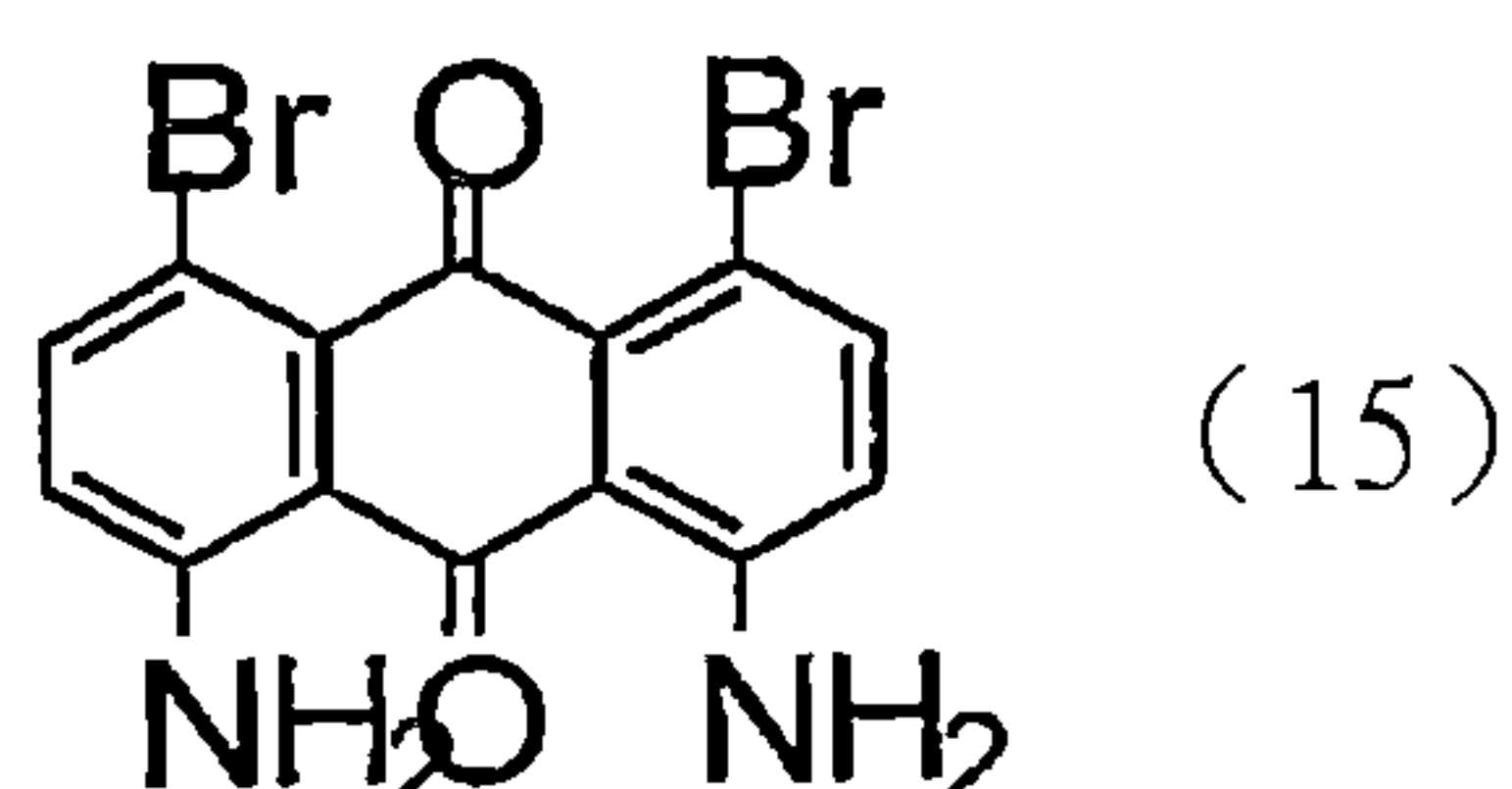
實施例 14：



【0054】 在室溫下伴隨有效攪拌，將化合物（13）（180.0 份）逐份添加至濃硫酸（98%，500 mL）中。將所得混合物加熱至 60°C 持續 2 小時。使溫度降至室溫，且將所獲得之溶液緩慢傾入冰（1500 份）與水（1000 mL）之混合物中。攪拌 30 分鐘後，過濾所得固體且用水（2000 mL）洗滌。隨後，在 5 wt% 氫氧化鈉水溶液（500 mL）中將濾餅製成漿液，且在室溫下攪拌 1 小時。過濾沈澱，用水（1000 mL）洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔

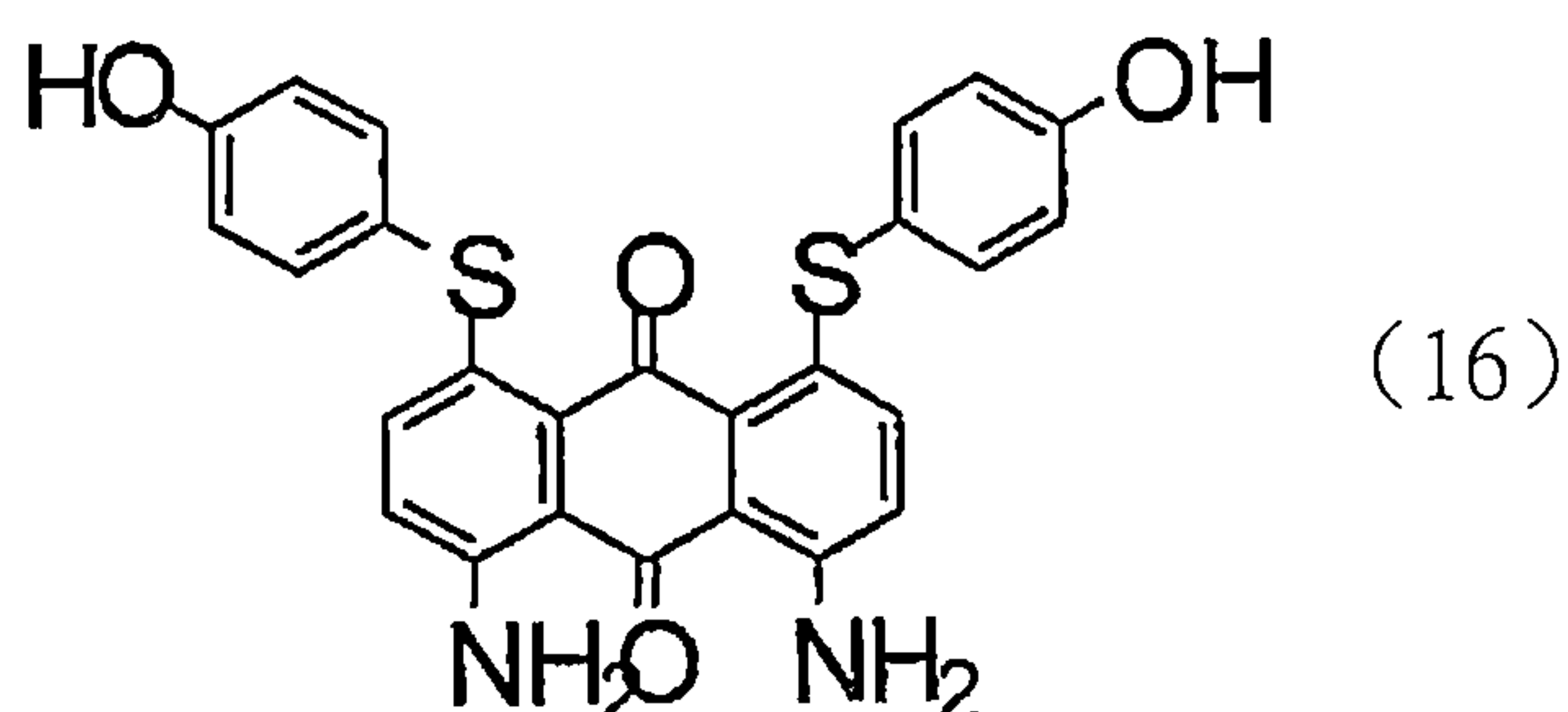
夜，得到 78.0 份呈紅色固體之化合物(14)。NMR- ^1H (DMSO- d^6 , 300 MHz, ppm): 7.8 (寬峰, 4H), 7.6 (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 7.1 (m, 2H)。

實施例 15：



【0055】 使化合物(14)(10.0 份)溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮(80 mL)中且在室溫下攪拌。隨後，歷經 30 分鐘之時間段逐滴添加溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮(50 mL)中之 N-溴代丁二醯亞胺(14.9 份)，且在室溫下攪拌所得混合物 2 小時。隨後逐滴添加甲醇(400 mL)。過濾沈澱，依次用甲醇(200 mL)、水(200 mL)洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 15.8 份呈棕色固體之化合物(15)。NMR- ^1H (DMSO- d^6 , 300 MHz, ppm): 7.9 (寬峰, 4H), 7.6 (d, 2H), 6.9 (d, 2H)。

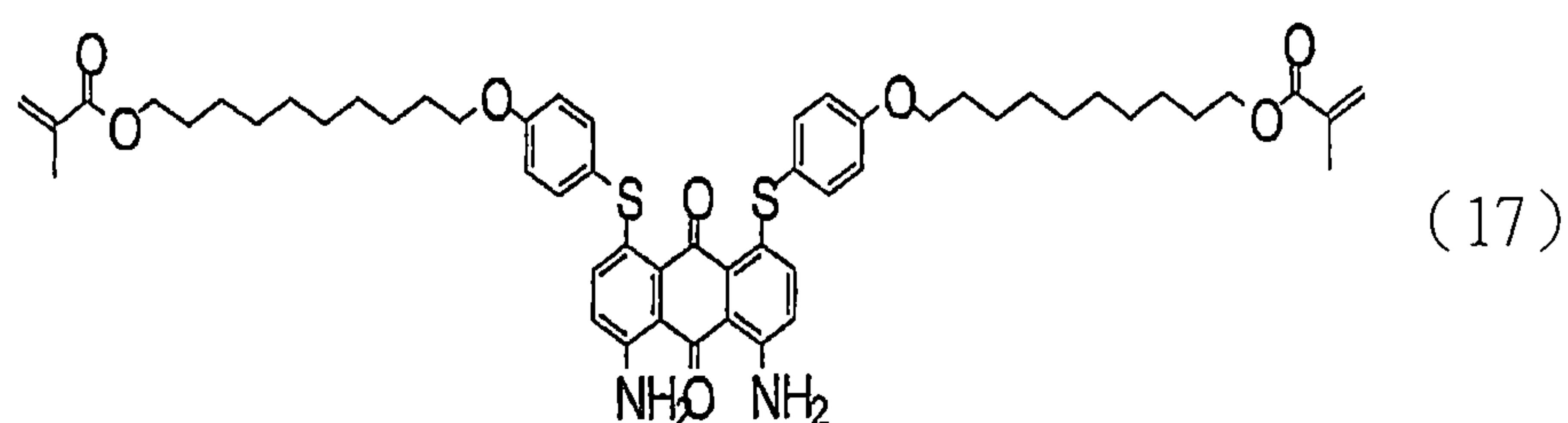
實施例 16：



【0056】 將化合物(15)(2.7 份)及 4-羥基苯硫酚(2.6 份)添加至 N-甲基-2-吡咯啉酮(25 mL)中且在室溫下攪拌。添加碳酸鉀(2.8 份)且將反應混合物加熱至 80°C 持續 1 小時。使溫度降至室溫，且伴隨攪拌逐滴添加由水(200 mL)及乙酸(20 mL)組成之混合物。過濾沈澱，用水(1000

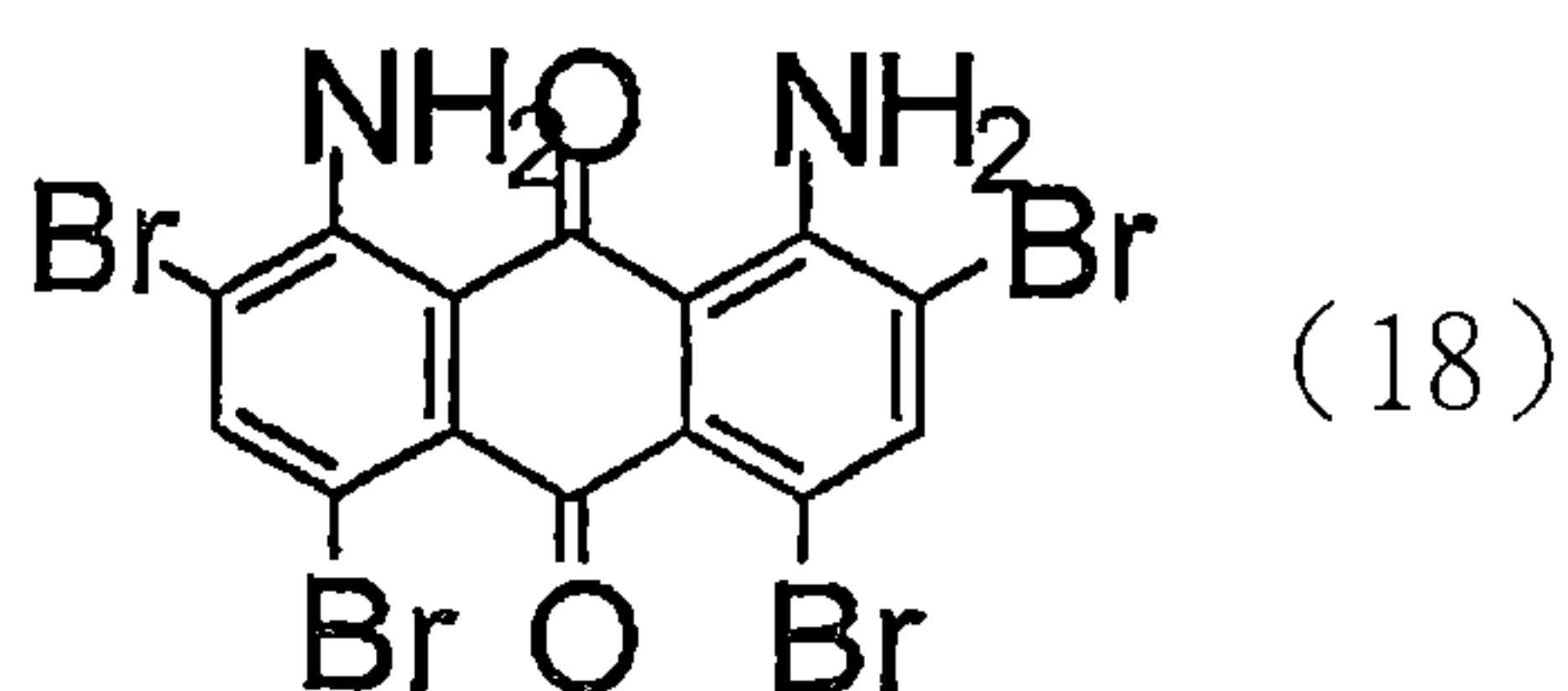
mL) 洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 2.7 份呈深藍紫色固體之化合物 (16)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 9.9 (s, 2H), 7.9 (寬峰, 4H), 7.4 (d, 4H), 7.0 (d, 2H), 6.9 (d, 4H), 6.7 (d, 2H)。

實施例 17：



● 【0057】 在 N-甲基-2-吡咯啉酮 (30 mL) 中混合化合物 (16) (2.5 份)、1-甲基丙烯酸-10-溴癸酯 (3.8 份；自 10-溴癸-1-醇以與化合物 (3) 類似之方式合成)、碳酸鉀 (1.7 份) 及 2,6-二第三丁基-4-甲酚 (0.01 份)，且加熱至 90°C 持續 3 小時。使溫度降至室溫且添加乙酸乙酯 (300 mL)。依次用水 (2 × 150 mL) 及飽和氯化鈉水溶液 (2 × 150 mL) 洗滌有機相。用硫酸鈉使有機層脫水，過濾且蒸發。藉由管柱層析法 (SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：95/5) 進一步純化產物，得到 1.5 份呈深藍紫色固體之化合物 (17)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 8.0 (寬峰, 4H), 7.5 (d, 4H), 7.1 (d, 4H), 7.0 (d, 2H), 6.7 (d, 2H), 6.0 (s, 2H), 5.6 (s, 2H), 4.1 (m, 4H), 4.0 (m, 4H), 1.9 (s, 6H), 1.7 (m, 4H), 1.6 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 24H)。

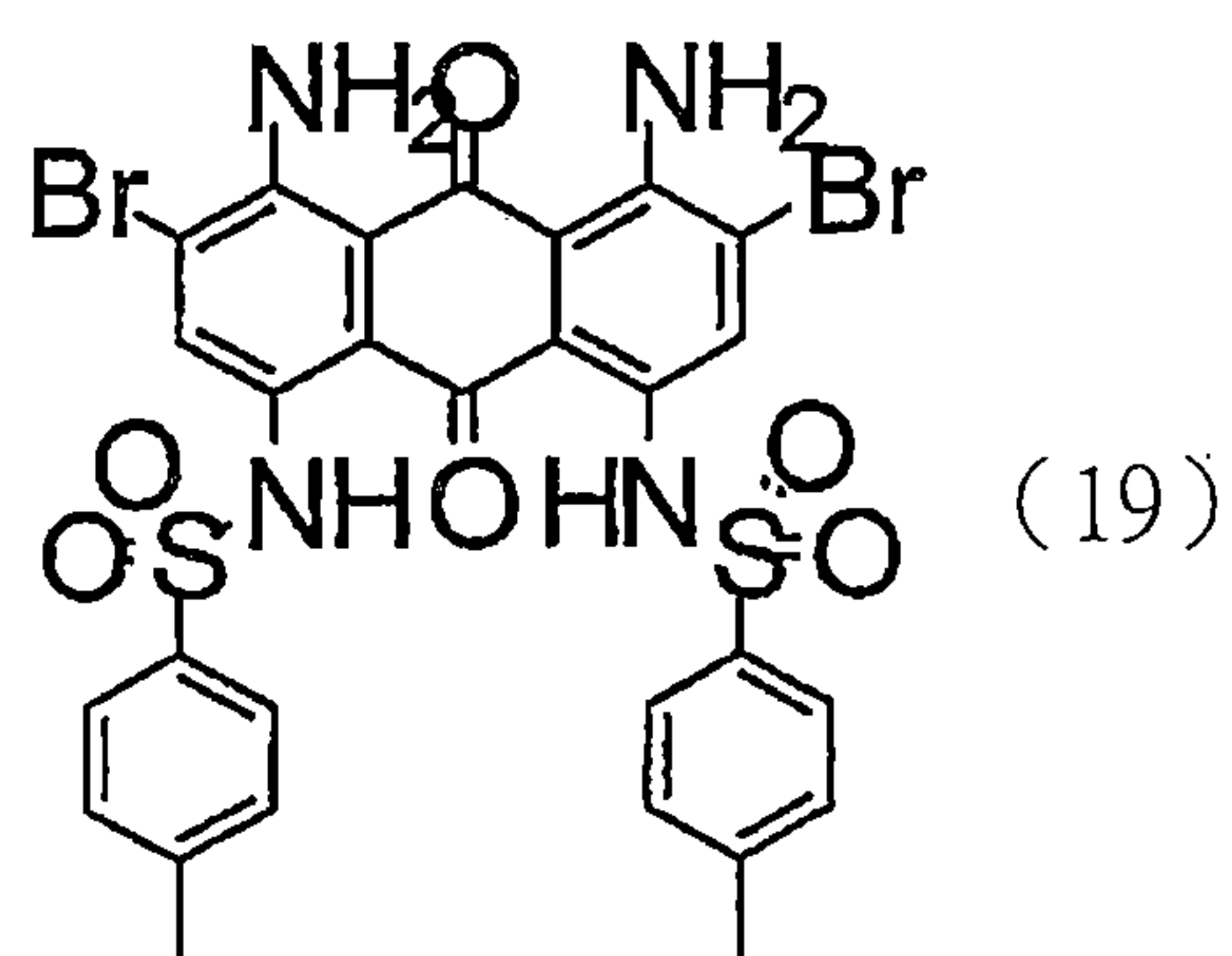
實施例 18：



● 【0058】 在 60°C 下，使化合物 (14) (58.0 份) 溶解於濃硫酸 (98%，

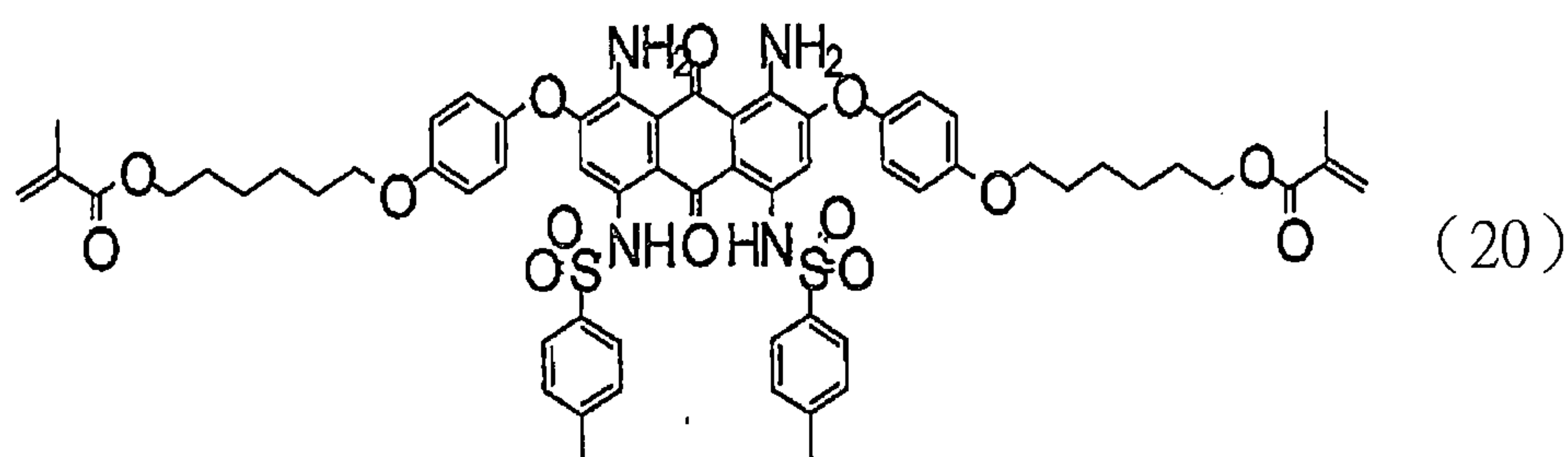
170 mL) 中。在完全溶解產物時，使溫度降至室溫，隨後伴隨有效攪拌緩慢添加冰 (850.0 份)。隨後在 0-5°C 下，向所得漿液中逐滴添加溴 (182.0 份) 持續 3 小時之時間段。在室溫下攪拌所得混合物 20 小時。隨後藉由在反應混合物中使氮氣起泡來移除過量溴。隨後過濾沈澱，依次用水 (1000 mL)、8 wt% 氫氧化鈉水溶液 (1000 mL)、20 wt% 亞硫酸氫鈉水溶液 (400 mL)、水 (3000 mL) 洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 119.0 份呈微紅棕色固體之化合物 (18)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 8.1 (s, 2H), 7.9 (寬峰, 4H)。

實施例 19：



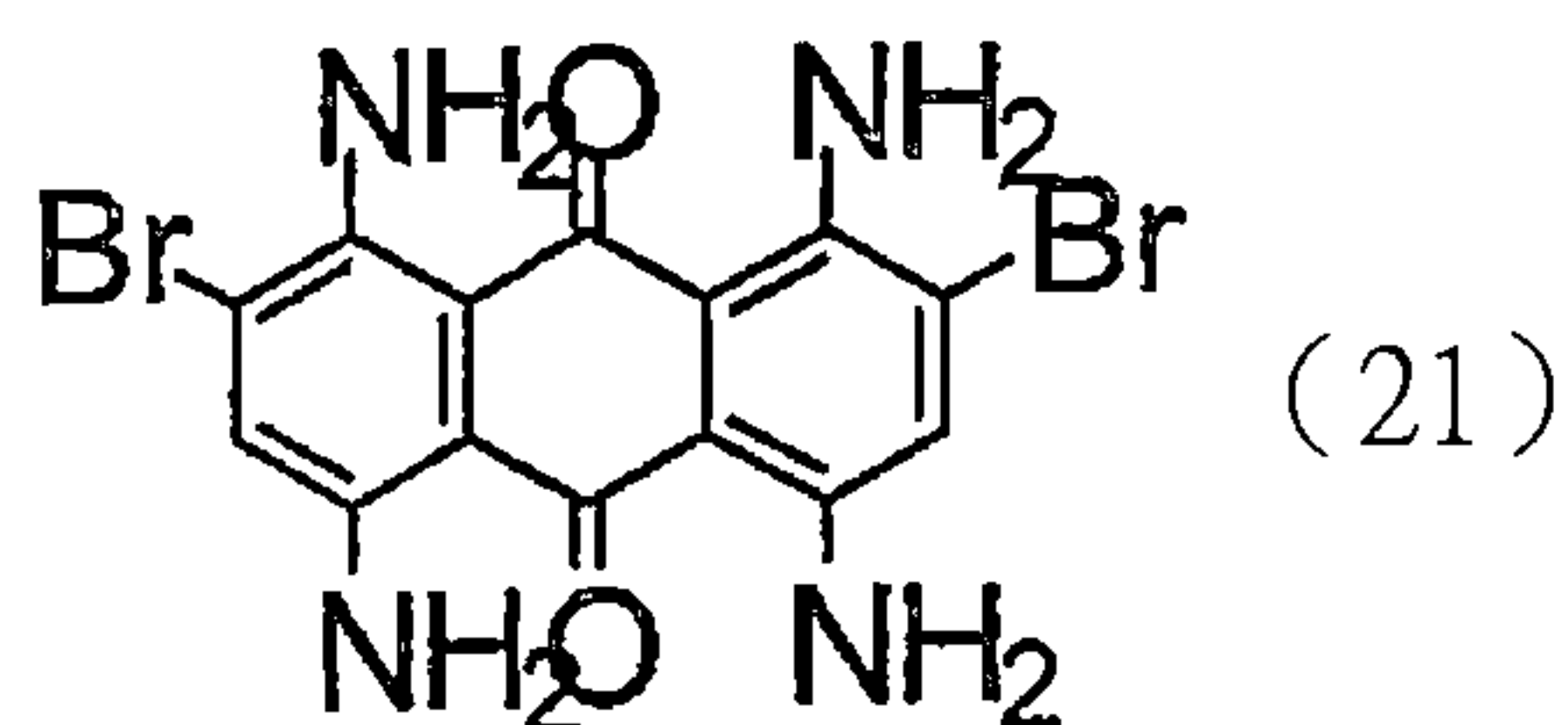
【0059】 攪拌含化合物 (18) (119.0 份)、甲苯磺醯胺 (150.0 份)、乙酸鉀 (53.0 份) 及無水乙酸銅 (4.0 份) 之戊醇 (1700 mL) 且使其回流 10 小時。使溫度降至室溫且添加甲醇 (850 mL)。過濾沈澱，依次用甲醇 (1000 mL) 及水 (2000 mL) 洗滌。在 50°C 下，在真空下乾燥所獲得之壓濾餅隔夜，得到 150.0 份呈深藍色固體之化合物 (19)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 11.0 (s, 2H), 8.0 (s, 2H), 7.9 (寬峰, 4H), 7.7 (d, 4H), 7.3 (d, 4H), 2.3 (s, 6H)。

實施例 20：



【0060】 在室溫下，使化合物（4）（4.0 份）溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮（25 mL）中。添加氫化鈉（於礦物油中之 60%分散液，0.5 份）且在室溫下攪拌所得混合物 30 分鐘。隨後添加化合物（19）（3.0 份）及 2,6-二第三丁基-4-甲酚（0.01 份），且在氮氣下在 135°C 下加熱所得混合物持續 24 小時。使溫度降至室溫，添加乙酸乙酯（200 mL），且依次用 1 wt%鹽酸水溶液（3 × 200 mL）及飽和氯化鈉水溶液（3 × 200 mL）洗滌混合物。用硫酸鈉使有機層脫水，過濾且蒸發。藉由管柱層析法（SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：98/2）進一步純化產物，得到 2.0 份呈深藍紫色固體之化合物（20）。
NMR-¹H (DMSO- d₆, 300 MHz, ppm): 12.3 (s, 2H), 7.4 (d, 4H), 7.3 (d, 4H), 7.2 (d, 4H), 7.1 (d, 4H), 6.8 (s, 2H), 6.0 (s, 2H), 5.6 (s, 2H), 4.1 (m, 8H), 2.3 (s, 6H), 1.9 (s, 6H), 1.8 (m, 4H), 1.6 (m, 4H), 1.4 (m, 8H)。

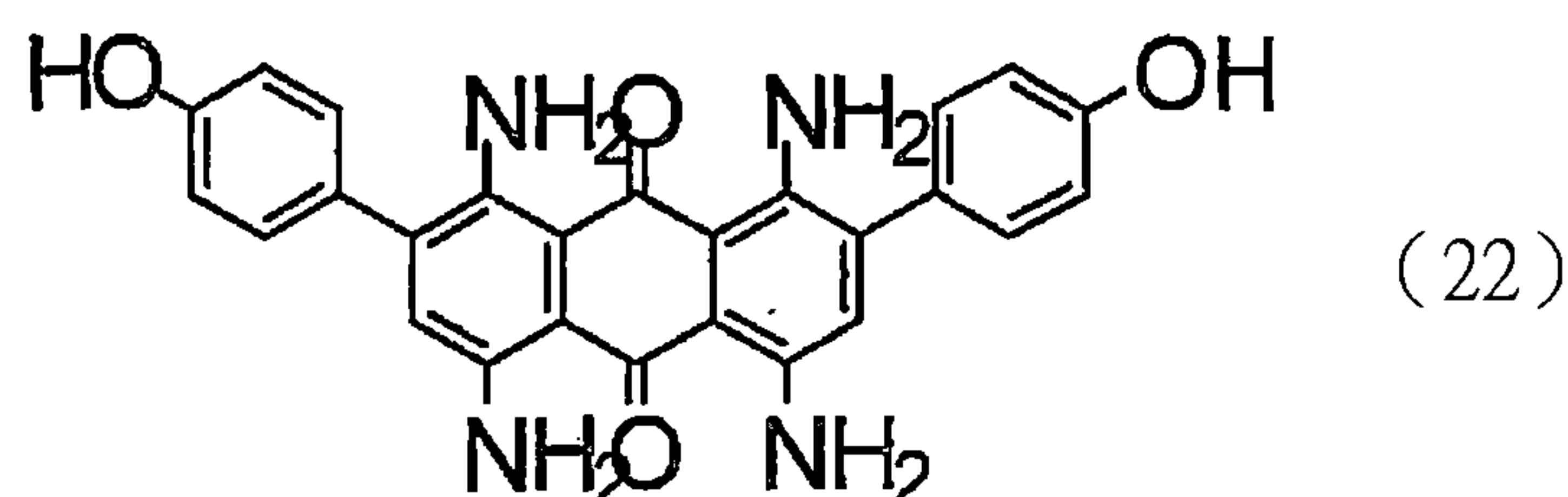
實施例 21：



【0061】 在室溫下伴隨有效攪拌，將化合物（19）（10.0 份）逐份添加至濃硫酸（98%，60 mL）中。將所得混合物加熱至 60°C 持續 2 小時。使溫度降至室溫，且將所獲得之溶液緩慢傾入冰（300 份）與水（300 mL）之

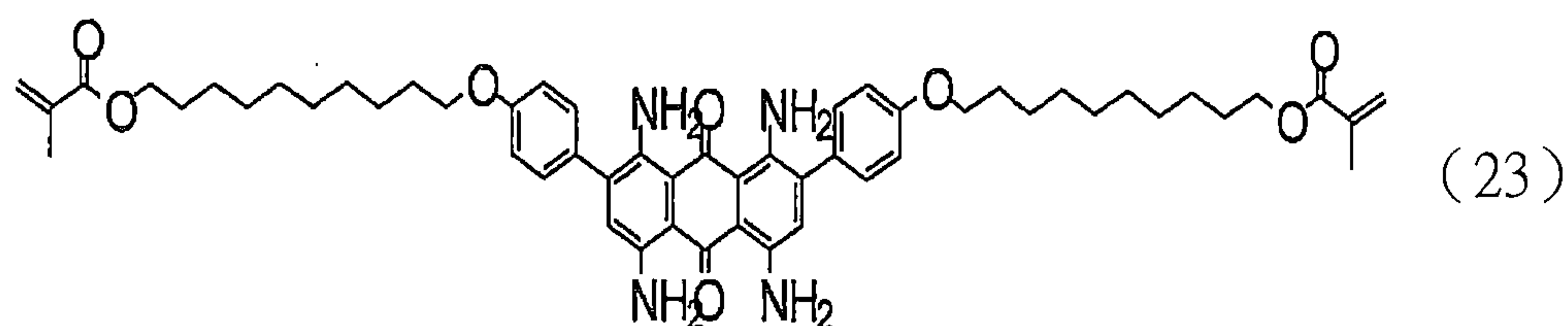
混合物中。攪拌 30 分鐘後，過濾所得固體且用水（500 mL）洗滌。隨後，在 5 wt% 氫氧化鈉水溶液（300 mL）中將濾餅製成漿液，且在室溫下攪拌 1 小時。過濾沈澱，用水（500 mL）洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 5.8 份呈藍紫色固體之化合物（21）。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 7.7 (寬峰, 8H), 7.5 (s, 2H)。

實施例 22：



【0062】 在 N-甲基-2-吡咯啉酮（90 mL）及去離子水（10 mL）中混合化合物（21）（5.0 份）、4-羥苯基硼酸（4.9 份）、碳酸鉀（5.0 份）及肆三苯磷鉀（1.3 份），且在氮氣下加熱至 100°C 持續 3 小時。使溫度降至室溫，且將反應混合物傾入去離子水（800 mL）中。過濾沈澱，用水（3 × 50 mL）洗滌且在真空下在 50°C 下乾燥。伴隨加熱使所得固體溶解於四氫呋喃（1000 mL）中且在仍然熱的情況下經矽藻土過濾。向濾液中添加甲苯（500 mL）且在真空下蒸發四氫呋喃。過濾沈澱，用甲苯（300 mL）洗滌且在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 4.6 份呈深藍色固體之化合物（22）。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 9.7 (s, 2H), 7.7 (s, 4H), 7.4 (寬峰, 4H), 7.3 (d, 4H), 6.9 (s, 2H), 6.8 (d, 4H)。

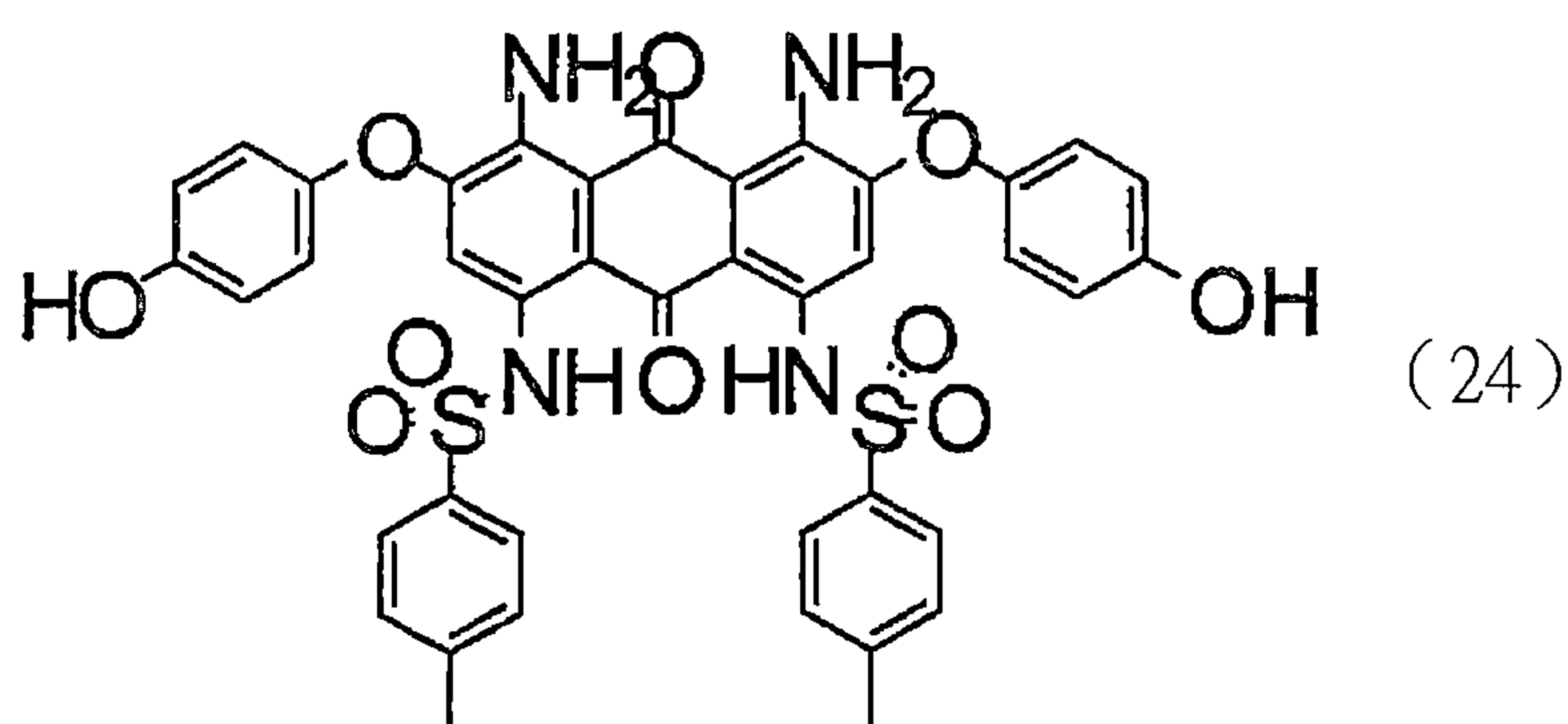
實施例 23：



【0063】 在 N-甲基-2-吡咯啉酮 (25 mL) 中混合化合物 (22) (1.0 份)、1-甲基丙烯酸-10-溴癸酯 (2.0 份；根據實施例 3 自 10-溴癸-1-醇合成)、碳酸鉀 (0.76 份) 及 2,6-二第三丁基-4-甲酚 (0.01 份)，且加熱至 80°C 持續 3 小時。使溫度降至室溫且添加乙酸乙酯 (300 mL)。依次用 1 wt% 鹽酸水溶液 (3 × 150 mL) 及飽和氯化鈉水溶液 (3 × 150 mL) 洗滌有機相。用硫酸鈉使有機層脫水，過濾且蒸發。藉由管柱層析法 (SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：95/5) 進一步純化產物，得到 1.4 份呈深藍紫色固體之化合物 (23)。

NMR-¹H (DMSO- d₆, 300 MHz, ppm): 7.7 (寬峰, 4H), 7.4 (d, 4H), 7.3 (寬峰, 4H), 7.1 (d, 4H), 6.9 (s, 2H), 6.0 (s, 2H), 4.1 (m, 4H), 4.0 (m, 4H), 1.9 (s, 6H), 1.8 (m, 4H), 1.6 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 24H)。

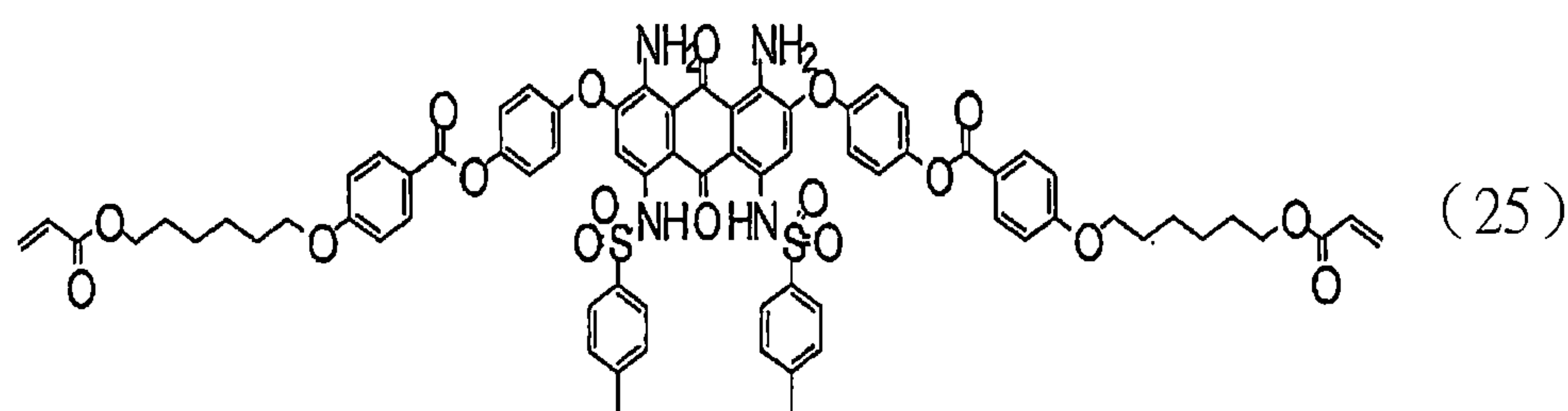
實施例 24：



【0064】 將化合物 (19) (11.0 份) 及氫醌 (16.0 份) 添加至 N-甲基-2-吡咯啉酮 (80 mL) 中且在室溫下攪拌。添加碳酸鉀 (4.5 份) 且將反應混合物加熱至 120°C-130°C 持續 5 小時。使溫度降至室溫，且伴隨有效攪拌將所得混合物傾入 5 wt% 鹽酸水溶液 (400 mL) 中。過濾沈澱，依次用 1 wt%

鹽酸水溶液 (200 mL)、水 (1000 mL) 洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 11.0 份呈深藍紫色固體之化合物 (24)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 12.4 (s, 2H), 9.7 (s, 2H), 7.4 (d, 4H), 7.3 (d, 4H), 7.0 (m, 8H), 6.9 (s, 2H), 2.3 (s, 6H)。

實施例 25：



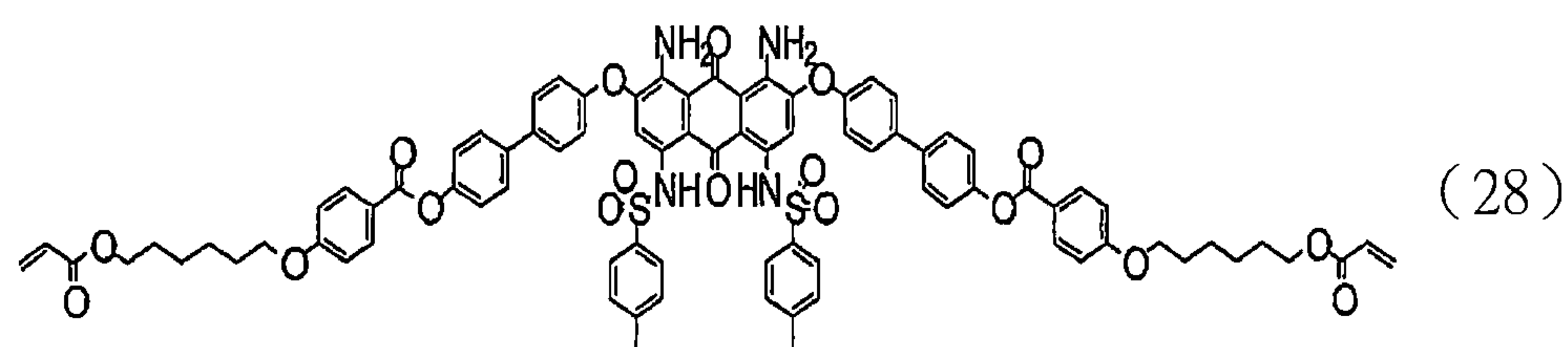
【0065】 使化合物 (24) (7.0 份)、4-(6-丙烯醯氧基-己基-1-氧基)苯甲酸 (7.7 份；根據 US-6258974 或 EP-1174411 合成)、二環己基碳化二亞胺 (5.3 份) 及 2,6-二第三丁基-4-甲酚 (0.01 份) 溶解於二氯甲烷 (200 mL) 中。添加 4-二甲胺基吡啶 (0.5 份) 且在室溫下攪拌混合物 5 小時。隨後，經矽藻土過濾反應混合物，且伴隨有效攪拌將濾液傾入甲醇 (400 mL) 中。過濾所得沈澱，用甲醇 (300 mL) 洗滌，且藉由管柱層析法 (SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：90/10) 純化。最後，在 50°C 下在真空下乾燥所得產物隔夜，得到 9.0 份呈深藍紫色固體之化合物 (25)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 12.3 (s, 2H), 8.1 (d, 4H), 7.5 (m, 8H), 7.4 (d, 4H), 7.2 (d, 4H), 7.1 (d, 4H), 6.9 (s, 2H), 6.4-5.9(m, 6H), 4.1 (m, 8H), 2.3 (s, 6H), 1.8(m,4H), 1.6 (m, 4H), 1.4 (m, 8H)。

實施例 26：



mL) 洗滌。隨後，在熱甲醇 (300 mL) 中攪拌固體，過濾，用甲醇 (200 mL) 洗滌，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 2.3 份呈深藍紫色固體之化合物 (27)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 12.3 (s, 2H), 9.6 (s, 2H), 7.8 (d, 4H), 7.7 (d, 4H), 7.5 (d, 4H), 7.3 (d, 4H), 7.2 (d, 4H), 7.0 (d, 4H), 6.9 (s, 2H), 2.3 (s, 6H)。

實施例 28：



【0068】 使化合物 (27) (2.0 份)、4-(6-丙烯醯氧基-己基-1-氧基)苯甲酸 (2.0 份；根據 US-6258974 或 EP-1174411 合成)、二環己基碳化二亞胺 (1.4 份) 及 2,6-二第三丁基-4-甲酚 (0.01 份) 溶解於四氫呋喃 (100 mL) 中。添加 4-二甲胺基吡啶 (0.2 份) 且在室溫下攪拌混合物 24 小時。隨後經矽藻土過濾反應混合物且蒸發濾液。藉由管柱層析法 (SiO₂；洗提劑：甲苯/乙酸乙酯：95/5) 進一步純化所得固體，且最後在真空下在 50°C 下乾燥隔夜，得到 2.1 份呈深藍紫色固體之化合物 (28)。NMR-¹H (DMSO- d⁶, 300 MHz, ppm): 12.2 (s, 2H), 8.1 (d, 4H), 7.9 (m, 8H), 7.4 (m, 8H), 7.3 (m, 8H), 7.1 (d, 4H), 6.9 (s, 2H), 6.4-5.9 (m, 6H), 4.1 (m, 8H), 2.3 (s, 6H), 1.8 (m, 4H), 1.6 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 8H)。

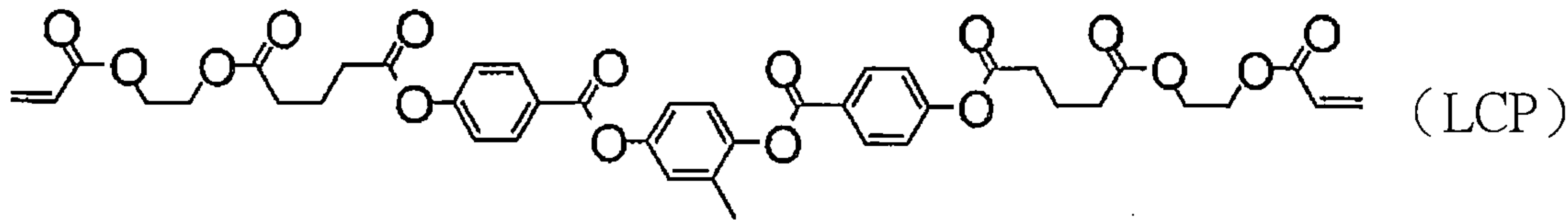
製備二色性混合物 M_{LCP}：

【0069】 二色性混合物 M_{LCP} 係如表 1 中所說明製備：

表 1					
混合物組成					
混合物	二色性染料	LCP 組分 ^{a)}	光引發劑 ^{b)}	總計	顏色
M _{LCP1}	化合物 (6) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	粉紅色
M _{LCP2}	化合物 (8) 10wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	粉紅色
M _{LCP3}	化合物 (10) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	黃色
M _{LCP4}	化合物 (12) 10 wt%	88wt%	2 wt%	100 wt%	黃色
M _{LCP5}	化合物 (17) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	藍色
M _{LCP6}	化合物 (20) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	藍色
M _{LCP7}	化合物 (23) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	藍色
M _{LCP8}	化合物 (25) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	藍色
M _{LCP9}	化合物 (26) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	藍色
M _{LCP10}	化合物 (28) 10 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	藍色
M _{LCP11}	化合物 (12) 5 wt% 化合物 (25) 4 wt% 化合物 (6) 1 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	灰色
M _{LCP12}	化合物 (12) 6.7 wt% 化合物 (25) 3.3 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	綠色
M _{LCP13}	化合物 (25) 5 wt% 化合物 (6) 5 wt%	88wt%	2 wt%	100 wt%	紫色
M _{LCP14}	化合物 (10) 5 wt% 化合物 (17) 3.3 wt% 化合物 (8) 1.7 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	灰色
M _{LCP15}	化合物 (17) 5 wt% 化合物 (8) 5 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	紫色
M _{LCP16}	化合物 (10) 6 wt% 化合物 (17) 4 wt%	88 wt%	2 wt%	100 wt%	綠色

wt% =重量%

a) 用於上述混合物之 LCP 組分描述於 WO 2011003846，第 29 頁中且具有以下結構：



b) 光引發劑為來自 BASF 之 Irgacure® 369。

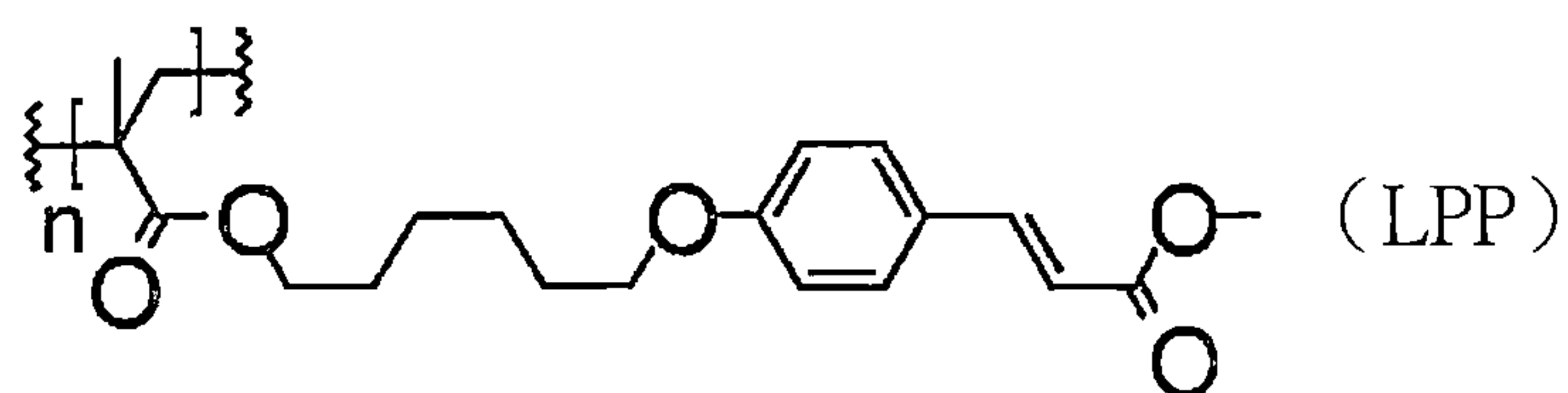
【0070】 如下文所描述，混合物 M_{LCP1} 至 M_{LCP16} 用於在塑膠基板上產生

定向二色性液晶樣本。

生產二色性 LCP 層：

【0071】 製備十六個樣本 P_1 至 P_{16} ，從而各單個樣品包含配向層及二色性液晶聚合物層。使用線性光可聚合配向（LPP）技術製造配向層。藉由相鄰 LPP 層使二色性液晶聚合物層定向。兩個層之製造方法描述於下文中。

【0072】 對於生產 LPP 定向層，適合 LPP 材料描述於例如專利公開案 EP 0 611 786、WO 96/10049、EP 0 763 552 及 US 6107427 中，且包括肉桂酸衍生物及阿魏酸（ferulic acid）衍生物。對於實施例，選擇以下 LPP 材料，其描述於 WO2012/08504，實施例 1 中：



【0073】 使用刮棒塗佈機（KBar 0），將上文所提及之 LPP 材料於由甲基乙基酮及環己酮（80/20 w/w）組成之溶劑混合物中之 4 wt% 溶液塗佈於 BOPP（50 μm ）基板上。隨後，在 80°C 下在烘箱中使箔升溫 30 秒。所得層之厚度為大致 100 奈米。

【0074】 隨後，在室溫下使用 300 mJ/cm^2 之能源劑量，使塗佈膜曝露於來自汞高壓燈之線性偏光 UV 光。

【0075】 隨後，將層用作用於包含二色性染料之液晶材料之定向層。

【0076】 對於生產二色性 LCP 層，使混合物 M_{LCP1} 至 M_{LCP16} 溶解於由甲基乙基酮及環己酮（80/20 w/w）組成之溶劑混合物中，得到 40 wt% 溶液。隨後，使用刮棒塗佈機（KBar 2），將包括二色性染料之此等 LCP 混合物塗

佈於光曝露 LPP 層之頂部。隨後，在 60°C 下在烘箱中乾燥經塗佈之二色性 LCP 層大致 30 秒。對於液晶及染料組分之光引發交聯，在惰性氛圍中在室溫下使用 1500 mJ/cm² 之能量劑量，使層曝露於來自氙氣燈之各向同性光。所得層之厚度為大致 3 微米。

【0077】 上文所描述之程序在塑膠基板上提供光配向二色性 LCP 層，產生源自十六個二色性 LCP 混合物 M_{LCP1} 至 M_{LCP16} 之十六個不同樣本 P₁ 至 P₁₆。

樣本 P₁ 至 P₁₆ 之有序參數：

【0078】 二色性染料之有序參數 S 係藉由以下表達式給定：

$$S = D_{//} - D_{\perp} / D_{//} + 2 D_{\perp}$$

其中 D_{//} 及 D_⊥ 為針對平行及垂直於液晶引向器之光偏光量測的液晶中之二色性染料之光學密度。

【0079】 表 2 展示在指示波長處量測之樣本 P₁ 至 P₁₆ 之有序參數 S。

表 2			
樣本	M _{LCP}	λ (nm)	S
P ₁	M _{LCP1}	584	0.47
P ₂	M _{LCP2}	522	0.47
P ₃	M _{LCP3}	452	0.45
P ₄	M _{LCP4}	458	0.52
P ₅	M _{LCP5}	616	0.55
P ₆	M _{LCP6}	608	0.45
P ₇	M _{LCP7}	672	0.55
P ₈	M _{LCP8}	608	0.61
P ₉	M _{LCP9}	574	0.43
P ₁₀	M _{LCP10}	606	0.59
P ₁₁	M _{LCP11}	582	0.57
P ₁₂	M _{LCP12}	608	0.56
P ₁₃	M _{LCP13}	584	0.46
P ₁₄	M _{LCP14}	614	0.46
P ₁₅	M _{LCP15}	614	0.49
P ₁₆	M _{LCP16}	614	0.48

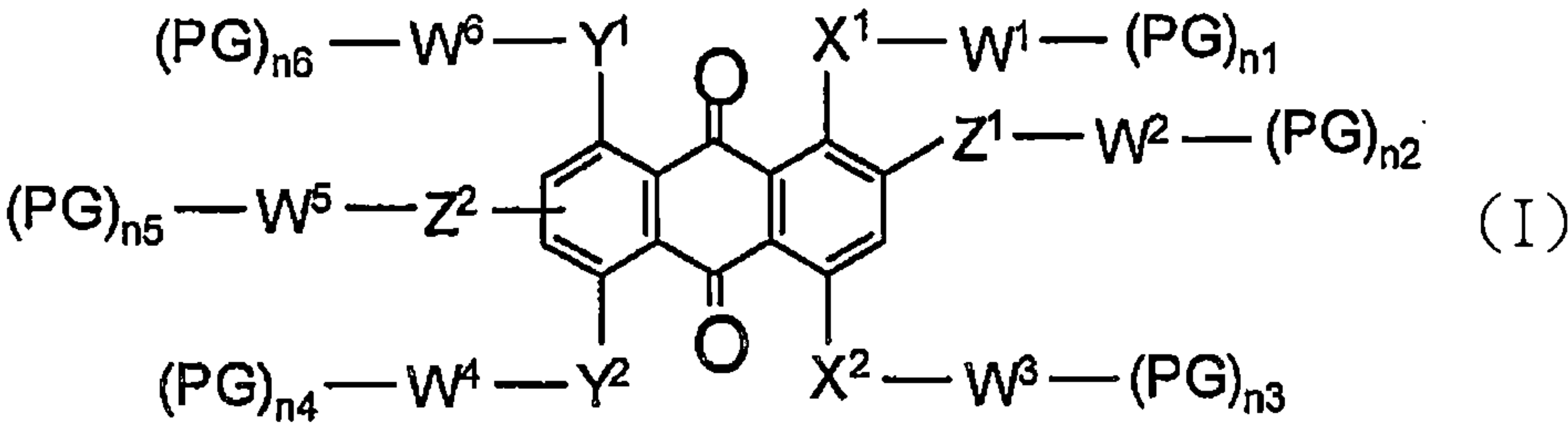
【0080】 所有樣本 P₁ 至 P₁₆成功經交聯。表面完全乾燥且或多或少耐刮痕。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種包含至少一種式(I)之二色性染料及至少一種從屬材料之組成物，
該從屬材料為液晶或可聚合液晶：



公告本

其中

- X^2 、 X^1 彼此獨立地為 NR，
R 表示氫、非分支鏈或分支鏈低碳數烷基，
 Y^1 、 Y^2 彼此獨立地為單鍵，
 Z^1 為 O，
 Z^2 為單鍵，
 n_2 為 1，
 n_1 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 為 0，
- W^1 、 W^4 、 W^5 、 W^6 為氫
 W^2 、 W^3 彼此獨立地為未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，其中一個 -CH- 或 -CH₂- 基團可經一或多個由以下組成之連接基團置換：
-O-、-S-、-NR¹-、-CH(OR¹)-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂-
或未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、-F、-Cl 或 -OR¹ 取代之芳族基，且其中
R¹表示氫、直鏈或分支鏈低碳數烷基，
PG 為由 CH₂=CQ-COO-組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基；

或

式 (I) 之二色性染料，其中

X^1 為 S

X^2 為單鍵或 NR，

R 表示氫、直鏈或分支鏈低碳數烷基，

Y^1 為 S，

Y^2 為單鍵或 NR，

Z^1 、 Z^2 為單鍵，

n_1 、 n_6 為 1，

n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 為 0，

W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 為氫

W^1 、 W^6 彼此獨立地為未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，其

中一個-CH-或-CH₂-基團可經一或多個由以下組成之連接基團置換：

-O-、-S-、-NR¹-、-CH(OR¹)-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂-

或未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、-F、-Cl 或-OR¹ 取

代之芳族基，且其中

R¹ 表示氫、直鏈或分支鏈低碳數烷基，

PG 為由 CH₂=CQ-COO-組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基；

或

式 (I) 之二色性染料，其中

X^1 、 X^2 彼此獨立地為 NR

Y^1 、 Y^2 彼此獨立地為 NR，

R 表示氫、直鏈或分支鏈低碳數烷基，

Z^1 、 Z^2 彼此獨立地為單鍵或 O

n_2 、 n_5 為 1，

n_1 、 n_3 、 n_4 、 n_6 為 0，

W^1 、 W^6 為氫

W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 彼此獨立地為未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30}

烷基，其中一個-CH-或-CH₂-基團可經一或多個由以下組成之連接基團置

換：-O-、-S-、-NR¹-、-CH(OR¹)-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-O-、-O-CO-、

-SO₂-或未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低碳數烷基、-F、-Cl 或-OR¹

取代之芳族基，且其中

R¹ 表示氫、直鏈或分支鏈低碳數烷基，

PG 為由 CH₂=CQ-COO-組成之可聚合基團，其中 Q 為氫或甲基；且其中

該連接基團選自由以下組成之群：-O-、-S-、-NR¹-、-CH=N-、-N=N-、

-CH(OR¹)-、-CO-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-、-NR¹-CO-O-、-O-CO-NR¹-、

-NR¹-CO-NR¹-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-SO-、-SO₂-、-Si(R¹)₂-、-O-Si(R¹)₂-、

-O-Si(R¹)₂-O-、-C=C-、-C≡C-、未經取代或經一或多個直鏈或分支鏈低

碳數烷基、鹵素、-OR¹、-SR¹、-NR¹R²、-CN、-NO₂、-SOR¹、-SO₂R¹、-SO₃⁻

取代之芳族或脂環族基團，該-SO₃⁻基團之負電荷由選自由 H⁺、Li⁺、Na⁺、

K⁺及[NR¹R²R³R⁴]⁺組成之群的陽離子或陽離子混合物平衡，且其中

R¹、R²、R³及 R⁴彼此獨立地表示氫、直鏈或分支鏈低碳數烷基，

其限制條件為該等連接基團之氧原子彼此不直接連接。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物另外包含至少一種手性可聚合液晶化合物或至少一種手性組分。
3. 一種如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之組成物之用途，其用於製備二色性聚合物網狀物、二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）或二色性液晶聚合物凝膠。
4. 一種用於製備二色性聚合物網狀物之方法，該方法包含聚合如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所描述之組成物。
5. 一種用於製備二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）之方法，該方法包含聚合如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所描述之組成物。
6. 一種用於製備二色性液晶聚合物凝膠之方法，該方法包含聚合如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所描述之組成物。
7. 一種二色性聚合物網狀物，其包含如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所描述之組成物。
8. 一種二色性液晶聚合物膜（LCP 膜），其包含如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所描述之組成物。
9. 一種二色性液晶聚合物凝膠，其包含如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所描述之組成物。
10. 一種電光裝置，其包含如申請專利範圍第 7 項之二色性聚合物網狀物。
11. 一種光學裝置，其包含如申請專利範圍第 7 項之二色性聚合物網狀物。
12. 一種電光裝置，其包含如申請專利範圍第 8 項之二色性液晶聚合物膜（LCP 膜）。
13. 一種光學裝置，其包含如申請專利範圍第 8 項之二色性液晶聚合物膜

(LCP 膜)。

14. 一種電光裝置，其包含如申請專利範圍第 9 項之二色性液晶聚合物凝膠。
15. 一種光學裝置，其包含如申請專利範圍第 9 項之二色性液晶聚合物凝膠。
16. 如申請專利範圍第 10 項之電光裝置，其由偏光器代表。
17. 如申請專利範圍第 11 項之光學裝置，其由偏光器代表。
18. 如申請專利範圍第 12 項之電光裝置，其由光學膜代表。
19. 如申請專利範圍第 13 項之光學裝置，其由光學膜代表。
20. 如申請專利範圍第 14 項之電光裝置，其由驗證裝置代表。
21. 如申請專利範圍第 15 項之光學裝置，其由驗證裝置代表。