



(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 I663249 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：104107659

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl. : C09K19/38 (2006.01)

C09K19/42 (2006.01)

C09K19/54 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/10

歐洲專利局

14000831.9

2014/11/24

歐洲專利局

14003943.9

(71)申請人：德商馬克專利公司(德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：亞雀堤 葛雷札諾 ARCHETTI, GRAZIANO (IT)；齋藤泉 SAITO, IZUMI (JP)；佛

特 羅可 FORTTE, ROCCO (DE)；科狄 索斯頓 KODEK, THORSTEN (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2004-323729A

US 2013/0277609A1

US 2013/0287970A1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：34 項 圖式數：0 共 183 頁

(54)名稱

具有垂直配向之液晶介質

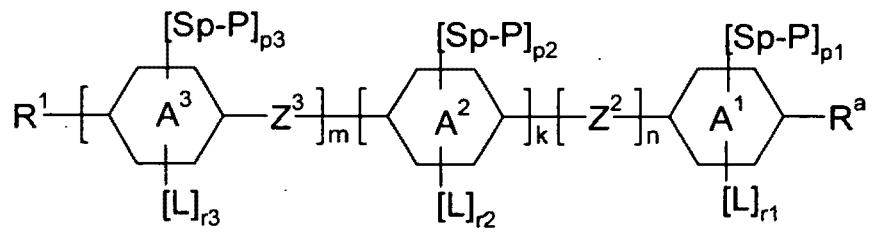
LIQUID-CRYSTALLINE MEDIA HAVING HOMEOTROPIC ALIGNMENT

(57)摘要

本發明係關於具有負或正介電各向異性之液晶介質(LC 介質)，其包含低分子量組分及可聚合組分。該可聚合組分包含自配向可聚合液晶原基(可聚合自配向添加劑)，其使液晶顯示器(LC 顯示器)之表面或單元壁之 LC 介質達成垂直(豎直)配向。因此，本發明亦涵蓋在無配向層之情況下 LC 介質垂直配向之 LC 顯示器。本發明揭示自配向添加劑之新穎結構，其具有官能基之特定位置。

The present invention relates to liquid-crystalline media (LC media) having negative or positive dielectric anisotropy, comprising a low-molecular-weight component and a polymerisable component. The polymerisable component comprises self-aligning, polymerisable meso-gens (polymerisable self-alignment additives) which effect homeotropic (vertical) alignment of the LC media at a surface or the cell walls of a liquid-crystal display (LC display). The invention therefore also encompasses LC displays having homeotropic alignment of the LC medium without alignment layers. The invention discloses novel structures for self-alignment additives which have a certain position of the functional groups.

特徵化學式：



I1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

具有垂直配向之液晶介質

LIQUID-CRYSTALLINE MEDIA HAVING HOMEOTROPIC  
ALIGNMENT

本發明係關於具有負或正介電各向異性之液晶介質(LC介質)，其包含低分子量組分及可聚合組分。可聚合組分包含自配向可聚合液晶原基(可聚合自配向添加劑)，其使液晶顯示器(LC顯示器)之表面或單元壁之LC介質達成垂直(豎直)配向。因此，本發明亦涵蓋在無配向層之情況下液晶介質(LC介質)垂直配向之LC顯示器。本發明揭示可聚合自配向添加劑之新穎結構，其具有官能基之特定位置。

電控雙折射(ECB)效應或此外配向相之變形(DAP)效應之原理首次描述於1971年(M.F. Schieckel及K. Fahrenschon, 「Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields」, Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912)。隨後描述於J.F.Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193)及G. Labrunie及J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869)之論文中。

J. Robert及F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30)、J. Duchene (Displays 7 (1986), 3)及H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244)之論文展示液晶相必須具有彈性常數 $K_3/K_1$ 之高比值、高光學各向異性 $\Delta n$ 值及介電各向異性值 $\Delta\epsilon \leq -0.5$ 以適用於基於ECB效應之高資訊顯示元件。基於ECB效應之電光顯示元件具有垂直邊緣配向(VA技術=豎直配向)。

除共平面轉換型(IPS)顯示器(例如：Yeo, S.D., 論文15.3: 「An LC Display for the TV Application」, SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, 第II冊, 第758及759頁)及很早已知的扭轉向列型(TN)顯示器之外, 使用ECB效應之顯示器, 如所謂的豎直配向向列型(VAN)顯示器, 例如利用多域豎直配向(MVA, 例如：Yoshida, H.等人, 論文3.1: 「MVA LCD for Notebook or Mobile PCs ...」, SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, 第I冊, 第6至9頁, 及Liu, C.T.等人, 論文15.1: 「A 46-inch TFT-LCD HDTV Technology ...」, SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, 第II冊, 第750至753頁)、圖案化豎直配向(PVA, 例如：Kim, Sang Soo, 文件15.4: 「Super PVA Sets New State-of-the-Art for LCD-TV」, SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, 第II冊, 第760至763頁)、先進的超級視圖(ASV, 例如：Shigeta, Mitsuhiro及Fukuoka, Hirofumi, 文件15.2: 「Development of High Quality LCDTV」, SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, 第II冊, 第754至757頁)模式之顯示器, 本身已確立為當前最重要的三種較新型液晶顯示器(尤其用於電視應用)之一。該等技術在例如Souk, Jun, SID Seminar 2004, 研討會M-6: 「Recent Advances in LCD Technology」, Seminar Lecture Notes, M-6/1至M-6/26及Miller, Ian, SID Seminar 2004, 研討會M-7: 「LCD-Television」, Seminar Lecture Notes, M-7/1至M-7/32中以一般形式進行比較。儘管現代ECB顯示器之反應時間已藉由使用超速驅動的定址方法顯著改良, 例如：Kim, Hyeon Kyeong等人, 論文9.1: 「A 57-in. Wide UXGA TFT-LCD for HDTV Application」, SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, 第I冊, 第106頁至第

109頁，但視訊相容性反應時間之達成，尤其關於灰度轉換仍為尚未得到圓滿解決之問題。

關於製造具有不同優先方向之兩個或兩個以上域的VA顯示器頗為費勁。本發明之目標在於簡化製造方法及顯示器器件本身而不放棄VA技術之優勢，諸如相對短反應時間及良好視角相關性。

包含具有正介電各向異性之LC介質的VA顯示器描述於S.H. Lee等人, *Appl. Phys. Lett.* (1997), 71, 2851-2853中。此等顯示器使用排列在基板表面上之叉指式電極(具有梳狀結構之共平面定址電極組態)，如尤其市售共平面轉換型(IPS)顯示器(如例如DE 40 00 451及EP 0 588 568中所揭示)中所使用，且液晶介質垂直排列，該液晶介質在施加電場時變為平面排列。

上述顯示器之進一步研究可見於例如K.S. Hun等人, *J. Appl. Phys.* (2008), 104, 084515 (DSIPS: 『雙側共平面轉換』，用於改良驅動器電壓及透射)，M. Jiao等人, *App. Phys. Lett* (2008), 92, 111101 (DFFS: 『雙邊緣場轉換』，用於改良反應時間) and Y.T. Kim等人, *Jap. J. App. Phys.* (2009), 48, 110205 (VAS: 『視角可轉換』LCD)中。

另外，VA-IPS顯示器亦以名稱正VA及HT-VA已知。

在所有此類顯示器(下文一般稱作VA-IPS顯示器)中，將配向層塗覆於兩個基板表面以垂直配向LC介質之；製造此層迄今為止頗為費勁。

本發明之目標在於簡化製造方法本身而不放棄VA-IPS顯示器技術之優勢，諸如相對短之反應時間、良好之視角相關性及高對比度。

該等效應在電光顯示器元件中之工業應用需要LC相，其必須滿足多種要求。在本文中，對濕氣、空氣之化學抗性、基板表面之材料及物理影響(諸如熱、紅外、可見光及紫外輻射以及直流及交流電場)尤其重要。

此外，工業上可用之LC相必需在適合溫度範圍內及低黏度下具有液晶中間相。

通常希望VA及VA-IPS顯示器具有極高之特定抗性，同時具有大工作溫度範圍、短反應時間及低臨限電壓，藉此可產生各種灰度。

在習知VA及VA-IPS顯示器中，基板表面上之聚醯亞胺層確保液晶之垂直配向。在顯示器中產生適合配向層需要費很大勁。另外，配向層與LC介質之相互作用可能減弱顯示器之電阻。由於此類型之可能相互作用，適合液晶組分之數目大大減少。因此，需在不使用聚醯亞胺的情況下達成LC介質之垂直配向。

常用主動矩陣式TN顯示器之缺點係由於其對比度低、視角相關性相對高及難以在此等顯示器中產生灰度。

VA顯示器具有顯著較佳之視角相關性，因此主要用於電視及監視器。

另一發展為所謂PS(「聚合物持續」)或PSA(「聚合物持續配向」)顯示器，其中亦間或使用術語「聚合物穩定化」。PSA顯示器特徵在於反應時間縮短，而對其他參數無顯著不利影響，諸如尤其對比度之有利視角相關性。

在此等顯示器中，向LC介質添加少量(例如0.3重量%，通常<1重量%)一或多種可聚合化合物，且在引入LC單元中後通常藉由UV光聚合在電極之間在施加或不施加電壓下當場聚合或交聯。已證明向LC混合物中添加可聚合液晶原基或液晶化合物(亦稱作反應性液晶原基或「RM」)尤為適合。PSA技術迄今主要用於具有負介電各向異性之LC介質。

除非另外指示，否則術語「PSA」在下文中用於表示PS顯示器及PSA顯示器。

同時，PSA原理正用於不同經典LC顯示器中。因此，已知例如

PSA-VA、PSA-OCB、PSA-IPS、PSA-FFS及PSA-TN顯示器。可聚合化合物之聚合較佳在PSA-VA及PSA-OCB顯示器之情況下在施加電壓下進行，且在PSA-IPS顯示器之情況下在有或無施加電壓下進行。如測試單元中可顯示，PS(A)方法導致單元『預傾斜』。舉例而言，在PSA-OCB顯示器之情況下，彎曲結構可能經穩定化，以使得偏移電壓不需要或可降低。在PSA-VA顯示器之情況下，預傾斜對反應時間具有正效應。對於PSA-VA顯示器，可使用標準MVA或PVA像素及電極佈局。然而，另外，亦可例如在僅存在一個結構化電極側且無突起來之情況下管理，從而顯著簡化製造且同時產生極佳對比度，同時得到極佳透光度。

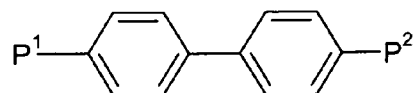
PSA-VA顯示器描述於例如JP 10-036847 A、EP 1 170 626 A2、US 6,861,107、US 7,169,449、US 2004/0191428 A1、US 2006/0066793 A1及US 2006/0103804 A1中。PSA-OCB顯示器描述於例如T.-J.-Chen等人, Jpn. J. Appl. Phys. (2006), 45, 2702-2704及S. H. Kim, L.-C.-Chien, Jpn. J. Appl. Phys. (2004), 43, 7643-7647中。PSA-IPS顯示器描述於例如US 6,177,972及Appl. Phys. Lett. (1999), 75(21), 3264中。PSA-TN顯示器描述於例如Optics Express 2004, 12(7), 1221中。PSA-VA-IPS顯示器揭示於例如WO 2010/089092 A1中。

如同上文所述之習知LC顯示器，PSA顯示器可作為主動矩陣式或被動矩陣式(PM)顯示器操作。在主動矩陣式顯示器之情況下，個別像素通常藉由積體非線性主動元件(諸如電晶體，例如薄膜電晶體或「TFT」)來定址；而在被動矩陣式顯示器之情況下，個別像素通常藉由多工方法來定址，兩種方法均為先前技術已知。

詳言之，對於監測器及尤其TV應用，仍需要最佳化LC顯示器之反應時間而且最佳化對比度及亮度(亦即，亦最佳化透射)。在此PSA方法可提供關鍵優勢。詳言之，在PSA-VA顯示器之情況下，可達成5

反應時間之縮短(其與測試單元中之可量測預傾斜相關)而不對其他參數產生顯著不利影響。

在先前技術中，將例如下式可聚合化合物用於PSA-VA：



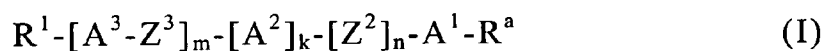
其中P表示可聚合基團，通常丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團，如例如US 7,169,449中所述。

產生聚醯亞胺層、處理該層及用凸塊或聚合物層改良相對費勁。因此，需要一方面減少生產成本且另一方面有助於最佳化影像品質(視角相關性、對比度、反應時間)之簡化技術。

說明書WO 2012/038026 A1描述含有羥基之自配向液晶原基(不可聚合習知自配向添加劑)，該羥基位於包含兩個或兩個以上環之液晶原基基本結構上。其中所揭示之結構不含根據本發明排列之可聚合基團。

然而，在不使用聚醯亞胺層之情況下獲得VA顯示器應用之現有方法尚未完全令人滿意。

本發明係關於一種LC介質，其包含低分子量不可聚合液晶組分及包含一或多種式I化合物之可聚合或聚合組分，其中聚合組分可藉由可聚合組分聚合來獲得，



其中：

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>彼此獨立地各表示芳族、雜芳族、脂環族或雜環基，其亦可含有稠環，且其亦可經基團L或-Sp-P單取代或多取代，

L在各情況下彼此獨立地表示H、F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>0</sup>、視情況經取代之矽基、視情況經取代之具有3至20個C原子之芳基或環烷基、或

具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，此外，其中一或多個H原子可經F或Cl置換，

P表示可聚合基團，

Sp表示間隔基團(亦稱為間隔基)或單鍵，

Z<sup>2</sup>在各情況下彼此獨立地表示-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>)<sub>n1</sub>-、-CH(-Sp-P)-、-CH<sub>2</sub>CH(-Sp-P)-、-CH(-Sp-P)CH(-Sp-P)-，

Z<sup>3</sup>在各情況下彼此獨立地表示單鍵、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>)<sub>n1</sub>-、-CH(-Sp-P)-、-CH<sub>2</sub>CH(-Sp-P)-、-CH(-Sp-P)CH(-Sp-P)-，

n1表示1、2、3或4，

n表示0或1，

m表示0、1、2、3、4、5或6，較佳0、1、2或3，

k表示0或1，

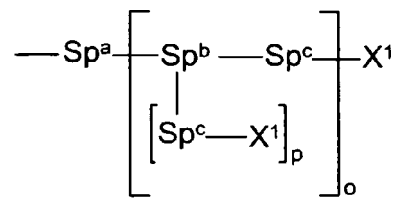
R<sup>0</sup>在各情況下彼此獨立地表示具有1至12個C原子之烷基，

R<sup>00</sup>在各情況下彼此獨立地表示H或具有1至12個C原子之烷基，

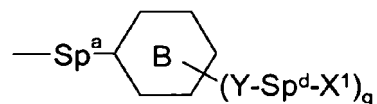
R<sup>1</sup>彼此獨立地表示H、鹵素、具有1至25個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F或Cl置換，

或基團-Sp-P，

R<sup>a</sup>表示下式之錨定基團



或



p表示1或2，

q表示2或3，

B表示經取代或未經取代之環系統或縮合環系統，較佳選自苯、吡啶、環己烷、二噁烷或四氫吡喃之環系統，

Y彼此獨立地表示—O—、—S—、—C(O)—、—C(O)O—、—OC(O)—、—NR<sup>11</sup>—或單鍵，

o表示0或1，

X<sup>1</sup>彼此獨立地表示H、烷基、氟烷基、OH、NH<sub>2</sub>、NHR<sup>11</sup>、NR<sup>11</sup><sub>2</sub>、OR<sup>11</sup>、C(O)OH、—CHO，其中至少一個基團X<sup>1</sup>表示選自—OH、—NH<sub>2</sub>、NHR<sup>11</sup>、C(O)OH及—CHO之基團，

R<sup>11</sup>表示具有1至12個C原子之烷基，

Sp<sup>a</sup>、Sp<sup>c</sup>、Sp<sup>d</sup>彼此獨立地各表示間隔基團或單鍵，

Sp<sup>b</sup>表示三價或四價基團，較佳CH、N或C，

其中該式I化合物在存在之該等基團A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、Z<sup>2</sup>及Z<sup>3</sup>內含有至少一個可聚合基團P。

LC介質之可聚合或聚合組分視情況包含其他可聚合化合物。較佳利用適用於PSA原理之化合物。

本發明另外係關於一種包含LC單元之LC顯示器，該LC單元具有兩個基板及至少兩個電極，其中至少一個基板透光且至少一個基板具

有一個或兩個電極；及位於基板之間的本發明之LC介質層。LC顯示器較佳為PSA型之一。

本發明另外係關於如上文及下文揭示之新穎式I化合物，其特徵在於其具有兩個或兩個以上環，亦即如下式I化合物，其中 $k=1$ 。

本發明另外係關於式I化合物作為LC介質之添加劑來關於界定LC介質之表面實現垂直配向的用途。

本發明之另一態樣為一種製備本發明LC介質之方法，其特徵在於將一或多種可聚合自配向添加劑(式I化合物)與低分子量液晶組分混合，且視情況添加一或多種可聚合化合物及視情況添加另一不可聚合自配向添加劑(例如式I'之不可聚合自配向添加劑)及/或任何所要添加劑。

本發明另外係關於一種製造包含LC單元之LC顯示器的方法，該LC單元具有兩個基板及至少兩個電極，其中至少一個基板透光且至少一個基板具有一個或兩個電極，該方法包含如下方法步驟：

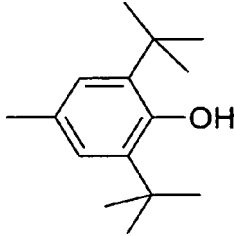
-用本發明之LC介質填充單元，在其中建立LC介質關於基板表面之垂直(豎直)配向，及

-視情況向單元施加電壓或在電場作用下在一或多個方法步驟中使可聚合組分聚合。

本發明之自配向添加劑作為LC介質之添加劑的用途並不限於特定LC介質。LC介質或其中所存在之不可聚合組分可具有正或負介電各向異性。LC介質較佳為向列型，因為大多數顯示器基於VA原理，包含向列型LC介質。

將可聚合自配向添加劑作為添加劑引入LC介質中。其關於基板表面(諸如由玻璃製成或用ITO或用聚醯亞胺塗佈之表面)實現液晶之垂直配向。鑒於關於本發明之研究，呈現出極性錨定基團與基板表面相互作用。其使基板表面上之有機化合物配向且誘導液晶之垂直配

向。鑒於此觀點，錨定基團應空間上可及，亦即如在酚(經苯基取代之)OH基團之情形下，鄰位不能由第三丁基包圍，如例如2,6-二第三丁基酚之情形下，亦即含有下式之頭基的化合物



較佳不包含在式I及次式中。

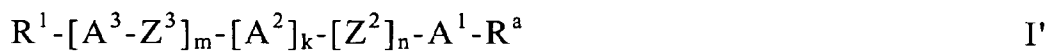
本發明LC顯示器之LC單元較佳無用於LC介質垂直配向之配向層、尤其無聚醯亞胺層。在此方面，LC介質之聚合組分不應視為配向層。在LC單元仍具有配向層或類似層之情形下，根據本發明，此層不會引起垂直配向。根據本發明，無需摩擦例如聚醯亞胺層來達成LC介質關於基板表面之垂直配向。本發明之LC顯示器較佳為VA顯示器，其包含具有負介電各向異性之LC介質及排列在相對基板上之電極。或者，其為VA-IPS顯示器，其包含具有正介電各向異性之LC介質及至少排列在一個基板上之叉指式電極。

式I之可聚合自配向添加劑較佳以低於10重量%、尤其較佳 $\leq 5$ 重量%且極尤其 $\leq 3$ 重量%之濃度使用。其較佳以至少0.05重量%、較佳至少0.2重量%之濃度使用。在使用習知基板材料且在LC顯示器之製造方法的習知條件下獲得的常見單元厚度(3至4  $\mu\text{m}$ )之情形下，使用0.1至2.5重量%自配向添加劑一般已使LC層完全垂直配向。由於可聚性質，較高濃度之自配向添加劑亦可能不影響長期之LC介質，因為可聚物質藉由聚合再次結合。

除式I之可聚合自配向添加劑以外，本發明之LC介質亦可包含不可聚合或具有不同結構之其他自配向添加劑。因此，在一較佳實施例中，LC介質包含一或多種無可聚合基團之自配向添加劑(習知自配向

添加劑)。可聚合及習知自配向添加劑之總濃度較佳為上文指定之值，亦即例如0.1至2.5重量%。藉由組合有及無可聚合基團之自配向添加劑，達成如下其他優點：LC介質之自配向變得對應力影響更穩定(處理性增加)。

此外，不可聚合自配向添加劑可具有式I'之結構：



其中m、k、n及基團R<sup>a</sup>如上文對於式I所定義，且

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>彼此各獨立地表示芳族、雜芳族、脂環族或雜環基，其亦可含有稠環且其亦可經基團L單取代或多取代，

Z<sup>2</sup>在各情況下彼此獨立地表示-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>)<sub>n1</sub>-，

Z<sup>3</sup>在各情況下彼此獨立地表示單鍵、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>)<sub>n1</sub>-，

n1表示1、2、3或4，

L在各情況下彼此獨立地表示H、F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>0</sup>、視情況經取代之矽基、視情況經取代之具有3至20個C原子之芳基或環烷基、或具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，此外，其中一或多個H原子可經F或Cl置換，

$R^0$ 在各情況下彼此獨立地表示具有1至12個C原子之烷基，

$R^{00}$ 在各情況下彼此獨立地表示H或具有1至12個C原子之烷基，

且

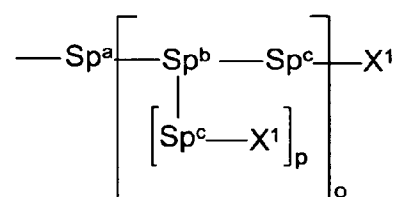
$R^1$ 彼此獨立地表示H、鹵素、具有1至25個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，此外，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可經-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F或Cl置換。

與式I相比，式I'不含可聚合基團-Sp-P或P。

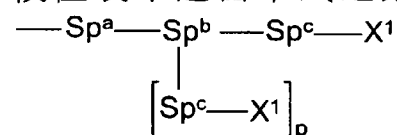
下文揭示自配向添加劑之較佳及說明性結構、尤其可聚合自配向添加劑：

根據定義，錨定基團 $R^a$ 含有一個、兩個或三個基團 $X^1$ ，其欲充當與表面之鏈接要素。間隔基團欲在具有環之液晶原基基團與基團 $X^1$ 之間形成可撓性鍵。因此，間隔基團之結構極可變，且在式I之大多數一般情形下未明確定義。熟習此項技術者應認識到，鏈之大量可能變化在本文中可進行討論。

如上文及下文所定義之下式之錨定基團



較佳表示選自下式之錨定基團：

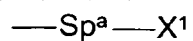


或

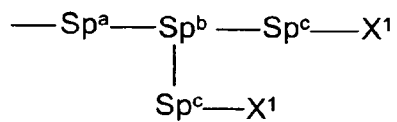


其中在各情況下該等基團獨立地如上文及下文所定義，

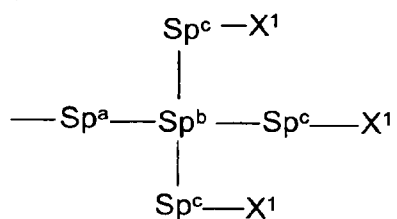
尤其較佳表示下式之基團：



或



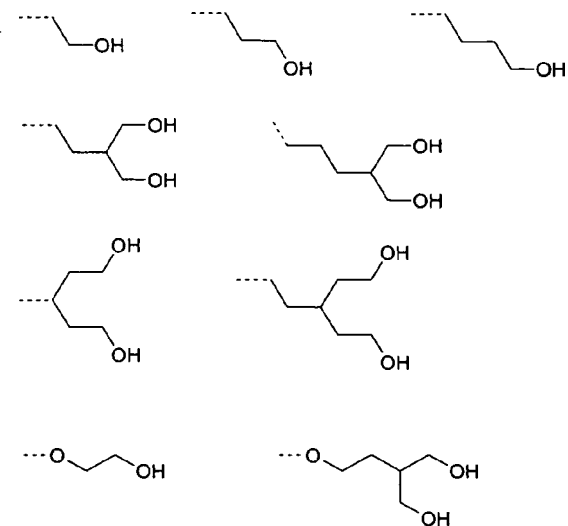
或

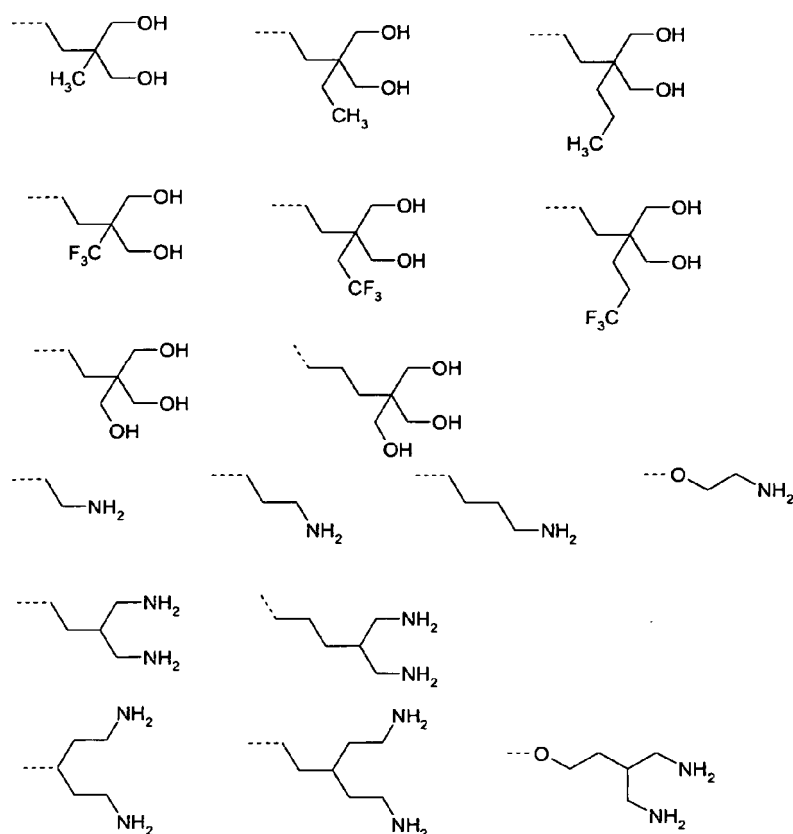


其中在各情況下，該等基團獨立地如上文及下文所定義。

尤其較佳式 $R^a$ 之錨定基團係選自以下部分式，其中基團 $R^a$ 經由虛

線鍵鍵結於式I或I'之基團 $A^1$ ：





在上式及次式中錨定基團 $R^a$ 尤其較佳含有一個、兩個或三個OH基團。

在本文中，一般由「 $Sp$ 」(或 $Sp^{a/c/d/1/2}$ )表示之術語「間隔基團」或「間隔基」已為熟習此項技術者所知且描述於文獻中，例如Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001)及C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. (2004), 116, 6340-6368中。在本發明中，術語「間隔基團」或「間隔基」表示連接液晶原基基團與可聚合基團之連接基團，例如伸烷基。儘管液晶原基基團一般含有環，但間隔基團一般無環系統，亦即為鏈形式，其中鏈亦可為分支鏈。術語鏈係用於例如伸烷基。鏈上及鏈中一般包括例如由-O-或-COO-進行之取代。在官能性術語中，間隔基(間隔基團)為連接之官能結構部分之間的橋，其有助於對彼此之特定空間可撓性。

基團 $Sp^b$ 較佳表示

選自CH、C(Me)、C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)或N之式的三價基團，

或四價基團C(四價碳原子)。

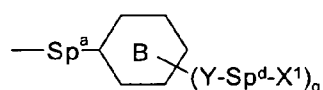
基團Sp<sup>a</sup>較佳表示選自下式之基團：

-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-  
OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

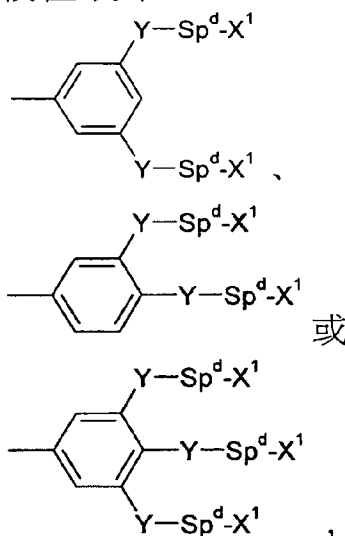
基團Sp<sup>c</sup>或Sp<sup>d</sup>較佳表示選自下式之基團：

-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

上文所定義之下式之錨定基團



較佳表示



其中Y、Sp<sup>d</sup>及X<sup>1</sup>如對於式I所定義。

環基A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>較佳各獨立地表示1,4-伸苯基、萘-1,4-二基或萘-2,6-二基，此外，其中此等基團中之一或多個CH基團經N、環己-1,4-二基置換，此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經以下基團置換：O及/或S、3,3'-聯亞環丁基、1,4-伸環己烯基、雙環[1.1.1]戊-1,3-二

基、雙環[2.2.2]辛-1,4-二基、螺[3.3]庚-2,6-二基、哌啶-1,4-二基、十氫萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氫萘-2,6-二基、茛滿-2,5-二基或八氫-4,7-亞甲基茛滿-2,5-二基、全氫環戊并[a]菲-3,17-二基(尤其腺甾烷-3,17-二基)，其中所有此等基團可未經取代或經基團L或-Sp-P單取代或多取代。

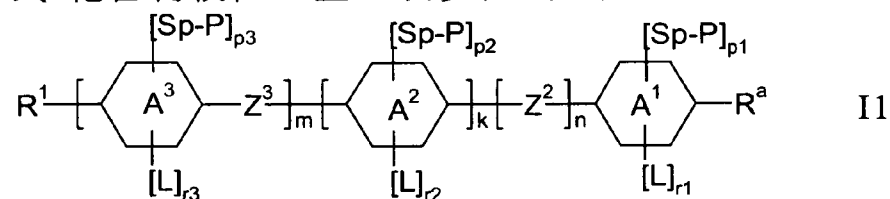
較佳地，基團A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>及A<sup>3</sup>中之至少一者(若存在)經至少一個基團-Sp-P取代。

基團A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>尤其較佳各獨立地表示選自以下之基團：

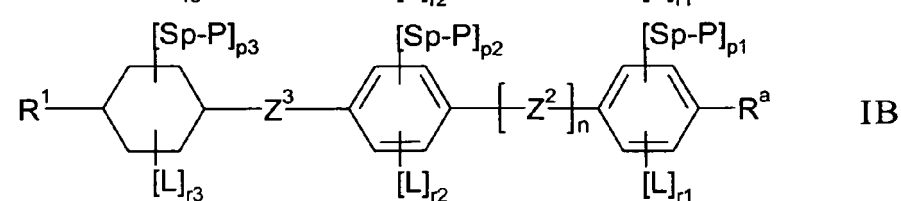
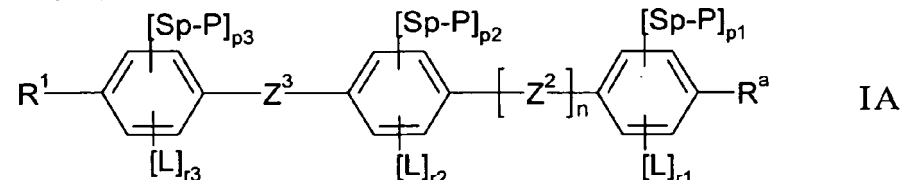
a)由1,4-伸苯基及1,3-伸苯基組成之群，此外，其中一或多個H原子可經L或-Sp-P置換，

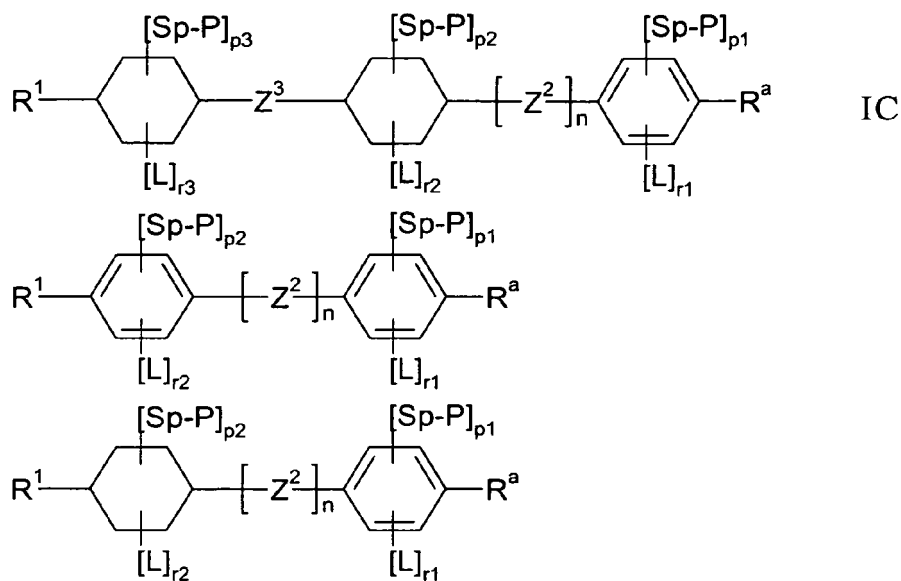
b)由反-1,4-伸環己基、1,4-伸環己烯基及4,4'-二伸環己基組成之群，此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-及/或-S-置換，且此外，其中一或多個H原子可經F、L、-Sp-P置換。基團A<sup>1</sup>及A<sup>2</sup>尤其較佳表示來自上述亞群a)之基團。A<sup>1</sup>及A<sup>2</sup>極尤其較佳獨立地表示1,4-伸苯基或環己-1,4-二基，其可經基團L或-Sp-P單取代或多取代。

式I化合物較佳涵蓋一或多種式II化合物，



且更佳式IA、IB、IC或ID之化合物：





其中在各情況下， $R^1$ 、 $R^a$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ 、 $Sp$ 、 $P$ 、 $m$ 、 $k$ 及 $n$ 獨立地如對於式I所定義，且

$p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 獨立地表示0、1、2或3，且

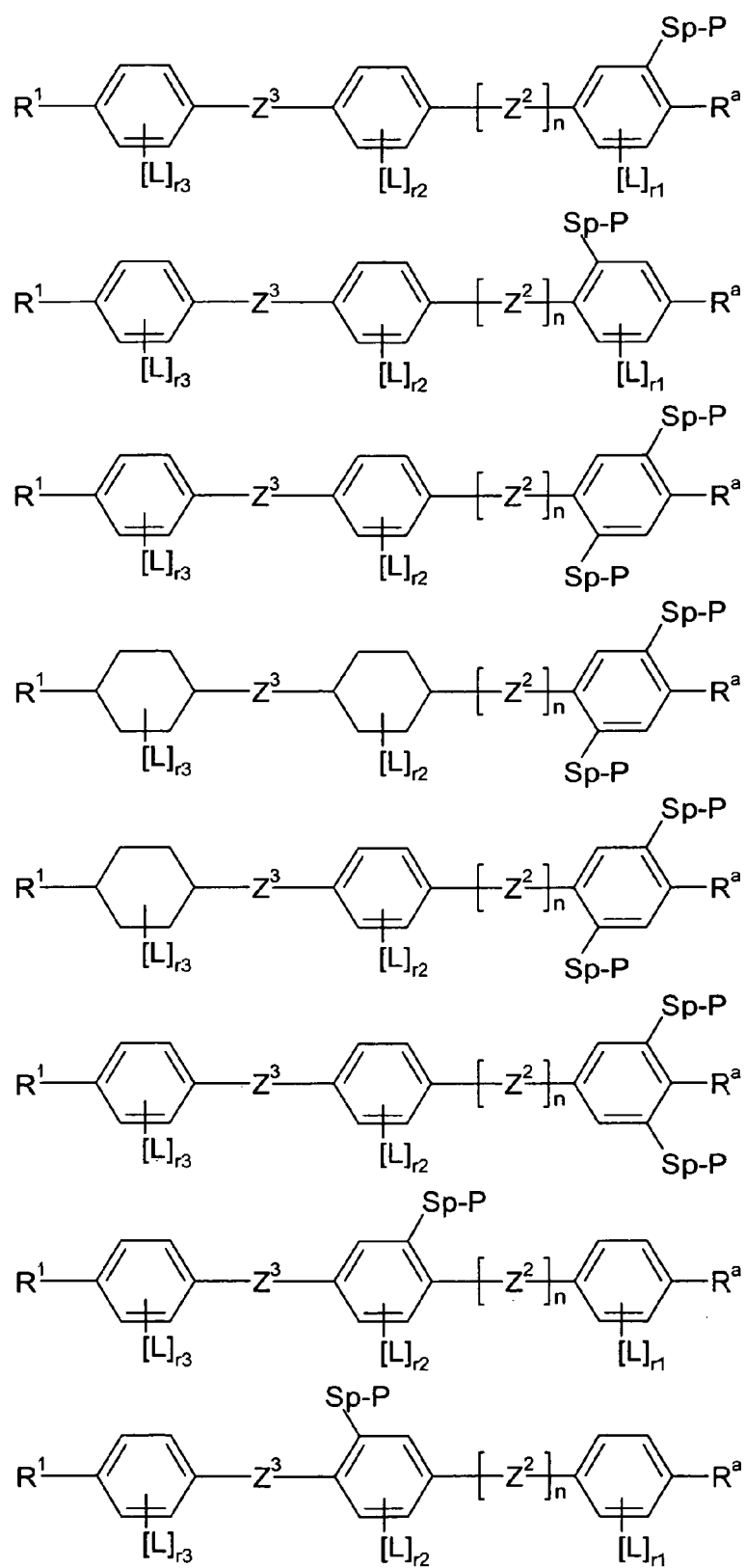
$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ 獨立地表示0、1、2或3，

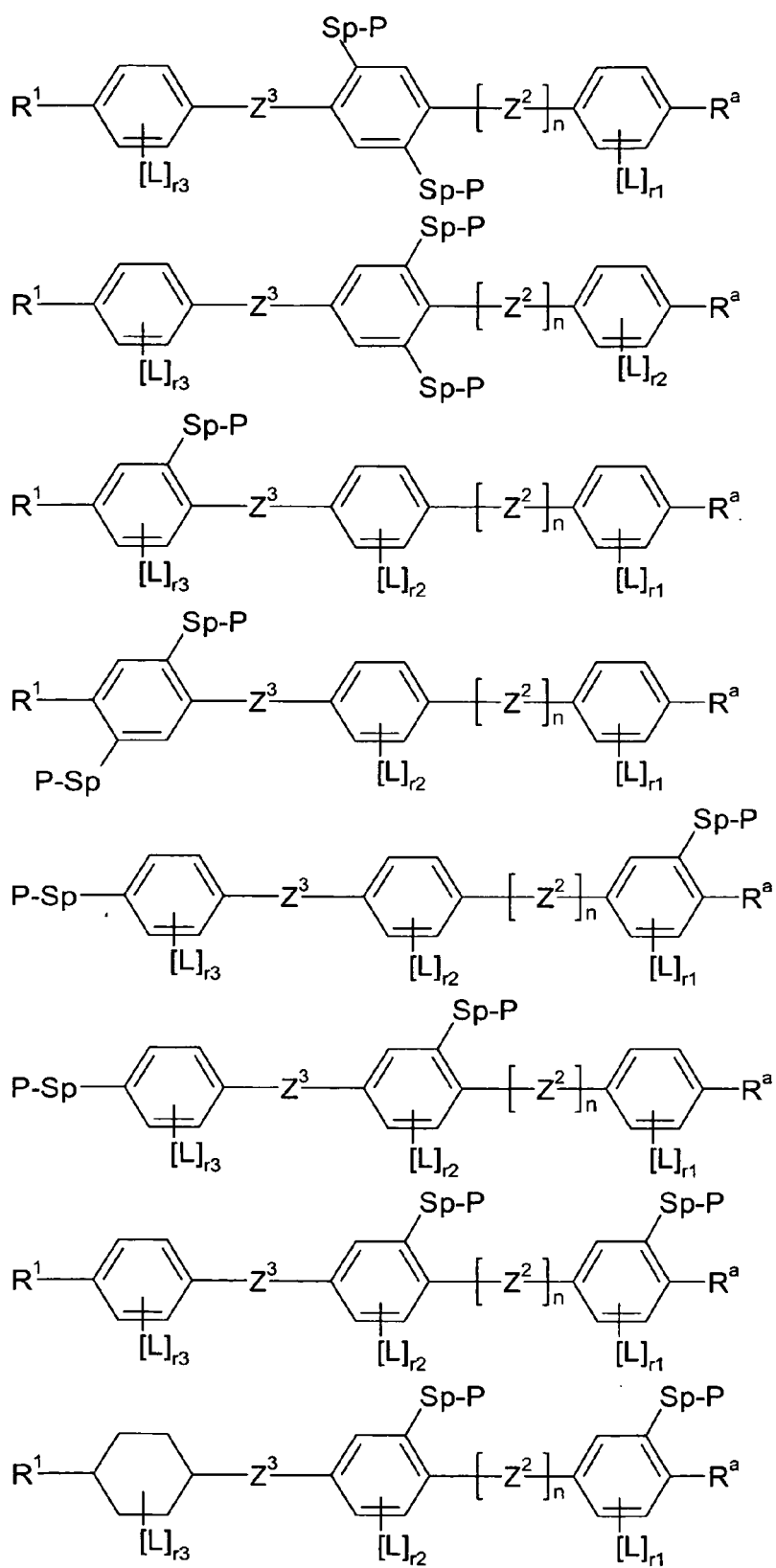
其中式I化合物之基團 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$ 及 $Z^3$ 若存在，則總共(亦即總體上)含有至少一個可聚合基團 $P$ 。

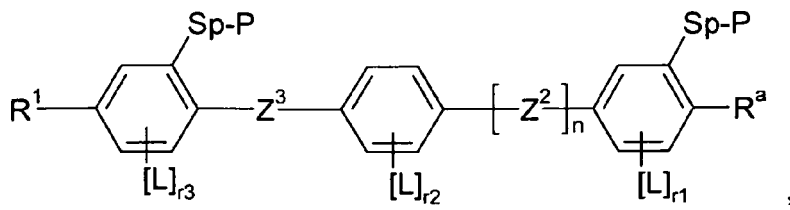
較佳地，在式II及IA、IB及IC中， $p_1 + p_2 + p_3 > 0$ ，且相應地對於式ID及IE， $p_1 + p_2 > 0$ ，亦即至少一個可聚合基團 $P$ 存在於基團 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 或 $A^1$ 、 $A^2$ 或IA-IE中之相應環內。另外，在本發明之一特定實施例中，較佳地，在式II及IA、IB及IC中 $r_1 + r_2 + r_3 > 0$ ，且相應地對於式ID及IE， $r_1 + r_2 > 0$ 且 $L$ 不表示 $H$ ，亦即至少一個側向取代基 $L$ 存在於基團 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 或 $A^1$ 、 $A^2$ 內。或者，較佳地， $p_1 + p_2 + p_3 > 1$ 或 $p_1 + p_2 > 1$ ，亦即存在兩個或兩個以上側向可聚合基團。含有此類基團 $L$ 或兩個側向 $P$ 基團之本發明化合物尤其具有改良之溶解性。

在上文及下文之式I及I'中及在較佳次式中，在各情況下，下標 $n$ 較佳獨立地表示0。

較佳式I化合物由下式再現且說明：

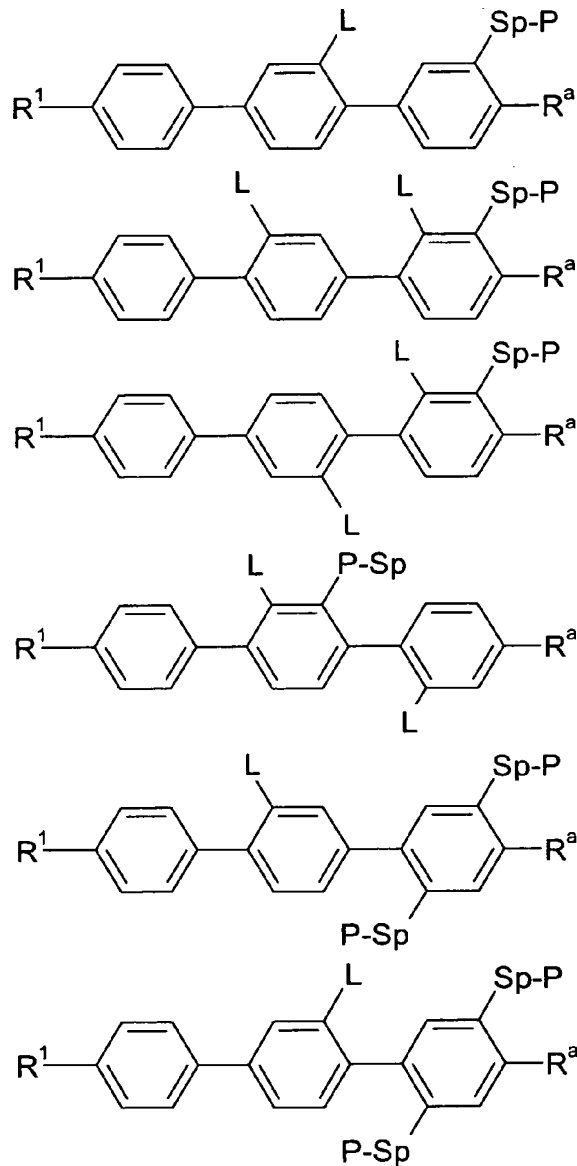


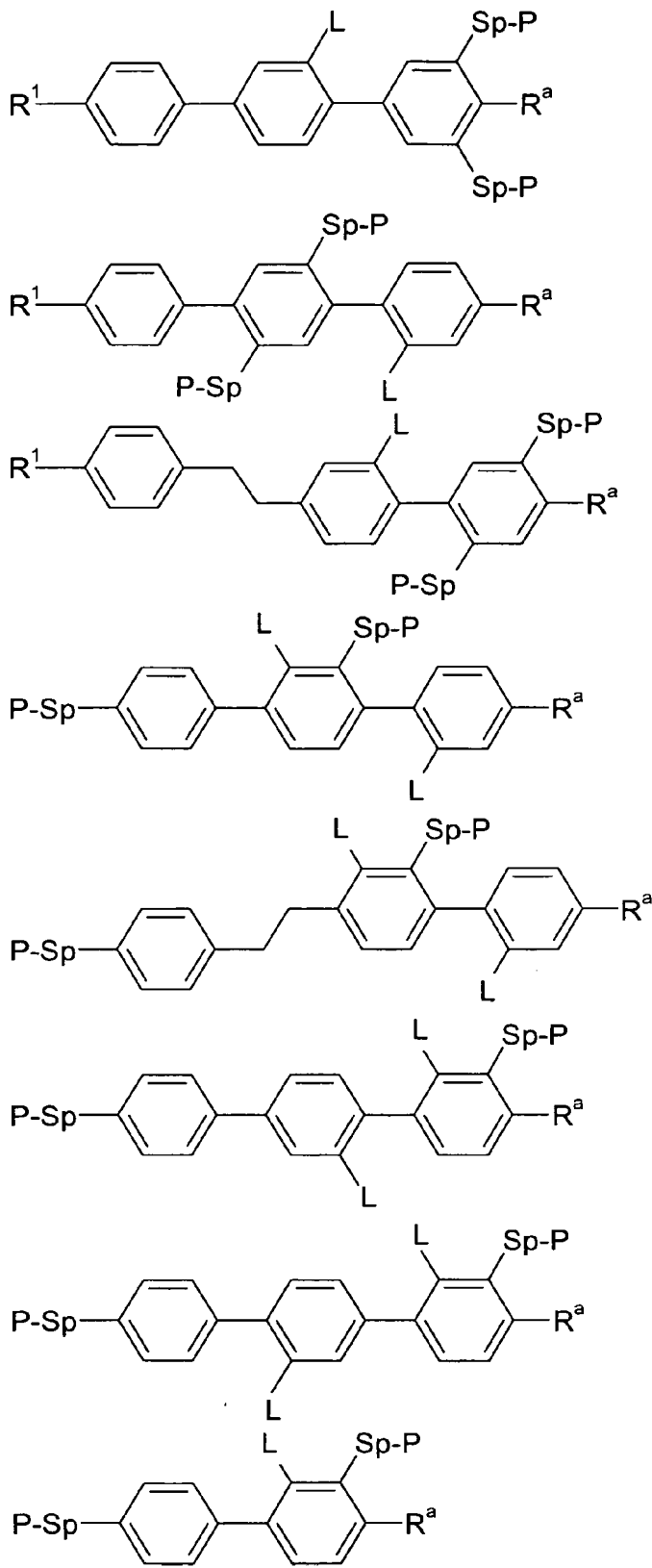


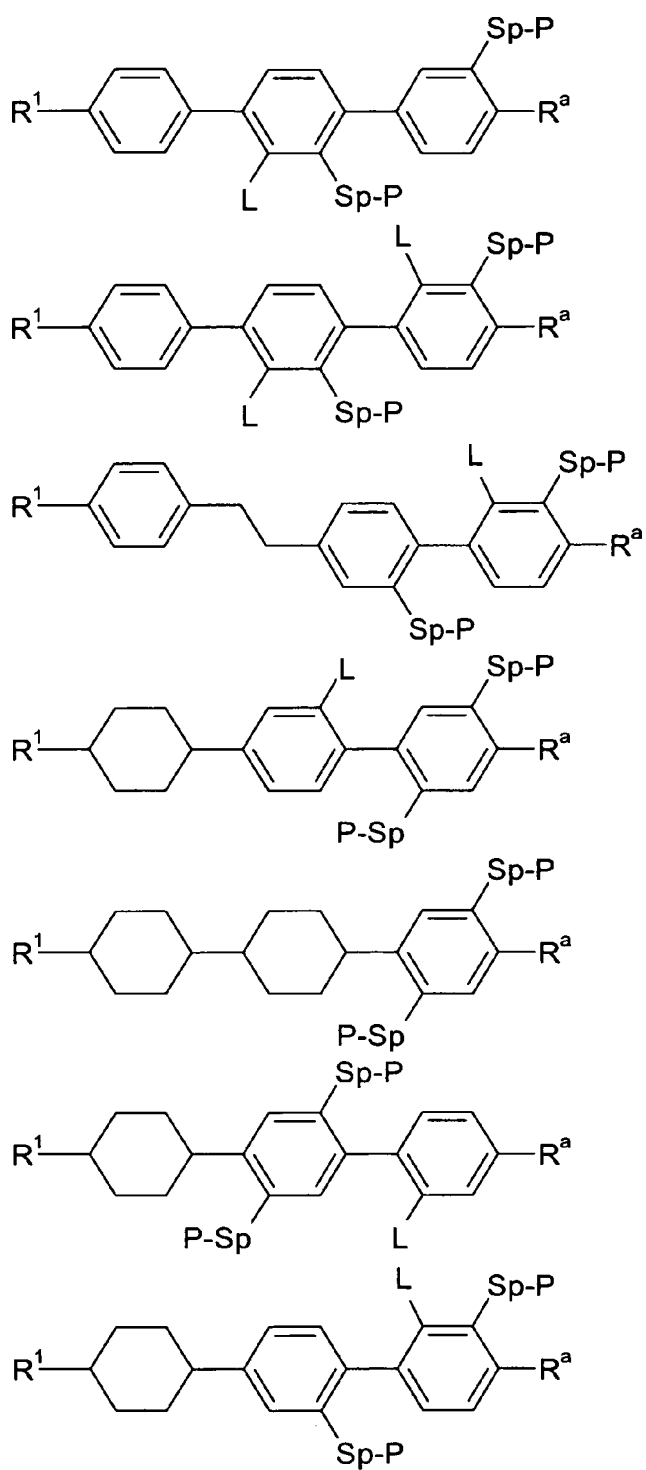


其中L、Sp、P、n及R<sup>a</sup>獨立地如對於式I所定義，r1、r2、r3獨立地表示0、1、2或3，且Z<sup>2</sup>/Z<sup>3</sup>獨立地如上文所定義，且其中Z<sup>3</sup>較佳表示單鍵或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，且極尤其表示單鍵。

極尤其較佳式I化合物由下式說明：

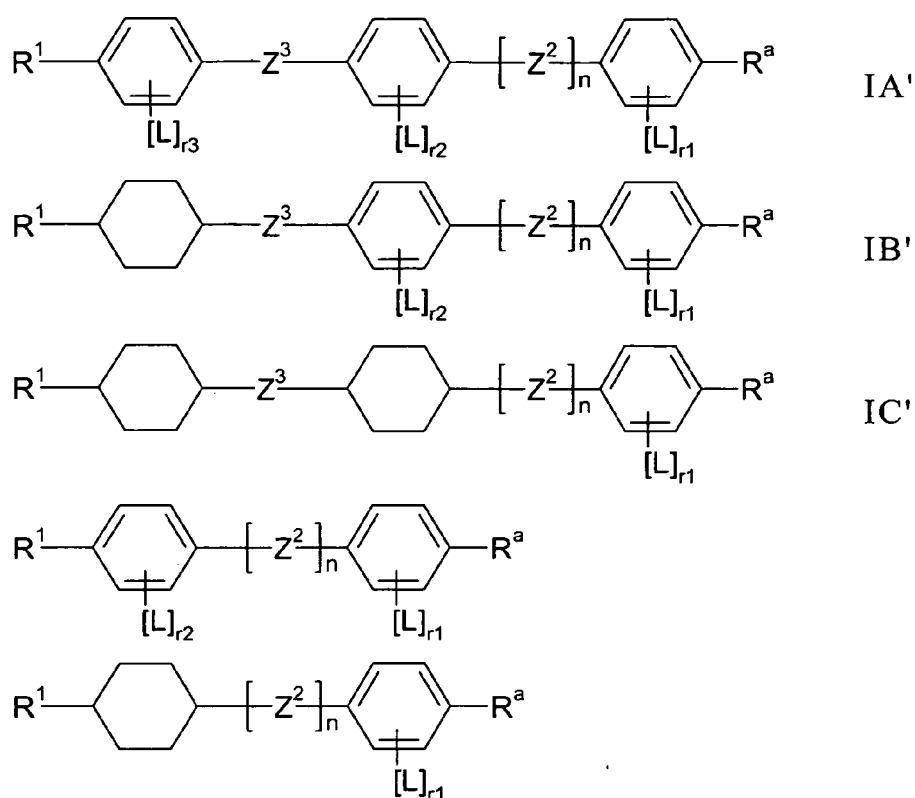






其中 $R^1$ 、 $Sp$ 、 $P$ 、 $L$ 及 $R^a$ 獨立地如對於式I所定義。 $L$ 較佳為除H以外之基團。

式I'化合物(習知自配向添加劑)較佳涵蓋式IA'、IB'、IC'、ID'或IE'之化合物：



其中 $R^1$ 、 $R^a$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ 及 $n$ 獨立地如對於上式IA至IE所定義，且 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ 獨立地表示0、1、2、3或4，較佳0、1或2。

習知自配向添加劑之製備例如揭示於說明書WO 2012/038026中。

術語「芳基」表示芳族碳基或由此衍生之基團。術語「雜芳基」表示含有一或多個雜原子之如上定義之「芳基」。

芳基及雜芳基可為單環或多環基團，亦即其可含有一個環(諸如苯基)或兩個或兩個以上稠環。此處至少一個環具有芳族構型。雜芳基含有一或多個較佳選自O、N、S及Se之雜原子。

尤其較佳為具有6至25個C原子之單環、雙環或三環芳基及具有2至25個C原子之單環、雙環或三環雜芳基，其視情況含有稠環。此外，較佳為5員、6員或7員芳基及雜芳基，此外，其中一或多個CH基團可經N、S或O以使O原子及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換。

較佳芳基為例如苯基、萘基、蔥、菲、芘、二氫芘、蒽、芘、并四苯、并五苯、苯并芘、苯并蒽、蒽、蒽并菲、螺聯菲等。

較佳雜芳基為例如5員環，諸如吡咯、吡啶、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、異噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑；6員環，諸如吡啶、噻嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪；或縮合基團，諸如吡啶、異吡啶、吡啶噻、吡啶、苯并咪唑、苯并三唑、嘧啶、萘咪唑、菲咪唑、吡啶咪唑、吡嗪咪唑、喹啉咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蔥并噁唑、菲并噁唑、異噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、異喹啉、喋啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并異喹啉、吡啶、啡噻嗪、啡噁嗪、苯并噻嗪、苯并嘧啶、喹啉、啡噻、噁啶、氮雜咪唑、苯并咪啉、啡啶、啡啉、噻吩并[2,3b]噻吩、噻吩并[3,2b]噻吩、二噻吩并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并噻二唑并噻吩、香豆素或此等基團之組合。

(非芳族)脂環基及雜環基涵蓋飽和環，亦即只含有單鍵之環，以及部分不飽和環，亦即亦可含有多個鍵之環。雜環含有一或多個較佳選自Si、O、N、S及Se之雜原子。

(非芳族)脂環基及雜環基可為單環，亦即僅含一個環(諸如環己烷)，或多環，亦即含有複數個環(諸如十氫萘或雙環辛烷)。尤其較佳為飽和基團。此外，較佳為具有3至25個C原子之單環、雙環或三環基團。此外，較佳為5、6、7或8員碳環基，此外，其中一或多個C原子可經Si置換及/或一或多個CH基團可經N置換及/或一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-及/或-S-置換。

較佳脂環族基及雜環基為例如5員基團，諸如環戊烷、四氫呋

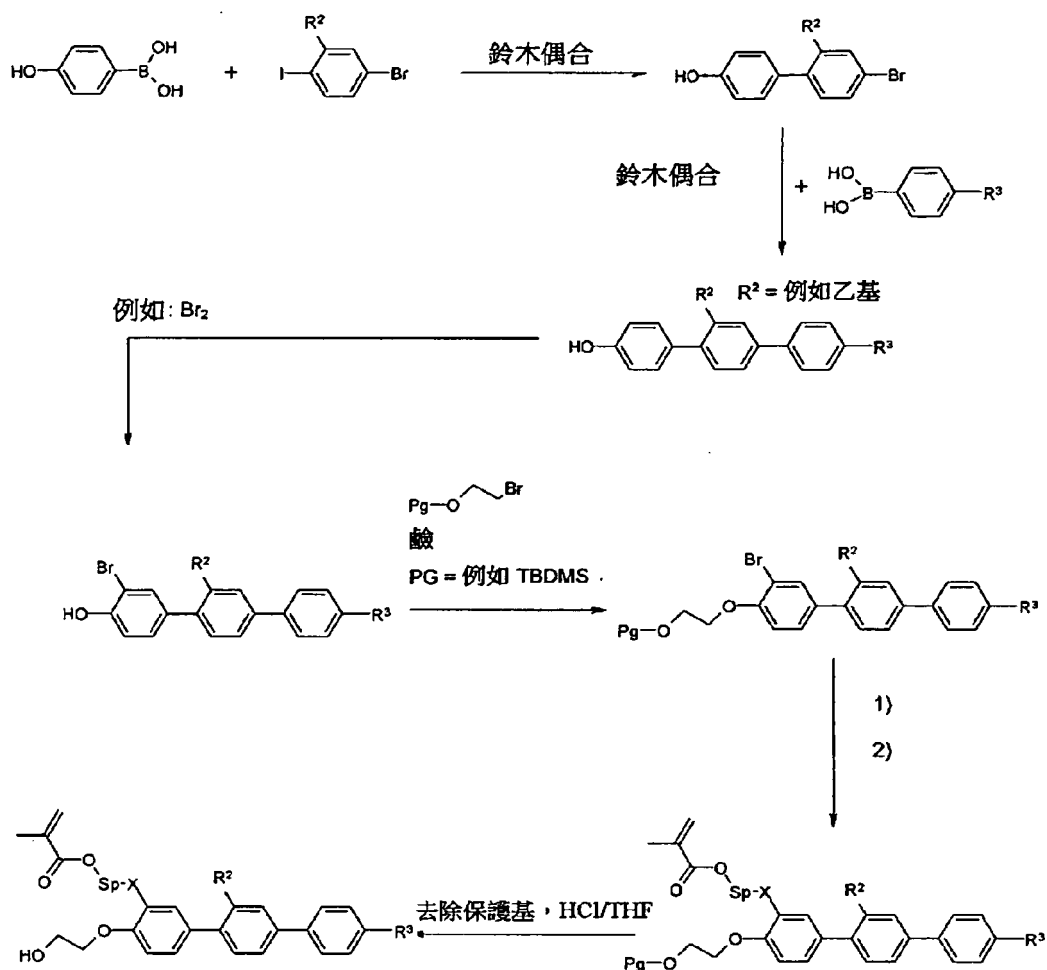
喃、四氫硫代呋喃、吡咯啉；6員基團，諸如環己烷、環己烯、四氫吡喃、四氫硫代吡喃、1,3-二噁烷、1,3-二噻吡、吡啉；7員基團，諸如環庚烷；及稠合基團，諸如四氫萘、十氫萘、茛滿、雙環[1.1.1]戊烷-1,3-二基、雙環[2.2.2]辛烷-1,4-二基、螺[3.3]庚烷-2,6-二基、八氫-4,7-亞甲基茛滿-2,5-二基。

關於本發明，術語「烷基」表示具有1至15個(亦即1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15個)碳原子之直鏈或分支鏈飽和或不飽和、較佳飽和脂族烴基。

術語「環烷基」涵蓋具有至少一個碳環部分之烷基，此外，亦即例如環烷基烷基、烷基環烷基及烷基環烷基烷基。碳環基團涵蓋例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。

本發明之「鹵素」表示氟、氯、溴或碘，較佳表示氟或氯。

以上較佳式I化合物原則上可藉由以下說明性合成途徑(流程1至4)製備：



流程1.通用合成流程I.反應條件：1)官能化，例如經由：

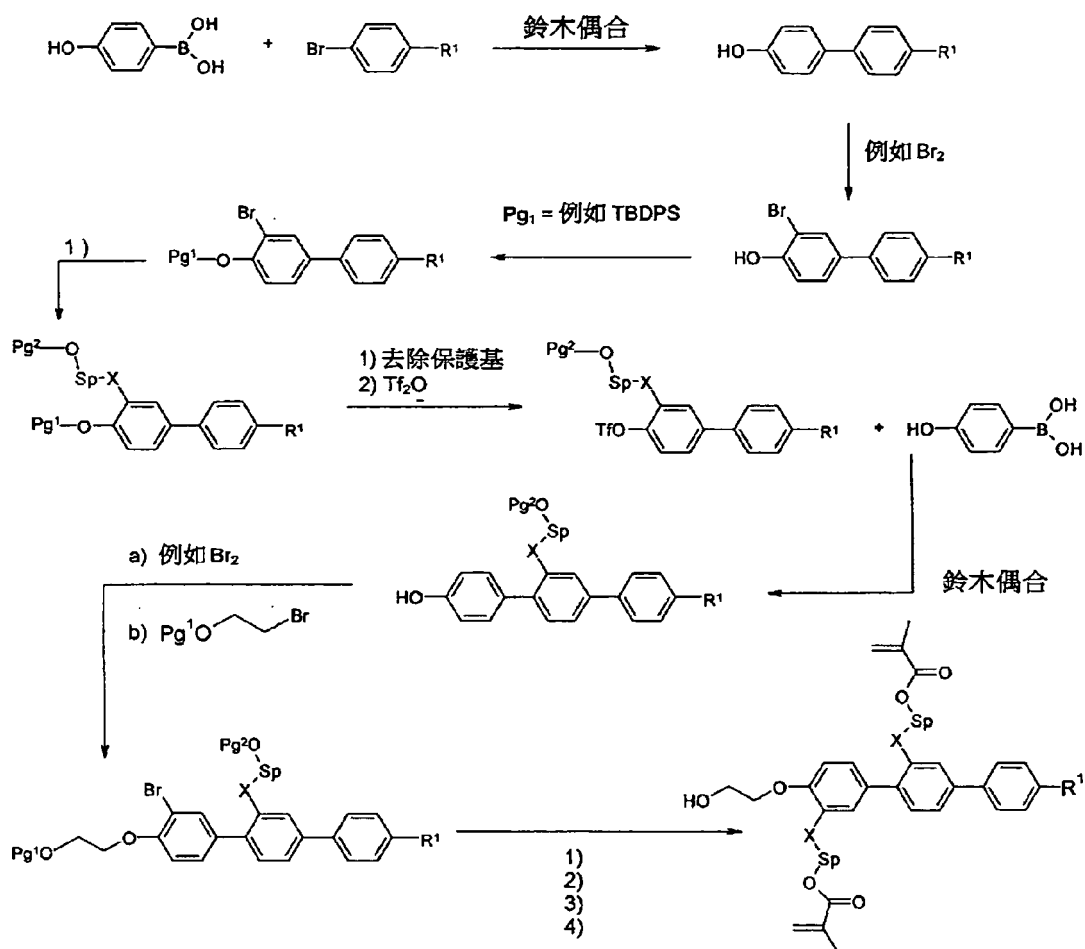
- $n\text{-BuLi}$ 及 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ，用於對  $\triangle$  或  $\square$  開環，

-經由與  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Pg}^2$  進行蘭頭反應(Sonogashira reaction)，隨後  
氫化，或

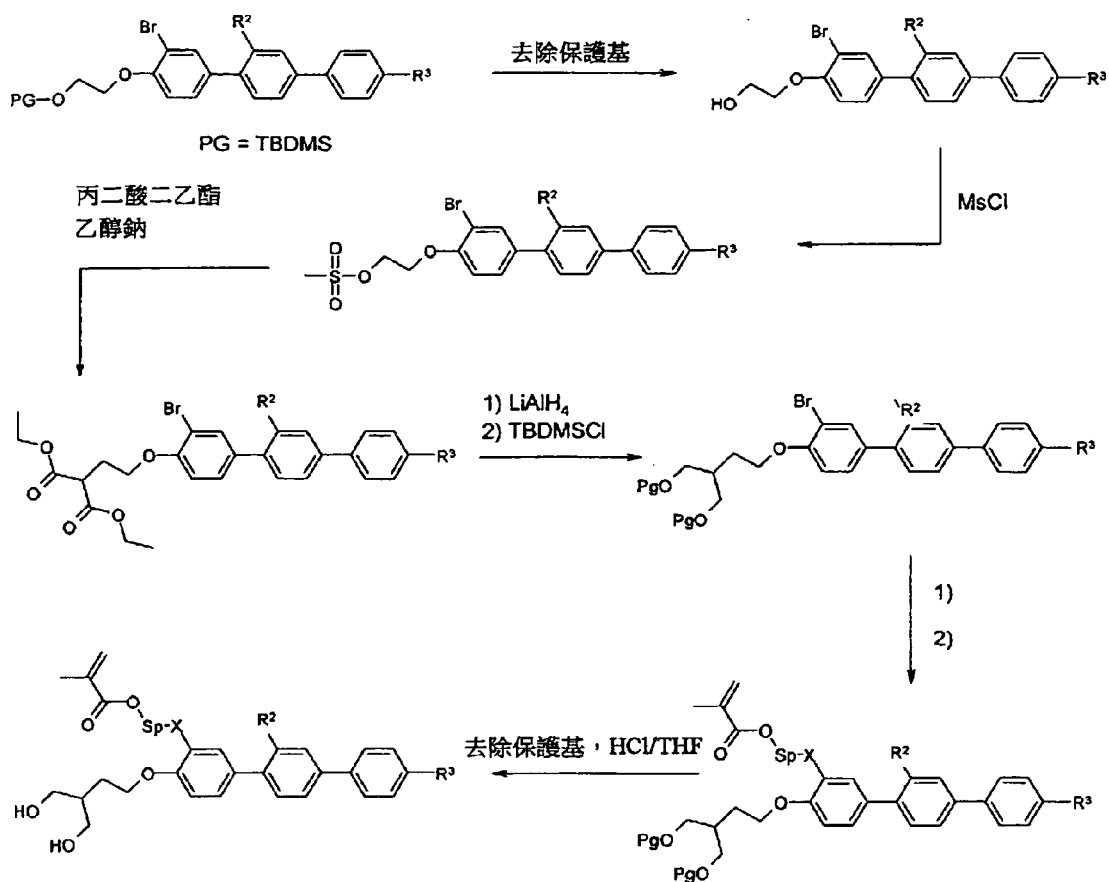
-經由酮酸氧化，得到酚，隨後使用  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Pg}^2$  醚化。

2)使用甲基丙烯酸酯化：

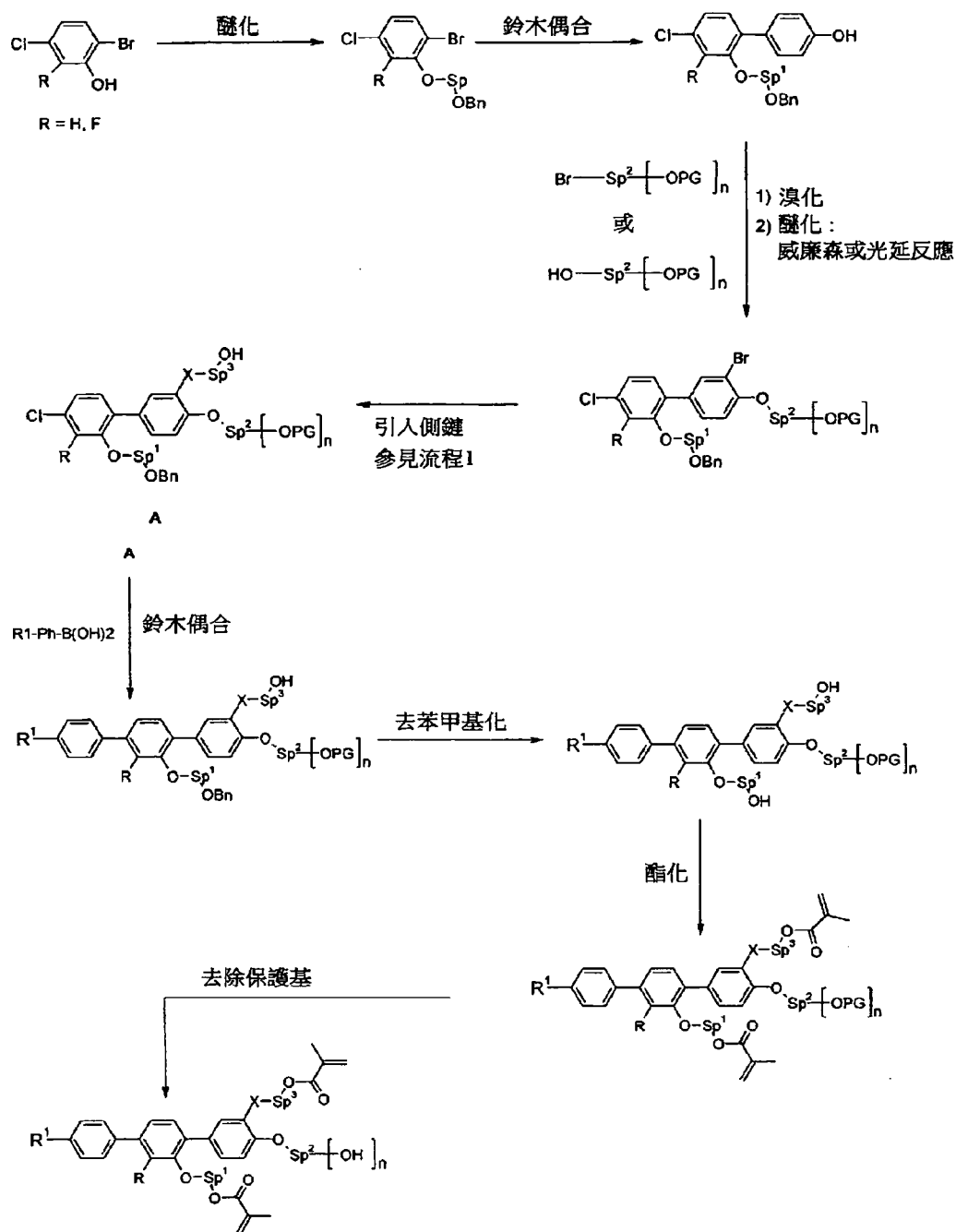
定義：X =  $\text{CH}_2$ 、O或單鍵， $\text{Pg}^2$  =例如苯甲基，Sp =具有例如0-3  
個C原子之間隔基。



流程2. 通用合成流程II. 反應條件：1)如流程1；2)去除 $\text{OPg}^2$ 保護基；3)使用甲基丙烯酸酯化；4)去除 $\text{OPg}^1$ 保護基。定義： $\text{X} = \text{CH}_2$ 、 $\text{O}$ 或單鍵， $\text{Pg}^2 =$ 例如苯甲基， $\text{Sp} =$ 具有例如0-3個C原子之間隔基。



**流程3. 通用合成流程III.** 反應條件：1)、2)如流程1。定義：X =  $\text{CH}_2$ 、O或單鍵， $\text{Pg}^2$  =例如苯甲基， $\text{Sp}$  =具有例如0-3個C原子之間隔基。



**流程4. 通用合成流程IV**：X = CH<sub>2</sub>、O或單鍵，Sp<sup>1,2,3</sup> = 具有例如0-5個C原子之間隔基，n = 例如1-3。PG：OH之保護基，例如TBDMS。

除式I化合物以外，本發明之LC介質的可聚合組分較佳包含其他可聚合或(部分)聚合化合物。其較佳為無錨定基團之習知可聚合化合物，較佳液晶原基化合物，尤其適用於PSA技術之液晶原基化合物。

較佳用於此目的之可聚合化合物為下文對於式M及其次式所示之結構。自其形成之聚合物能夠穩定LC介質之配向，視情況形成鈍化層且視情況產生預傾角。

因此本發明之LC介質較佳包含>0至<5重量%、尤其較佳0.05至1重量%且極尤其較佳0.2至1重量%無錨定基團R<sup>a</sup>之可聚合化合物，尤其如下文所定義之式M及屬於其中之較佳式的化合物。

可聚合組分之聚合同時進行或在部分步驟中在不同聚合條件下進行。聚合較佳在UV光作用下進行。一般而言，藉助於聚合引發劑及UV光引發聚合。在較佳丙烯酸酯之情形下，幾乎全部聚合以此方式達成。在聚合期間，電壓可視情況施加於單元之電極或可施加另一電場以另外影響LC介質之配向。

尤其較佳為本發明之LC介質，除式I化合物以外，其包含其他可聚合或(部分)聚合化合物(無錨定基團)及其他不可聚合之自配向添加劑。此等其他不可聚合自配向添加劑較佳為上述物質，參見式I'、IA'、IB'、IC'、ID'、IE'。

LC介質之可聚合組分的視情況存在之其他單體較佳由下式M描述：



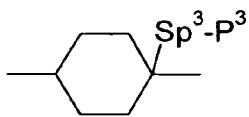
其中個別基團具有以下含義：

P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>彼此獨立地各表示可聚合基團，

Sp<sup>1</sup>、Sp<sup>2</sup>在每次出現時相同或不同地表示間隔基團或單鍵，

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>彼此獨立地各表示選自以下群之基團：

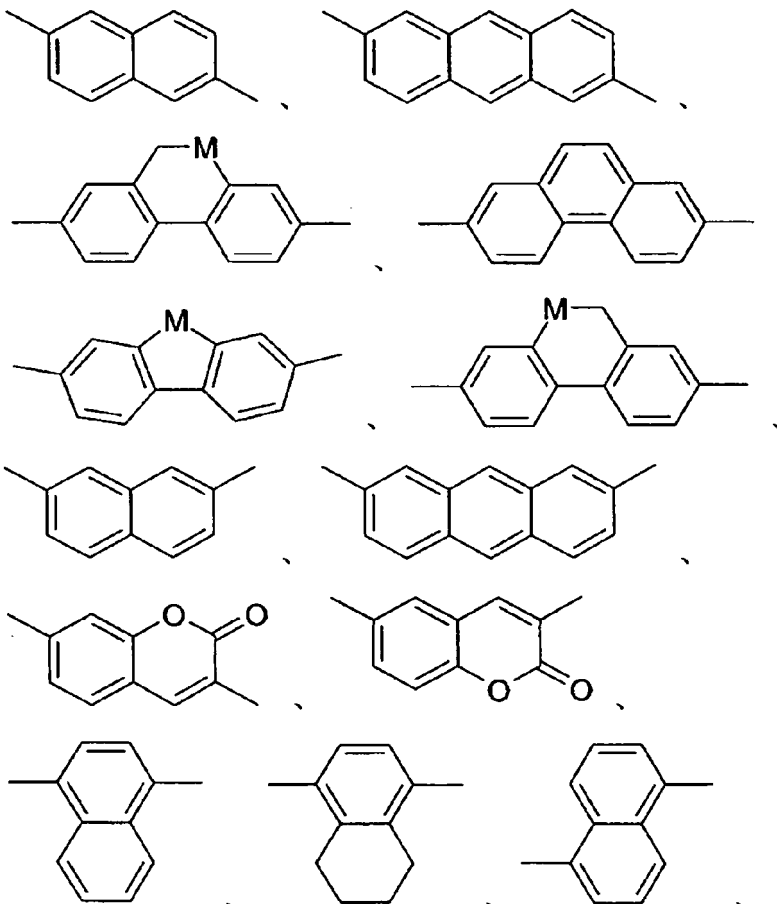
a)由反-1,4-伸環己基、1,4-伸環己烯基及4,4'-聯伸環己基組成之群，此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-及/或-S-置換，且此外，其中一或多個H原子可經基團L置換，或選自

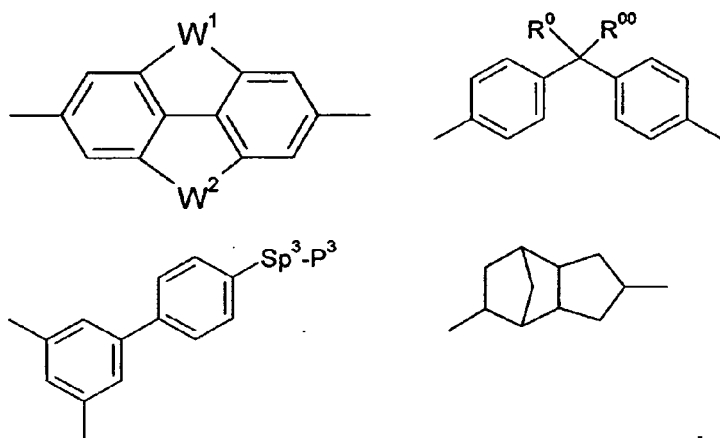


b)由1,4-伸苯基及1,3-伸苯基組成之群，此外，其中一個或兩個CH基團可經N置換，且此外，其中一或多個H原子可經基團L或 $-Sp^3-P$ 置換，

c)由四氫吡喃-2,5-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基、四氫呋喃-2,5-二基、環丁-1,3-二基、吡啶-1,4-二基、噻吩-2,5-二基及硒吩-2,5-二基組成之群，其各自亦可經L單取代或多取代，

d)由飽和、部分不飽和或完全不飽和且視情況經取代之具有5至20個環C原子之多環基團組成之群，其中一或多者可另外經雜原子置換，較佳選自由以下組成之群：雙環[1.1.1]戊-1,3-二基、雙環[2.2.2]辛-1,4-二基、螺[3.3]庚-2,6-二基、





此外，其中此等基團中之一或多個H原子可經基團L或 $-Sp^3-P$ 置換，及/或一或多個雙鍵可經單鍵置換，及/或一或多個CH基團可經N置換，

$P^3$ 表示可聚合基團，

$Sp^3$ 表示間隔基團，

n表示0、1、2或3，較佳1或2，

$Z^1$ 在各情況下彼此獨立地表示 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 或 $-(CH_2)_n-$ ，其中n為2、3或4； $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(R^cR^d)-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 或單鍵，

L在每次出現時相同或不同地表示F、Cl、CN、SCN、 $SF_5$ 或具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈在各情形下視情況經氟化之烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，

$R^0$ 、 $R^{00}$ 彼此獨立地各表示H、F或具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基，此外，其中一或多個H原子可經F置換，

M表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CHY^1-$ 或 $-CY^1Y^2-$ ，且

$Y^1$ 及 $Y^2$ 彼此獨立地各具有上文對於 $R^0$ 所指出之含義中的一者或表示Cl或CN，且較佳表示H、F、Cl、CN、 $OCF_3$ 或 $CF_3$ ，

$W^1$ 、 $W^2$ 彼此獨立地各表示 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-C(R^cR^d)-$ 或 $-O-$ ，

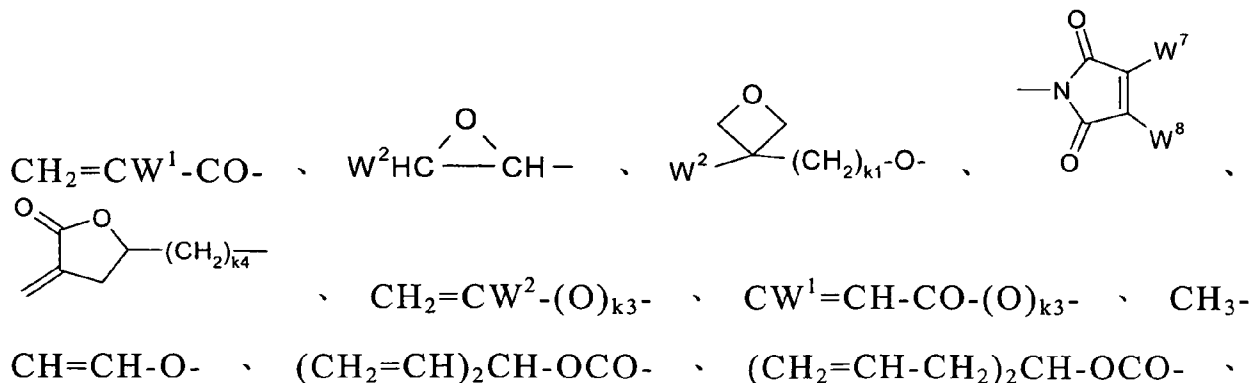
$R^c$ 與 $R^d$ 彼此獨立地各表示H或具有1至6個C原子之烷基，較佳為H、甲基或乙基，

其中基團 $P^1$ - $Sp^1$ -、 $-Sp^2$ - $P^2$ 及 $-Sp^3$ - $P^3$ 中之一或多者可表示基團 $R^{aa}$ ，其限制條件為存在之基團 $P^1$ - $Sp^1$ -、 $-Sp^2$ - $P^2$ 及 $-Sp^3$ - $P^3$ 中之至少一者不表示 $R^{aa}$ ，

$R^{aa}$ 表示H、F、Cl、CN或具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基，此外，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可彼此獨立地各經 $C(R^0)=C(R^{00})$ -、 $-C\equiv C$ -、 $-O$ -、 $-S$ -、 $-CO$ -、 $-CO-O$ -、 $-O-CO$ -、 $-O-CO-O$ -以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F、Cl、CN或 $P^1$ - $Sp^1$ -置換，尤其較佳視情況經單氟化或多氟化之具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷基羰氧基(其中烯基及炔基含有至少兩個C原子且分支鏈基團含有至少三個C原子)，其中基團 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-NHR$ 、 $-C(O)OH$ 及 $-CHO$ 不存在於 $R^{aa}$ 中。

上文及下文之式中的可聚合基團 $P$ 、 $P^1$ 、 $P^2$ 或 $P^3$ 為適用於聚合反應(諸如自由基或離子鏈聚合、加成聚合或聚縮合)或聚合物類似反應(例如加成或縮合於主聚合物鏈上)之基團。尤其較佳為用於鏈聚合之基團，尤其含有 $C=C$ 雙鍵或 $-C\equiv C$ -參鍵之基團，及適用於開環聚合之基團，諸如，氧雜環丁烷或環氧基團。

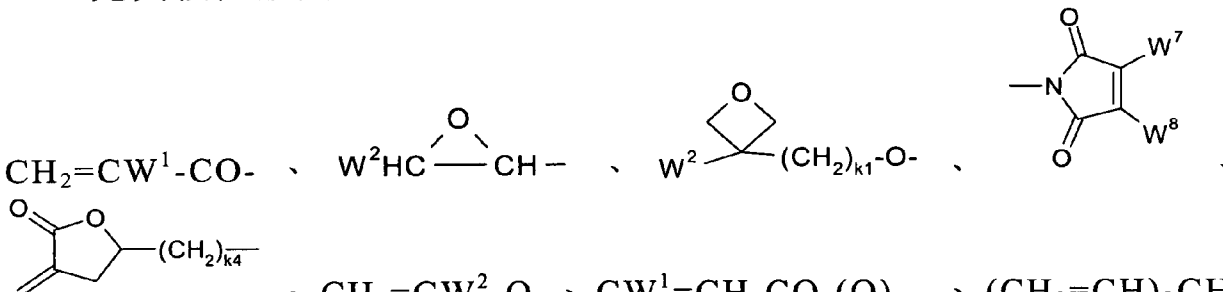
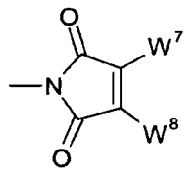
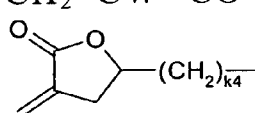
較佳基團 $P/P^1/P^2/P^3$ 選自由以下組成之群： $CH_2=CW^1-CO-O$ -、



5

$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH-O-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)_2\text{N-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)_2\text{N-CO-}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CH-(COO)}_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-(CO)}_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$ 、 $\text{Phe-CH=CH-}$ 、  
 $\text{HOOC-}$ 及 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si-}$ ，其中 $\text{W}^1$ 表示H、F、Cl、CN、 $\text{CF}_3$ 、  
 苯基或具有1至5個C原子之烷基，尤其H、F、Cl或 $\text{CH}_3$ ， $\text{W}^2$ 及 $\text{W}^3$ 彼此  
 獨立地各表示H或具有1至5個C原子之烷基，尤其H、甲基、乙基或正  
 丙基， $\text{W}^4$ 、 $\text{W}^5$ 及 $\text{W}^6$ 彼此獨立地各表示Cl、具有1至5個C原子之氧雜  
 烷基或氧雜羰基烷基， $\text{W}^7$ 及 $\text{W}^8$ 彼此獨立地各表示H、Cl或具有1至5個  
 C原子之烷基，Phe表示1,4-伸苯基，其視情況經一或多個除P-Sp-以外  
 之如上文所定義之基團L取代， $k_1$ 、 $k_2$ 及 $k_3$ 彼此獨立地各表示0或1， $k_3$   
 較佳表示1，且 $k_4$ 表示1至10之整數。

尤其較佳基團P/P<sup>1</sup>/P<sup>2</sup>/P<sup>3</sup>選自由以下組成之群： $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-O-}$ 、


 $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-}$ 、 $\text{W}^2\text{HC-O-CH-}$ 、 $\text{W}^2\text{-C(CH}_2\text{)}_{k_1}\text{-O-}$ 、、  
、 $\text{CH}_2=\text{CW}^2\text{-O-}$ 、 $\text{CW}^1=\text{CH-CO-(O)}_{k_3}\text{-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH-}$   
 $\text{OCO-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)_2\text{CH-OCO-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH-O-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH-}$   
 $\text{CH}_2)_2\text{N-}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)_2\text{N-CO-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-NH-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-}$   
 $(\text{COO)}_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-(CO)}_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$ 、 $\text{Phe-CH=CH-}$ 及  
 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si-}$ ，其中 $\text{W}^1$ 表示H、F、Cl、CN、 $\text{CF}_3$ 、苯基或具有1至5個C  
 原子之烷基，尤其H、F、Cl或 $\text{CH}_3$ ， $\text{W}^2$ 及 $\text{W}^3$ 彼此獨立地各表示H或具  
 有1至5個C原子之烷基，尤其H、甲基、乙基或正丙基， $\text{W}^4$ 、 $\text{W}^5$ 及 $\text{W}^6$   
 彼此獨立地各表示Cl、具有1至5個C原子之氧雜烷基或氧雜羰基烷  
 基， $\text{W}^7$ 及 $\text{W}^8$ 彼此獨立地各表示H、Cl或具有1至5個C原子之烷基，  
 Phe表示1,4-伸苯基， $k_1$ 、 $k_2$ 及 $k_3$ 彼此獨立地各表示0或1， $k_3$ 較佳表示  
 1，且 $k_4$ 表示1至10之整數。

極尤其較佳基團P/P<sup>1</sup>/P<sup>2</sup>/P<sup>3</sup>選自由以下組成之群：CH<sub>2</sub>=CW<sup>1</sup>-CO-O-、尤其CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CO-O-及CH<sub>2</sub>=CF-CO-O-，此外CH<sub>2</sub>=CH-O-、(CH<sub>2</sub>=CH)<sub>2</sub>CH-O-CO-、(CH<sub>2</sub>=CH)<sub>2</sub>CH-O-、  

$$W^2HC \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \end{array} \text{---} \text{及 } W^2 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} (CH_2)_{k1} \text{---} O \text{---}。$$

因此，極尤其較佳基團P/P<sup>1</sup>/P<sup>2</sup>/P<sup>3</sup>選自由以下組成之群：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氟丙烯酸酯、此外乙烯氧基、氯丙烯酸酯、氧雜環丁烷及環氧基，且其中較佳又為丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。

較佳間隔基團Sp、Sp<sup>1</sup>或Sp<sup>2</sup>為單鍵或選自式Sp"-X"，以使得基團P<sup>1/2</sup>-Sp<sup>1/2</sup>-符合式P<sup>1/2</sup>-Sp"-X"，其中

Sp"表示具有1至20個、較佳1至12個C原子之伸烷基，其視情況經F、Cl、Br、I或CN單取代或多取代，且此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可彼此獨立地各經-O-、-S-、-Si(R<sup>00</sup>R<sup>000</sup>)-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-N(R<sup>00</sup>)-CO-O-、-O-CO-N(R<sup>00</sup>)-、-N(R<sup>00</sup>)-CO-N(R<sup>00</sup>)-、-CH=CH-或-C≡C-以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，

X"表示-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CO-N(R<sup>00</sup>)-、-N(R<sup>00</sup>)-CO-、-N(R<sup>00</sup>)-CO-N(R<sup>00</sup>)-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR<sup>0</sup>-、-CY<sup>2</sup>=CY<sup>3</sup>-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、-O-CO-CH=CH-或單鍵，

R<sup>00</sup>在各情形下獨立地表示具有1至12個C原子之烷基，

R<sup>000</sup>在各情形下獨立地表示H或具有1至12個C原子之烷基，且

Y<sup>2</sup>及Y<sup>3</sup>彼此獨立地各表示H、F、Cl或CN。

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

典型間隔基團Sp"為例如單鍵、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub>-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q1</sub>-

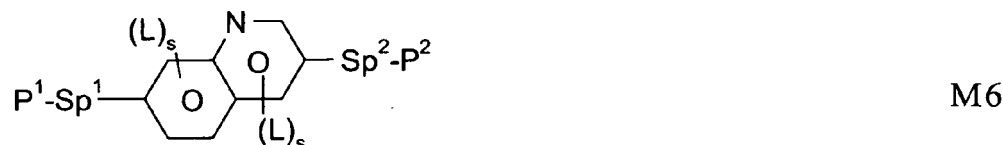
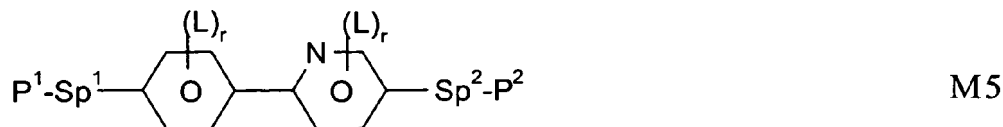
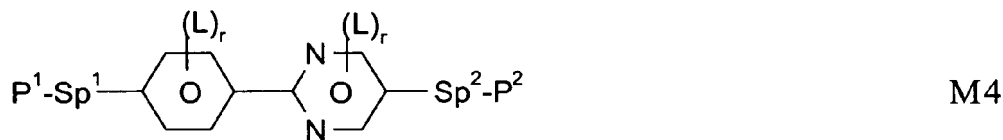
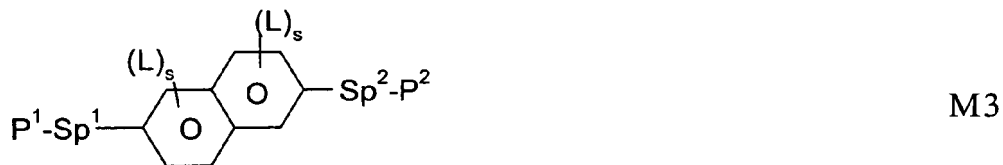
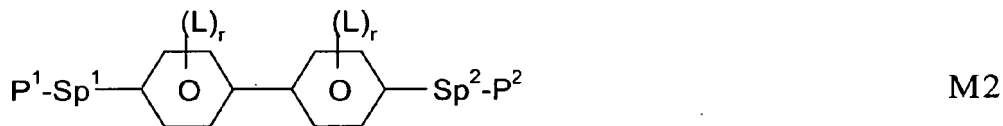
$\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{SiR}^{00}\text{R}^{000}-\text{O})_{p1}-$ ，其中 $p1$ 為1至12之整數， $q1$ 為1至3之整數，且 $\text{R}^{00}$ 及 $\text{R}^{000}$ 具有上文指定之含義。

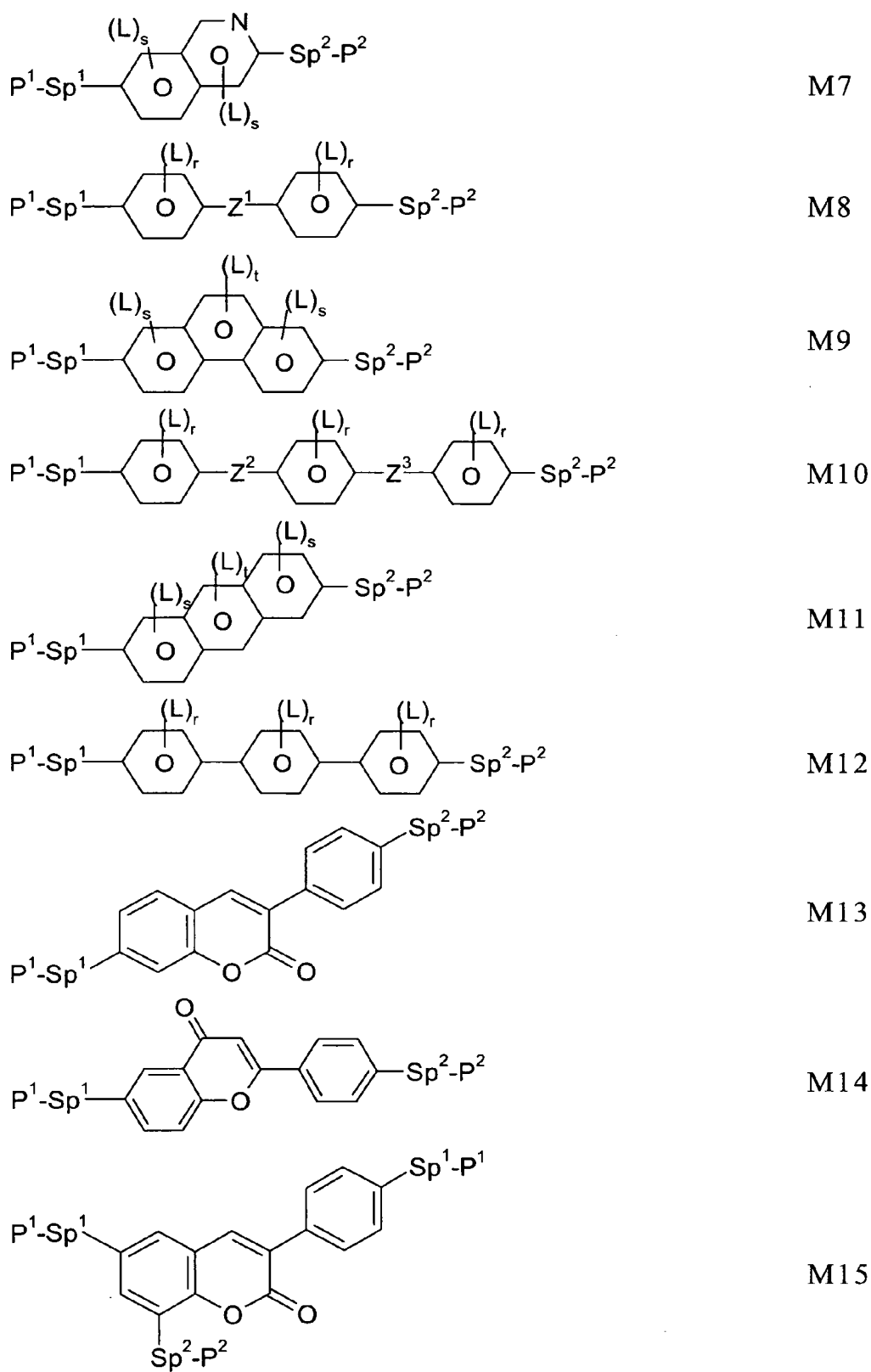
尤其較佳基團 $-\text{Sp}''-\text{X}''-$ 為 $-(\text{CH}_2)_{p1}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{p1}-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{p1}-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{p1}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ，其中 $p1$ 及 $q1$ 具有上文指定之含義。

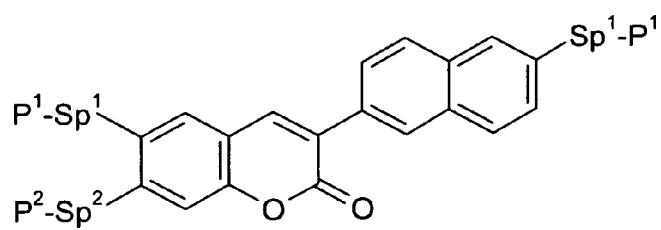
在各情形下，尤佳基團 $\text{Sp}''$ 為例如直鏈伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基、伸十八烷基、伸乙基氧基伸乙基、亞甲基氧基伸丁基、伸乙基硫基伸乙基、伸乙基-N-甲基亞胺基伸乙基、1-甲基伸烷基、伸乙烯基、伸丙烯基及伸丁烯基。

式M之物質不含 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NHR}^{11}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 及 $-\text{CHO}$ 基團。

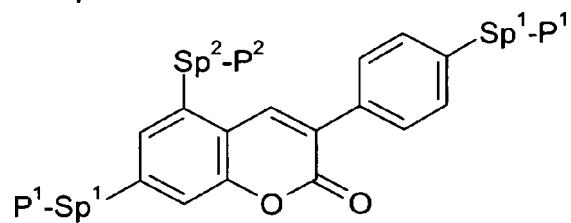
用於本發明顯示器之適合及較佳(共)單體選自例如下式：



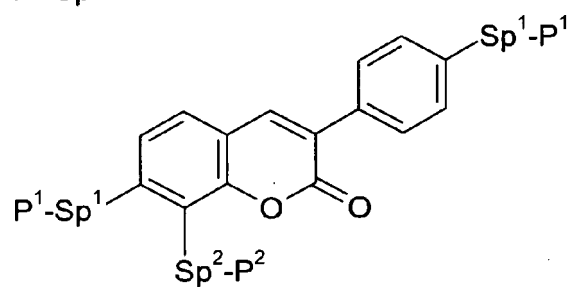




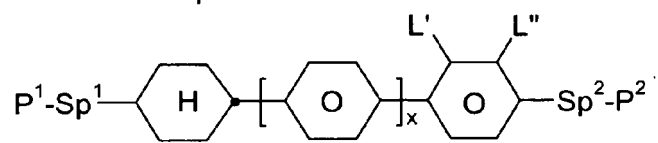
M16



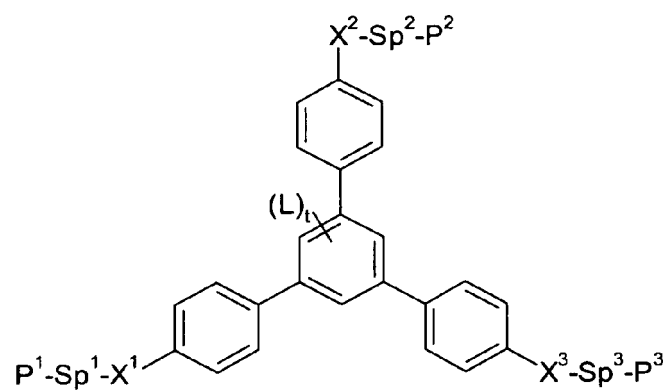
M17



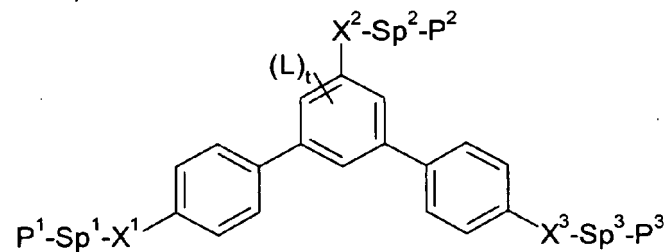
M18



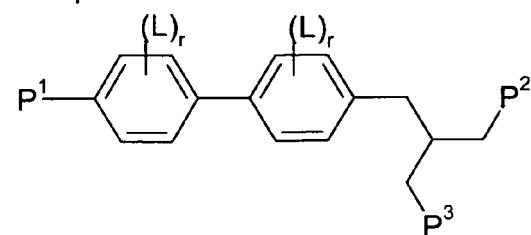
M19



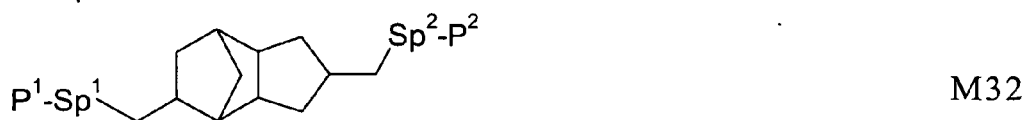
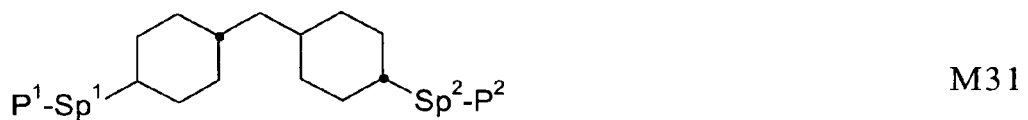
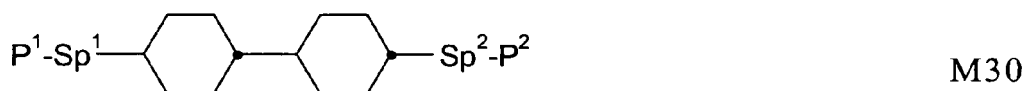
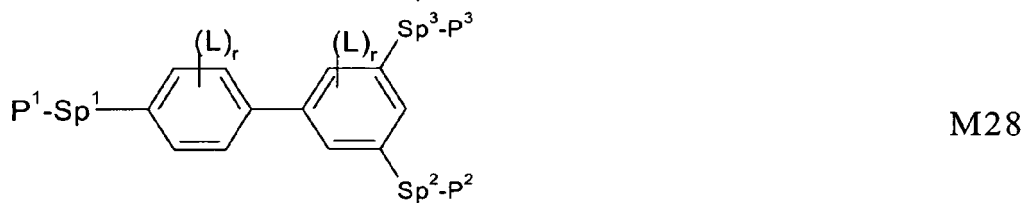
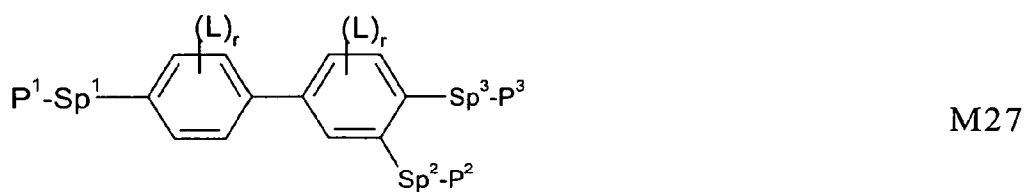
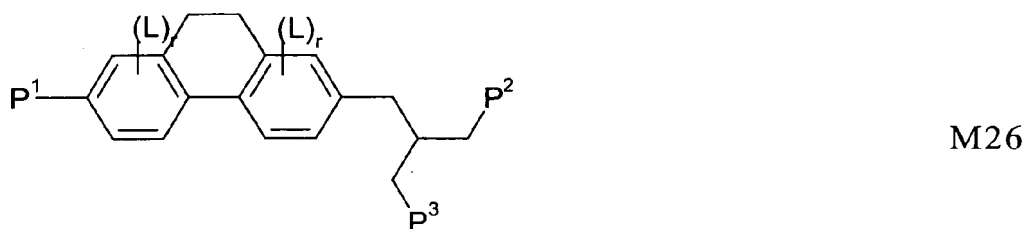
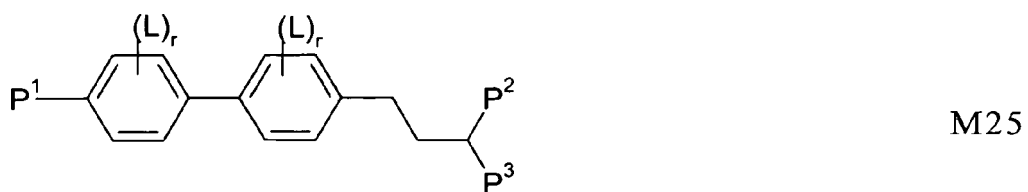
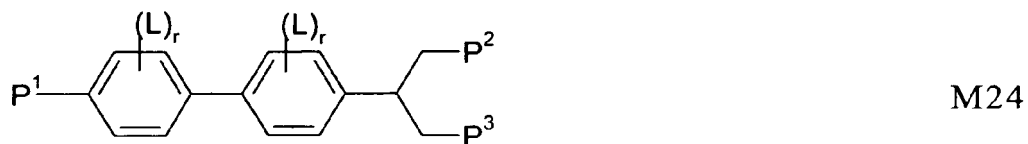
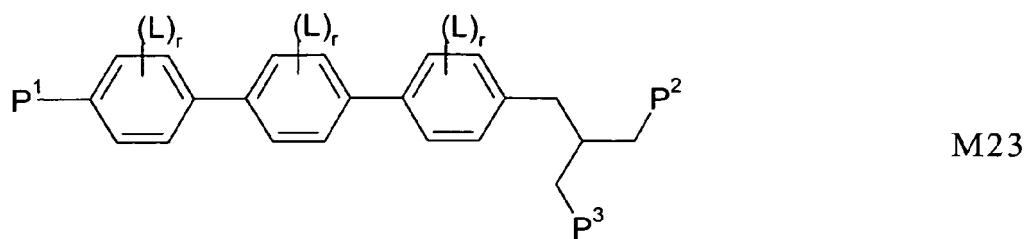
M20

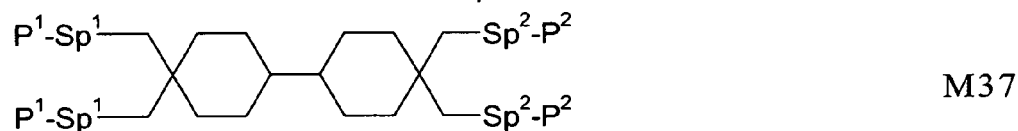
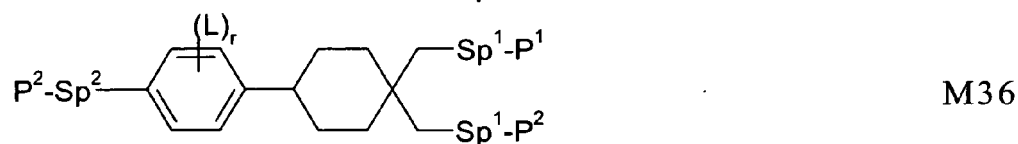
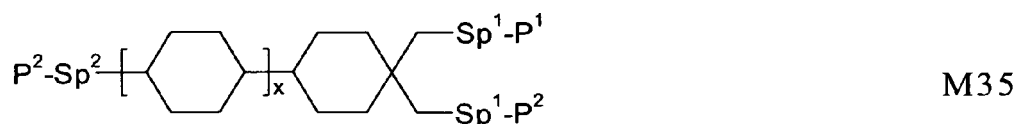
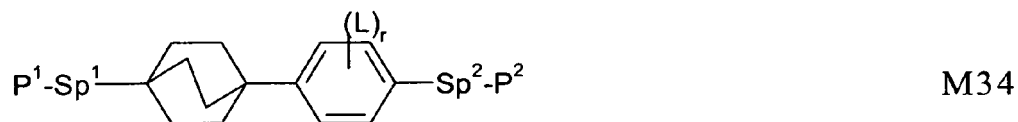


M21



M22





其中個別基團具有以下含義：

$P^1$ 、 $P^2$ 及 $P^3$ 彼此獨立地各表示可聚合基團，較佳具有上文及下文關於P所指定之含義之一，較佳為丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氟丙烯酸酯、氧雜環丁烷、乙烯氧基或環氧基，

$Sp^1$ 、 $Sp^2$ 及 $Sp^3$ 彼此獨立地各表示單鍵或間隔基團，較佳具有上文及下文關於M所指定之含義之一，且尤其較佳表示 $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-CO-O-$ 或 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$ ，其中 $p1$ 為1至12之整數，且其中在該等最後提及之基團中與相鄰環之鍵接經由O原子進行，

此外，其中基團 $P^1-Sp^1-$ 、 $P^2-Sp^2-$ 及 $P^3-Sp^3-$ 中之一或多者可表示基團 $R^{aa}$ ，其限制條件為存在之基團 $P^1-Sp^1-$ 、 $P^2-Sp^2-$ 及 $P^3-Sp^3-$ 中之至少一者不表示 $R^{aa}$ ，

$R^{aa}$ 表示H、F、Cl、CN或具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基，此外，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可彼此獨立地各經 $C(R^0)=C(R^{00})-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F、Cl、CN或 $P^1-Sp^1-$ 置換，較佳表示視情況經單氟化或多氟化之具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷基羰氧基(其中烯基及炔基具有至少兩個C原子且分支鏈基團具有至少三個C原子)，

其中 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-NHR$ 、 $-C(O)OH$ 及 $-CHO$ 不存在於基團 $R^{aa}$ 中，

$R^0$ 、 $R^{00}$ 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地各表示H或具有1至12個C原子之烷基，

$R^y$ 及 $R^z$ 彼此獨立地各表示H、F、 $CH_3$ 或 $CF_3$ ，

$X^1$ 、 $X^2$ 及 $X^3$ 彼此獨立地各表示 $-CO-O-$ 、 $O-CO-$ 或單鍵，

$Z^1$ 表示 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(R^yR^z)-$ 或 $-CF_2CF_2-$ ，

$Z^2$ 及 $Z^3$ 彼此獨立地各表示 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 或 $-(CH_2)_n-$ ，其中 $n$ 為2、3或4，

L在每次出現時相同或不同地表示F、Cl、CN、SCN、 $SF_5$ 或具有5

1至12個C原子之視情況經單氟化或多氟化之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，較佳為F，

L'及L"彼此獨立地各表示H、F或Cl，

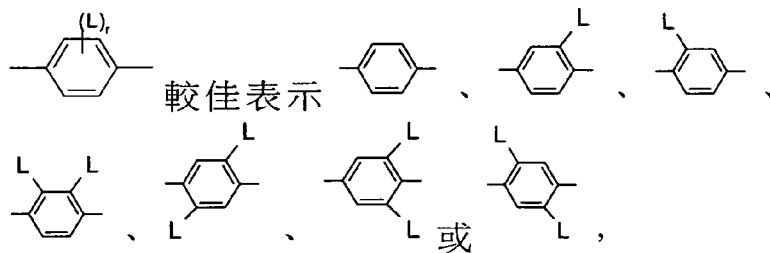
r表示0、1、2、3或4，

s表示0、1、2或3，

t表示0、1或2，

x表示0或1。

在式M1至M42之化合物中，環基



其中L在每次出現時相同地或不同地具有以上含義之一且較佳表示F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>或P-Sp-，尤其較佳表示F、Cl、CN、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>或P-Sp-，極尤其較佳表示F、Cl、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>或OCF<sub>3</sub>，尤其F或CH<sub>3</sub>。

LC介質或可聚合組分較佳包含一或多種選自式M1-M28之群、尤其較佳式M2-M15之群、極尤其較佳地式M2、M3、M9、M14及M15之群的化合物。LC介質或可聚合組分較佳不包含式M10之化合物，其中Z<sup>2</sup>及Z<sup>3</sup>表示-(CO)O-或-O(CO)-。

為製造PSA顯示器，可聚合化合物藉由在LC顯示器基板之間的LC介質中、視情況在施加電壓下當場聚合而聚合或交聯(若可聚合化合物含有兩個或兩個以上可聚合基團)。可在一個步驟中來進行聚

合。亦可首先在第一步驟中，在施加電壓下進行聚合反應以產生預傾角，隨後在第二聚合步驟中在不施加電壓下使在第一步驟中未完全反應之化合物聚合或交聯(「最終固化」)。

適合且較佳之聚合方法為(例如)熱或光聚合，較佳為光聚合，尤其為UV光聚合。此處亦可視情況添加一或多種引發劑。聚合反應之適合條件及引發劑之適合類型及量已為熟習此項技術者所知且描述於文獻中。適用於自由基聚合之引發劑為例如市售光引發劑 Irgacure651®、Irgacure184®、Irgacure907®、Irgacure369® 或 Darocure1173®(Ciba AG)。若使用引發劑，則其比例較佳地為0.001至5重量%、尤其較佳0.001至1重量%。

可聚合組分或LC介質亦可包含一或多種穩定劑以防止RM例如在儲存或運輸期間發生非所要之自發聚合。穩定劑之適合類型及量為熟習此項技術者所知且描述於文獻中。尤其適合之穩定劑為例如來自 Irganox®系列(Ciba AG)之市售穩定劑，諸如Irganox®1076。若使用穩定劑，則其比例以RM或可聚合組分之總量計較佳為10-10,000 ppm，尤其較佳50-500 ppm。

除上述自配向添加劑及上述任選可聚合化合物(M)以外，用於本發明之LC顯示器的LC介質包含LC混合物(「主體混合物」)，其包含一或多種、較佳兩種或兩種以上低分子量(亦即單體或未聚合之)化合物。後者在用於可聚合化合物之聚合的條件下相對於聚合反應而言具穩定性或無反應。原則上，適用於習知VA及VA-IPS顯示器之任何負或正介電LC混合物適合作為主體混合物。液晶顯示器之主體混合物的比例一般為95重量%或95重量%以上，較佳為97重量%或97重量%以上。

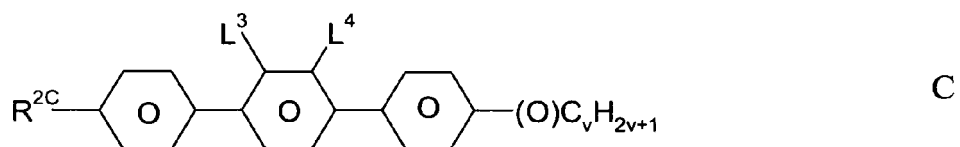
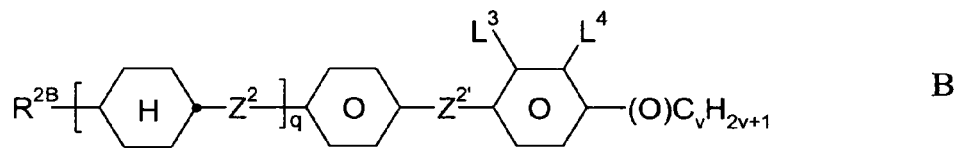
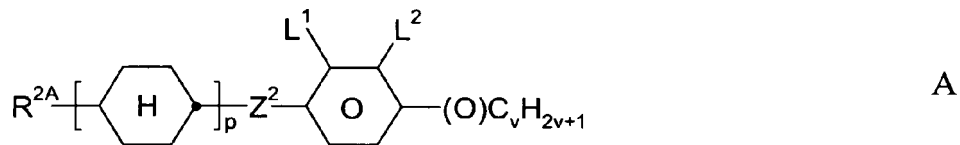
適合LC混合物已為熟習此項技術者所知且描述於文獻中。具有負介電各向異性之VA顯示器的LC介質描述於EP 1 378 557 A1或WO 5

2013/004372中。


適用於LCD及尤其IPS顯示器之具有正介電各向異性之適合LC混合物由例如JP 07-181 439 (A)、EP 0 667 555、EP 0 673 986、DE 195 09 410、DE 195 28 106、DE 195 28 107、WO 96/23 851及WO 96/28 521已知。

下文說明本發明具有負介電各向異性之液晶介質之較佳實施例：

另外包含一或多種選自由式A、B及C之化合物組成之群的化合物的LC介質，



其中：

$R^{2A}$ 、 $R^{2B}$ 及 $R^{2C}$ 彼此獨立地各表示H、未經取代、經CN或 $CF_3$ 單取代或至少經鹵素單取代之具有至多15個C原子之烷基，此外，其中此等基團中之一或多個 $CH_2$ 基團可經-O-、-S-、、-C≡C-、- $CF_2O$ -、- $OCF_2$ -、-OC-O-或-O-CO-以使O原子彼此間不直接連接之方式置換，

$L^{1-4}$ 彼此獨立地各表示F、Cl、 $CF_3$ 或 $CHF_2$ ，

$Z^2$ 及 $Z^{2'}$ 彼此獨立地各表示單鍵、- $CH_2CH_2$ -、- $CH=CH$ -、- $CF_2O$ -、- $OCF_2$ -、- $CH_2O$ -、- $OCH_2$ -、-COO-、-OCO-、- $C_2F_4$ -、- $CF=CF$ -、-

CH=CHCH<sub>2</sub>O-

p表示1或2，較佳1，

q表示0或1，且

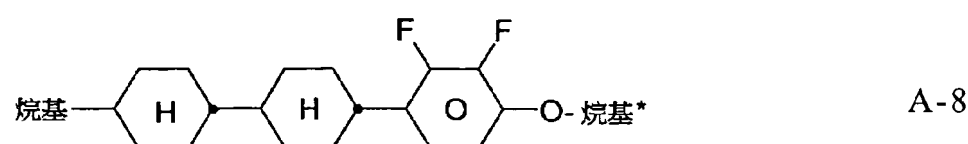
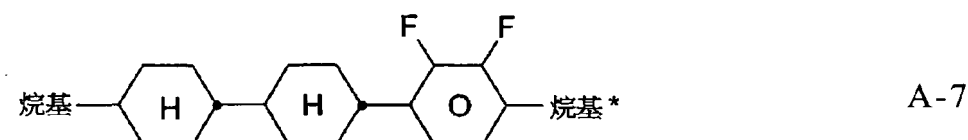
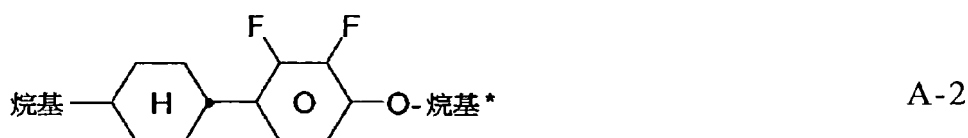
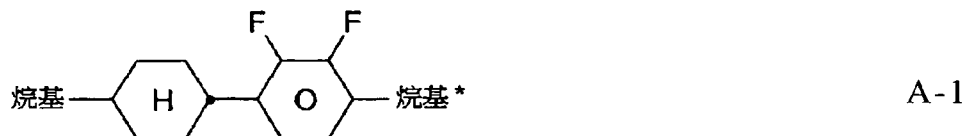
v表示1至6。

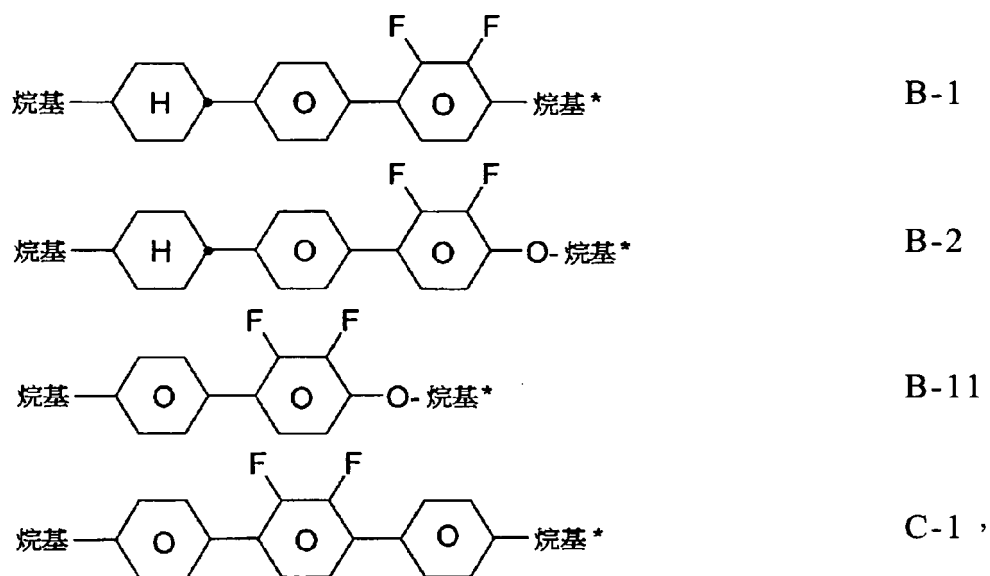
在式A及B之化合物中，Z<sup>2</sup>可具有相同或不同含義。在式B化合物中，Z<sup>2</sup>與Z<sup>2'</sup>可具有相同或不同含義。在式A、B及之化合物C中，R<sup>2A</sup>、R<sup>2B</sup>及R<sup>2C</sup>較佳各表示具有1-6個C原子之烷基，尤其CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>。

在式A及式B中，L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>及L<sup>4</sup>較佳表示L<sup>1</sup> = L<sup>2</sup> = F，且L<sup>3</sup> = L<sup>4</sup> = F，此外L<sup>1</sup> = F，且L<sup>2</sup> = Cl，L<sup>1</sup> = Cl，且L<sup>2</sup> = F，L<sup>3</sup> = F，且L<sup>4</sup> = Cl，L<sup>3</sup> = Cl，且L<sup>4</sup> = F。式A及B中之Z<sup>2</sup>及Z<sup>2'</sup>較佳彼此獨立地各表示單鍵，此外-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-橋。

若在式B中Z<sup>2</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-，則Z<sup>2'</sup>較佳為單鍵，或若Z<sup>2'</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-，則Z<sup>2</sup>較佳為單鍵。在式A及B之化合物中，(O)C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>較佳表示OC<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>，此外C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>。在式C化合物中，(O)C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>較佳表示C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>。在式C之化合物中，L<sup>3</sup>及L<sup>4</sup>較佳各表示F。

較佳之式A、B及C之化合物為例如：





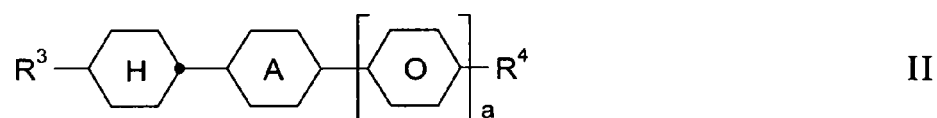
其中烷基及烷基\*彼此獨立地各表示具有1-6個C原子之直鏈烷基。

LC介質之 $\Delta\epsilon$ 較佳為-1.5至-8.0、尤其-2.5至-6.0。

在液晶混合物中雙折射率值 $\Delta n$ 通常在0.07與0.16之間，較佳在0.08與0.12之間。聚合前在20°C下之旋轉黏度 $\gamma_1$ 較佳為 $\leq 165$  mPa·s、尤其 $\leq 140$  mPa·s。

下文展示具有負或正介電各向異性之本發明液晶介質之較佳實施例：

另外包含一或多種式II及/或III之化合物的LC介質：



其中：

環A表示1,4-伸苯基或反-1,4-伸環己基，

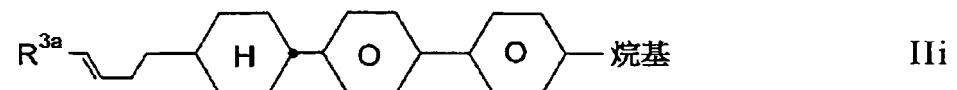
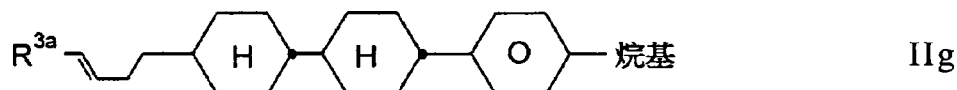
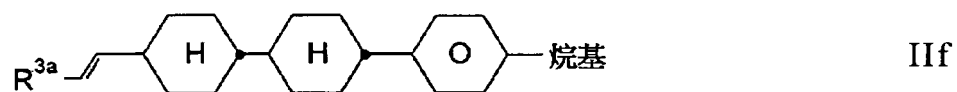
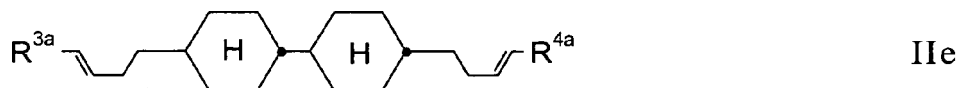
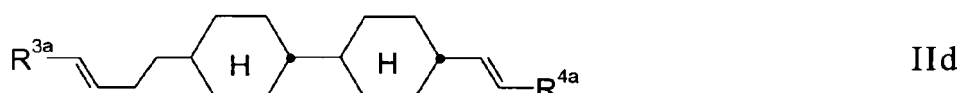
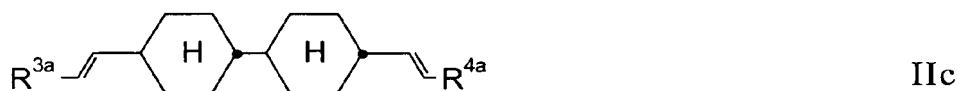
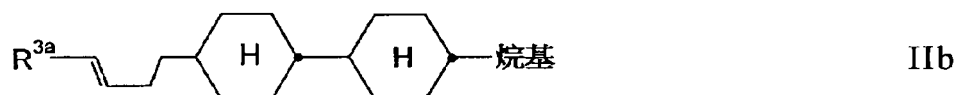
a為0或1，

$R^3$ 在各情況下彼此獨立地表示具有1至9個C原子之烷基或具有2

至9個C原子之烯基，較佳表示具有2至9個C原子之烯基，且

$R^4$ 在各情況下彼此獨立地表示具有1至12個C原子之未經取代或鹵化之烷基，此外，其中一個或兩個不相鄰 $CH_2$ 基團可經-O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-(CO)-、-O(CO)-或-(CO)O-以使O原子彼此間不直接連接之方式置換，且較佳表示具有1至12個C原子之烷基或具有2至9個C原子之烯基。

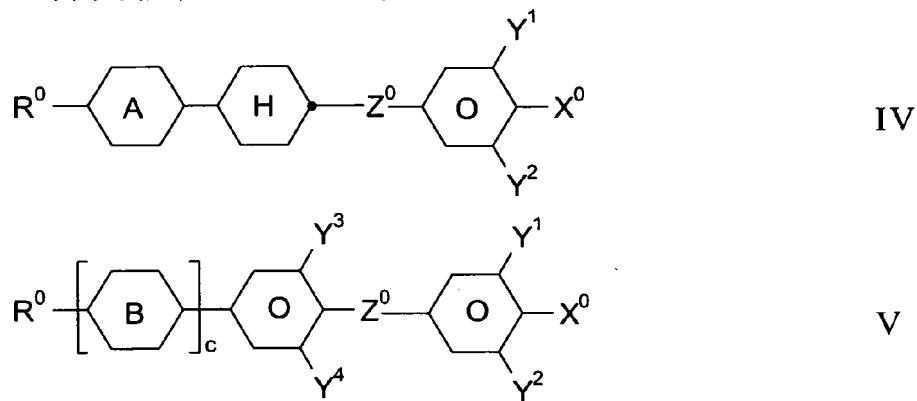
式II化合物較佳選自由下式組成之群：



其中 $R^{3a}$ 及 $R^{4a}$ 彼此獨立地各表示H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 或 $C_3H_7$ ，且「烷基」表示具有1至8個、較佳1、2、3、4或5個C原子之直鏈烷基。尤其較佳為式IIa及IIf之化合物，尤其其中 $R^{3a}$ 表示H或 $CH_3$ 、較佳H之式IIa及IIf之化合物，及式IIc化合物、尤其其中 $R^{3a}$ 及 $R^{4a}$ 表示H、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 之式IIc化合物。

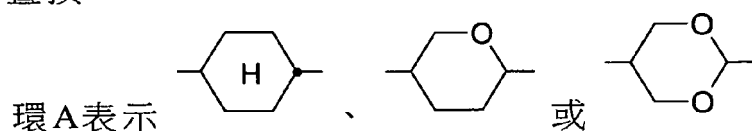
下文給出具有正介電各向異性之本發明液晶介質之較佳實施例：

LC介質較佳包含一或多種式IV及V之化合物：

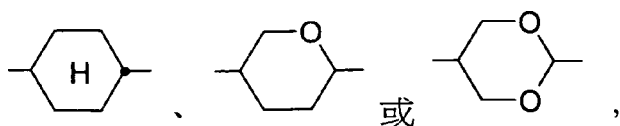


其中：

$R^0$ 表示具有1至15個C原子之烷基或烷氧基，此外，其中此等基團中之一或多個 $CH_2$ 基團視情況彼此獨立地經 $-C\equiv C-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、、、 $-O-$ 、 $-(CO)O-$ 或 $-O(CO)-$ 以使O原子彼此間不直接連接之方式取代，且此外，其中一或多個H原子可視情況經鹵素置換，



環B彼此獨立地表示視情況經一個或兩個F或Cl取代之1,4-伸苯基、

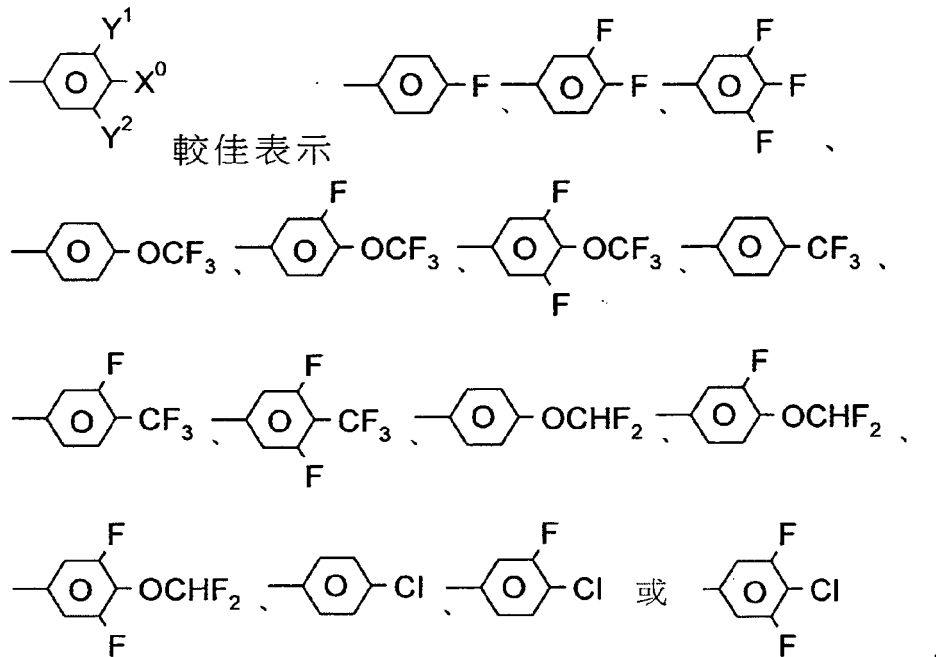


$X^0$ 表示F、Cl、CN、 $SF_5$ 、SCN、NCS、鹵化烷基、鹵化烯基、鹵化烷氧基或鹵化烯氧基，各具有至多6個C原子，

$Y^{1-4}$ 彼此獨立地各為H或F。

$Z^0$ 表示 $-CF_2O-$ 、 $-(CO)O-$ 或單鍵，且

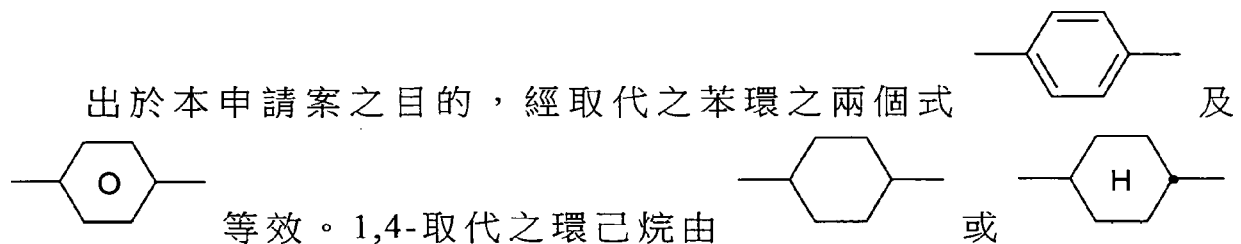
c表示0、1或2，較佳1或2，



$R^0$ 較佳表示具有2至7個C原子之直鏈烷基或烯基，

$X^0$ 較佳表示F、 $OCF_3$ 、Cl或 $CF_3$ 、尤其F。

本發明之負或正介電LC介質之向列相在 $10^\circ C$ 或 $10^\circ C$ 以下至 $60^\circ C$ 或 $60^\circ C$ 以上，尤其較佳 $0^\circ C$ 或 $0^\circ C$ 以下至 $70^\circ C$ 或 $70^\circ C$ 以上之溫度範圍內具有向列相。



表示，較佳為1,4-反式構型。

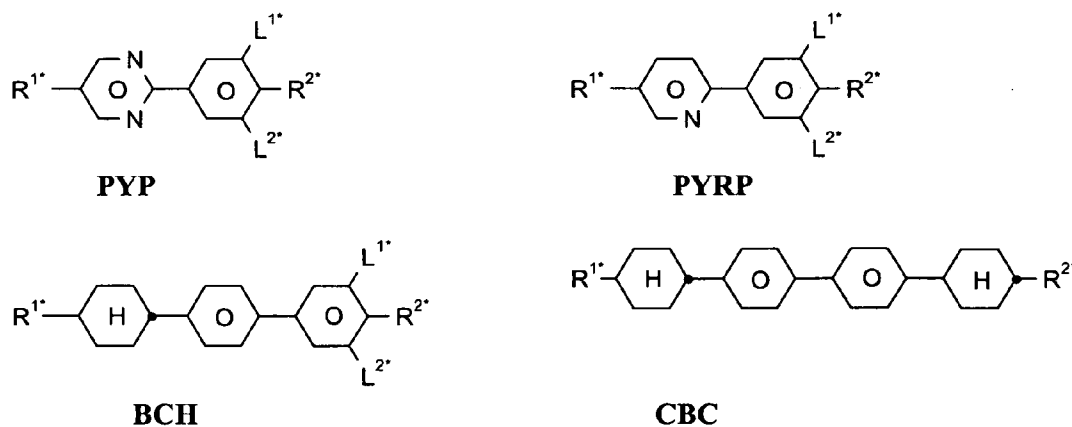
在本申請案及以下實例中，藉助於縮寫字指示液晶化合物之結

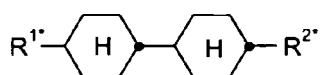
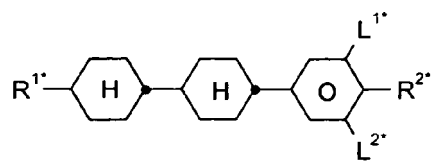
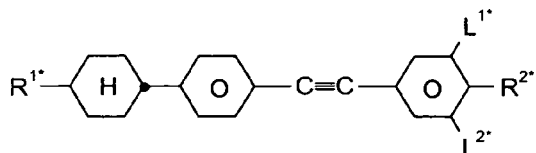
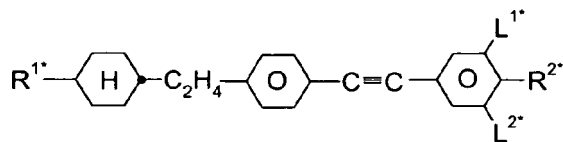
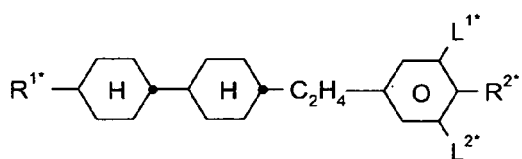
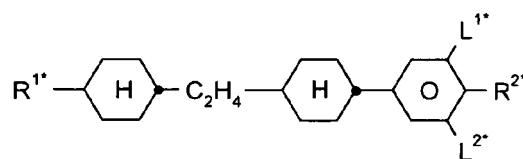
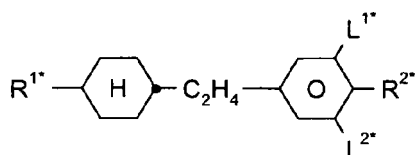
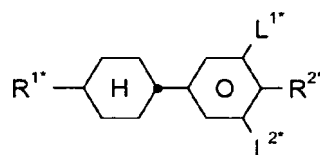
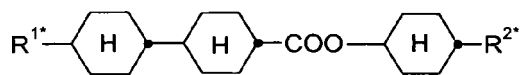
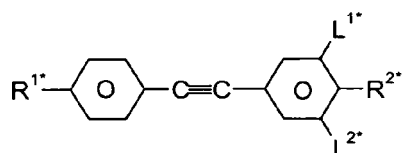
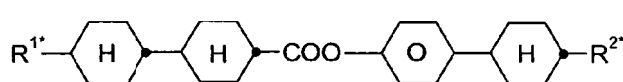
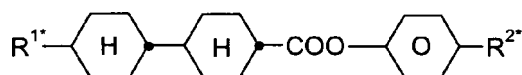
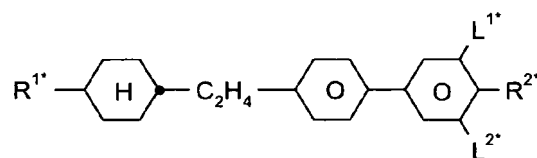
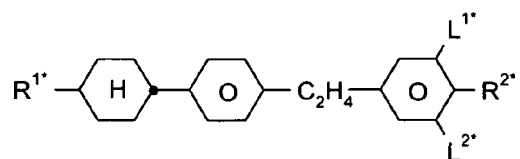
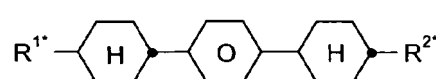
構，其中根據以下表A及表B進行向化學式之轉化。所有基團 $C_nH_{2n+1}$ 及 $C_mH_{2m+1}$ 為分別具有n及m個C原子之直鏈烷基；n、m及k為整數且較佳表示1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12。表B中之編碼為不言自明的。在表A中，僅指示母結構之縮寫字。在個別情形下，母結構之縮寫字後跟隨取代基 $R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $L^{1*}$ 及 $L^{2*}$ 之代碼(由破折號隔開)：

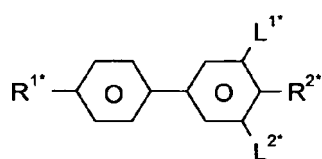
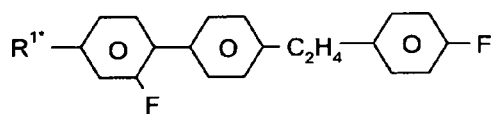
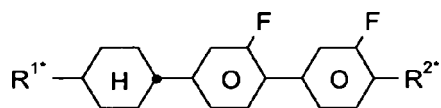
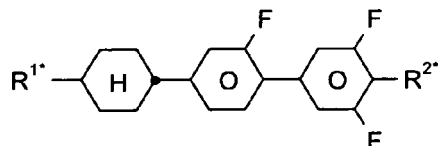
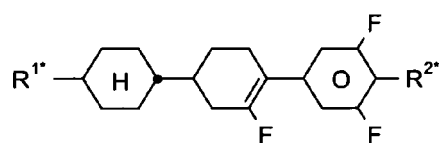
	$R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $R^{1*}$	$R^{2*}$	$L^{1*}$	$L^{2*}$
	$L^{1*}$ 、 $L^{2*}$ 、			
	$L^{3*}$ 之代碼			
nm	$C_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
nOm	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	H	H
nO.m	$OC_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
n	$C_nH_{2n+1}$	CN	H	H
nN.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	H
nN.F.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	F
nF	$C_nH_{2n+1}$	F	H	H
nCl	$C_nH_{2n+1}$	Cl	H	H
nOF	$OC_nH_{2n+1}$	F	H	H
nF.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	H
nF.F.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	F
nOCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	H	H
nOCF <sub>3</sub> .F	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	F	H
n-Vm	$C_nH_{2n+1}$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H

較佳混合物組分見表A及B。

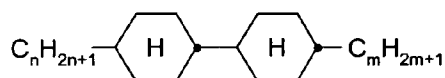
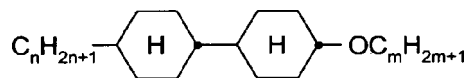
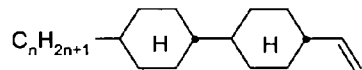
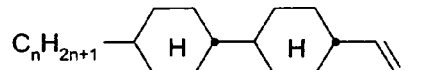
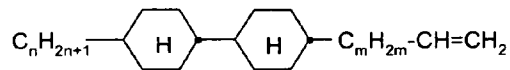
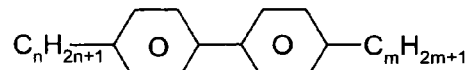
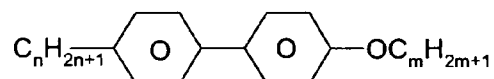
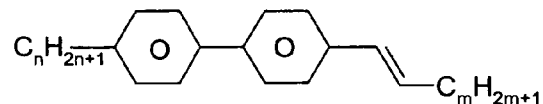
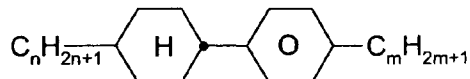
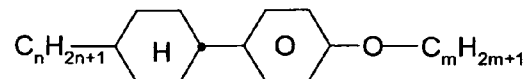
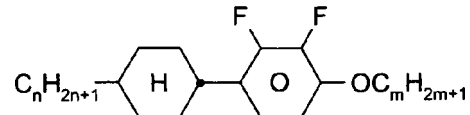
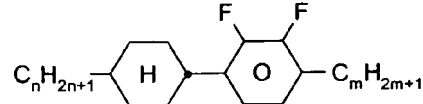
表A

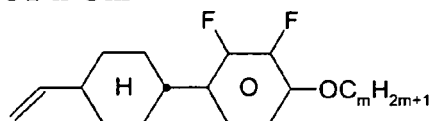
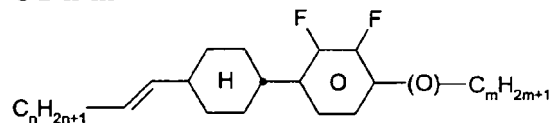
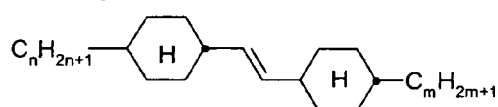
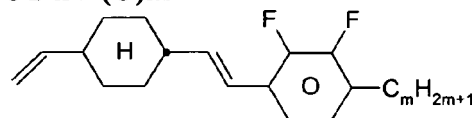
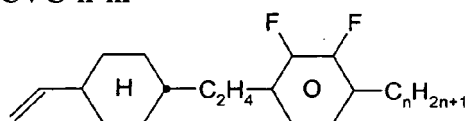
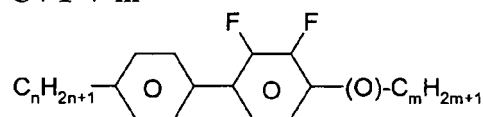
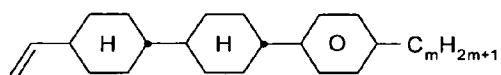
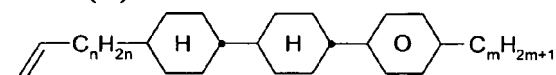
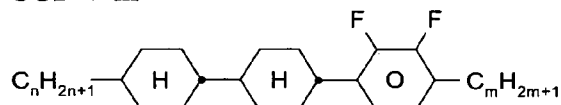
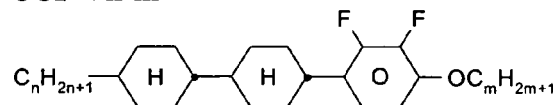
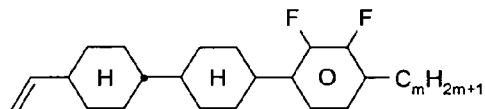
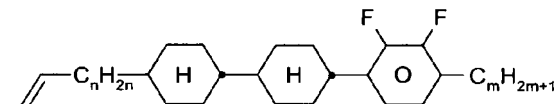
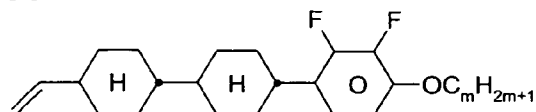
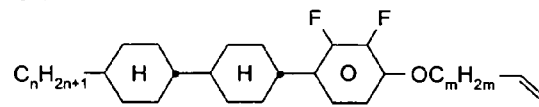
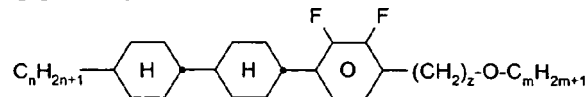
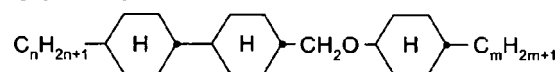
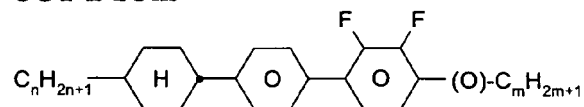
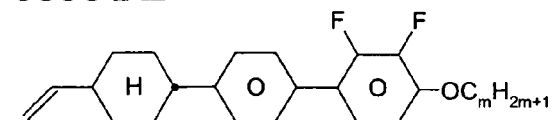


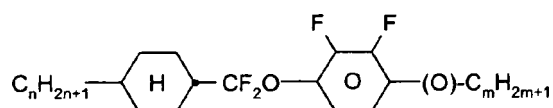
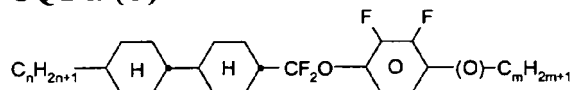
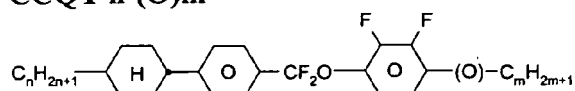
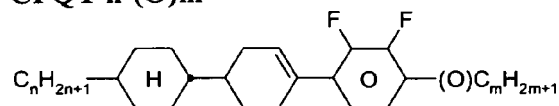
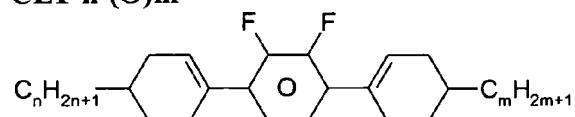
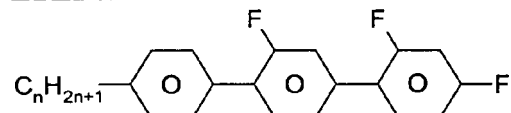
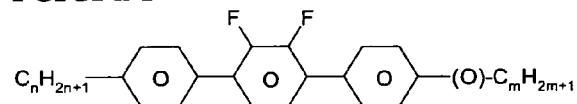
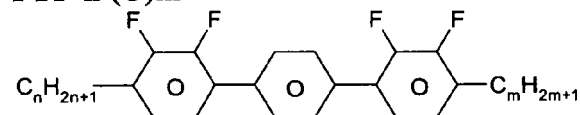
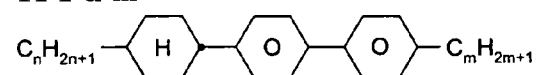
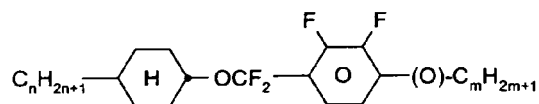
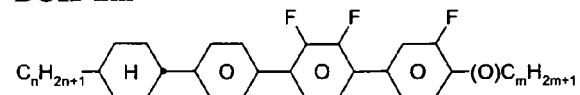
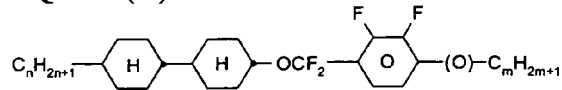
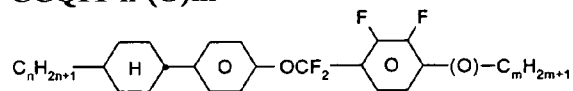
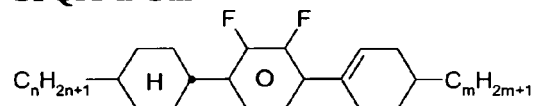
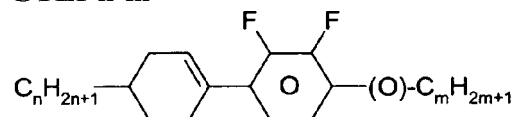
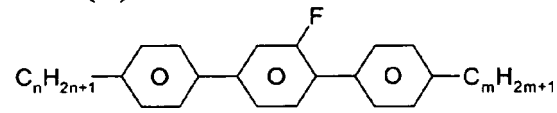
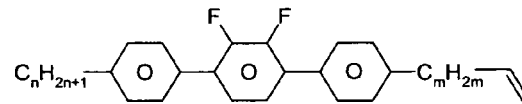
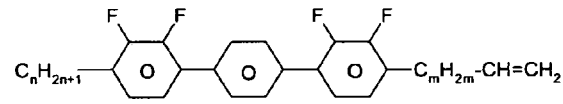
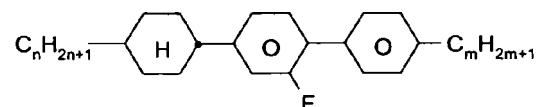
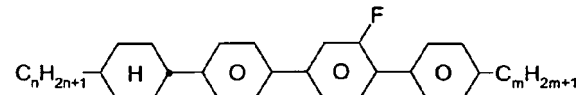
**CCH****CCP****CPTP****CEPTP****ECCP****CECP****EPCH****PCH****CH****PTP****CCPC****CP****BECH****EBCH****CPC**

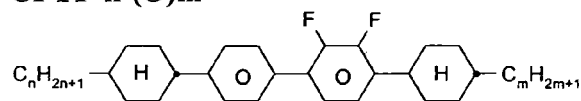
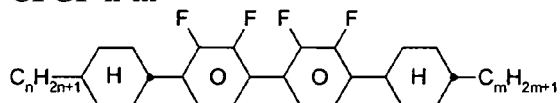
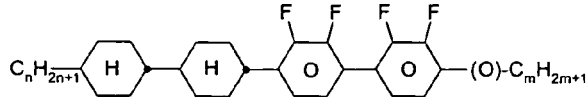
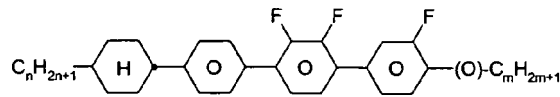
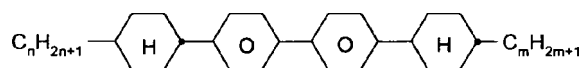
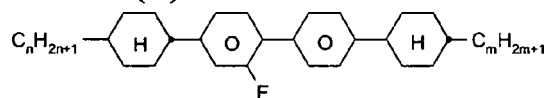
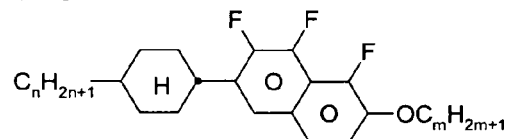
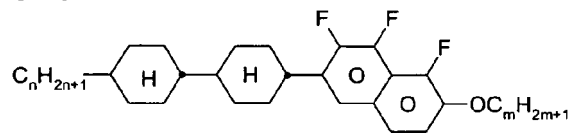
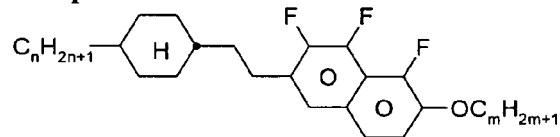
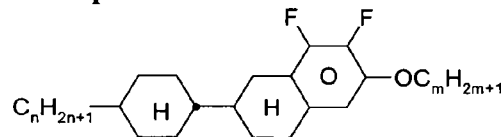
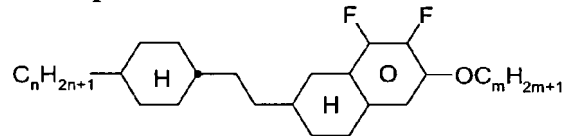
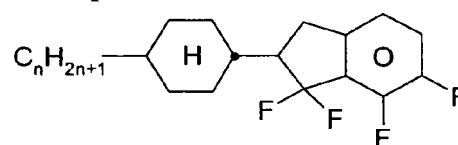
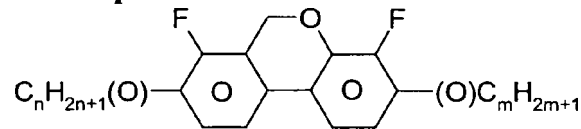
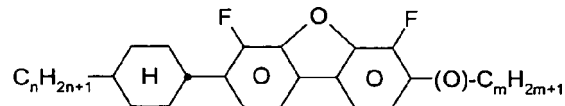
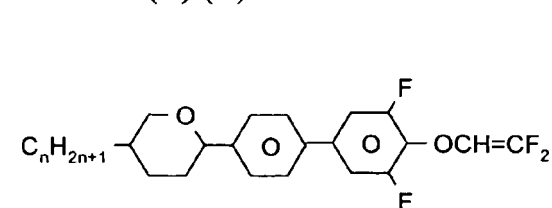
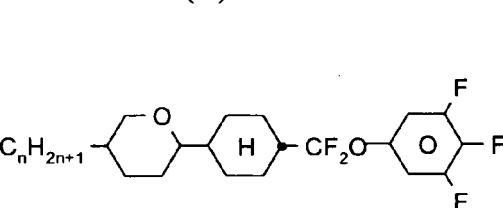
**B****FET-nF****CGG****CGU****CFU****表B**

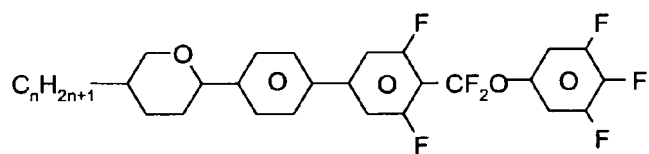
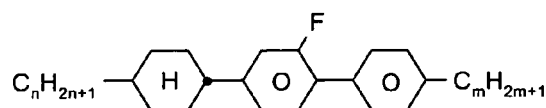
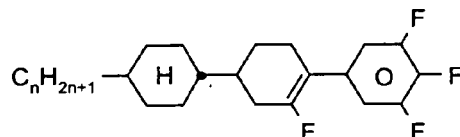
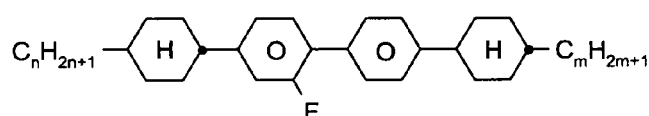
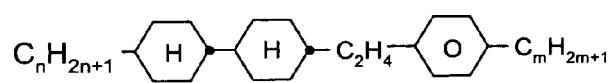
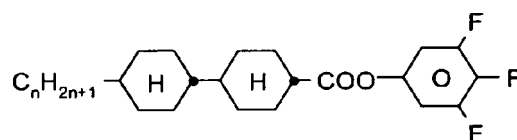
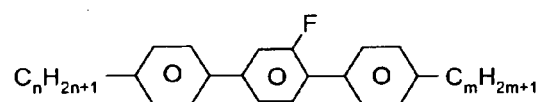
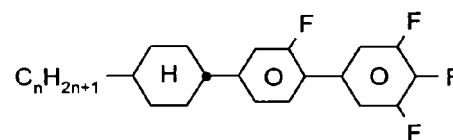
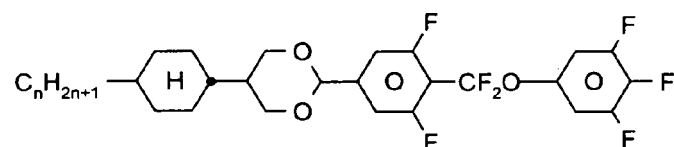
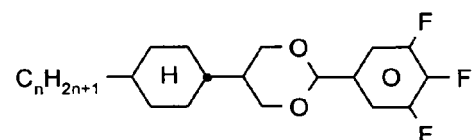
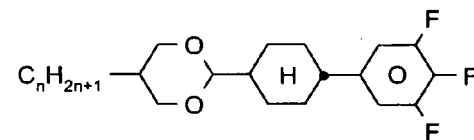
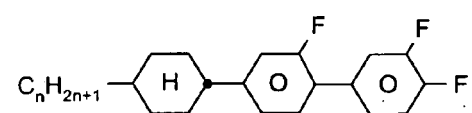
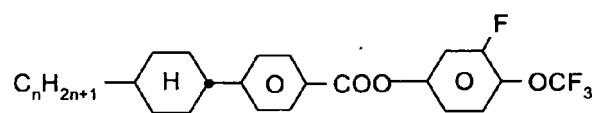
$n$ 、 $m$ 、 $z$ 彼此獨立地較佳表示1、2、3、4、5或6。

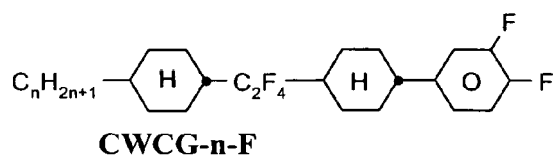
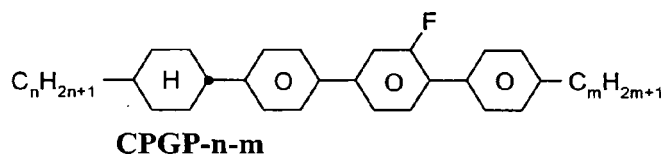
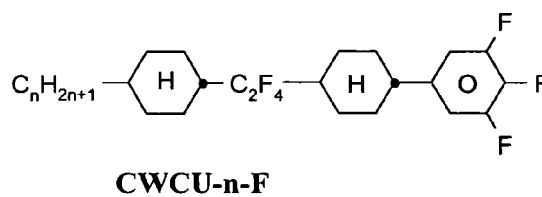
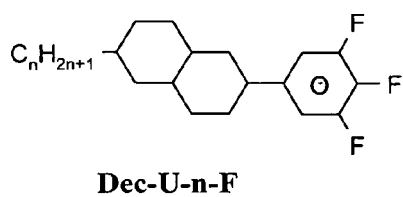
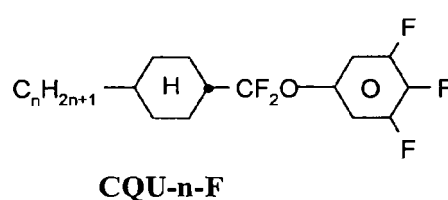
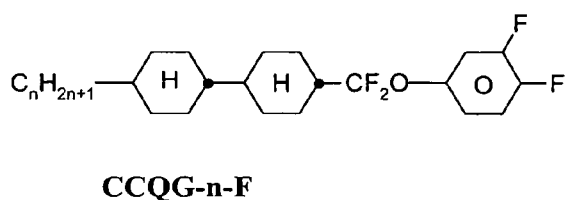
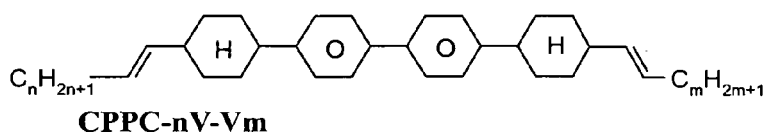
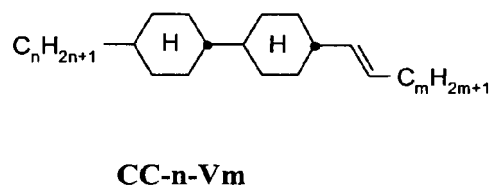
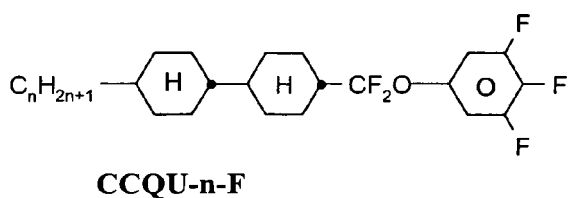
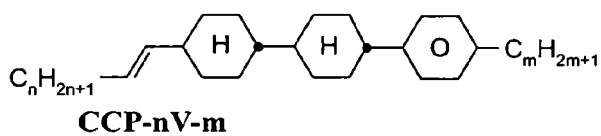
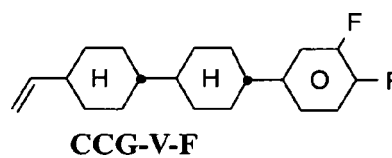
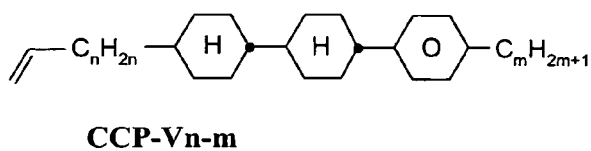
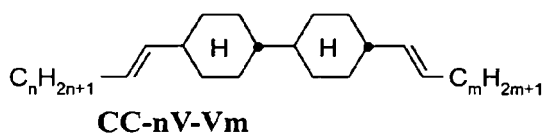
**CCH-nm****CCH-nOm****CC-n-V****CC-n-V1****CC-n-mV****PP-n-m****PP-n-Om****PP-n-Vm****PCH-nm****PCH-nOm**

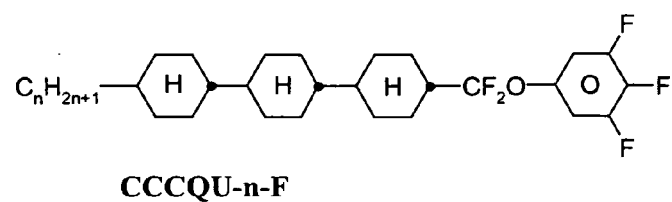
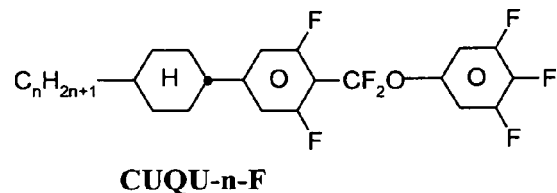
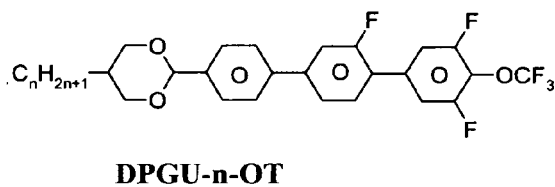
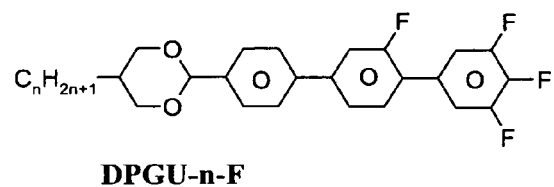
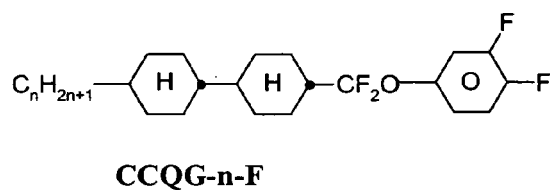
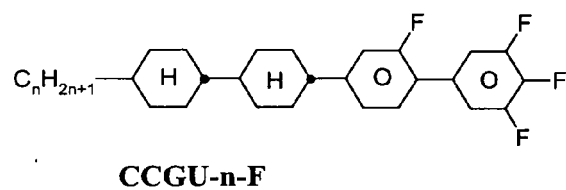
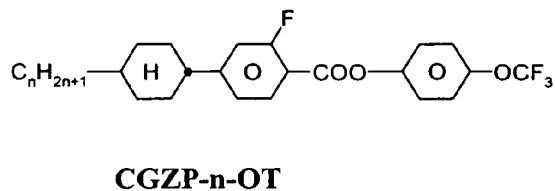
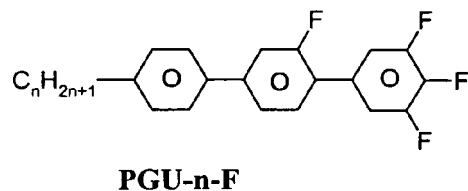
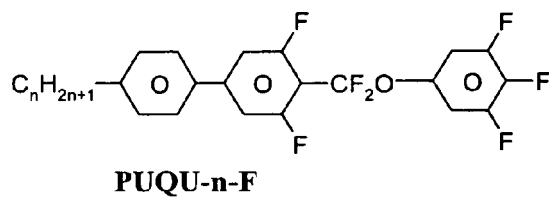
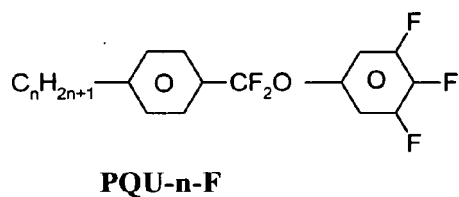
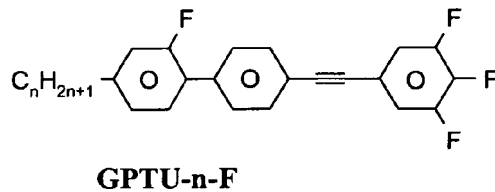
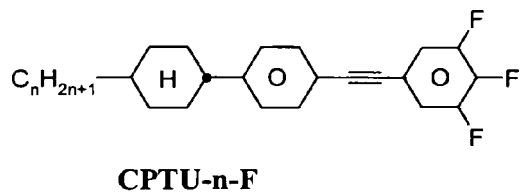
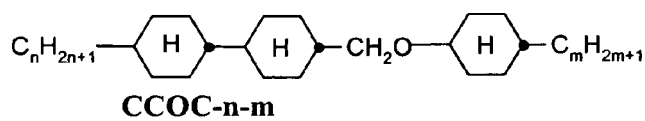
**CY-n-Om****CY-n-m****CY-V-Om****CY-nV-(O)m****CVC-n-m****CVY-V-m****CEY-V-m****PY-n-(O)m****CCP-V-m****CCP-Vn-m****CCY-n-m****CCY-n-Om****CCY-V-m****CCY-Vn-m****CCY-V-Om****CCY-n-OmV****CCY-n-zOm****CCOC-n-m****CPY-n-(O)m****CPY-V-Om**

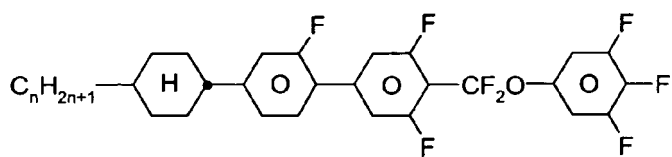
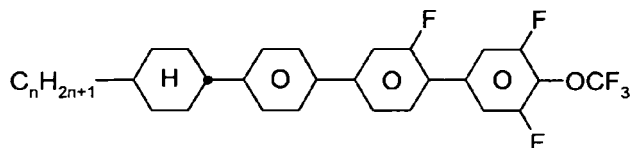
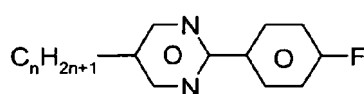
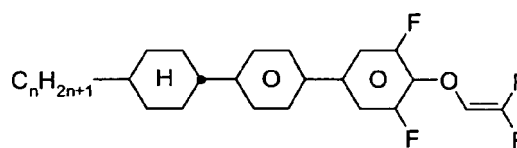
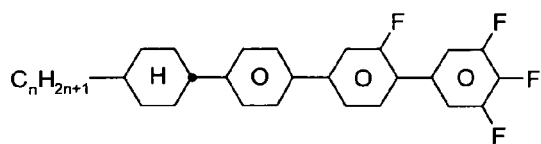
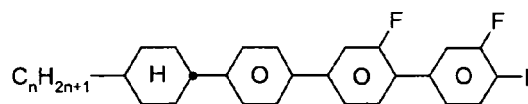
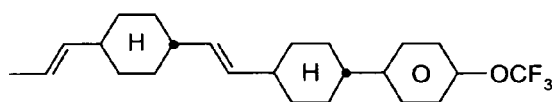
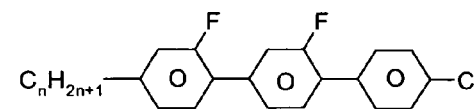
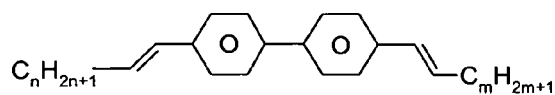
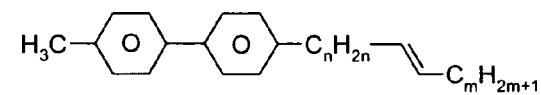
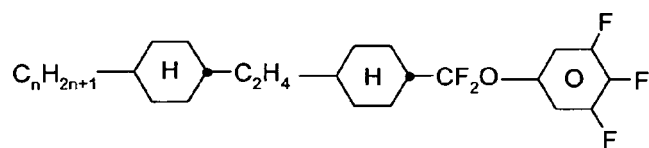
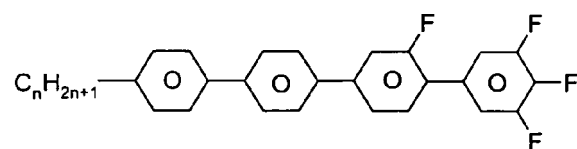
**CQY-n-(O)m****CCQY-n-(O)m****CPQY-n-(O)m****CLY-n-(O)m****LYLI-n-m****PGIGI-n-F****PYP-n-(O)m****YPY-n-m****BCH-nm****CQIY-n-(O)m****CCQIY-n-(O)m****CPQIY-n-Om****CYLI-n-m****LX-n-(O)m****PGP-n-m****PYP-n-mV****YPY-n-mV****BCH-nmF**

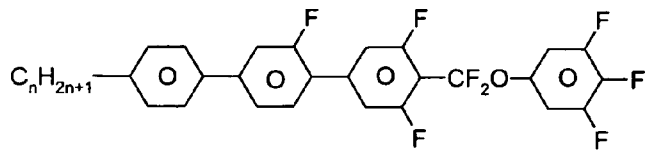
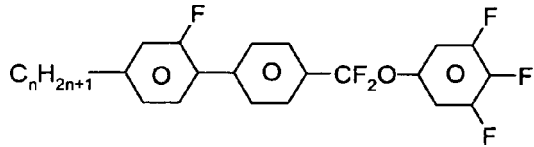
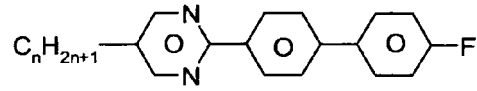
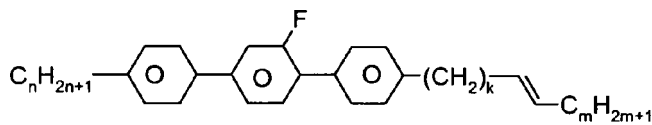
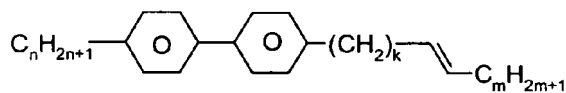
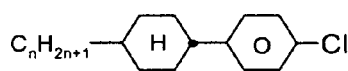
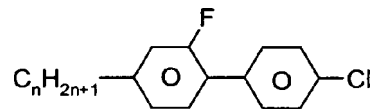
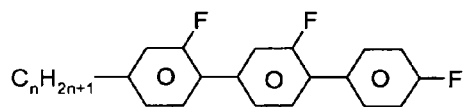
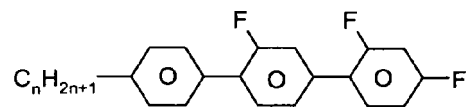
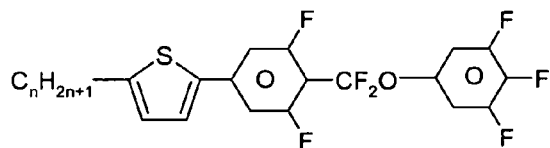
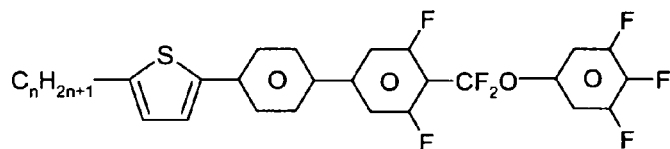
**CPYP-n-(O)m****CPGP-n-m****CPYC-n-m****CYYC-n-m****CCYY-n-m****CPYG-n-(O)m****CBC-nm****CBC-nmF****CNap-n-Om****CCNap-n-Om****CENap-n-Om****CTNap-n-Om****CETNap-n-Om****CK-n-F****DFDBC-n(O)-(O)m****APU-n-OXF****C-DFDBF-n-(O)m****ACQU-n-F**

**APUQU-n-F****BCH-n.Fm****CFU-n-F****CBC-nmF****ECCP-nm****CCZU-n-F****PGP-n-m****CGU-n-F****CDUQU-n-F****CDU-n-F****DCU-n-F****CGG-n-F****CPZG-n-OT**





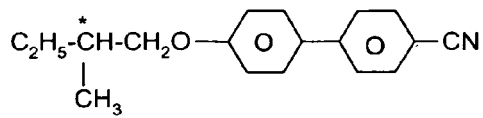
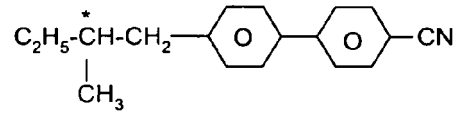
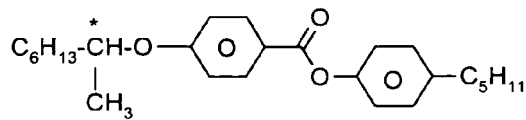
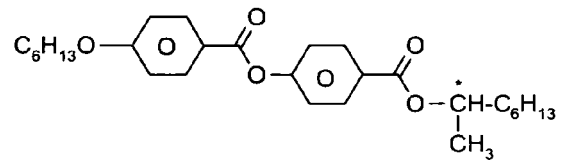
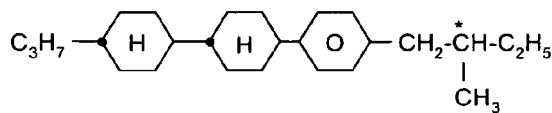
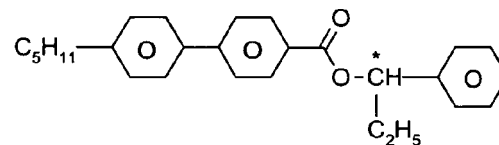
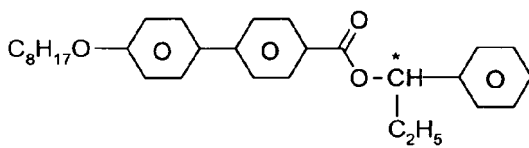
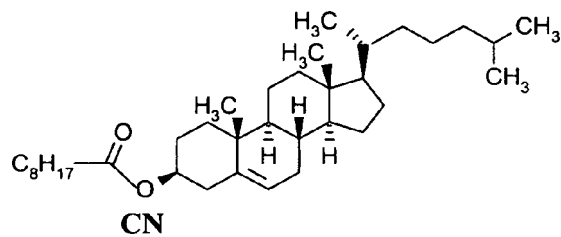
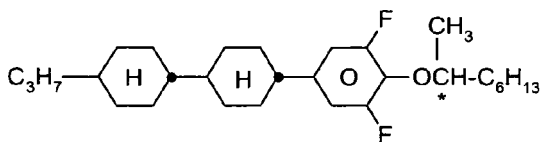
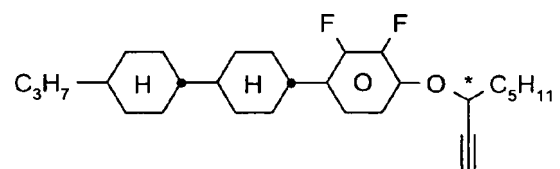
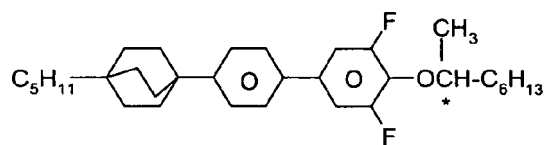
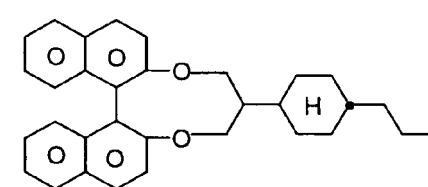
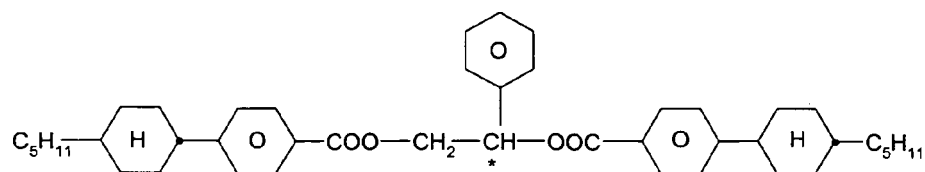
**CGUQU-n-F****CPGU-n-OT****PYP-n-F****CPU-n-OXF****CPGU-n-F****CPGG-n-F****CVCP-1V-OT****GGP-n-Cl****PP-nV-Vm****PP-1-nVm****CWCQU-n-F****PPGU-n-F**

**PGUQU-n-F****GPQU-n-F****MPP-n-F****PGP-n-kVm****PP-n-kVm****PCH-nCl****GP-n-Cl****GGP-n-F****PGIGI-n-F****SUQU-n-F****SPUQU-n-F**

在本發明之一較佳實施例中，本發明之LC介質包含一或多種選自由表A及B之化合物組成之群的化合物。

表C

表C指示可添加至本發明之LC介質中的可能對掌性摻雜劑。

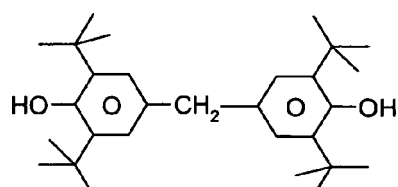
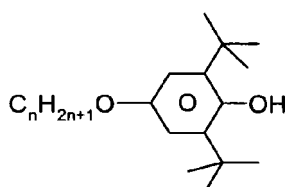
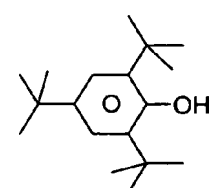
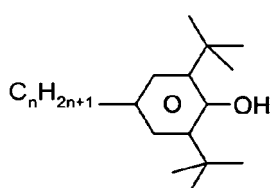
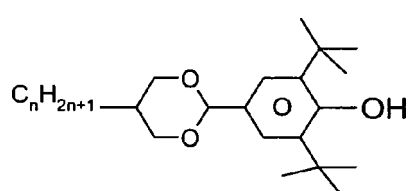
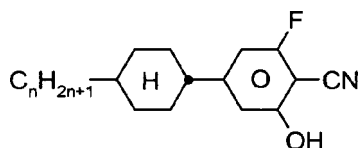
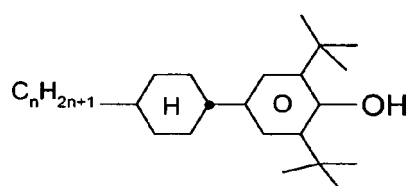
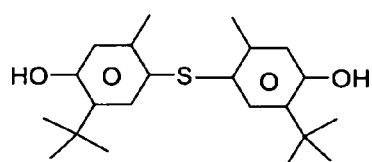
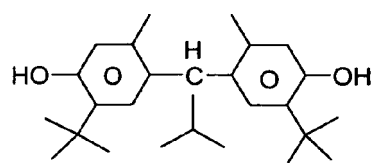
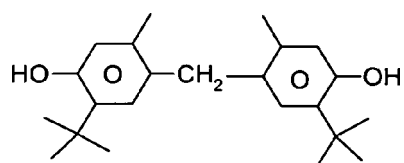
**C 15****CB 15****CM 21****R/S-811****CM 44****CM 45****CM 47****CN****R/S-2011****R/S-3011****R/S-4011****R/S-5011****R/S-1011**

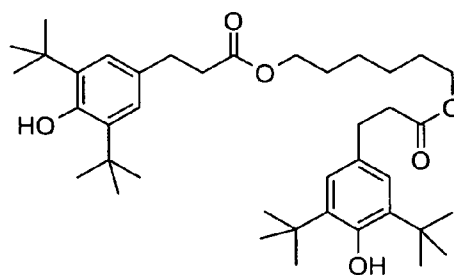
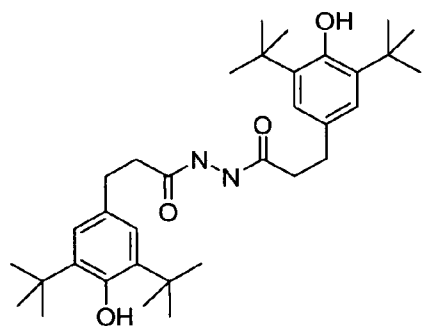
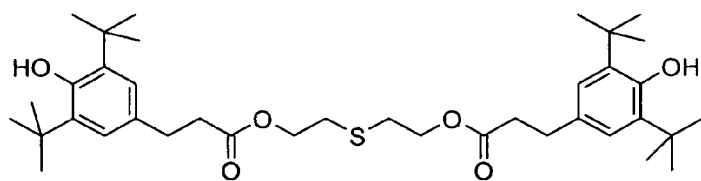
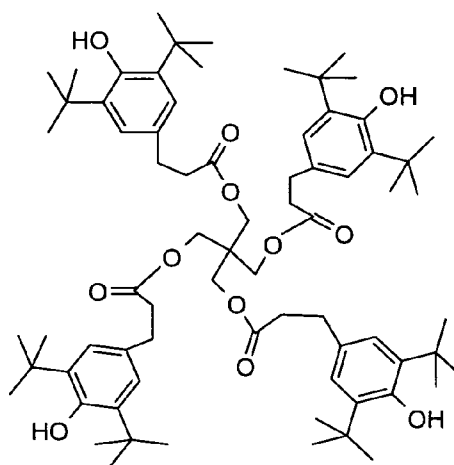
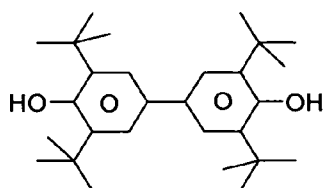
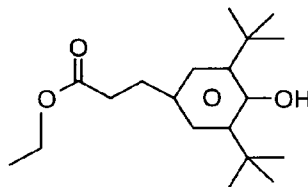
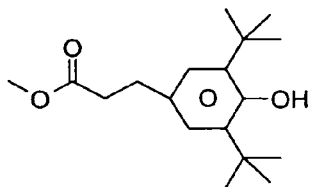
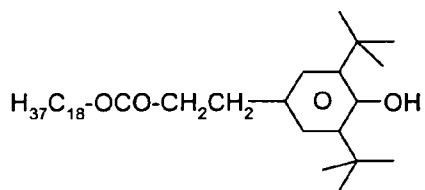
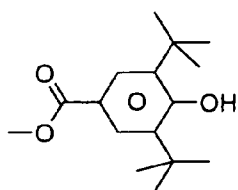
LC介質視情況包含0至10重量%、尤其0.01至5重量%、尤其較佳0.1至3重量%摻雜劑，較佳選自由表C之化合物組成之群。

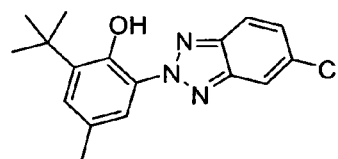
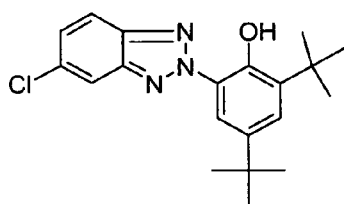
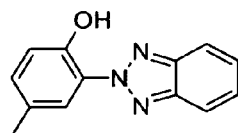
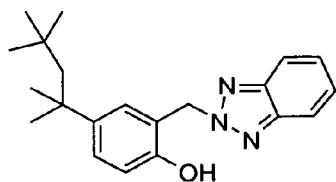
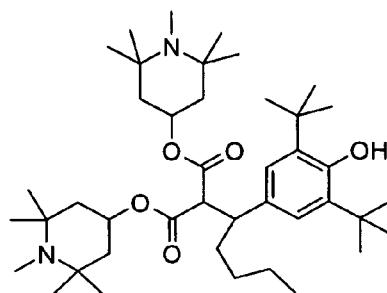
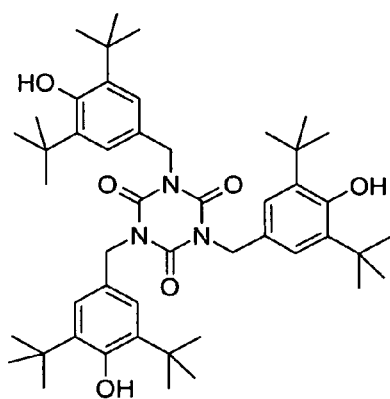
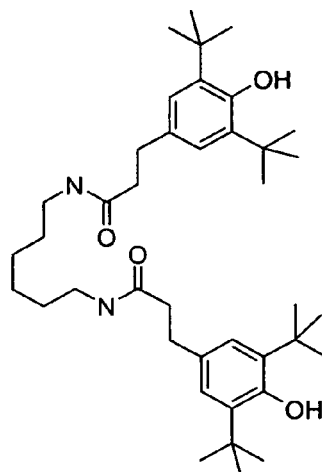
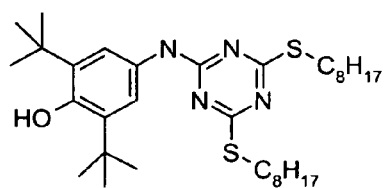
### 表D

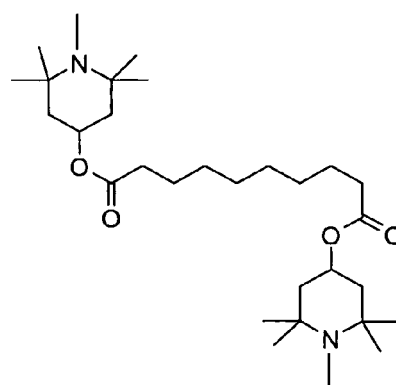
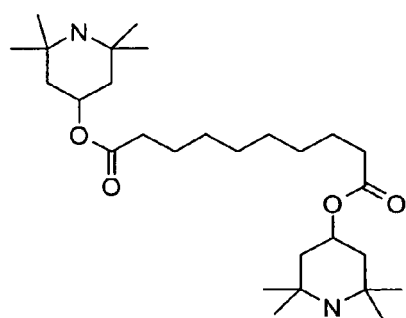
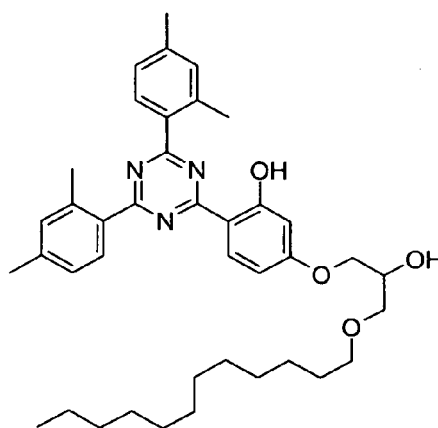
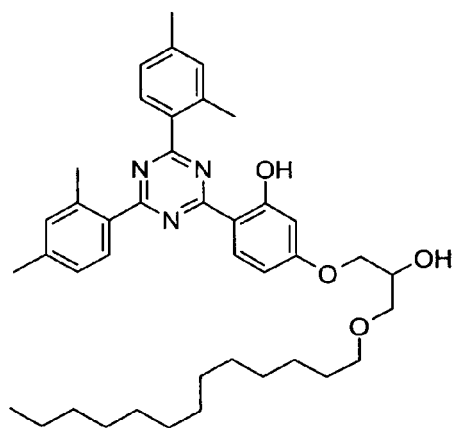
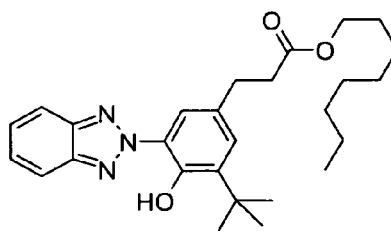
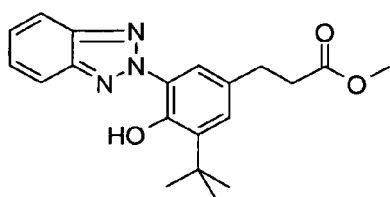
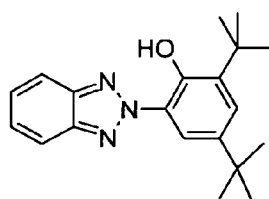
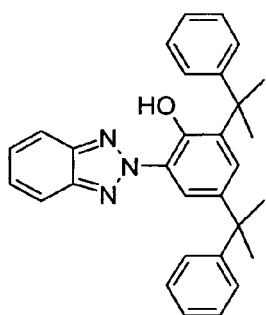
表D指示可添加至本發明之LC介質之可能穩定劑。

(n此處表示1至12之整數，較佳為1、2、3、4、5、6、7或8，末端甲基未示)。





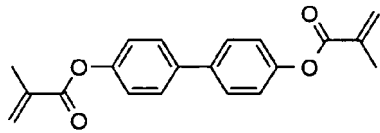




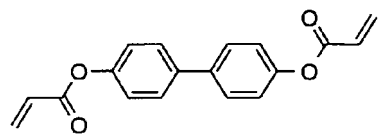
LC介質較佳包含0至10重量%、尤其1 ppm至5重量%、尤其較佳1 ppm至1重量%之穩定劑。LC介質較佳包含一或多種選自由表D之化合物組成之群的穩定劑。

## 表E

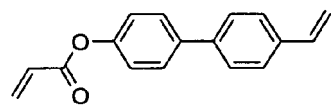
表E展示可用於本發明之LC介質、較佳作為可聚合化合物的說明性化合物。



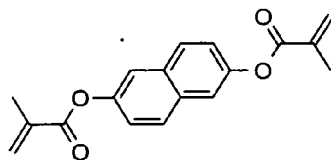
RM-1



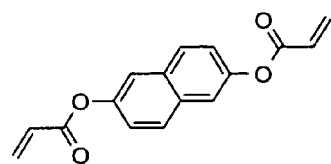
RM-2



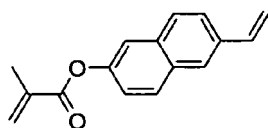
RM-3



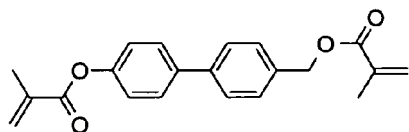
RM-4



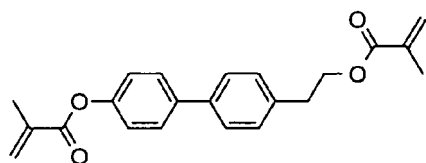
RM-5



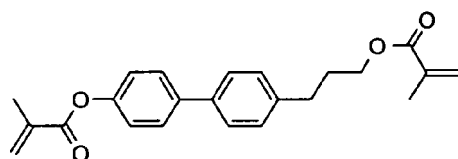
RM-6



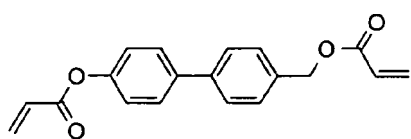
RM-7



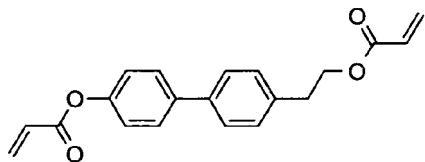
RM-8



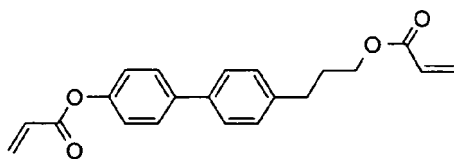
RM-9



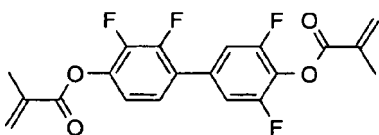
RM-10



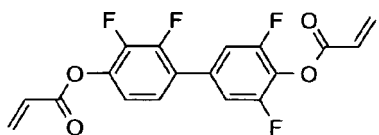
RM-11



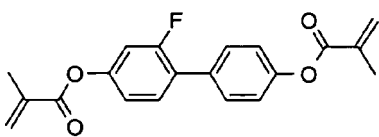
RM-12



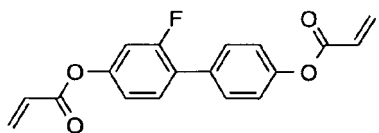
RM-13



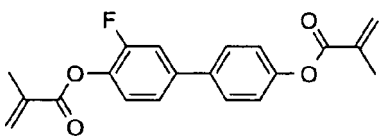
RM-14



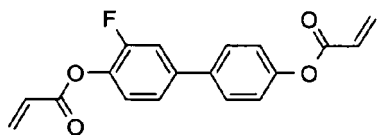
RM-15



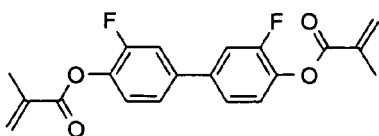
RM-16



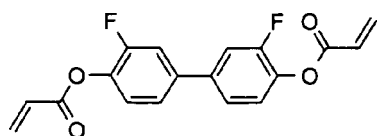
RM-17



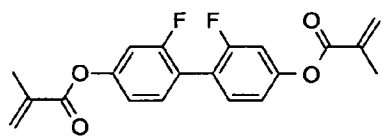
RM-18



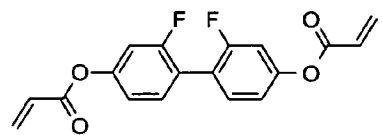
RM-19



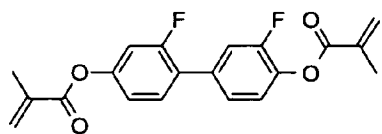
RM-20



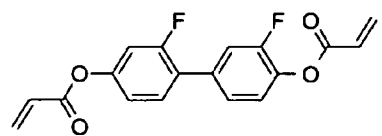
RM-21



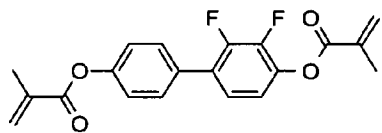
RM-22



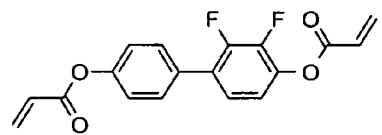
RM-23



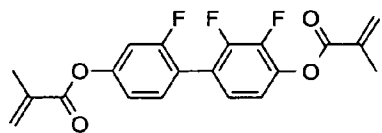
RM-24



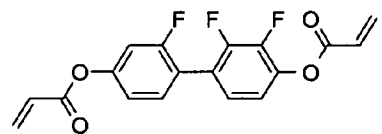
RM-25



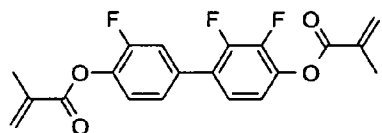
RM-26



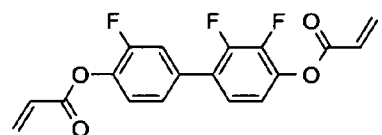
RM-27



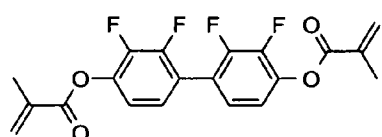
RM-28



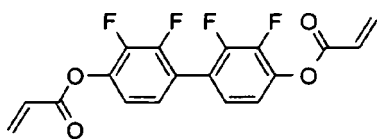
RM-29



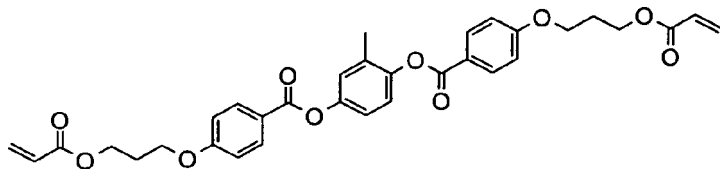
RM-30



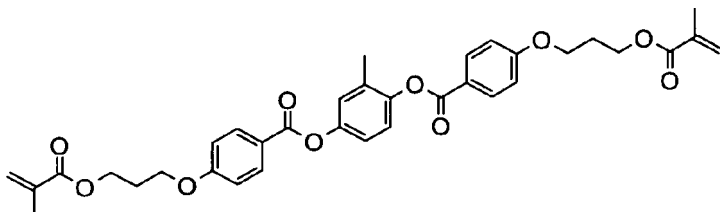
RM-31



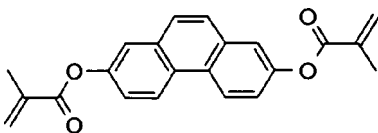
RM-32



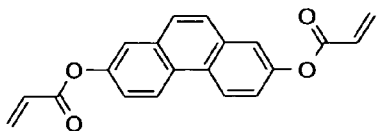
RM-33



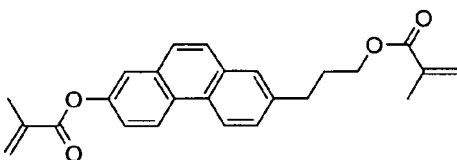
RM-34



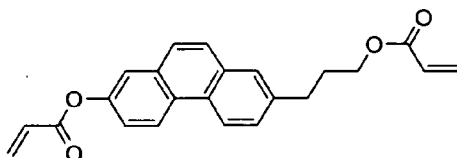
RM-35



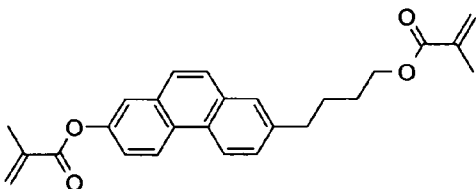
RM-36



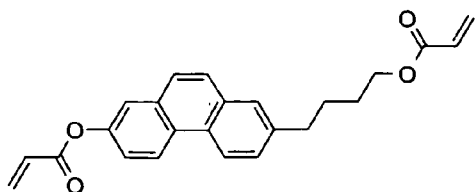
RM-37



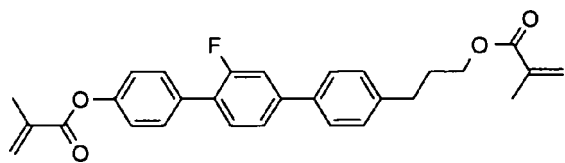
RM-38



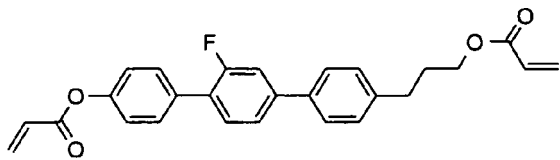
RM-39



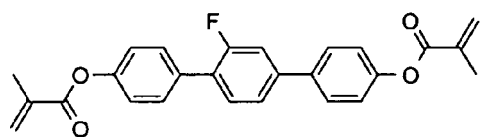
RM-40



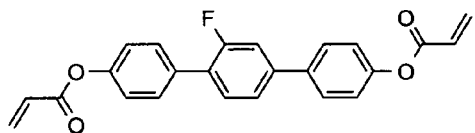
RM-41



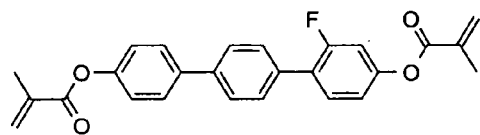
RM-42



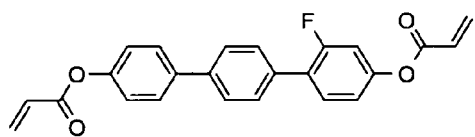
RM-43



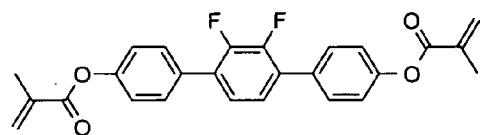
RM-44



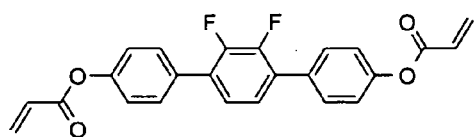
RM-45



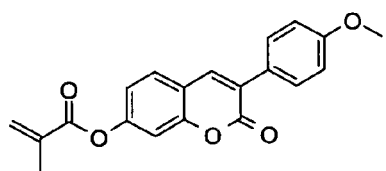
RM-46



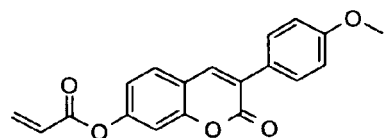
RM-47



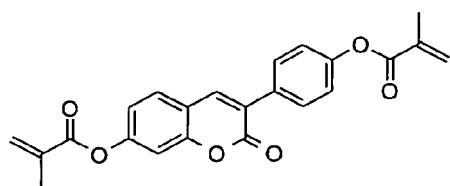
RM-48



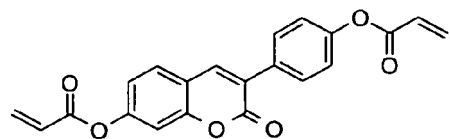
RM-49



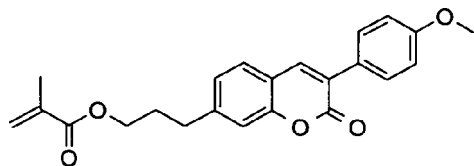
RM-50



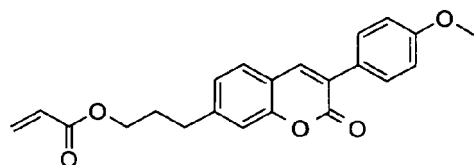
RM-51



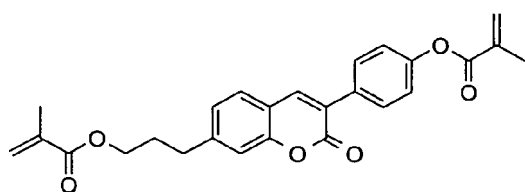
RM-52



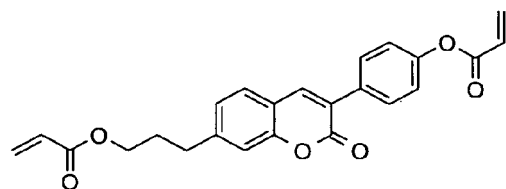
RM-53



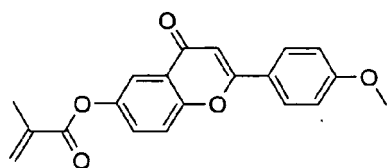
RM-54



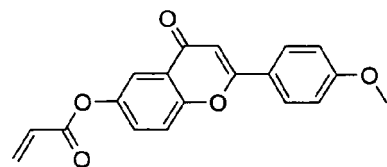
RM-55



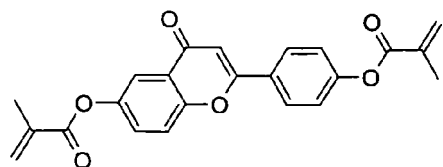
RM-56



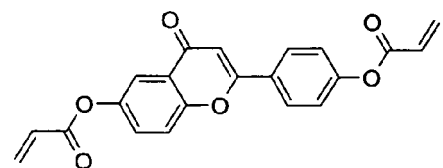
RM-57



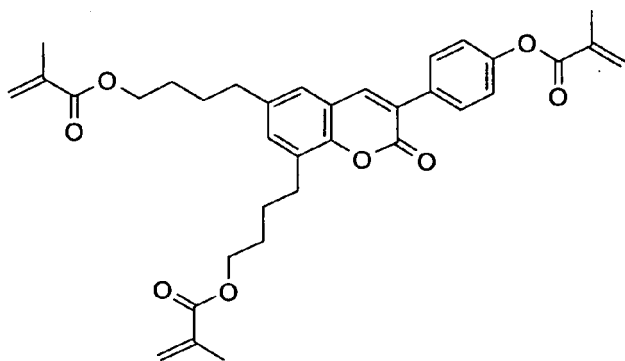
RM-58



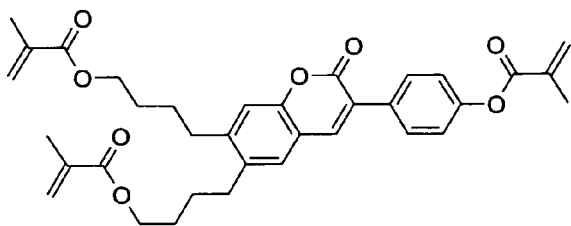
RM-59



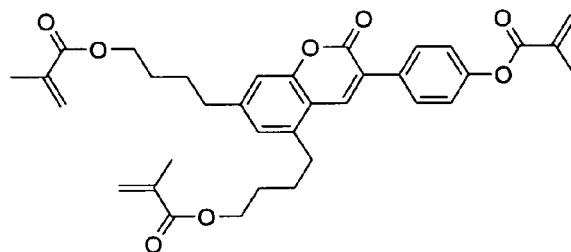
RM-60



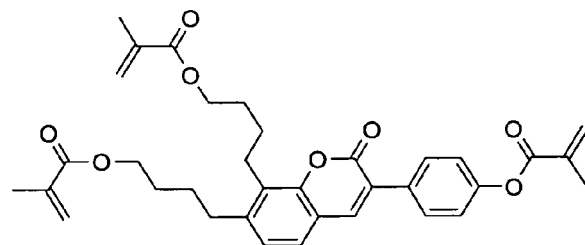
RM-61



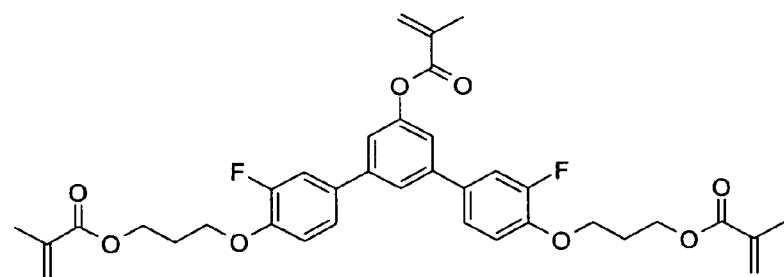
RM-62



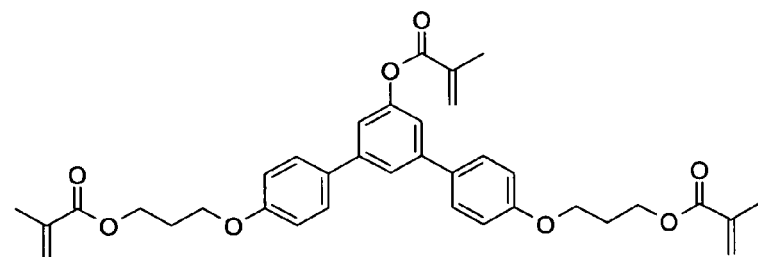
RM-63



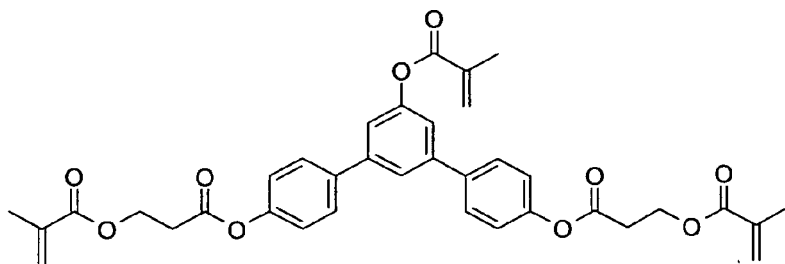
RM-64



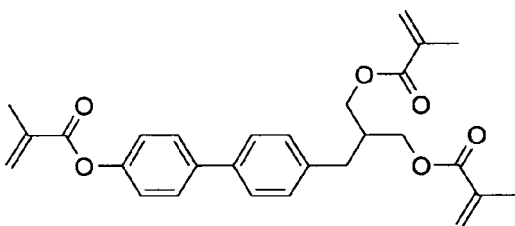
RM-65



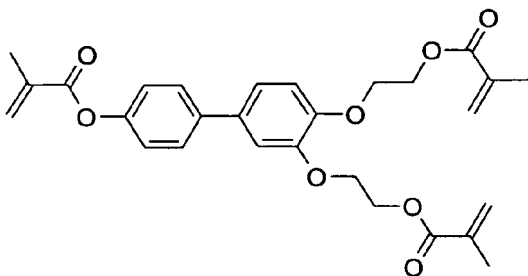
RM-66



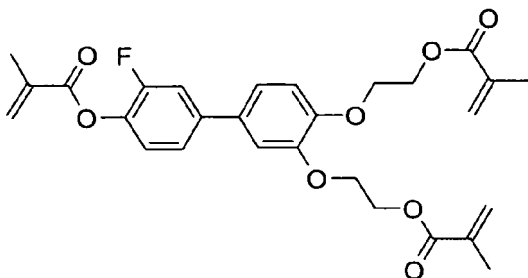
RM-67



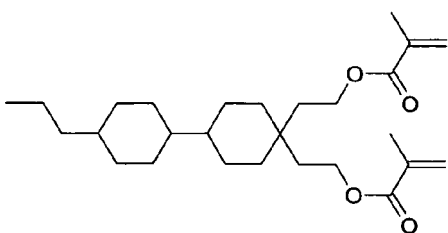
RM-68



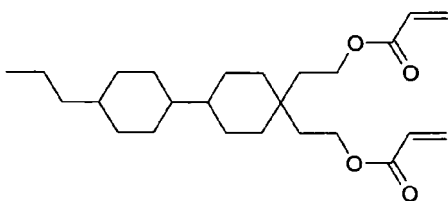
RM-69



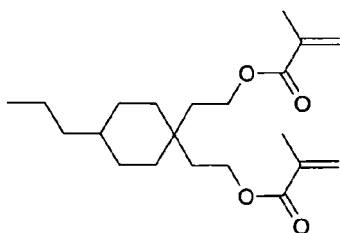
RM-70



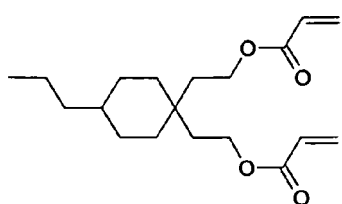
RM-71



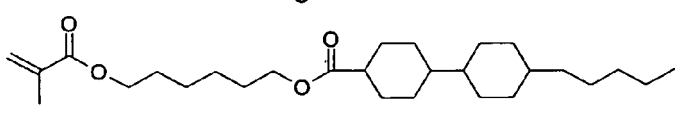
RM-72



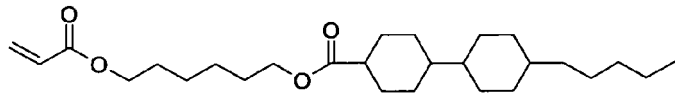
RM-73



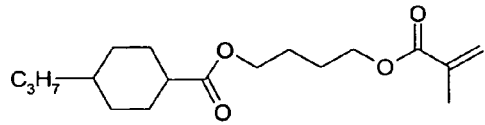
RM-74



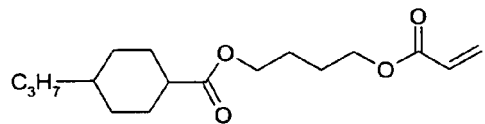
RM-75



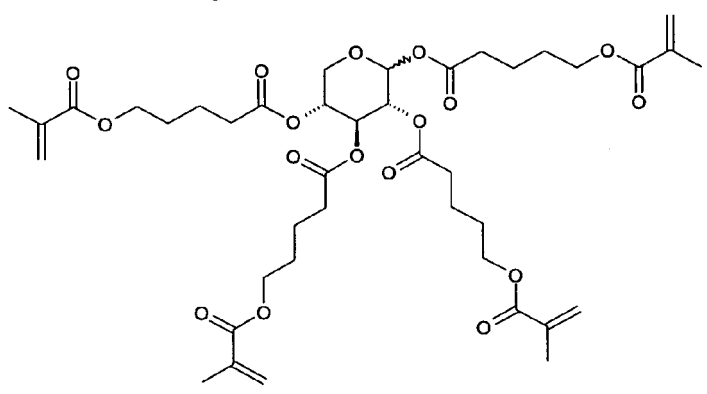
RM-76



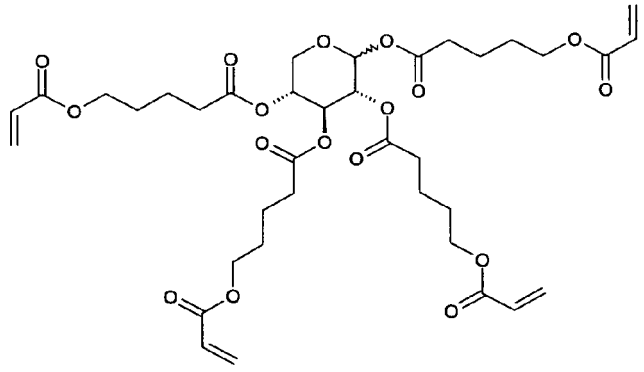
RM-77



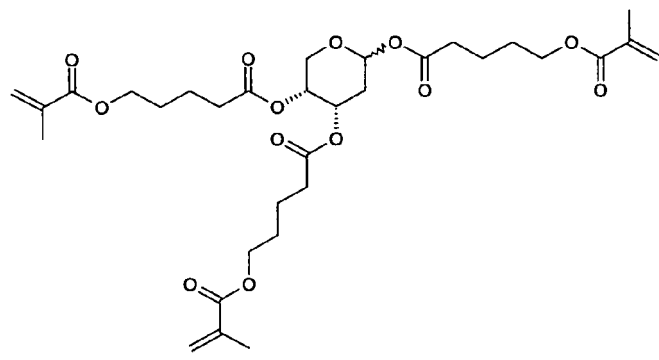
RM-78



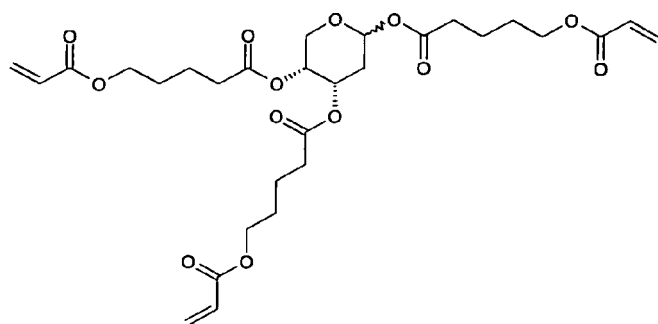
RM-79



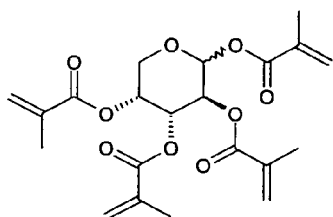
RM-80



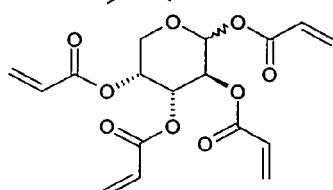
RM-81



RM-82



RM-83

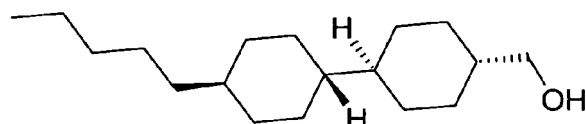


RM-84

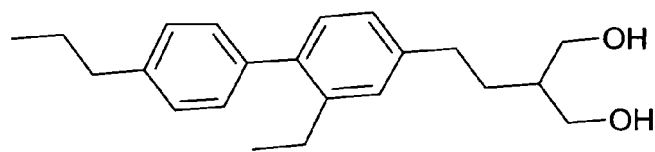
在本發明之一較佳實施例中，液晶原介質包含一或多種選自表E之化合物之群的化合物。

### 表F

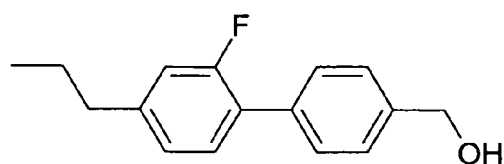
表F展示可用於本發明之LC介質、較佳作為不可聚合自配向添加劑的說明性化合物。



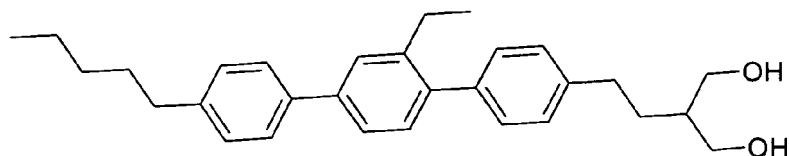
A-1



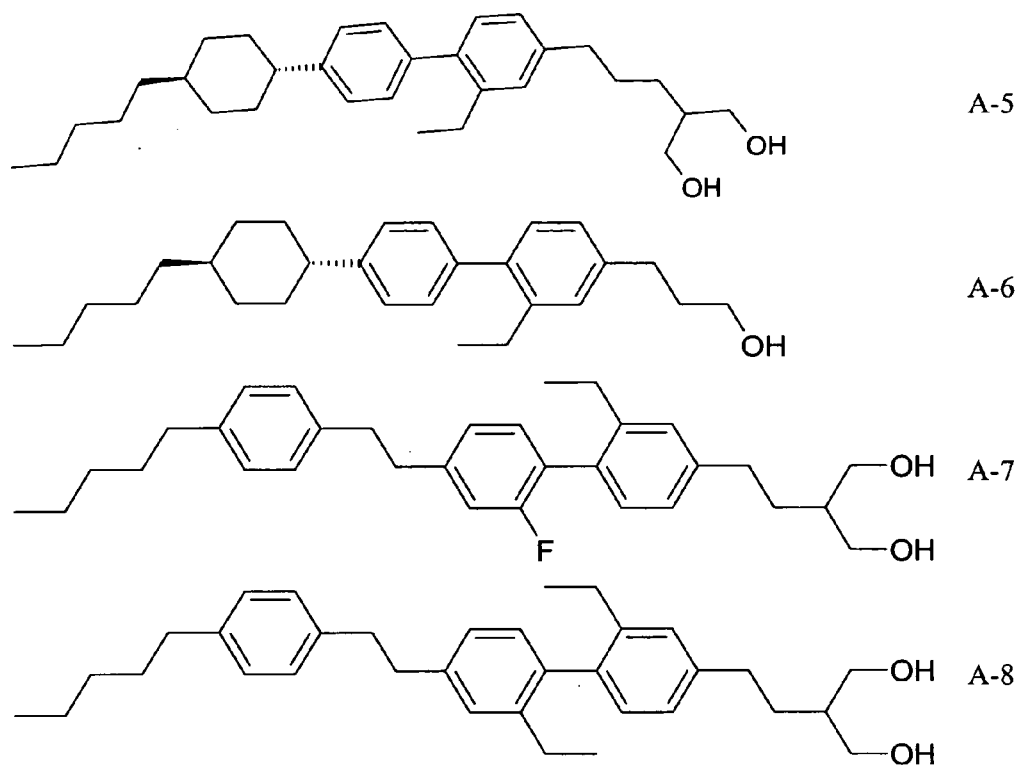
A-2



A-3



A-4



在本申請案中，除非另外明確指定，否則術語「化合物」表示一種以及複數種化合物。相反地，術語「化合物」在根據定義可能且未相反地指定時一般亦涵蓋複數種化合物。同樣情形亦適用於術語 LC 介質。在各情況下，術語「組分」涵蓋一或多種物質、化合物及/或粒子。

另外，使用以下縮寫及符號：

- |                        |                                |
|------------------------|--------------------------------|
| $n_e$                  | 在 20°C 及 589 nm 下之異常折射率，       |
| $n_o$                  | 在 20°C 及 589 nm 下之一般折射率，       |
| $\Delta n$             | 在 20°C 及 589 nm 下之光學各向異性，      |
| $\epsilon_{\perp}$     | 在 20°C 及 1 kHz 下，垂直於指向矢之介電電容率， |
| $\epsilon_{\parallel}$ | 在 20°C 及 1 kHz 下，平行於指向矢之介電電容率， |
| $\Delta \epsilon$      | 在 20°C 及 1 kHz 下之介電各向異性，       |
| cl.p., T(N,I)          | 澄清點 [°C]，                      |
| $\gamma_1$             | 在 20°C 下之旋轉黏度 [mPa•s]，         |

$K_1$	彈性常數，在20°C下「傾斜」變形[pN]，
$K_2$	彈性常數，在20°C下「扭轉」變形[pN]，
$K_3$	彈性常數，在20°C下之「彎曲」變形[pN]
$V_0$	20 °C 下之電容臨限值 (弗雷德里克臨限值 (Freedericks threshold))[V]。

除非另外明確指出，否則本申請案中之所有濃度均以重量百分比引述，且關於包含所有固體或液晶組分之相應混合物整體(無溶劑)。

除非在各情況下另外明確指明，否則所有物理特性均係或已根據「Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals」, Status 1997年11月, Merck KGaA, Germany來測定且適用於20°C之溫度且 $\Delta n$ 在589 nm下測定且 $\Delta\epsilon$ 在1 kHz下測定。

藉由用指定強度之UVA光(通常365 nm)照射預定時間使顯示器或測試單元中之可聚合化合物聚合，其中視情況將電壓同時施加於顯示器(通常10至30 V交流電，1 kHz)。在實例中，除非另外指明，否則使用100 mW/cm<sup>2</sup>汞蒸氣燈，且使用安裝有320 nm (視情況340 nm)帶通濾波器之標準UV儀(Ushio UNI儀錶)量測強度。

以下實例闡釋本發明，但無論如何不欲限制本發明。然而，物理特性使得熟習此項技術者顯而易見可達成之特性及其可變化之範圍。詳言之，因此為熟習此項技術者充分定義可較佳獲得之各種特性之組合。

根據說明書，亦由隨附申請專利範圍產生本發明之實施例的其他組合及變化形式。

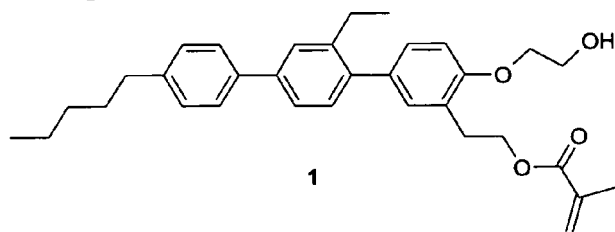
## 實例

所用化合物若非市售則藉由標準實驗室程序合成。LC介質來源於Merck KGaA, Germany。

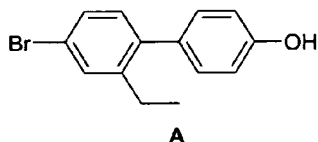
## A)合成實例

## 實例1

合成2-甲基丙烯酸2-[2'-乙基-4-(2-羥基乙氧基)-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-3-基]乙酯**1**

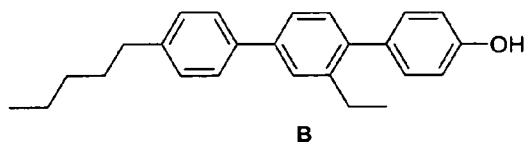


1)合成4'-溴-2'-乙基聯苯-4-醇**A**



將223 ml水添加至110.3 g (1.04 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，且添加154 g (0.49 mol) 4-溴-2-乙基-1-碘苯、75.1 g (0.54 mol) 4-羥基苯基硼酸及850 ml 1,4-二噁烷，且將混合物脫氣。添加14.5 g (19.8 mmol)氯化雙(1,1-二苯基膦基二茂鐵)鈣(II)，且在80°C下攪拌混合物18小時。反應完成(藉由薄層層析用庚烷/乙酸乙酯1:1檢驗)時，冷卻反應混合物至室溫，用水及甲基第三丁醚稀釋且使用2 N HCl酸化至pH 1-2。分離各相，用甲基第三丁醚萃取水相且經 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 乾燥經合併之有機相，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠用庚烷/乙酸乙酯(8:2)過濾所得粗產物，得到96 g呈棕色油狀之產物**A**。

2)合成2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-4-醇**B**



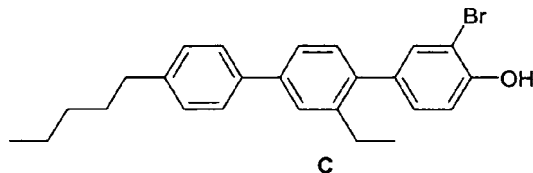
將102 g (514 mmol) 4-戊基苯基硼酸及135 g (467 mmol)溴化物**A**溶解於743 ml甲苯、270 ml乙醇及350 ml 2 N  $\text{Na}_2\text{CO}_2$ 之混合物中且脫氣。添加8.1 g (7.0 mmol)肆(三苯基膦)鈣且使混合物回流18小時。反

應完成時，冷卻反應混合物至室溫，分離水相，用甲基第三丁醚 (MTB 醚) 洗滌有機相且經  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  乾燥經合併之有機相，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠用二氯甲烷過濾粗產物，且使產物部分自庚烷再結晶，得到 76.9 g 呈無色晶體狀之產物。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta = 0.89$  ppm (t, 6.88 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t, 7.51 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (q, 7.58 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (q與t重疊, 4H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 6.83 (d, 8.5 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.13 (d, 8.5 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.17 (d, 7.9 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.28 (d, 8.2 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.46 (dd, 7.93, 1.97 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.54 (d, 1.88 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.59 (d, 8.17 Hz, 2H, 芳族基之H), 9.44 (s, 1H, 芳族基之OH)。

3) 合成 3-溴-2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1''] 聯三苯-4-醇 C



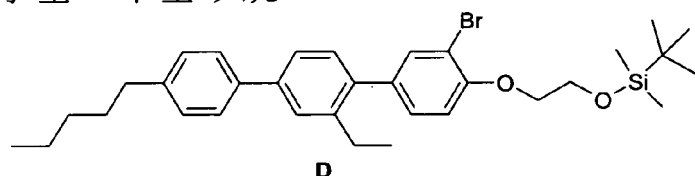
將 30.0 g (85.9 mmol) 醇 B 溶解於 1100 ml 二氯甲烷中且冷卻至  $-48^\circ\text{C}$ ，且在此溫度下經 40 分鐘之過程緩慢添加 5.28 ml (103 mmol) 溴於 1100 ml 二氯甲烷中之溶液。在此溫度下再攪拌混合物 1 小時且藉由薄層層析 (甲苯) 檢驗。使用飽和  $\text{NaHSO}_3$  溶液還原過量溴，且分離各相。用二氯甲烷萃取水相，經  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  乾燥經合併之有機相且在真空中蒸發。經由矽膠用甲苯過濾粗產物，得到 35.3 g 呈白色固體狀之產物。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.91$  ppm (t, 6.99 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (t, 7.53 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.65 ( $m_c$ , 4H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ),

5.5 (s, 1H, 芳族基之OH), 7.06 (d, 8.3 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.20 (dd, 8.28, 2.07 Hz與d 7.85 Hz重疊, 2H, 芳族基之H), 7.26 (d, 8.1 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.43 (dd, 7.87, 1.87 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.46 (d, 2.01 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.503 (d, 1.71 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.54 (d, 8.1 Hz, 2H, 芳族基之H)。

4)合成[2-(3-溴-2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-4-基氧基)乙氧基]-第三丁基二甲基矽烷**D**



首先將2.9 g (71.7 mmol) NaH (60%於石蠟油中之懸浮液)引入93 ml二甲基甲醯胺(DMF)中且在攪拌下冷卻至2°C，且以使溫度不超過12°C之速率緩慢添加醇**C**之DMF溶液。添加完成時，使混合物上升至室溫(RT)且再攪拌2小時(淡黃色溶液)。隨後緩慢添加溶解於DMF中之17.2 g (71.7 mmol) (2-溴乙氧基)-第三丁基二甲基矽烷，且在50°C下攪拌混合物18小時。將反應溶液謹慎地添加至冰-水中且用MTB醚萃取。用水洗滌經合併之有機相，經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠用甲苯過濾所得粗產物，且在真空中蒸發產物部分，得到27.9 g所要產物。

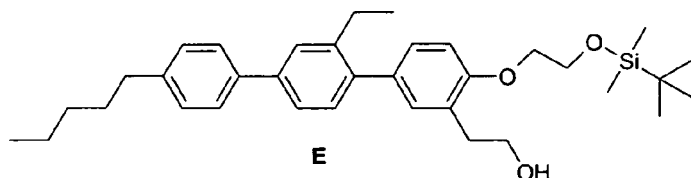
MS (EI): 582.4 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.78 (s, 12H, Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.01 (t, 7.52 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (m<sub>c</sub>, 4H, 苯甲酸之CH<sub>2</sub>), 3.91 (t, 5.24 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.02 (t, 5.24 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 6.84 (d, 8.45 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.08 (dd, 8.37, 2.33 Hz與d 7.66 Hz重疊, 2H, 芳族基之H), 7.12 (d, 8.2 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.29

(dd, 7.86, 1.9 Hz, 2H, 芳族基之H) 7.36 (d, 1.79 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.41 (d, 8.12 Hz與d, 2.15 Hz重疊, 3H, 芳族基之H)。

5)合成2-{4-[2-(第三丁基二甲基矽烷氧基)乙氧基]-2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-3-基}乙醇**E**



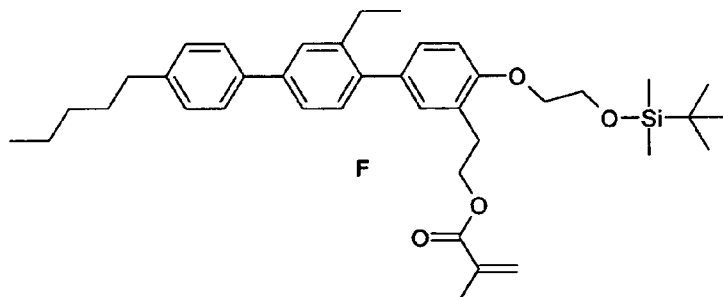
將8.5 g (14 mmol)溴化物**D**溶解於41 ml四氫呋喃(THF)中且冷卻至-78°C，且緩慢添加10.6 ml (17 mmol)丁基鋰(1.6 M THF溶液)。隨後添加6.23 ml (16 mmol)環氧乙烷(2.5-3.3 M THF溶液)，且再攪拌混合物30分鐘。隨後在-78°C下緩慢添加2.13 ml (17 mmol)於10 ml冷THF中之三氟化硼/乙醚複合物(放熱)，且在此溫度下攪拌混合物2小時。隨後經2小時之過程使反應溶液溫至室溫(RT)且倒入冰-水中。用MTB醚萃取混合物，且經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥有機相，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠依序用庚烷/乙酸乙酯(H/EA) 9:1及H/EA (4:1)純化所得粗產物，且在真空中蒸發產物部分，得到3.61 g呈油狀之產物。

MS (EI): 546.4 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 12H, Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.03 (t, 7.53 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73(t, 6.25 Hz, 1H, OH), 2.54 (m<sub>c</sub>, 4H, 苯甲酸之CH<sub>2</sub>), 2.85 (t, 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.76 (q, 6.15 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-OH) 3.88 (t, 5.18 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.99 (t, 5.18 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 6.81 (d, 8.26 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.01-7.08 (m 2H, 芳族基之H), 7.10-7.16 (d與單峰重疊, 3H, 芳族基之H), 7.30 (dd, 7.86, 1.92 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.38 (d, 1.8 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.42 (d, 8.14, 2H, 芳族基之H)。

6) 合成 2-甲基丙烯酸 2-{4-[2-(第三丁基二甲基矽烷氧基)乙氧基]-2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-3-基}乙酯 **F**



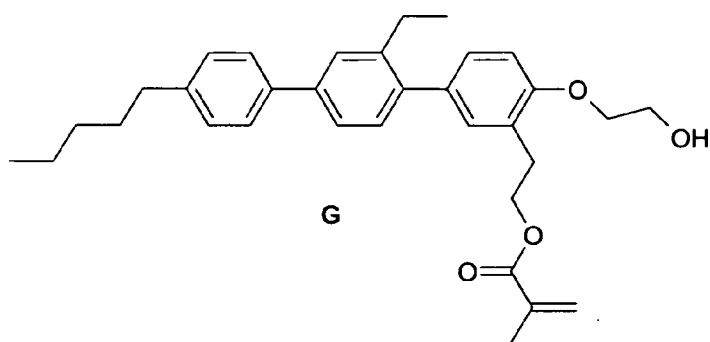
將 8.50 g (15.5 mmol) 醇 **E**、1.84 ml (21.8 mmol) 甲基丙烯酸及 0.19 g (1.55 mmol) 4-(二甲基胺基)吡啶溶解於 100 ml 二氯甲烷中且冷卻至 5 °C。緩慢添加溶解於 40 ml 二氯甲烷中之 3.37 g (21.8 mmol) 4-N-(3-二甲基胺基丙基)-N'-乙基碳化二亞胺鹽酸鹽且在室溫下攪拌混合物 72 小時。用二氯甲烷稀釋反應混合物，經由矽膠過濾且最高在 30 °C 下在真空中蒸發產物部分，得到 7.5 g 呈透明油狀之產物。

MS (EI): 614.5 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 12H, Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.02 (t, 7.49 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (m<sub>c</sub>, 4H, 苯甲酸之CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, 6.89 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.89 (t, 5.11 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.99 (t, 5.14 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 4.28 (t, 6.94, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 5.39 (s, 1H, 烯烴之H), 5.95 (s, 1H, 烯烴之H), 6.8 (d, 8.24 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.03-7.06 (m 2H, 芳族基之H), 7.10 (d, 7.86 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.14 (d, 8.76 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.30 (dd, 7.86, 1.82 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.38 (d, 1.63 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.43 (d, 8.07, 2H, 芳族基之H)。

7) 合成 2-甲基丙烯酸 2-[2'-乙基-4-(2-羥基乙氧基)-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-3-基]乙酯 **G**



將7.60 g (12.2 mmol)化合物F溶解於150 ml THF中且冷卻至2°C。隨後緩慢添加7.01 ml (14.0 mmol) HCl (2 N)且在2-4°C下攪拌混合物1小時。隨後經3小時之過程使反應溶液溫至RT且使用NaHCO<sub>3</sub>溶液謹慎地調節至pH 7。用MTB醚萃取混合物，經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥有機相且在真空中蒸發。在矽膠上用庚烷/乙酸乙酯(1:1)純化粗產物，合併產物部分且在-20°C下自乙腈(1:4)再結晶兩次。在60°C下在球形管蒸餾裝置中乾燥所得產物(移除乙腈)，得到3.2 g呈白色固體狀之產物。

相: Tg-16 C 58 I

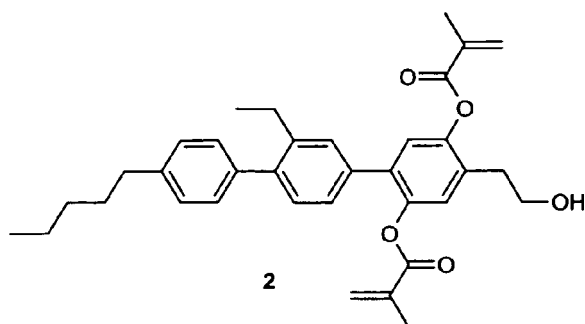
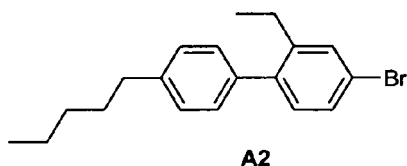
MS (EI) 500.3 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.91 ppm (t, 6.88 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.14 (t, 7.52Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.65 (m<sub>c</sub>, 4H, 苯甲酸之CH<sub>2</sub>), 3.04 (t, 7.74 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.19 (t, 6.81 Hz, 1H, OH), 4.03 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.15 (t, 4.02 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 4.42 (t, 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 5.56 (s, 1H, 烯烴之H), 6.12, (s, 1H, 烯烴之H), 6.91 (d, 8.32 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.30-7.13 (m 5H (與CHCl<sub>3</sub>重疊), 芳族基之H), 7.42 (dd, 7.87, 1.91 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.506 (d, 1.76 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.54 (d, 8.15 Hz, 2H, 芳族基之H)。

## 實例2

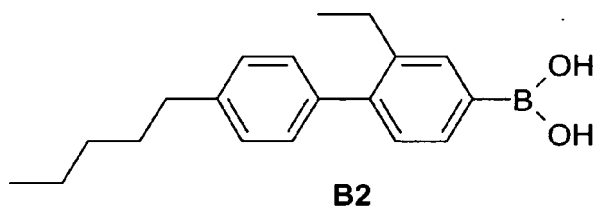
合成2-甲基丙烯酸2'-乙基-4''-(2-羟基乙基)-6''-(2-甲基-丙烯醯氧基)-4-

戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-3''-酯**2**1)合成4-溴-2-乙基-4'-戊基聯苯**A2**

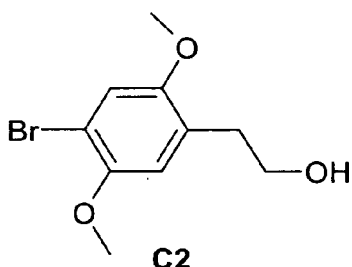
將45.0 g (234 mmol) 4-戊基苯基硼酸、70.0 g (225 mmol) 4-溴-2-乙基-1-碘苯溶解於300 ml甲苯、200 ml乙醇及200 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液(2 M)中且用氫氣覆蓋。隨後添加8.00 g (6.92 mmol)肆(三苯基膦)鈣(0)，且使反應混合物回流18小時。反應完成時，使混合物冷卻至室溫，且添加水，分離各相，用水洗滌有機相且經 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 乾燥，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠用庚烷過濾粗產物(橙色油狀物)，得到56.2 g呈無色油狀之產物。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  = 0.91 ppm (t, 6.97Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (t, 7.58 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66, ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (q, 7.55Hz, 2H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 2.64 (dd, 7.71Hz, 2H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 7.05 (d, 8.15Hz, 1H, 芳族基之H), 7.16 (d, 8.21 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.21 (d, 8.14 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.3 (dd, 8.14, 2.12Hz, 1H, 芳族基之H), 7.42 (d, 1H, 2.08Hz, 1H, 苯甲酸之H), 7.24 (d, 8.2Hz, 2H, 芳族基之H), 7.27 (d, 8.2Hz, 2H, 芳族基之H), 7.35 (dd, 7.87, 1.71Hz, 1H, 芳族基之H), 7.42 (d, 1.53 Hz, 1H, 芳族基之H)。

2)合成2-乙基-4'-戊基聯苯-4-硼酸**B2**

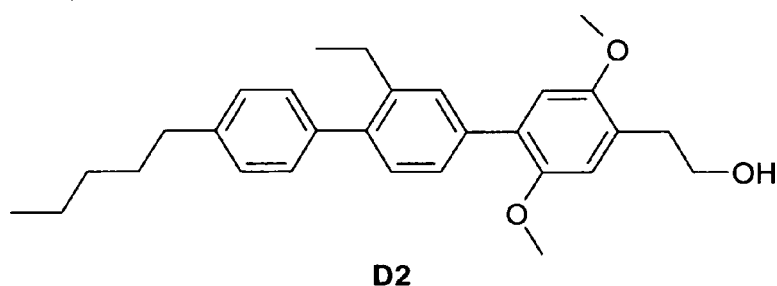
將65.0 g (196 mmol)溴化物A2溶解於475 ml四氫呋喃(THF)中，冷卻至-78℃，且逐滴添加128.8 ml (206 mmol，1.6 M正己烷溶液)正丁基鋰。再在-78℃下攪拌反應混合物60分鐘，且在此溫度下逐滴添加24.5 ml (216 mmol)硼酸三甲酯。再在此溫度下攪拌混合物一小時，隨後使其緩慢解凍至0℃且在0℃下謹慎地使用2 N鹽酸使其呈酸性，短暫攪拌且分離各相。用MTB醚萃取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，過濾且蒸發。經由矽膠首先藉助於二氯甲烷隨後用MTB醚過濾粗產物且在真空中蒸發，得到43.7 g呈近晶固體狀之產物。

3)合成2-(4-溴-2,5-二甲氧基苯基)乙醇**C2**

將10.0 g (33.8 mmol) 1,4-二溴-2,5-二甲氧基苯溶解於300 ml THF中且冷卻至-78℃，且逐滴添加23.0 ml正丁基鋰(36.8 mmol，1.6 M正己烷溶液)，且再攪拌混合物5分鐘。隨後將1.70 g (38.6 mmol)環氧乙烷於20 ml THF中之冷卻至2℃之溶液置於反應混合物中。隨後在-78℃下謹慎地逐滴添加5.00 ml (39.8 mmol)三氟化硼/乙醚複合物，且在此溫度下再繼續攪拌15分鐘。藉助於薄層層析檢驗反應後，用5.0 ml異丙醇在冷環境下淬滅反應物，使其解凍至0℃，謹慎地添加水及

MTB 醚，且繼續攪拌。分離各相，用MTB 醚萃取水相，合併有機相，用飽和氯化鈉溶液洗滌，經硫酸鈉乾燥且在真空中蒸發。經由矽膠用二氯甲烷/MTB 醚(9:1)過濾粗產物，得到5.8 g 呈淺黃色油狀之產物。

#### 4)合成2-(2'-乙基-2'',5''-二甲氧基-4-戊基[1,1';4',1'']聯三苯-4'')-乙醇 **D2**

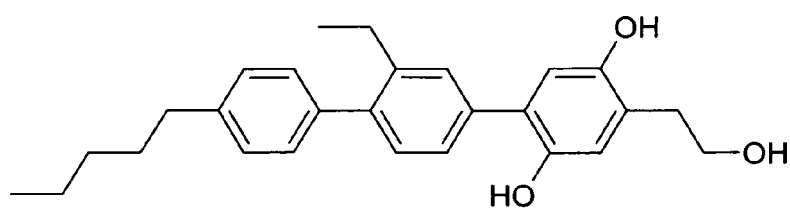


將23.0 g (25重量%甲苯溶液，19.4 mmol)醇 **C2**及5.70 g (18.7 mmol，85%)**B2**溶解於200 ml甲苯、100 ml乙醇及40 ml (1 mol/l，40 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 之混合物中且藉由通入氫氣脫氣。隨後添加100 mg (0.87 mmol) 肆(三苯基膦)鈀(0)且使混合物回流60分鐘。使混合物冷卻至室溫，且添加水。分離各相，用水洗滌有機相，經硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠用二氯甲烷與MTB 醚(95:5)之混合物過濾粗產物且在真空中蒸發，得到6.0 g 呈淺棕色油狀之產物。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

$\delta = 0.89$  ppm (t, 6.8 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.06 (t, 7.54Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (quin., 7.51 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.67-2.54 (m, 4H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 2.77 (t, 7.25Hz, 2H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 3.60 (dt, 7.21, 5.49 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.62 (t, 5.36 Hz, 1H, OH), 6.90 (s, 1H, 芳族基之H), 6.95 (s, 1H, 芳族基之H), 7.15 (d, 7.86 Hz, 1H, 芳族基之H)。

#### 5)合成2'-乙基-4''-(2-羟基乙基)-4-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-2'',5''-二醇 **E2**

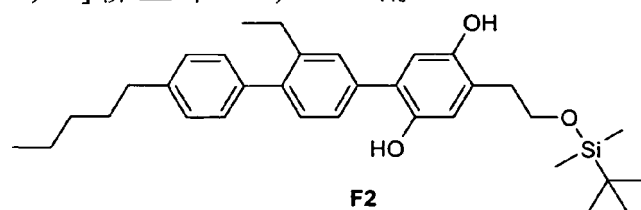
**E2**

將 4.70 g (10.9 mmol) 醇 **D2** 溶解於 50 ml 二氯甲烷中且冷卻至  $-28^{\circ}\text{C}$ 。謹慎地添加 2.3 ml (24.2 mmol) 三溴化硼，且在  $-25^{\circ}\text{C}$  下攪拌混合物 3 小時。反應完成時，在攪拌下將反應混合物添加至冰-水中且使用 2 N 氫氧化鈉溶液謹慎地中和。分離各相，用二氯甲烷萃取水相，用水洗滌經合併之有機相且經硫酸鈉乾燥，過濾且蒸發。經由矽膠首先用二氯甲烷及 MTB 醚 (9:1) 隨後用 (3:1) 過濾粗產物 (橙色油狀物) 且在真空中蒸發產物部分。使所形成之產物在  $5^{\circ}\text{C}$  下自甲苯再結晶，得到 1.7 g 呈無色晶體狀之產物。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta = 0.89$  ppm (t, 6.83 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (t, 7.55 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (五重峰, 7.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.71-2.55 (m, 6H, 苯甲酸之  $\text{CH}_2$ ), 3.58 (dt, 7.0, 5.01 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.70, (t, 5.07 Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.68 (s, 1H, 芳族基之 H), 6.74 (s, 1H, 芳族基之 H), 7.15 (d, 7.89 Hz, 芳族基之 H), 7.25 (d, 8.26 Hz, 2H, 芳族基之 H), 7.28 (d, 8.26 Hz, 2H, 芳族基之 H), 7.37 (dd, 7.9, 1.8 Hz, 1H, 芳族基之 H), 7.43 (d, 1.60 Hz, 1H, 芳族基之 H), 8.67 (s, 2H, 芳族基之 OH)。

6) 合成 4''-[2-(第三丁基二甲基矽烷氧基)乙基]-2'-乙基-4-戊基-[1,1';4',1''] 聯三苯-2'',5''-二醇 **F2**

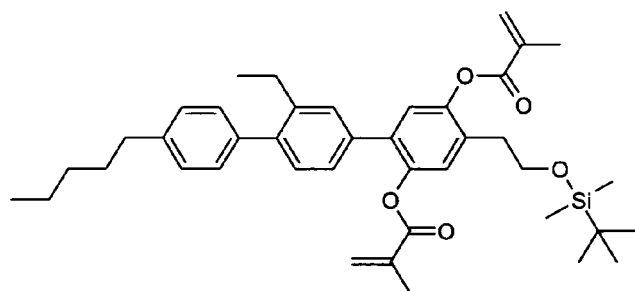
**F2**

將1.20 g (2.96 mmol)醇E2及0.214 ml (3.23 mmol)咪唑溶解於9.0 ml THF中且冷卻至2°C，隨後經30分鐘之過程逐滴添加溶解於4 ml THF中之490 mg (3.25 mmol)第三丁基氯二甲基矽烷，且在此溫度下攪拌混合物60分鐘。將氯化銨溶液添加至反應混合物，隨後用MTB醚萃取。分離有機相且經硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中蒸發，得到橙色油狀物，經由矽膠用甲苯及乙酸乙酯(98:2)過濾，得到1.0 g呈黃色油狀之產物。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.00$  ppm (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.82 (s, 12H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.02 (t, 7.56Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55 ( $m_c$ , 4H, 苯甲酸之CH), 2.78 (t, 4.98Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 3.85 (t, 5.1Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 4.82 (s, 1H, 芳族基之OH), 6.59 (s, 1H, 芳族基之H), 6.79 (s, 1H, 芳族基之H) 7.13 (2xd(重疊) 4H, 芳族基之H), 7.18 (d, 7.78Hz, 1H, 芳族基之H), 7.21 (dd, 7.78, 1.7Hz, 1H, 芳族基之H), 7.29, (d, 1.4Hz, 1H, 芳族基之H), 7.82 (s, 1H, 芳族基之OH)。

7)合成2-甲基丙烯酸4''-[2-(第三丁基二甲基矽烷氧基)乙基]-2'-乙基-6''-(2-甲基丙烯醯氧基)-4-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-3''-酯G2



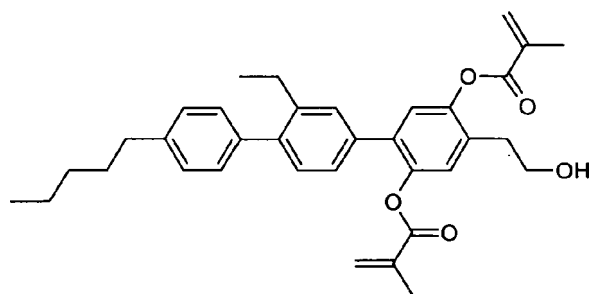
將2.30 g (4.43 mmol)酚F2、1.0 ml (11.8 mmol)甲基丙烯酸及30.0 mg (0.25 mmol) 4-(二甲基胺基)吡啶溶解於25 ml二氯甲烷中且冷卻至1°C。隨後在1-4°C下逐滴添加1.80 g (11.6 mmol)溶解於20 ml二氯甲烷中之1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳化二亞胺(EDC)，隨後在室溫

(RT)下攪拌混合物18小時。隨後在RT下再次添加0.4 ml 甲基丙烯酸及0.6 g EDC，且在室溫下再攪拌混合物18小時。隨後經由100 ml矽膠玻璃料用二氯甲烷直接過濾反應溶液且在真空中蒸發，得到3.3 g呈部分結晶固體狀之黃色粗產物，溶解於10 ml庚烷/乙酸乙酯(EA) (95:5)中且濾出未溶解組分。隨後經由120 g矽膠用庚烷/EA (95:5)過濾混合物，得到2.4 g呈黃色油狀之產物。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.00$  ppm (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.86 (s, 12H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.06 (t, 7.55Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (q, 7.52, 2H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 2.63 (t, 7.91, 2H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 2.78 (t, 7.23 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 3.79 (t, 7.26 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 5.62 (s, 1H, 烯烴之H), 5.77 (s, 1H, 烯烴之H), 6.18 (s, 1H, 烯烴之H), 6.37 (s, 1H, 烯烴之H), 7.12 (s, 1H, 芳族基之H), 7.16 (d, 7.86 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.18 (s, 1H, 芳族基之H), 7.19, (s, 4H, 芳族基之H), 7.24 (dd, (與 $\text{CHCl}_3$ 重疊), 1H, 芳族基之H), 7.32, (d, 1.39 Hz, 1H, 芳族基之H)。

合成2-甲基丙烯酸2'-乙基-4''-(2-羥基乙基)-6''-(2-甲基-丙烯醯氧基)-4-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-3''-酯**2**



將2.20 g (3.36 mmol)化合物**G2**溶解於50 ml THF中且冷卻至2 °C。隨後逐滴緩慢添加2.00 ml (4.00 mmol)鹽酸(2 N)，且在至多室溫(RT)下攪拌混合物3小時。隨後在冷卻下使用碳酸氫鈉溶液中中和混合

5

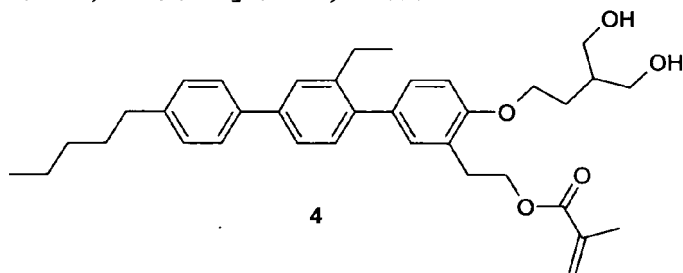
物，且添加水及MTB醚。分離各相，隨後用MTB醚萃取水相。用水洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中蒸發，得到呈黃色油狀之粗產物，經由200 g矽膠用二氯甲烷/MTB醚(98:2)過濾。在真空中蒸發所得產物(無色油狀物)，隨後在60°C及0.09毫巴下乾燥直至溶劑不再逸出，得到呈無色黏稠樹脂狀之產物(700 mg)。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

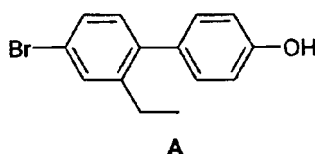
$\delta = 0.92$  (t, 6.63Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t, 7.54Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67 (m<sub>c</sub>, 3H,  $\text{CH}_2$ , OH), 1.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.60 (q, 7.53 Hz, 2H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 2.70 (t, 7.9 Hz, 2H, 苯甲酸之H), 2.85, (t, 6.4 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.87 (q., 6.24 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.66 (s, 1H, 烯烴之H), 5.79 (s, 1H, 烯烴之H), 6.21 (s, 1H, 烯烴之H), 6.39 (s, 1H, 烯烴之H), 7.17 (s, 1H, 芳族基之H), 7.19 (d, 7.87 Hz, 1 H, 芳族基之H), 7.21, 7.22 (2 x S (重疊) 5H, 芳族基之H), 7.26 (dd (與 $\text{CHCl}_3$ 重疊), 1H, 芳族基之H), 7.33 (d, 1.59 Hz, 1H, 芳族基之H)。

### 實例3

合成2-甲基丙-2-烯酸2-{5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]-2-[4-羟基-3-(羟基甲基)丁氧基]苯基}乙酯4



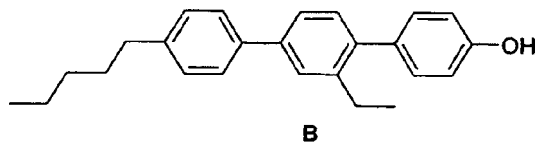
1)合成4'-溴-2'-乙基聯苯-4-醇A



將223 ml水添加至110.3 g (1.04 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，且添加154 g (0.49

mol) 4-溴-2-乙基-1-碘苯、75.1 g (0.54 mol) 4-羥基酚酮酸及850 ml 1,4-二噁烷，且將混合物脫氣。添加14.5 g (19.8 mmol)氯化雙(1,1-二苯基膦基二茂鐵)鈀(II)，且在80°C下攪拌混合物18小時。反應完成(藉由薄層層析用庚烷/乙酸乙酯1:1檢驗)時，冷卻反應混合物至室溫，用水及甲基第三丁醚稀釋且使用2 N HCl酸化至pH 1-2。分離各相，用甲基第三丁醚萃取水相且經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥經合併之有機相，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠用庚烷/乙酸乙酯(8:2)過濾所得粗產物，得到96 g呈棕色油狀之產物A。

2)合成2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-4-醇B



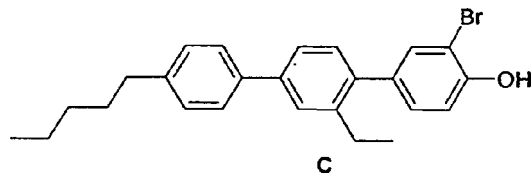
將102 g (514 mmol) 4-戊基-1-苯酮酸及135 g (467 mmol)溴化物A溶解於743 ml甲苯、270 ml 乙醇及350 ml 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>之混合物中且脫氣。添加8.1 g (7.0 mmol) 肆(三苯基膦)鈀且使混合物回流18小時。反應完成時，冷卻反應混合物至室溫，分離水相，用甲基第三丁醚(MTB醚)洗滌有機相且經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥經合併之有機相，過濾且在真空中蒸發。經由矽膠用二氯甲烷過濾粗產物，且使產物部分自庚烷再結晶，得到76.9 g呈無色晶體狀之產物。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ = 0.89 ppm (t, 6.88 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (t, 7.51 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (q, 7.58 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.62 (q.與t重疊, 4H, 苯甲酸之CH<sub>2</sub>), 6.83 (d, 8.5 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.13 (d, 8.5 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.17 (d, 7.9 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.28 (d, 8.2 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.46 (dd, 7.93, 1.97 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.54 (d, 1.88 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.59 (d, 8.17 Hz, 2H, 芳族基之H), 9.44 (s, 1H, 芳族基之

OH)。

3)合成3-溴-2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-4-醇**C**

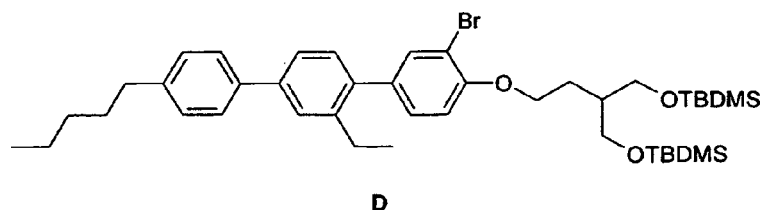


將30.0 g (85.9 mmol)醇**B**溶解於1100 ml二氯甲烷中且冷卻至-48 °C，且在此溫度下經40分鐘之過程緩慢添加5.28 ml (103 mmol)溴於1100 ml二氯甲烷中之溶液。在此溫度下再攪拌混合物1小時且藉由薄層層析(甲苯)檢驗。使用飽和NaHSO<sub>3</sub>溶液還原過量溴，且分離各相。用二氯甲烷萃取水相，經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥經合併之有機相且在真空中蒸發。經由矽膠用甲苯過濾粗產物，得到35.3 g呈白色固體狀之產物。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.91 ppm (t, 6.99 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (t, 7.53 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (m<sub>c</sub>, 4H, 苯甲酸之CH<sub>2</sub>), 5.5 (s, 1H, 芳族基之OH), 7.06 (d, 8.3 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.20 (dd, 8.28, 2.07 Hz與d 7.85 Hz重疊, 2H, 芳族基之H), 7.26 (d, 8.1 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.43 (dd, 7.87, 1.87 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.46 (d, 2.01 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.503 (d, 1.71 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.54 (d, 8.1 Hz, 2H, 芳族基之H)。

4)合成6-(2-{2-溴-4-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]苯氧基}乙基)-2,2,3,3,9,9,10,10-八甲基-4,8-二氧雜-3,9-二矽雜十一烷**D**



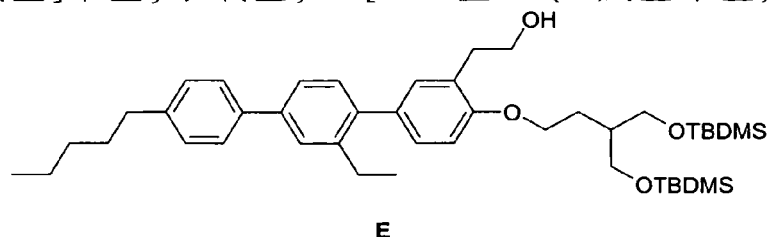
將10.0 g (24.0 mmol)溴化物**C**、8.64 g (25.0 mmol) 4-[(第三丁基

二甲基矽基)氧基]-3-{[(第三丁基二甲基矽基)氧基]甲基}丁-1-醇**K**及 7.03 g (26.81 mmol)三苯基磷溶解於76.5 ml 四氫呋喃(THF)中。隨後在室溫(RT)下將5.46 ml (27.9 mmol)偶氮二甲酸二異丙酯逐滴添加至反應溶液中。在RT下攪拌所形成之透明且呈淺黃色之反應溶液20小時。隨後在真空中蒸發反應混合物且經由矽膠用庚烷/二氯甲烷過濾，得到17.45 g所要產物。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.00$  ppm (s, 12H  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.854 ( $m_c$ , 21H, 2 X  $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (t, 7.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 ( $m_c$ , 4H), 1.61 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (q, 6.58 Hz, 2H, 苯甲酸之  $\text{CH}_2$ ), 1.91 (七重峰, 5.64 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_1(\text{CH}_2\text{OTBDMS})_2$ ), 2.59 ( $m_c$ , 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 3.62 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ ), 4.12 (t, 6.49 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.87 (d, 8.43 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.15 (dd (重疊), 7.83, 2.54 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.16 (d, 7.83 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.21 (d, 7.25 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.37 (dd, 7.86, 1.84 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.44 (d, 1.68 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.47 (d(重疊), 1.90 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.49 (d(重疊), 8.22 Hz, 2H, 芳族基之H)。

5)合成2-(2-{4-[(第三丁基二甲基矽基)氧基]-3-{[(第三丁基二甲基矽基)氧基]甲基}丁氧基}-5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]苯基)乙醇**E**

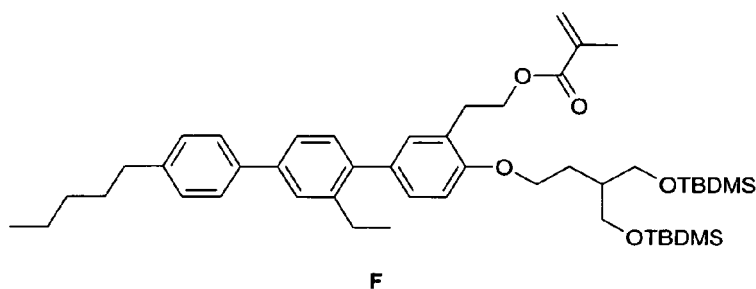


將17.5 g (23.0 mmol)溴化物**D**溶解於65.0 ml 四氫呋喃(THF)中且冷卻至 $-70^\circ\text{C}$ ，且在此溫度下逐滴添加17.1 ml (27.0 mmol)丁基鋰(1.6 M己烷溶液)。隨後快速添加8.70 ml (25.0 mmol)環氧乙烷於10.0 ml冷( $-25^\circ\text{C}$ ) THF中之溶液。在 $-70^\circ\text{C}$ 下攪拌反應混合物45分鐘，隨後在 $-25$

5

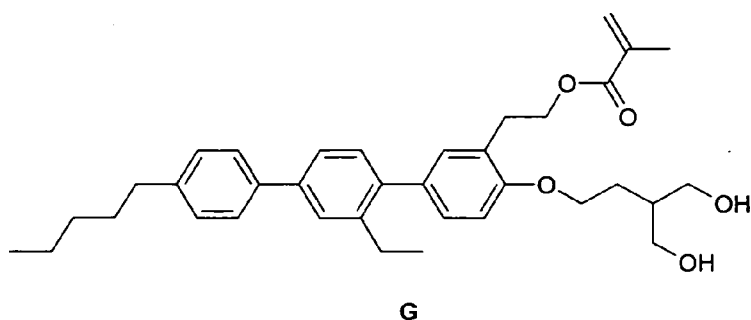
°C下逐滴謹慎添加3.45 ml (27.0 mmol)三氟化硼之THF溶液。隨後在-70°C下攪拌反應混合物3小時，用20 ml MTB醚稀釋且經2小時之過程使其變為室溫。隨後將其謹慎地倒入冰-水中且用MTB醚萃取。用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，過濾且蒸發。經由矽膠用庚烷/乙酸乙酯(9:1，隨後4:1)過濾所得粗產物，且在真空中蒸發產物部分，得到7.5 g產物，根據HPLC，其純度為99.4%。

6)合成2-甲基丙-2-烯酸2-(2-{4-[(第三丁基二甲基矽基)氧基]-3-[(第三丁基二甲基矽基)氧基]甲基}丁氧基}-5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]苯基)乙酯F



在室溫下將17.2 g (24.0 mmol)醇E、4.50 ml (53.1 mmol)甲基丙烯酸(經穩定)及0.33 g (2.71 mmol) 4-(二甲基胺基)吡啶溶解於150 ml 二氯甲烷(DCM)中且冷卻至2°C。隨後在2-5°C下逐滴添加9.20 ml (53.3 mmol) 1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳化二亞胺於50 ml二氯甲烷中之溶液，且在室溫下攪拌20小時。隨後直接經由矽膠用DCM過濾反應溶液，得到15.5 g產物，其純度為99.6% (HPLC)。

7)合成2-甲基丙-2-烯酸2-{5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]-2-[4-羥基-3-(羥基甲基)丁氧基]苯基}乙酯G



將15.5 g (19.6 mmol)酯F溶解於225 ml四氫呋喃(THF)中且冷卻至2°C，且逐滴緩慢添加23.5 ml (47.0 mmol) HCl (2 mol/l)。隨後在室溫下再攪拌反應混合物3小時且使用飽和碳酸氫鈉溶液謹慎地中和。用MTB醚萃取反應產物，用水洗滌經合併之有機相且經硫酸鈉乾燥，過濾且在30°C下在真空中蒸發。經由矽膠用庚烷/乙酸乙酯(2:1、1:1且最後1:2)過濾粗產物，且在30°C下在真空中蒸發產物部分，得到10.9 g無色固體，在回流下溶解於200 ml戊烷及105 ml MTB醚中且隨後使用丙酮/乾冰結晶。在室溫下在真空中乾燥，得到9.0 g呈無色固體狀之所要產物，其純度為99.8% (HPLC)。

相特徵：

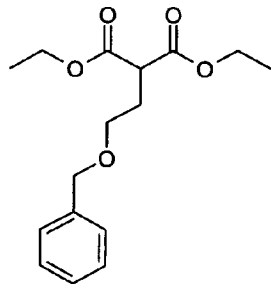
$T_g = -18^\circ\text{C} / \text{C}$  (熔點) =  $72^\circ\text{C} / \text{I}$  (各向同性)

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.95$  ppm (t, 6.9 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (t, 7.56 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 ( $m_c$ , 4H), 1.70 (五重峰 7.33 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (q, 6.35 Hz, 2H, 苯甲酸之 $\text{CH}_2$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 ( $m_c$ , 1H), 2.48 ( $s_{(\text{寬})}$ , 2H, 2 X OH), 2.68 ( $m_c$ , 4H), 3.08 (t, 7.25 Hz, 2H), 3.82 (dd, 10.69, 6.84 Hz 2H  $\text{CH}_2$   $\text{HOCH}_{a2}\text{CH}$ ), 3.93 (dd, 10.77, 3.99 Hz, 2H,  $\text{HOCH}_{b2}\text{CH}$ ), 4.15 (t, 5.95 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.44 (t, 7.26 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.57 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 6.93 (d, 8.27 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.19 (d, 2.05 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.21 (dd, 8.23, 2.28 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.29 (d, 7.98 Hz, 2H, 芳族基之H) 7.45, (dd, 8.07, 2.02 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.53 (d, 1.68 Hz, 1H, 5

芳族基之H), 7.58 (8.09 Hz, 2H, 芳族基之H)。

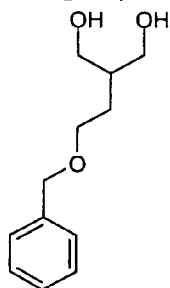
8)合成2-[2-(苯甲氧基)乙基]丙二酸1,3-二乙酯**H**



**H**

首先將240.0 ml (0.628 mol)甲醇鈉(20%乙醇溶液)引入300 ml加熱至81°C之乙醇中。隨後經10分鐘(min.)之過程快速添加180.0 ml (1.180 mol)丙二酸二乙酯，且之後立即經15分鐘之過程添加100.0 g (0.451 mol) 2-溴乙氧基甲基苯。在回流下攪拌反應混合物4小時，隨後冷卻至室溫(RT)且倒入冰-水與MTB醚之混合物中。使用25%鹽酸謹慎地調節混合物至pH 4至5，且分離有機相。用MTB醚多次萃取水相。用水洗滌經合併之有機相且經硫酸鈉乾燥，過濾且蒸發，得到223.6 g橙色液體，自此藉由在100-150°C之浴溫(頂部溫度70-77°C)及5毫巴之真空下蒸餾分離過量丙二酸二乙酯。經由2 1矽膠用二氯甲烷/MTB醚(8:2)過濾所得粗產物(133.2 g橙色液體)，得到呈黃色液體狀之產物。

9)合成2-[2-(苯甲氧基)乙基]丙-1,3-二醇**I**



**I**

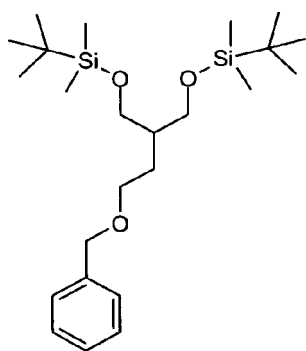
首先引入170.0 ml (340 mmol)氫化鋰鋁溶液(2 M THF溶液)，且

在冷卻(至多最高反應溫度為50°C)下添加66.5 g (225.9 mmol)酯**H**於350.0 ml四氫呋喃(THF)中之溶液。隨後在66°C下攪拌反應混合物5小時。冷卻反應混合物至室溫(RT)，且逐滴謹慎添加100 ml乙酸乙酯。隨後謹慎地添加20 ml水及27.8 ml (377.4 mmol)十水合碳酸鈉(Emprove<sup>®</sup>)於30 ml水中之熱溶液，且攪拌混合物15分鐘。藉由抽吸濾出無色沈澱物且用大量THF洗滌。蒸發濾液，得到45.4 g呈無色略混濁油狀之產物，經由1.2公升矽膠用乙酸乙酯(EA)及EA/甲醇(95:5及9:1)過濾。蒸發產物部分，得到23.8 g呈無色油狀之產物。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 1.74 ppm (q, 6.38 Hz, 2H CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>1</sub>), 1.91 (七重峰, 5.17 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>1</sub>(CH<sub>2</sub>OTBDMS)<sub>2</sub>), 2.46 (s(實), 1H, 2 X OH), 3.61 (t, 5.77 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.72 (dd, 10.9, 5.86 Hz, 2H, 3.76 CH<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>OTBDMS), (dd, 4.71, 10.9 Hz, 2H, CH<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>OTBDMS), 4.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-苯甲基.), 7.41-7.30 (m, 5H, 芳族基之H)。

10)合成6-[2-(苯甲氧基)乙基]-2,2,3,3,9,9,10,10-八甲基-4,8-二氧雜-3,9-二矽雜十一烷**J**

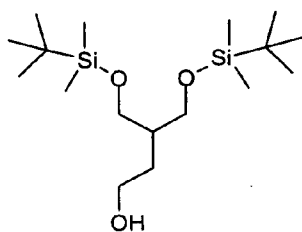


**J**

將53.7 g (255.39 mmol)二醇**I**及3.0 g (24.56 mmol) 4-(二甲基胺基)吡啶溶解於600 ml二氯甲烷中且冷卻至5°C。隨後添加110.0 ml (0.79 mmol)三乙胺，隨後在2-7°C下逐滴添加100.0 g (0.66 mol)第三丁

基二甲基氯矽烷於400 ml二氯甲烷(DCM)中之溶液且在室溫下攪拌混合物20小時。藉由抽吸濾出沈澱出之銨鹽，用DCM洗滌且用飽和氯化鈉溶液及水洗滌有機相，經硫酸鈉乾燥，過濾且蒸發，得到呈橙色油狀之粗產物(130.1 g)，經由2 l矽膠用甲苯過濾，蒸發產物部分後得到113.2 g呈淺黃色油狀之產物。

11)合成4-[(第三丁基二甲基矽基)氧基]-3-[[第三丁基二甲基矽基)氧基]甲基}丁-1-醇



**K**

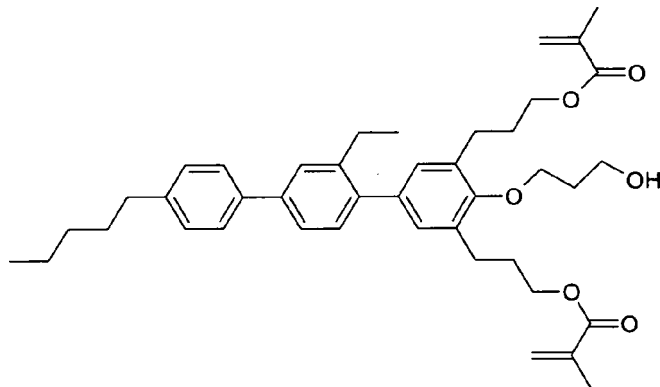
將60.0 g (110.8 mmol) **J**溶解於600 ml乙酸乙酯中，添加30.0 g Pd/C (鹼性，50%水)，且在氫氣氛圍(1巴，50°C)下將起始物質經24小時去苯甲基化。藉由抽吸濾出反應混合物(50%產物)且再次在氫氣氛圍(1巴，50°C)下使用15.0 g Pd/C (鹼性，50%水)再去苯甲基化40小時。在室溫下過濾反應混合物且蒸發，得到呈無色油狀之粗產物(50.0 g)，經由1 l矽膠用戊烷/MTB醚(9:1至7:3)過濾，得到41.6 g呈無色油狀之產物。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

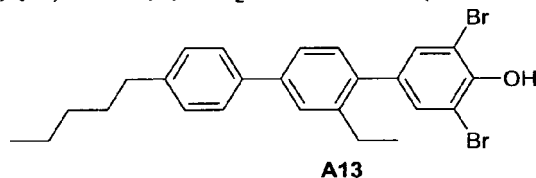
$\delta$  = 0.00 ppm (2, 12H, 2 X  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.83 (s, 18H, 2 X  $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 1.53 (q, 6.21 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_1$ ), 1.74 (七重峰 6.08 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_1(\text{CH}_2\text{OTBDMS})_2$ ), 3.16 ( $s_{\text{寬}}$ , 1H, OH), 3.47 (dd, 10.02, 6.26 Hz, 2H,  $\text{CH}_1\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ ), 3.57 (dd, 10.02, 5.72, 2H,  $\text{CH}_1\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ ), 3.62 ( $q_{\text{寬}}$ , 5.37 Hz, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ )。

#### 實例4

合成2-甲基丙-2-烯酸3-{5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]-2-(3-羟基丙氧基)-3-{3-[(2-甲基丙-2-烯酰基)氧基]丙基}苯基}丙酯**13**

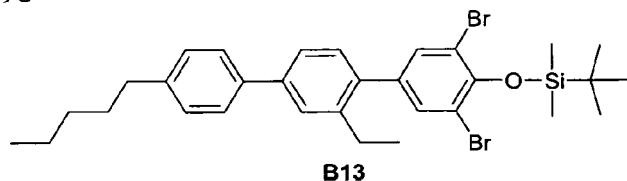


1) 合成2,6-二溴-4-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]酚**A13**



首先將20.6 g (59.80 mmol) 2'-乙基-4''-戊基-[1,1';4',1'']聯三苯-4-醇B引入150 ml 二氯甲烷(DCM)中，且逐滴添加1.50 ml (10.67 mmol) 二異丙胺。使用乾冰/丙酮浴冷卻反應溶液至-5°C，隨後逐滴添加21.6 g (121.4 mmol) N-溴丁二醯亞胺於300 ml DCM中之溶液。在室溫(RT)下攪拌反應溶液18小時且使用2 M HCl酸化，添加水且分離各相。用DCM萃取水相，經硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中蒸發。經由600 g矽膠用甲苯/庚烷(1:1+1%三乙胺)過濾粗產物。合併產物部分，且在蒸發後在-30°C下自庚烷再結晶，得到呈黏稠油狀之產物，其產量為15.1 g且純度為99.1% (氣相層析法)。

2) 合成第三丁基(2,6-二溴-4-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]苯氧基)二甲基矽烷**B13**



首先將10.6 g (20.32 mmol) 溴化物A13引入150 ml二氯甲烷(DCM) 5

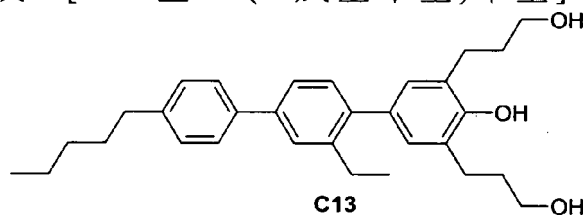
中，添加2.90 g (42.6 mmol)咪唑且在室溫(RT)下攪拌混合物30分鐘。隨後逐滴添加4.00 g (26.54 mmol)第三丁基二甲基氯矽烷於20 ml DCM中之溶液，且在RT下再攪拌混合物18小時。在真空中蒸發反應混合物且溶解於乙酸乙酯(EA)中，添加水且在攪拌後分離各相。用EA萃取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥且在真空中蒸發。經由400 ml矽膠用庚烷過濾所得粗產物，且合併產物部分且在真空中蒸發，得到6.6 g呈無色油狀之產物。

MS (EI): 616.3 [ $M^+$ ]

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  = 0.38 ppm (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.88 (t, 6.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.06 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 1.13 (t, 8.06 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38-1.27 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (五重峰, 7.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.66-2.59 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.17 (d, 7.15 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.23 (d, 7.62 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.39 (dd, 7.86, 1.89 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.44 (s, 2H, 芳族基之H), 7.462 (d, 1.75 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.50 (d, 8.13 Hz, 2H, 芳族基之H)。

3)合成4-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]-2,6-雙(3-羥基丙基)酚**C13**



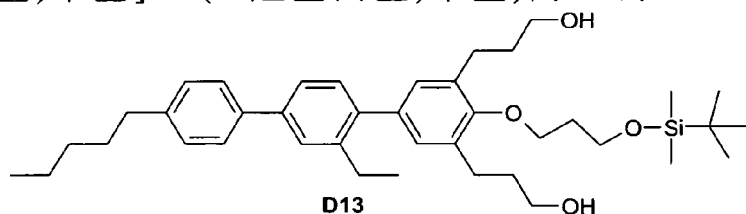
首先將2.90 g (27.4 mmol)碳酸鈉、100.0 mg (0.56 mmol)氯化鈹(II)及180.0 mg (0.39 mmol) 2-二環己基膦基-2',6'-二異丙氧基-1,1'-聯苯引入30 ml水中，且添加15.6 g (25.9 mmol)溴化物**B13**及4.10 g (28.9 mmol) 2-丁氧基-1,2-氧硼啉於135 ml四氫呋喃(THF)中之溶液。添加120  $\mu\text{l}$  (0.87 mmol)三乙胺，將混合物用氮氣脫氣20分鐘(min.)且隨後在回流下攪拌18小時。冷卻反應混合物至室溫，且添加水及MTB醚。

攪拌反應溶液後，分離各相，用MTB醚萃取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，使用硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中蒸發。經由350 ml矽膠用甲苯/乙酸乙酯(1:1)過濾粗產物，且合併產物部分且在真空中蒸發。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  = 0.89 ppm (t, 7.08 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (t, 7.92 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (五重峰, 7.29 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (五重峰, 6.73 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.69-2.58 (m, 8H, 苯甲基- $\text{CH}_2$ ), 3.45 (q, 6.42 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.52 (t, 5.04 Hz, 2H, OH), 6.89 (s, 2H, 芳族基之H), 7.2 (d, 7.9 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.29 (d, 8.98 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.46 (dd, 7.92, 1.90 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.54 (d, 1.78 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.59 (d, 8.12 Hz, 2H, 芳族基之H), 8.25 (s, 1H, 芳族基之OH)。

4)合成3-(2-{3-[(第三丁基二甲基矽基)氧基]丙氧基}-5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]苯基)-3-(3-羥基丙基)苯基)丙-1-醇 **D13**

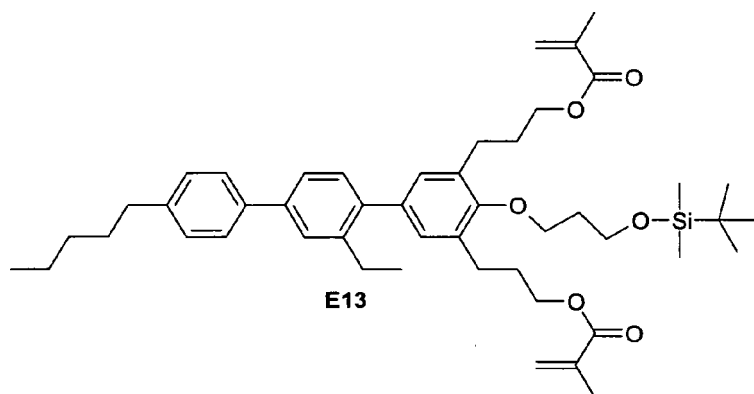


將2.9 g (6.0 mmol)參醇**C13**、2.40 g (9.0 mmol) (3-溴丙氧基)-(第三丁基)二甲基矽烷及1.70 g (12.3 mmol)碳酸鉀添加至20 ml N,N-二甲基甲醯胺中，且在80°C下攪拌混合物6小時。冷卻反應混合物至室溫，添加水及MTB醚，且在攪拌後分離各相。用MTB醚萃取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中蒸發。經由50 ml矽膠用甲苯/乙酸乙酯(4:1)過濾所得粗產物，合併產物部分且在真空中蒸發。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.00$  ppm (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.81 (s, 9H, Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 1.03 (t, 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30-1.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.58-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (五重峰, 5.5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (五重峰, 6.23 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.61-2.50 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.37 (q, 6.41 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.76 (t, 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (t, 5.69 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.33 (t, 5.5 Hz, 2H, OH), 6.92 (s, 2H, 芳族基之H), 7.14 (d, 7.89 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.21 (d, 8.26 Hz, 2H, 芳族基之H), 7.39 (dd, 7.93, 1.76 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.48 (d, 1.64 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.52 (d, 8.08 Hz, 2H, 芳族基之H)。

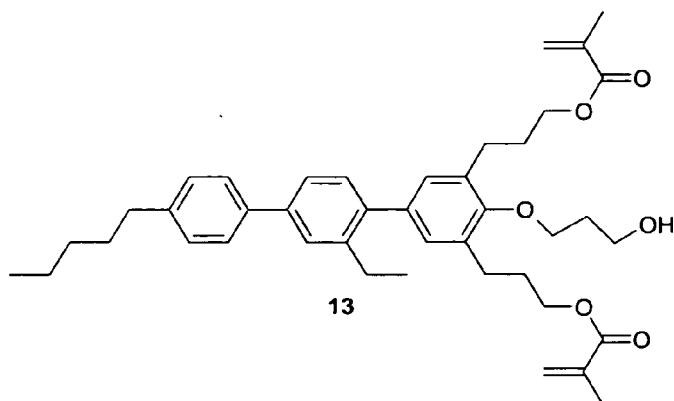
5)合成2-甲基丙-2-烯酸3-(2-{3-[(第三丁基二甲基矽基)氧基]丙氧基}-5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]-3-{3-[(2-甲基丙-2-烯醯基)氧基]丙基}苯基)丙酯**E13**



將2.5 g (4.0 mmol)雙醇**D13**、1.40 ml (16.5 mmol)甲基丙烯酸(使用氫醌單甲醚穩定)及55.0 mg (0.45 mmol) 4-(二甲基胺基)吡啶溶解於25 ml二氯甲烷(DCM)中且冷卻至2°C。隨後在2-5°C下逐滴添加2.48 ml (16.52 mmol) 1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳化二亞胺於25 ml DCM中之溶液，且再攪拌混合物18小時。經由100 ml矽膠用DCM直接過濾反應混合物，且合併產物部分。經由200 ml矽膠及20 ml鹼性氧化鋁用DCM/庚烷(4:1)過濾所得粗產物，且在真空中蒸發產物部分。

6)合成2-甲基丙-2-烯酸3-{5-[2-乙基-4-(4-戊基苯基)苯基]-2-(3-羥基丙

氧基)-3-{3-[(2-甲基丙-2-烯醯基)氧基]丙基}苯基}丙酯 13



首先將3.1 g (4.0 mmol)酯E13引入40 ml 四氫呋喃(THF)中且冷卻至2°C。隨後緩慢添加2.40 ml (4.80 mmol)鹽酸(2 N)，接著在室溫(RT)下攪拌混合物4小時。反應完成時，使用碳酸氫鈉謹慎地中和反應混合物，添加MTB醚且攪拌混合物。分離有機相，用MTB醚萃取水相，且合併有機相用水洗滌，經硫酸鈉乾燥，過濾且最高在30°C下在真空中蒸發。經由150 ml矽膠及用庚烷/乙酸乙酯(2:1)過濾所得粗產物(黏稠油狀物)，且最高在30°C下在真空中蒸發產物部分。在室溫下在油泵真空( $10^{-2}$ 毫巴)中乾燥所得產物(高度黏稠油狀物)72小時。

熔點：在室溫下高度黏稠油狀物。

T<sub>g</sub> (玻璃轉化溫度)-39°C

MS (EI): 654.5 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

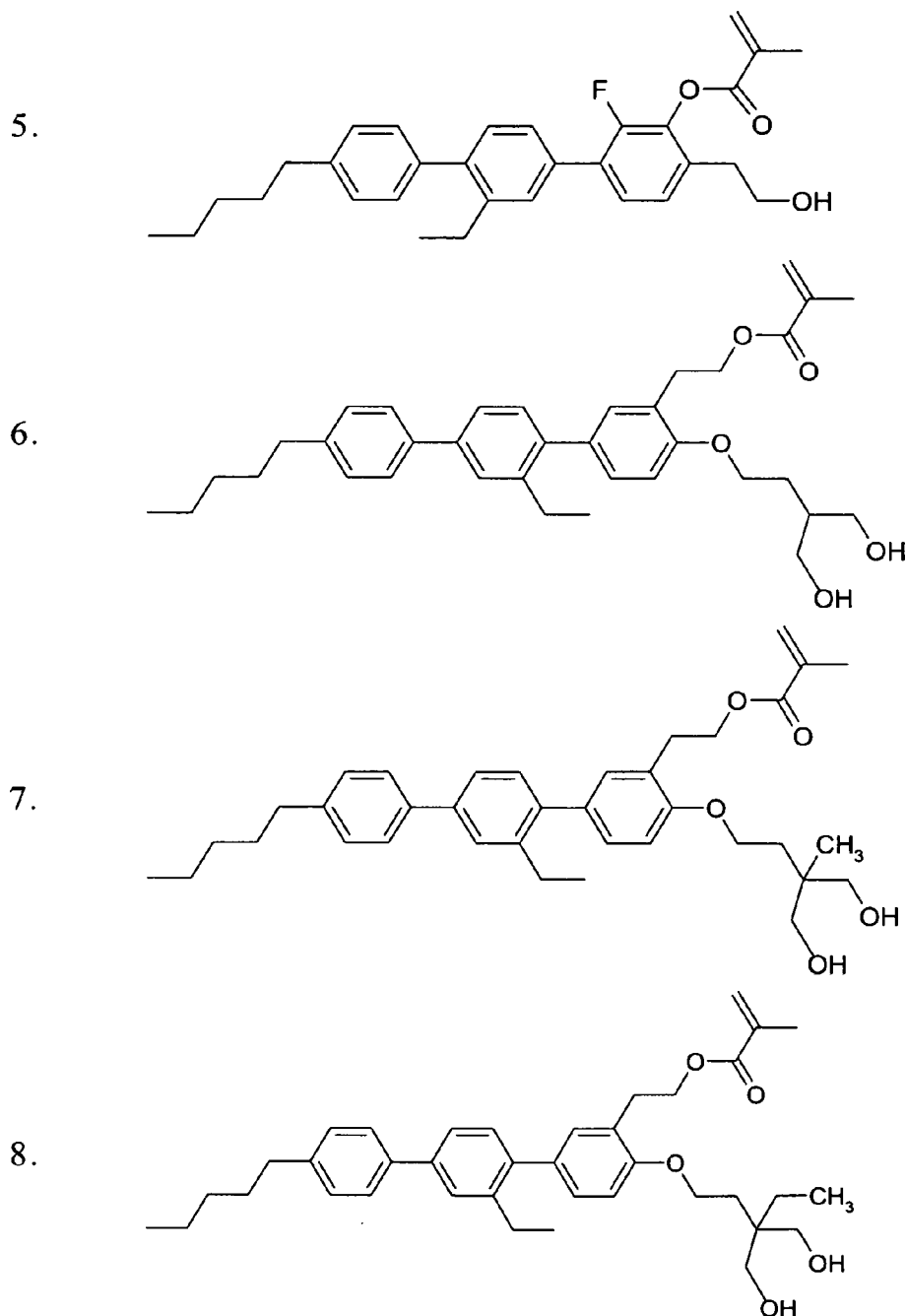
$\delta$  = 0.94 ppm (t, 7.02 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (t, 7.56 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44-1.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (s<sub>(寬)</sub>, 1H, OH), 1.69 (五重峰, 8.25 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.14-2.04 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (q, 7.49 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.81 (t, 7.72 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t<sub>(寬)</sub>, 5.77 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, 5.94 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.26 (t, 6.47 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.58 (t, 1.58 Hz, 1H), 6.13 (s, 1H), 7.06 (s, 2H, 芳族基之H), 7.26 (d, 7.87 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.29 (d, 2H, 芳族基之H), 7.46 (dd, 7.87, 1.9 Hz, 1H, 芳族基之H), 5

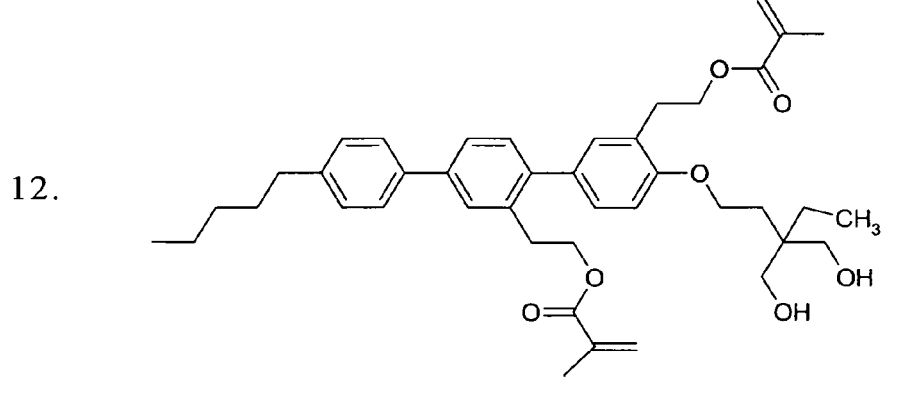
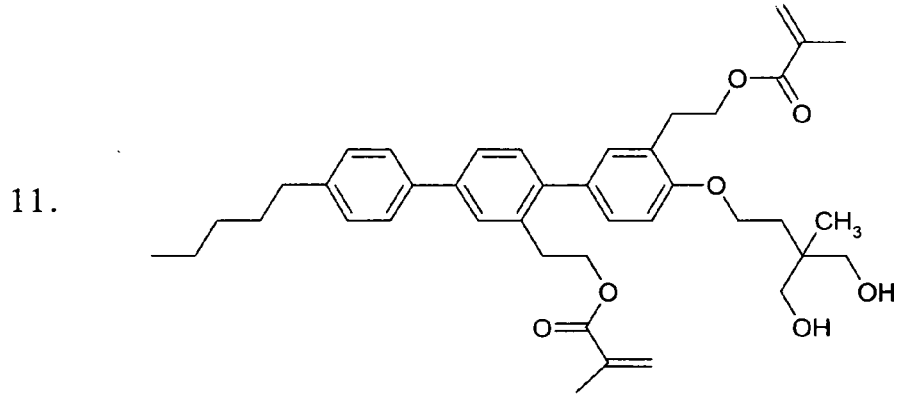
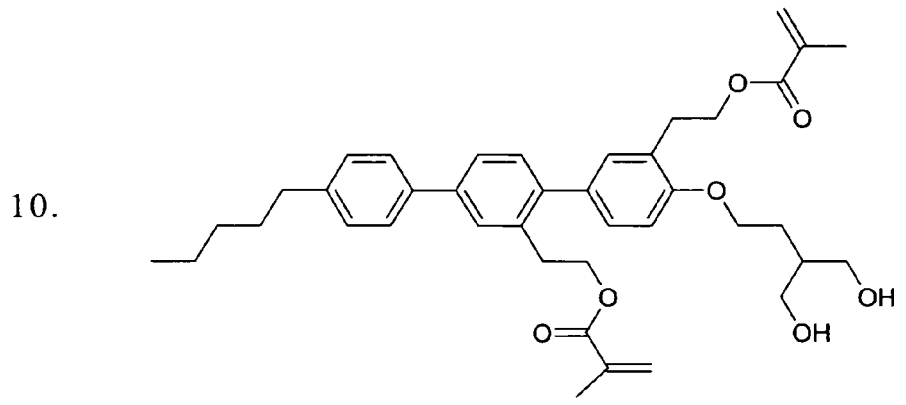
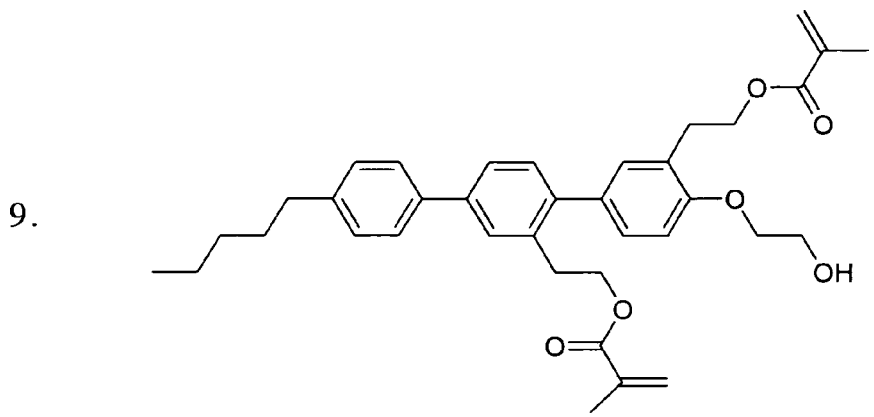
7.53 (d, 1.78 Hz, 1H, 芳族基之H), 7.57 (d, 8.12 Hz, 2H, 芳族基之H)。

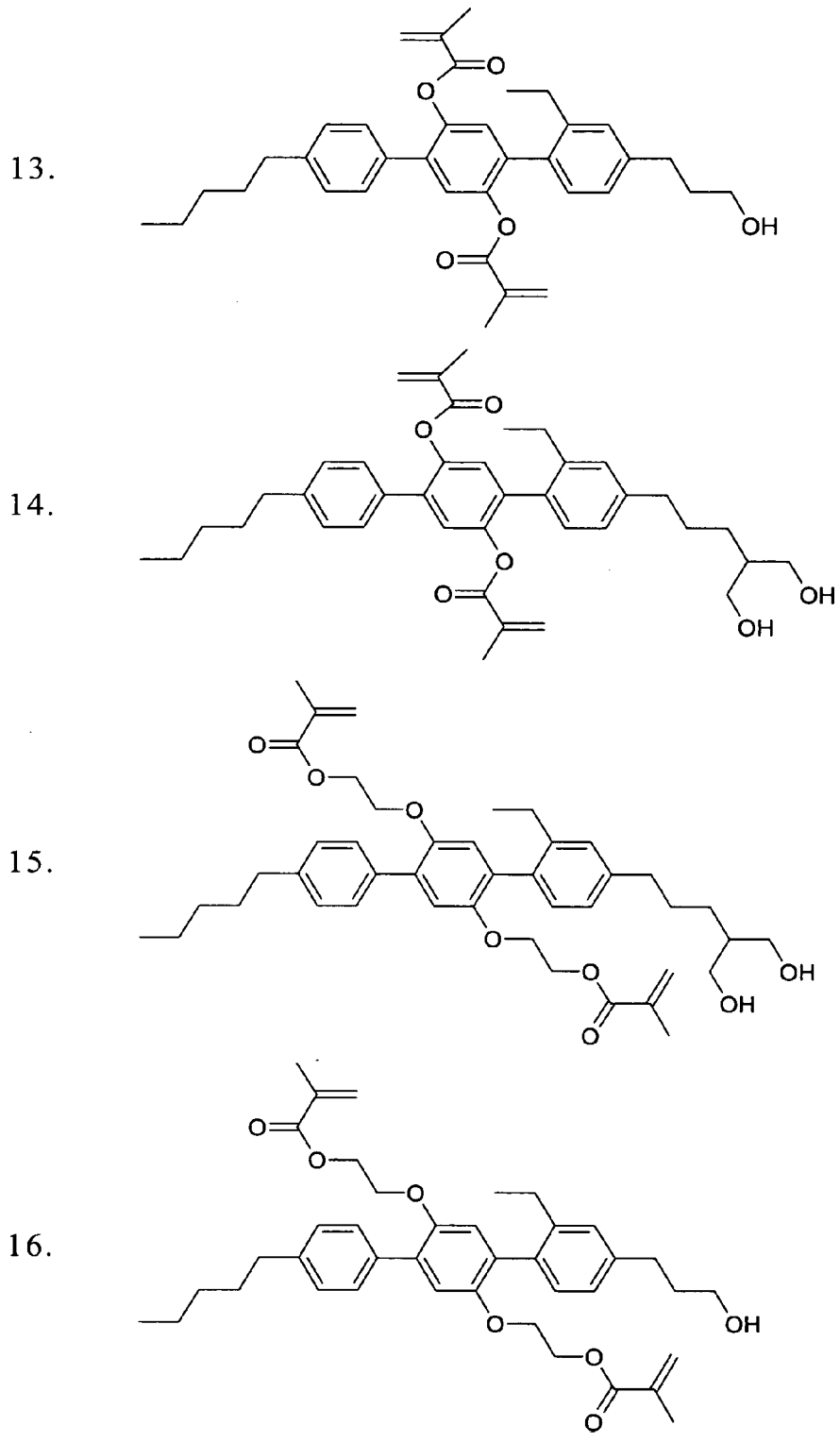
### 實例5至165

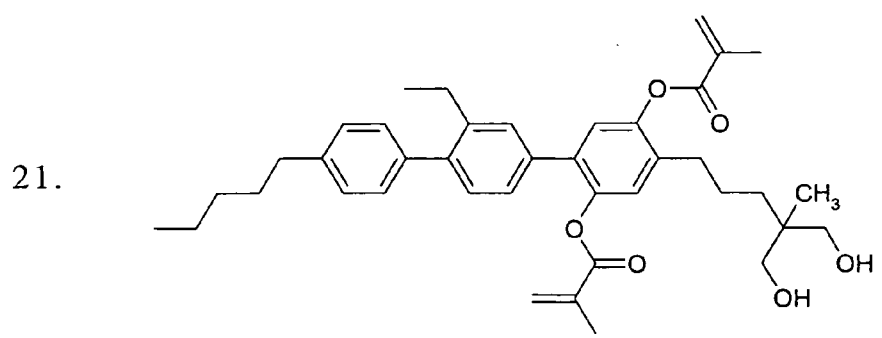
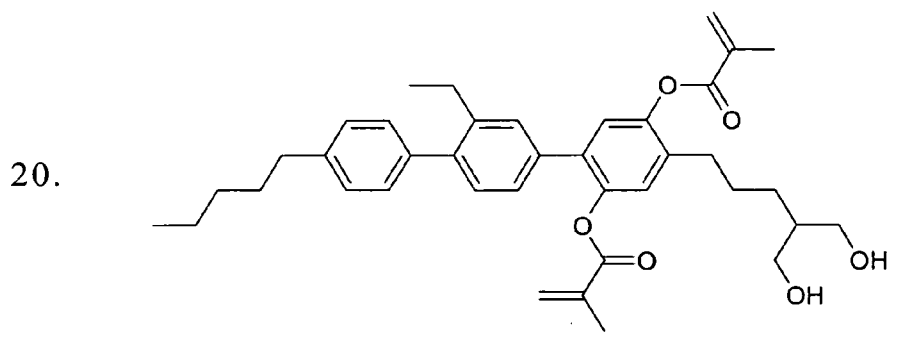
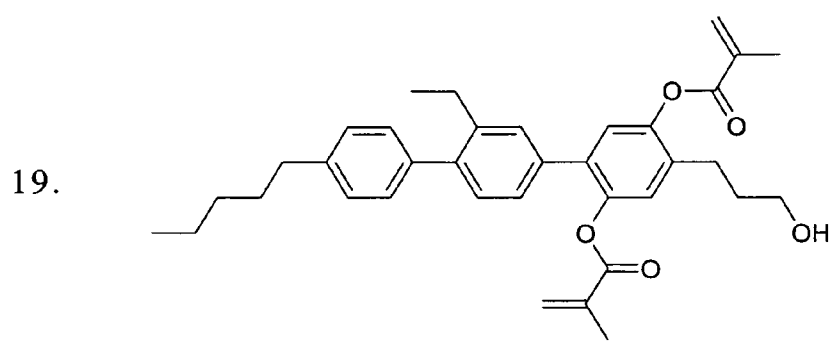
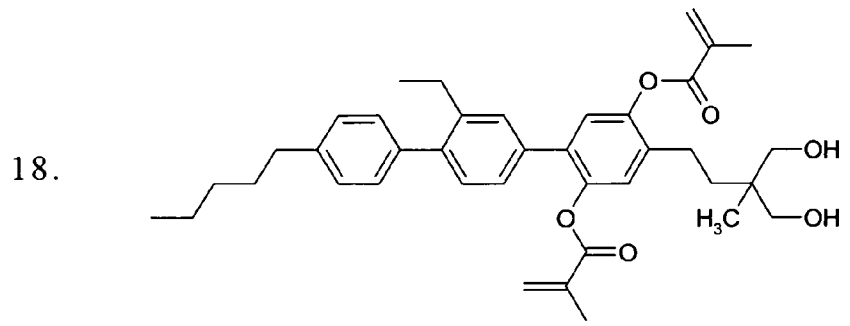
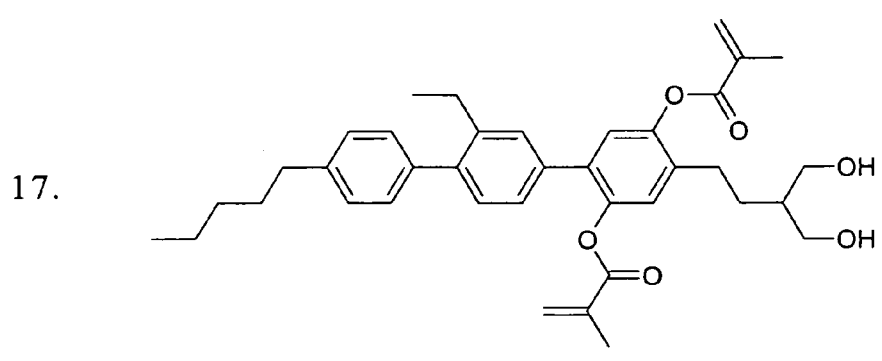
類似於實例1至3及流程1至3製備以下化合物。

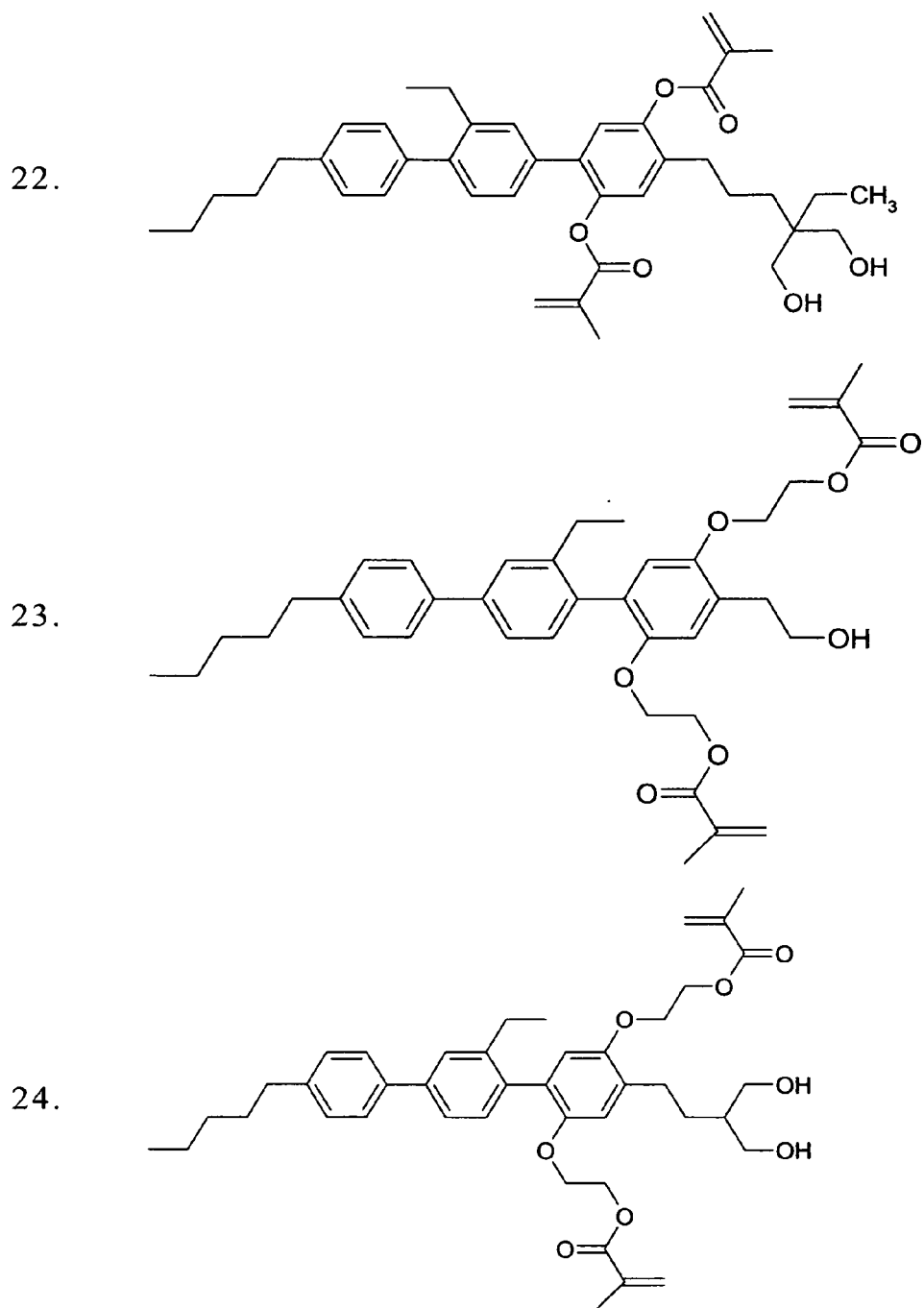
實例                      結構



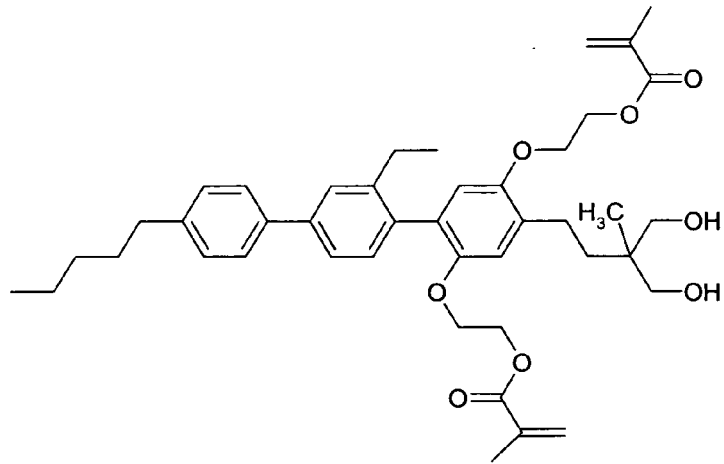




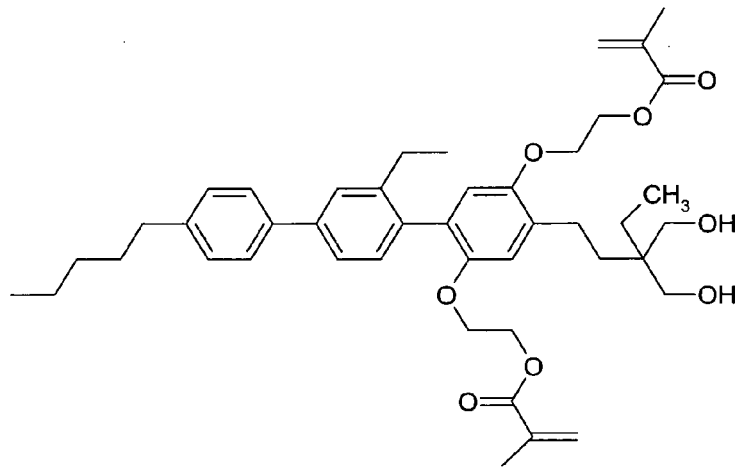




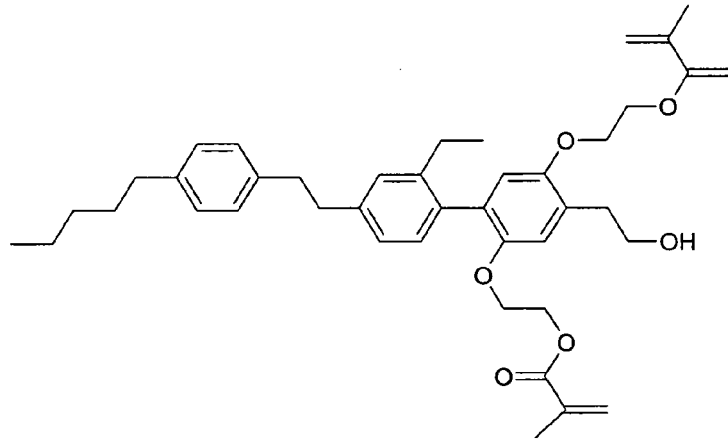
25.

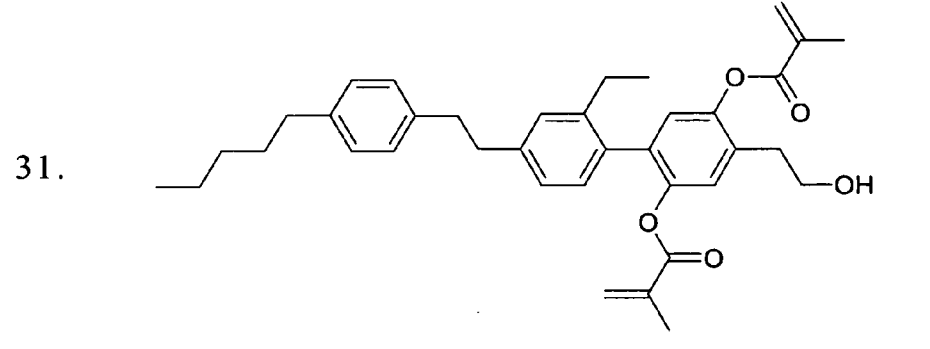
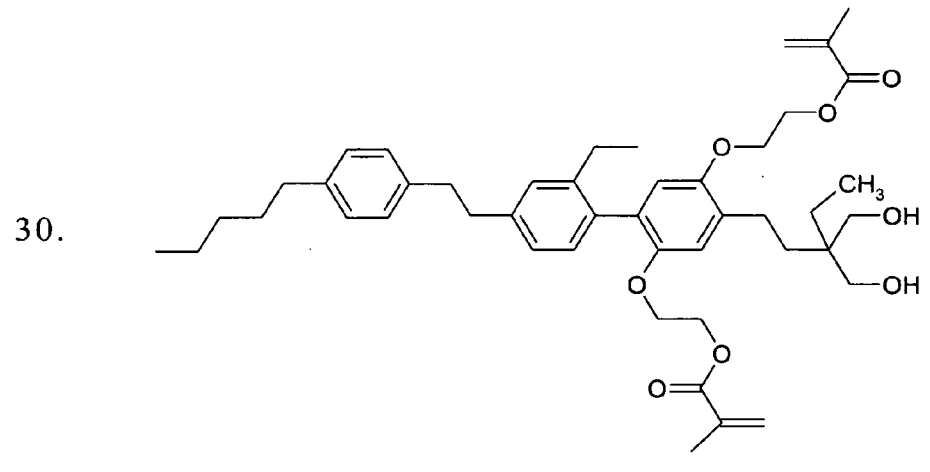
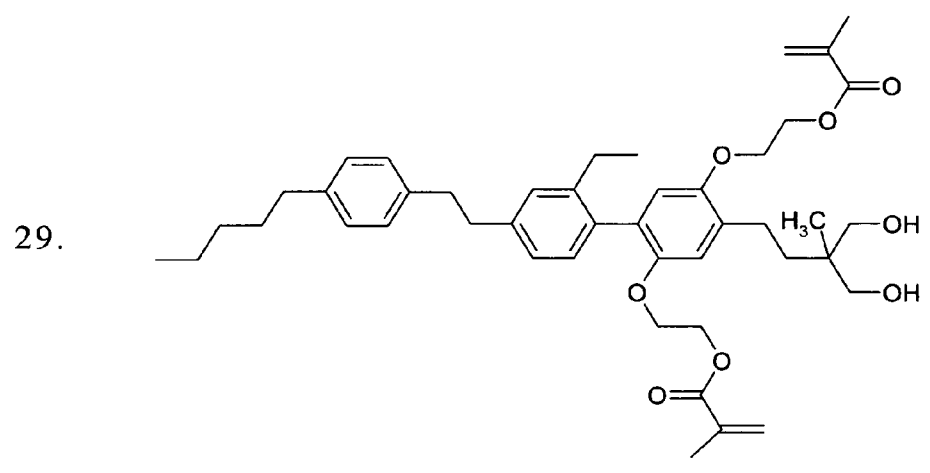
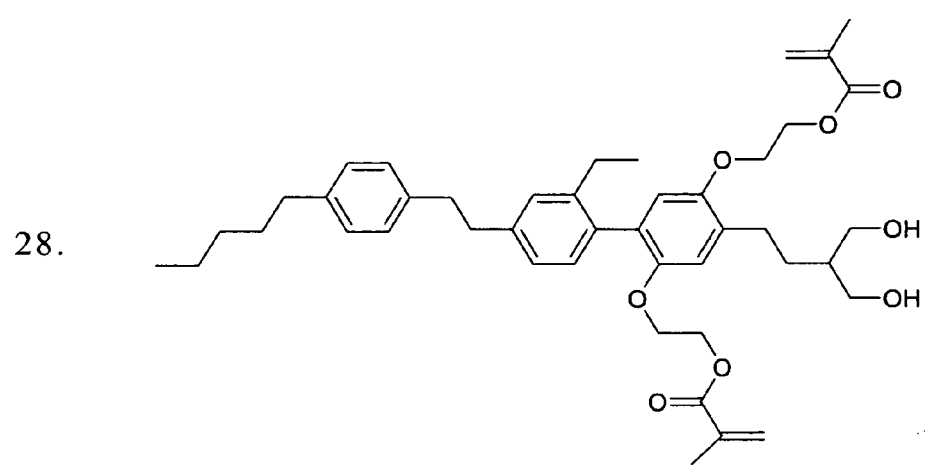


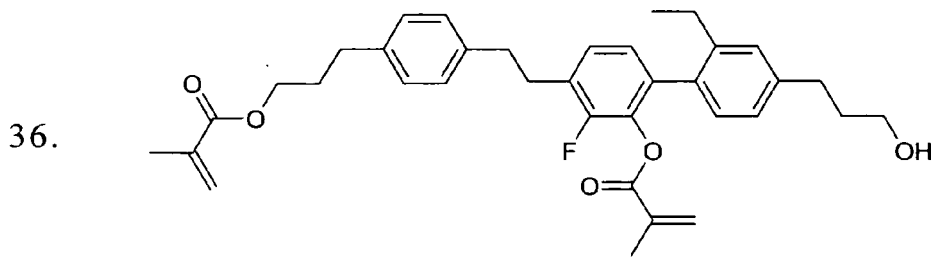
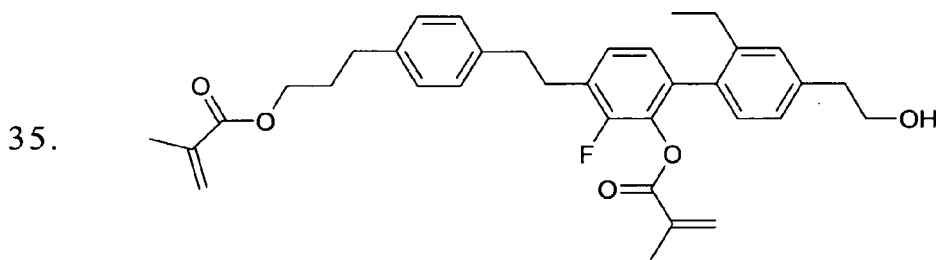
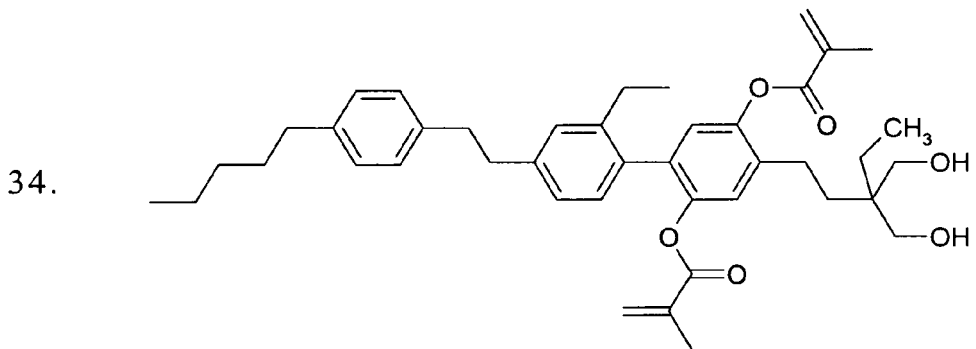
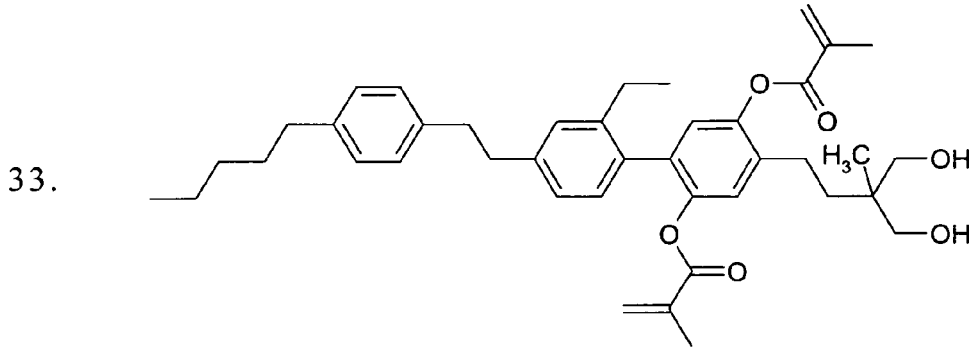
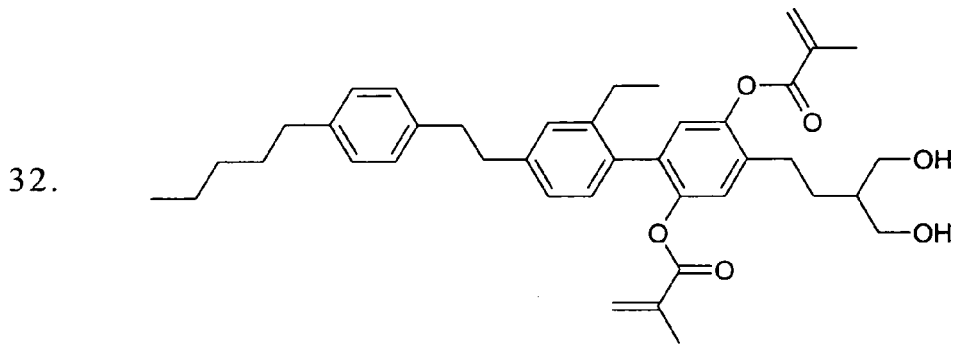
26.

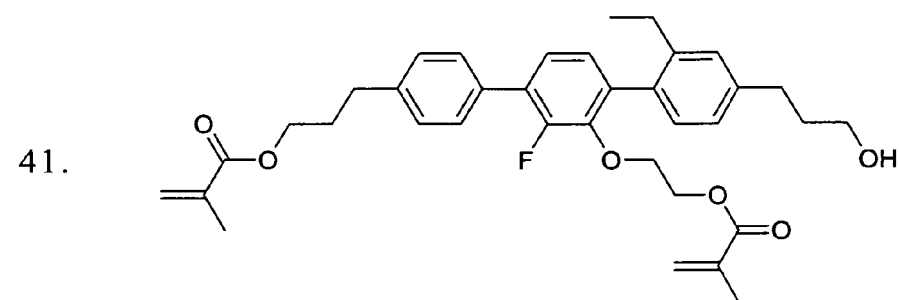
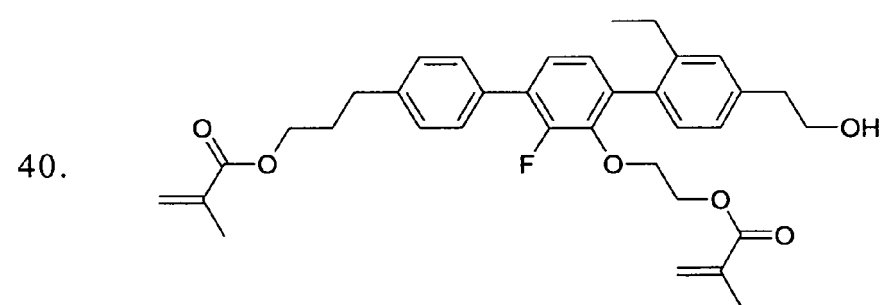
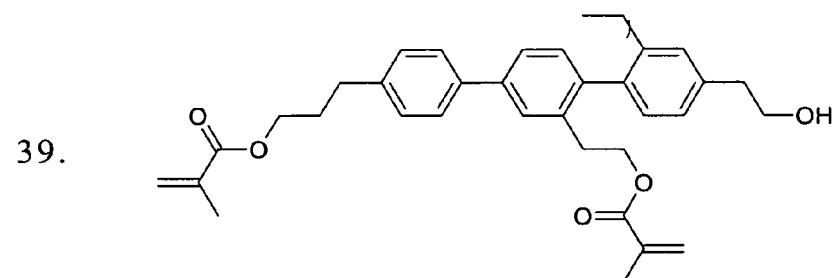
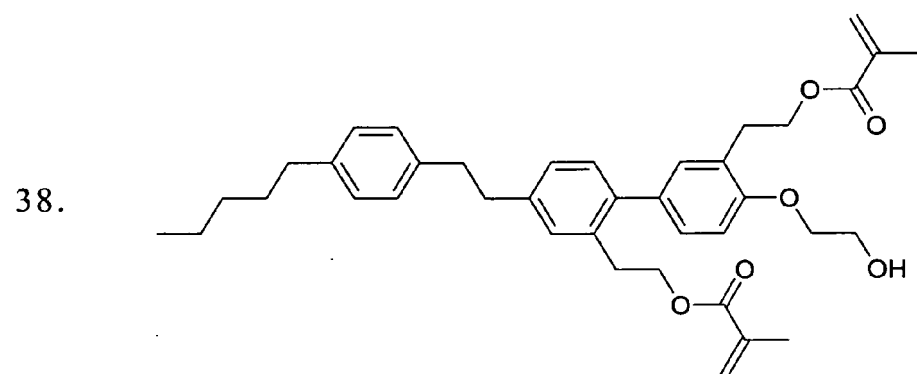
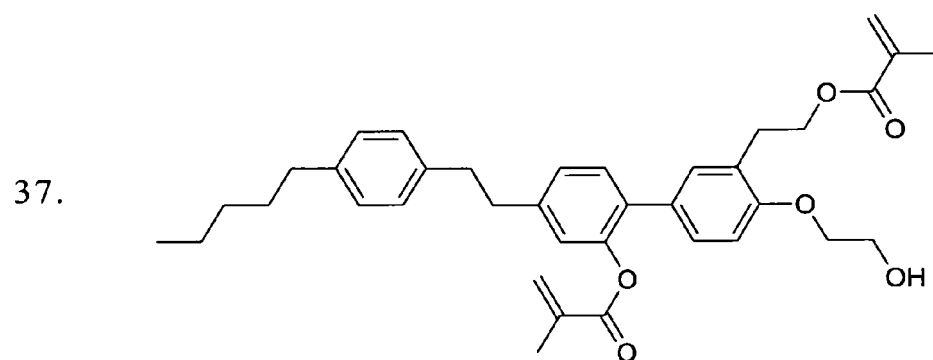


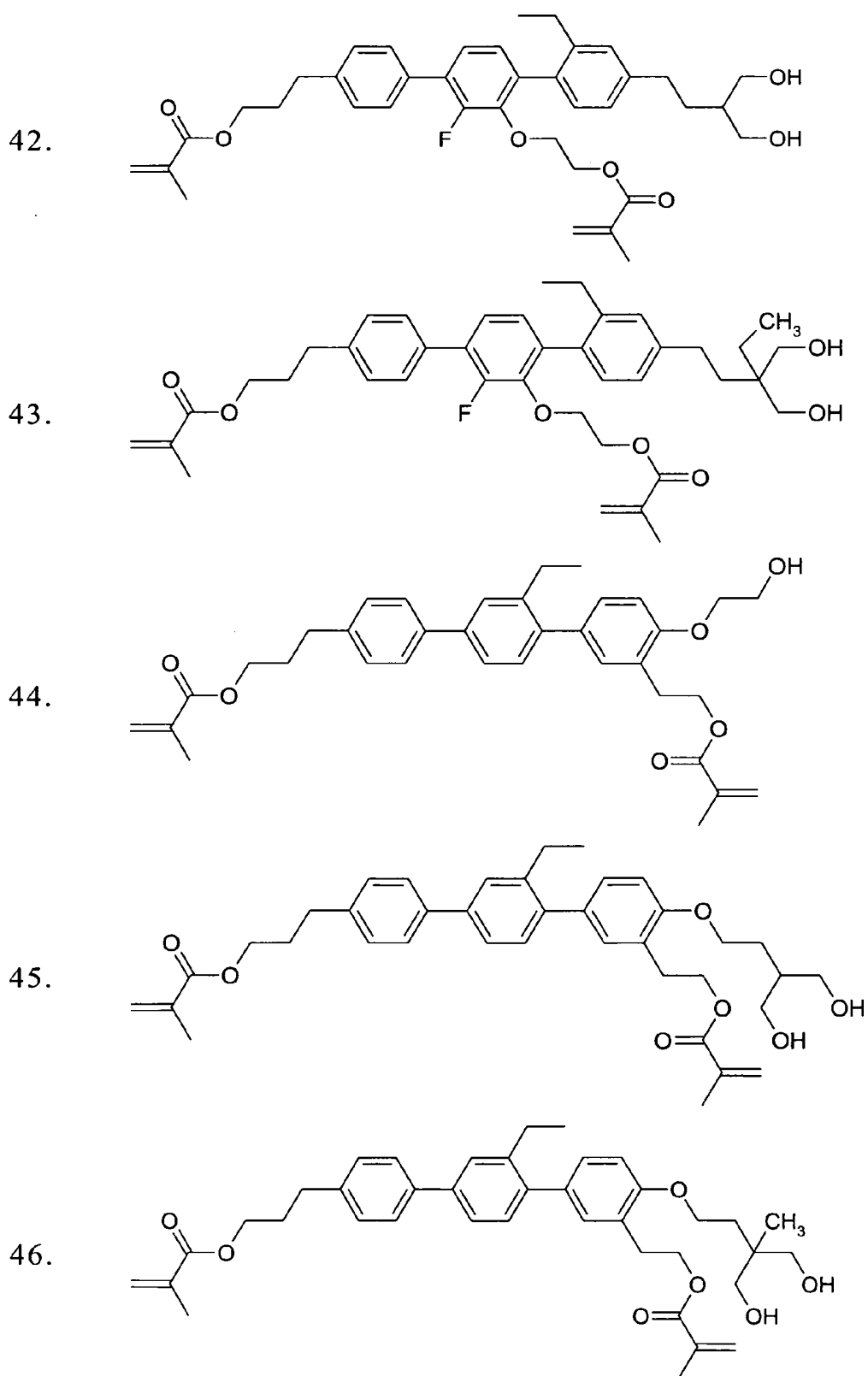
27.

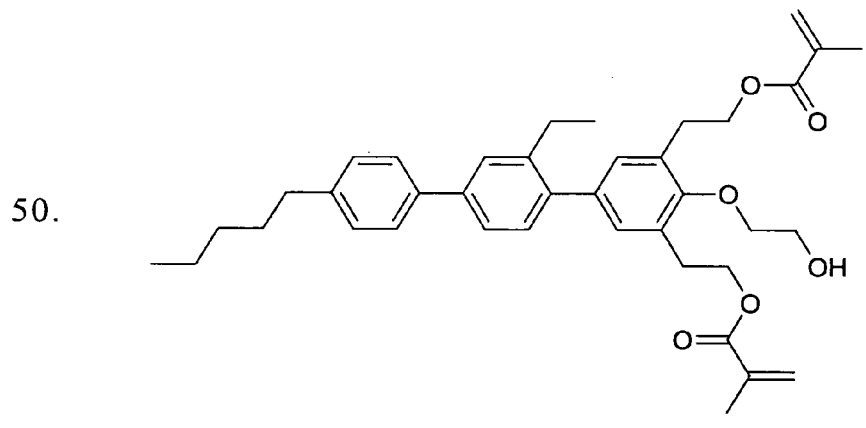
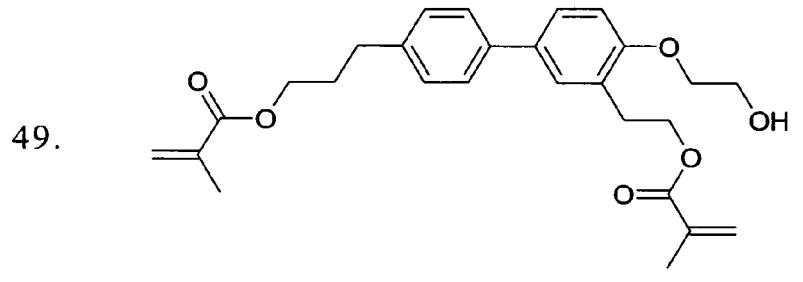
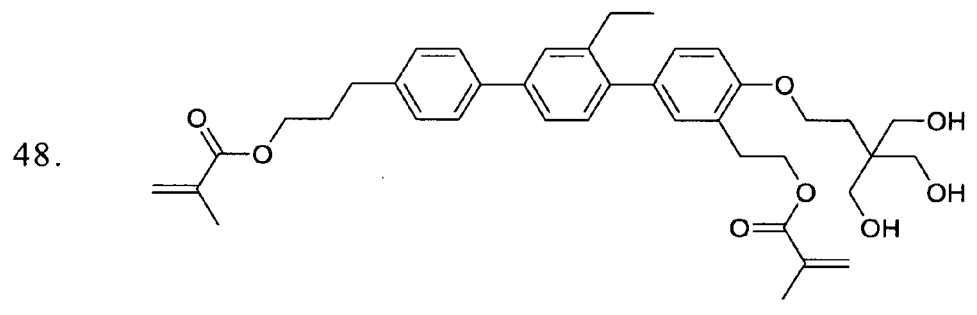
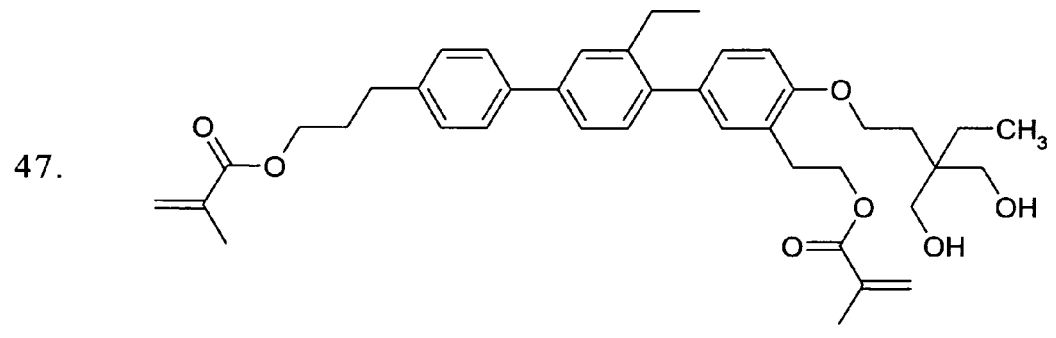


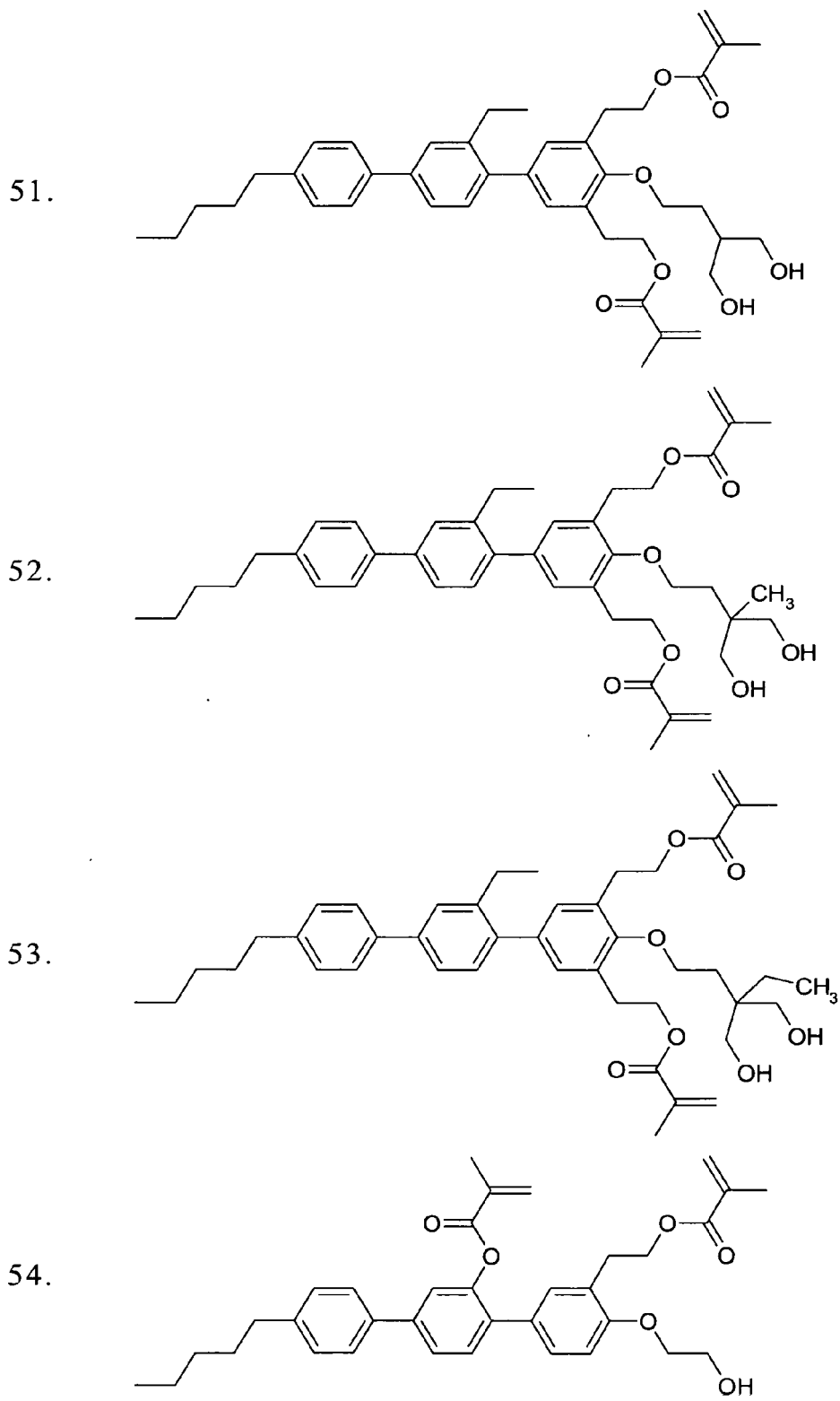


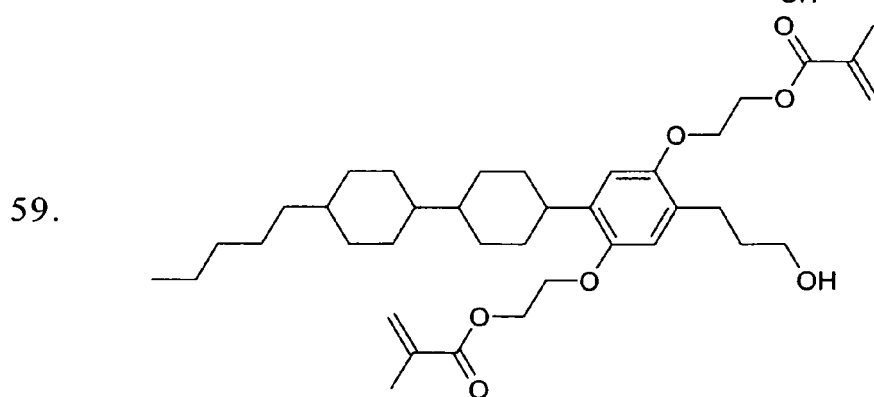
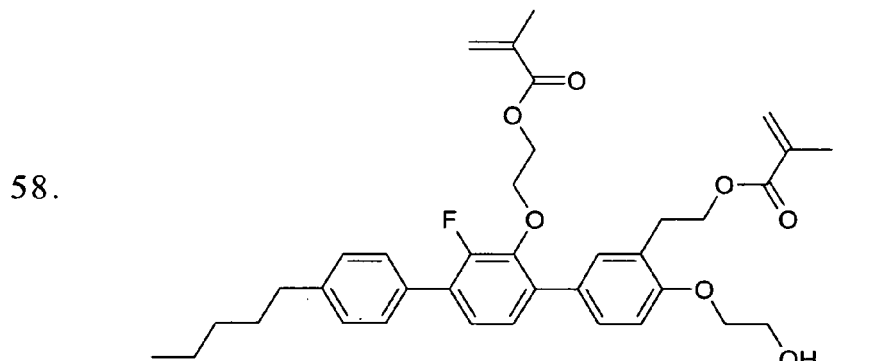
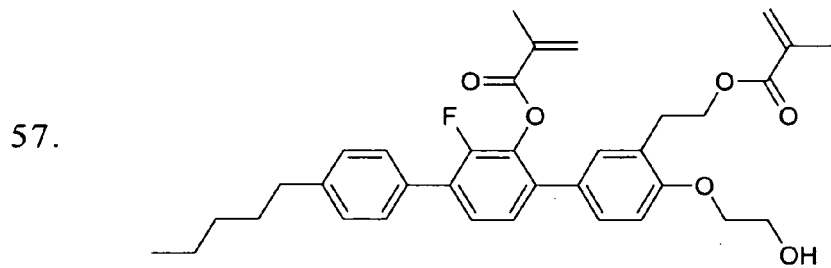
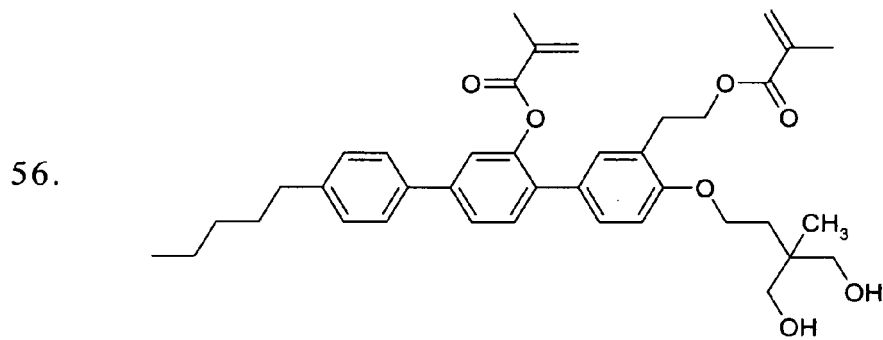
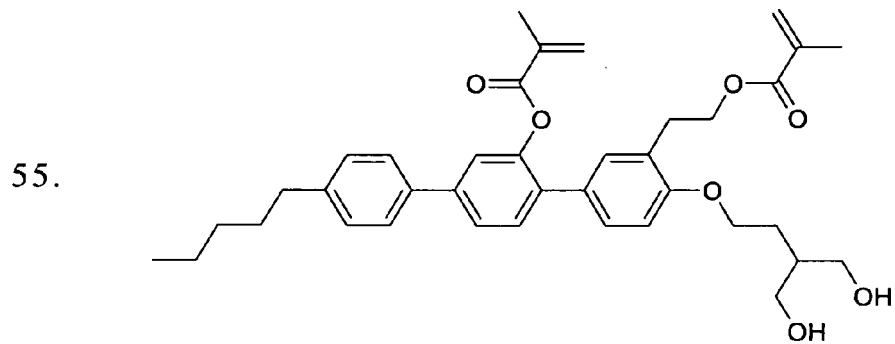


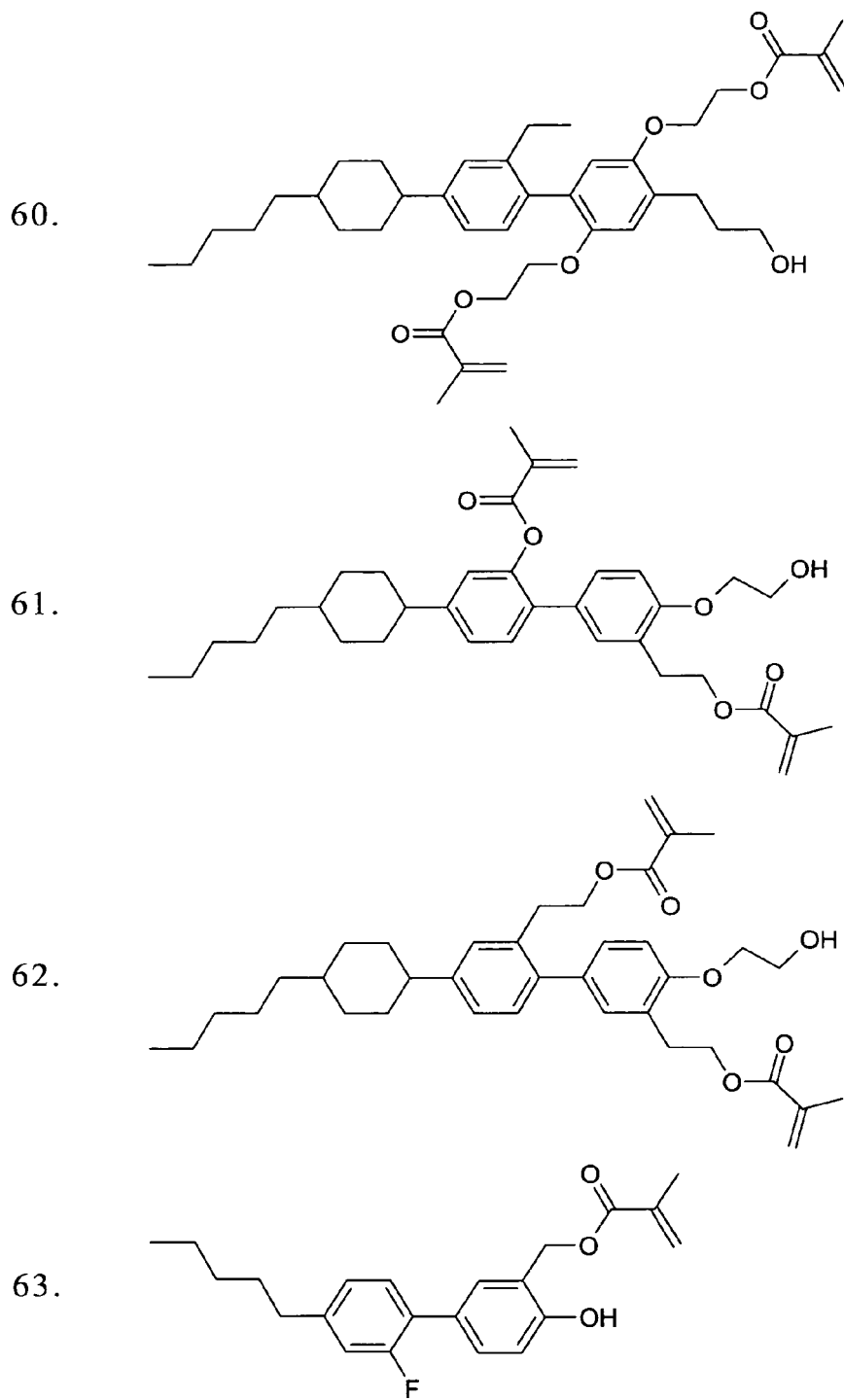


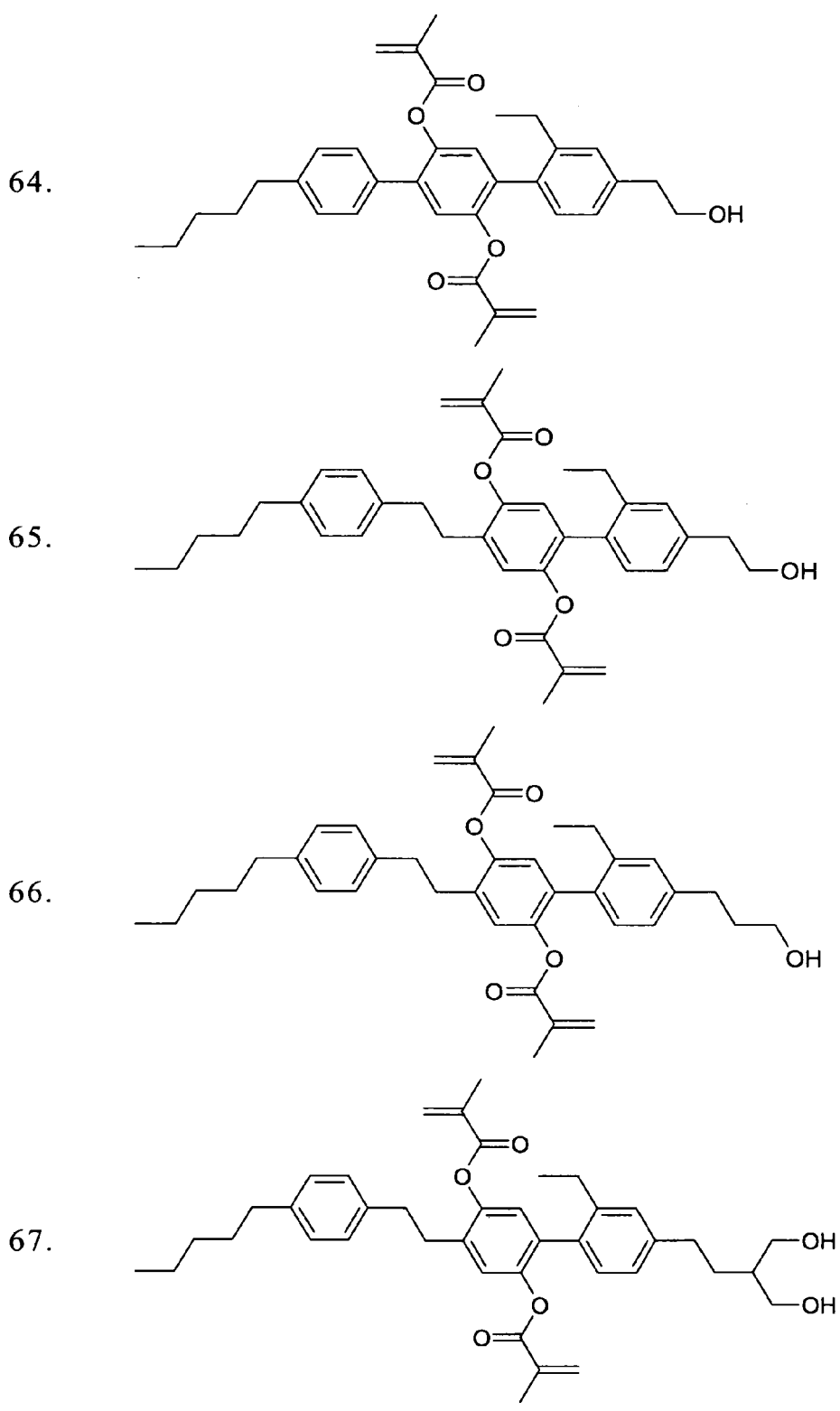


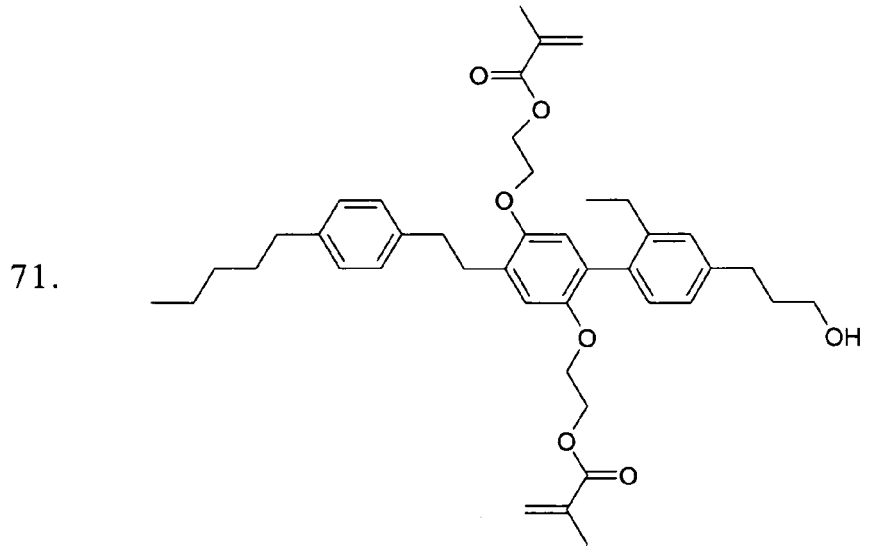
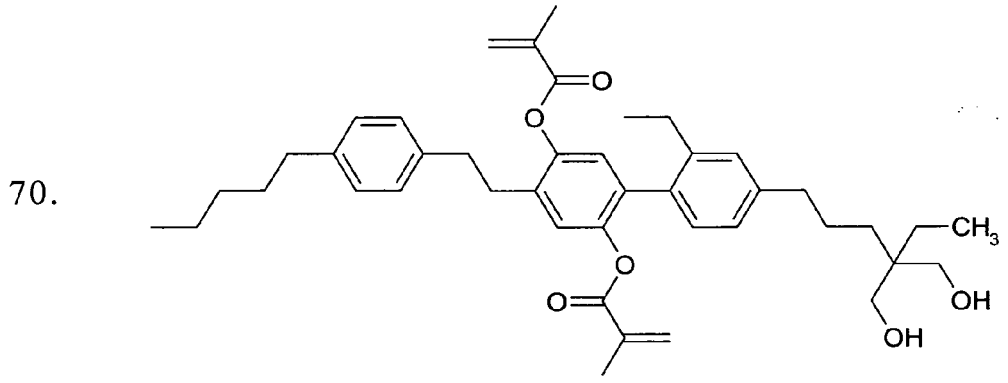
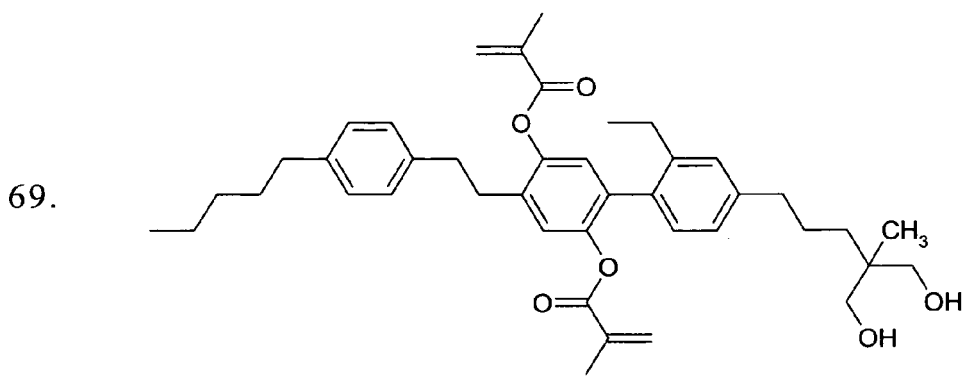
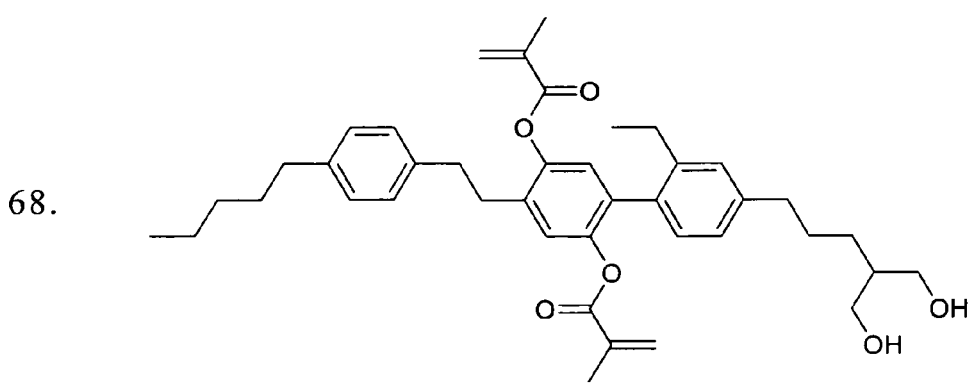


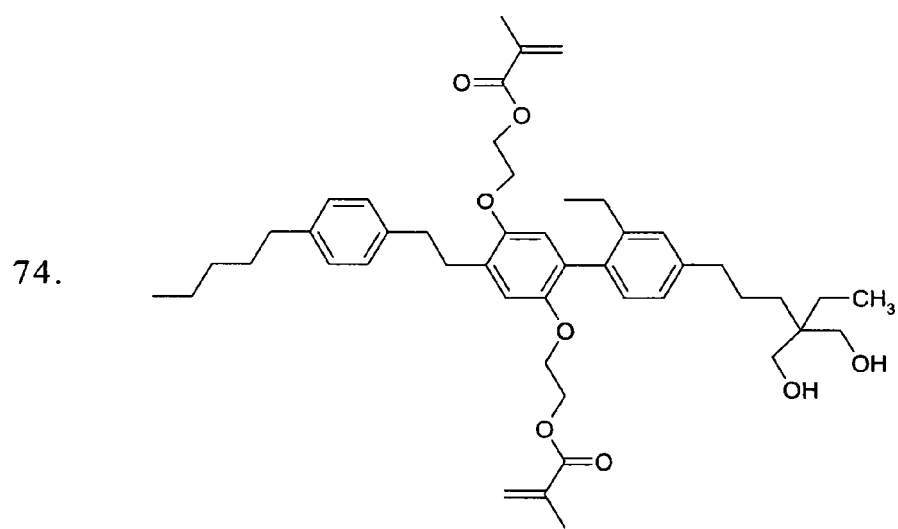
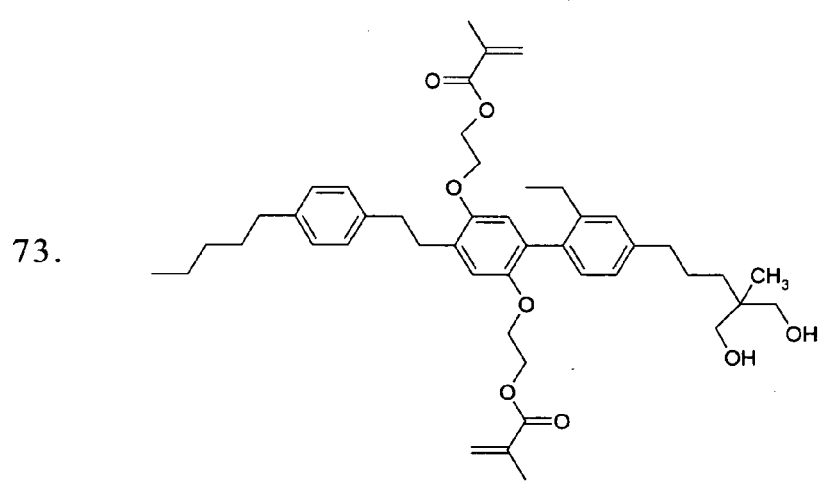
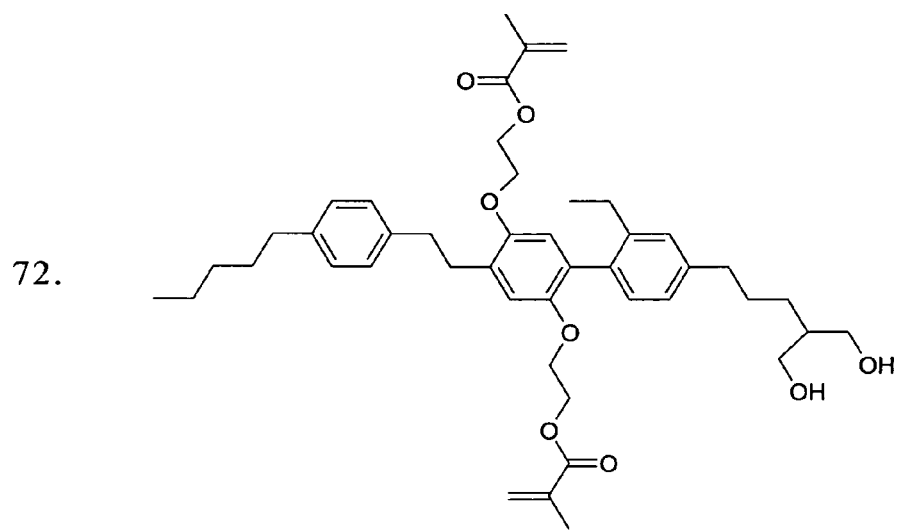


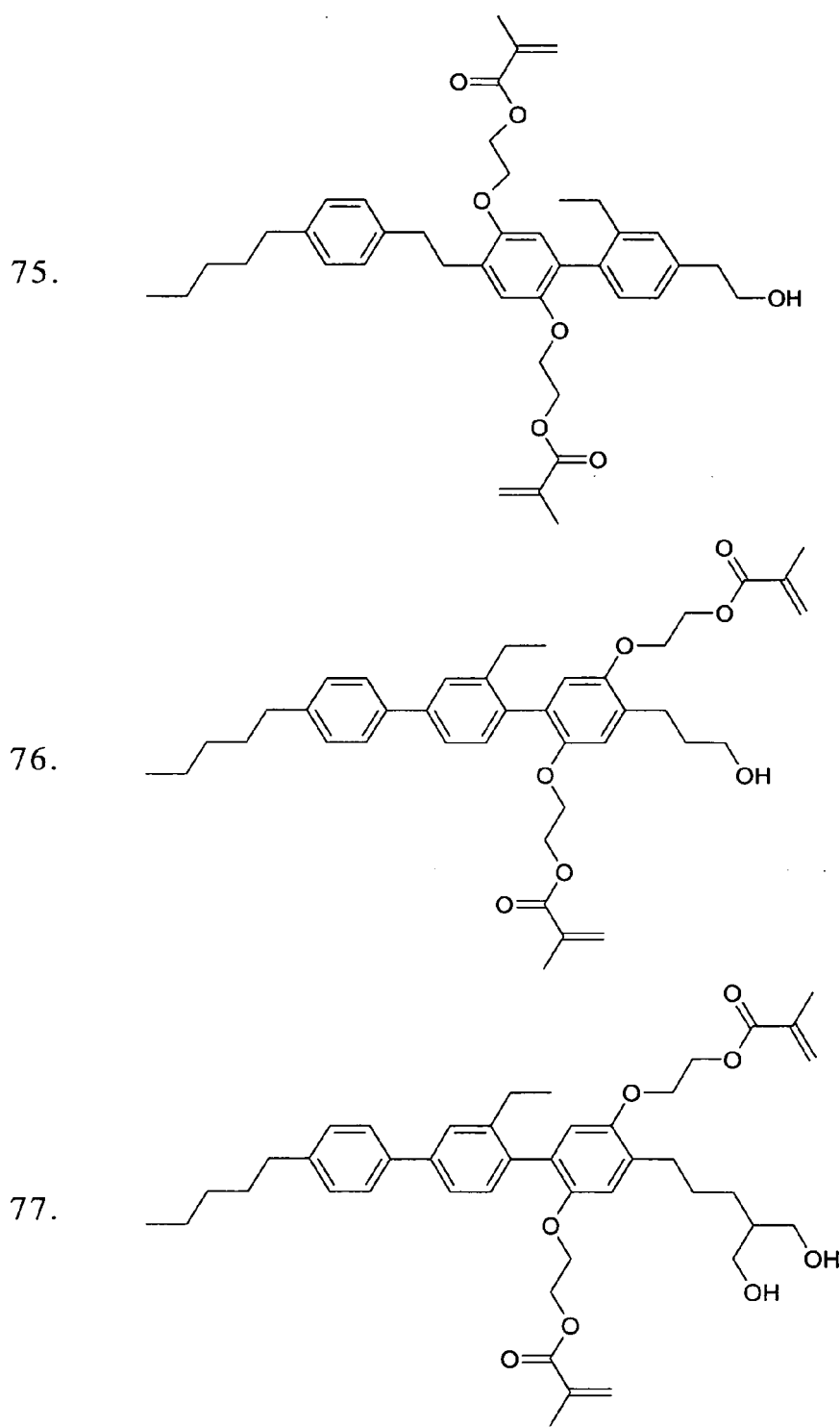


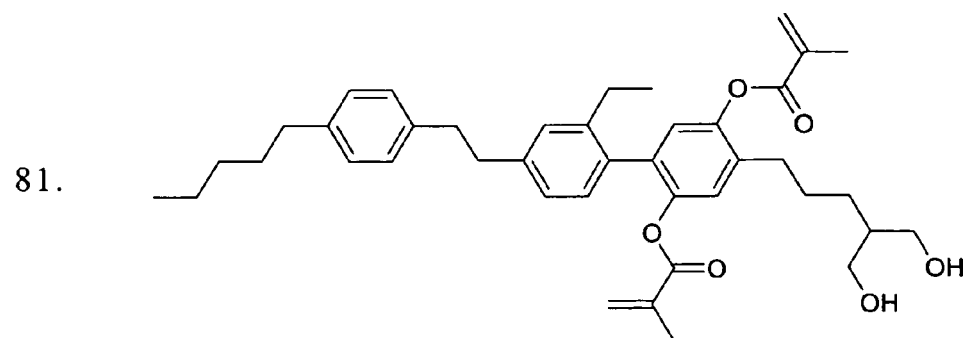
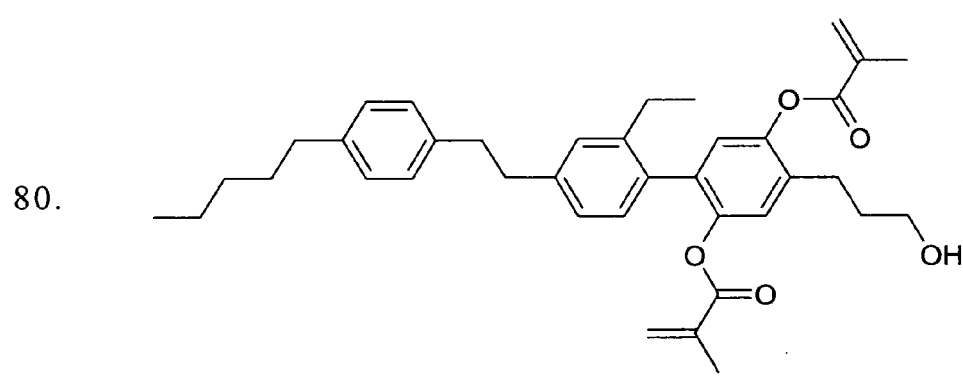
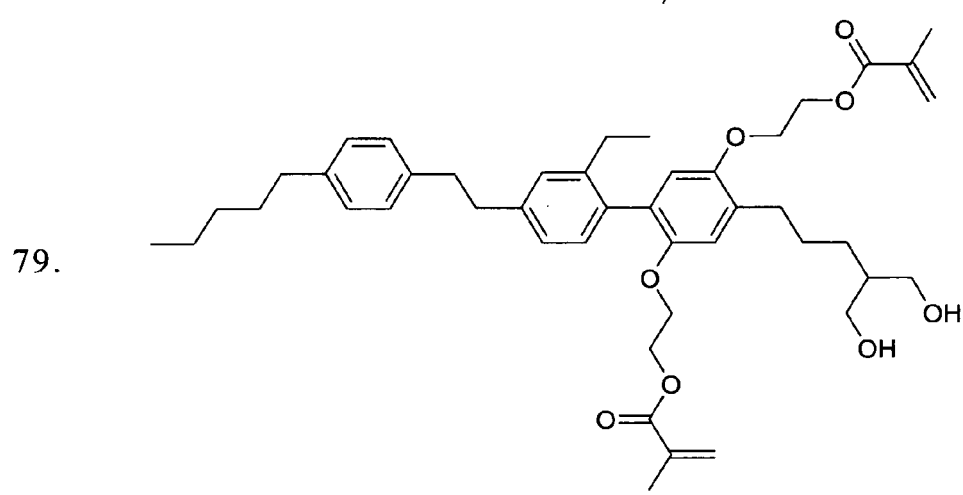
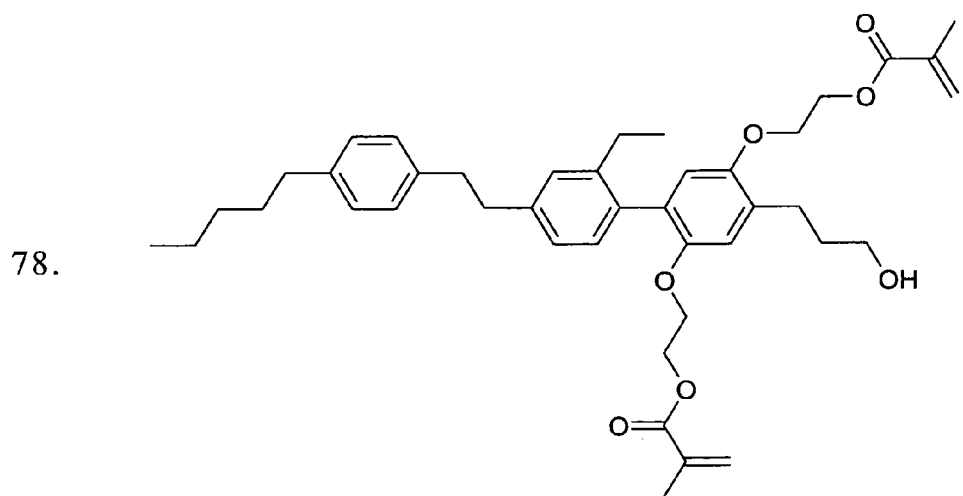


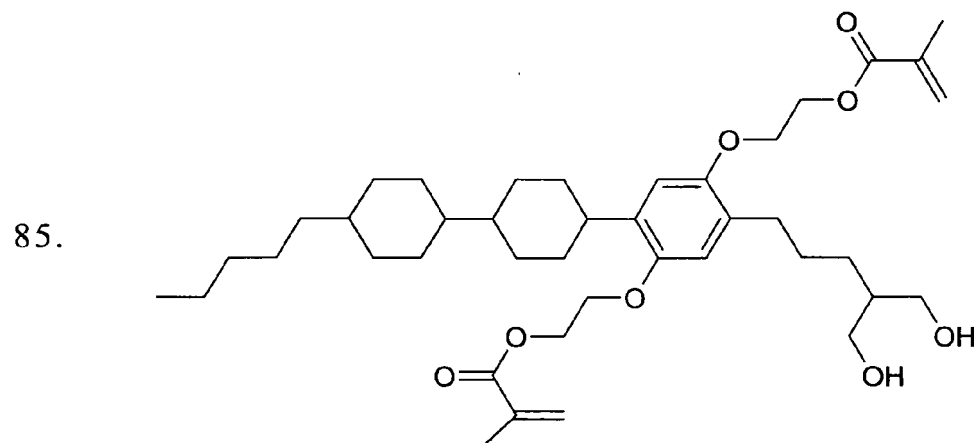
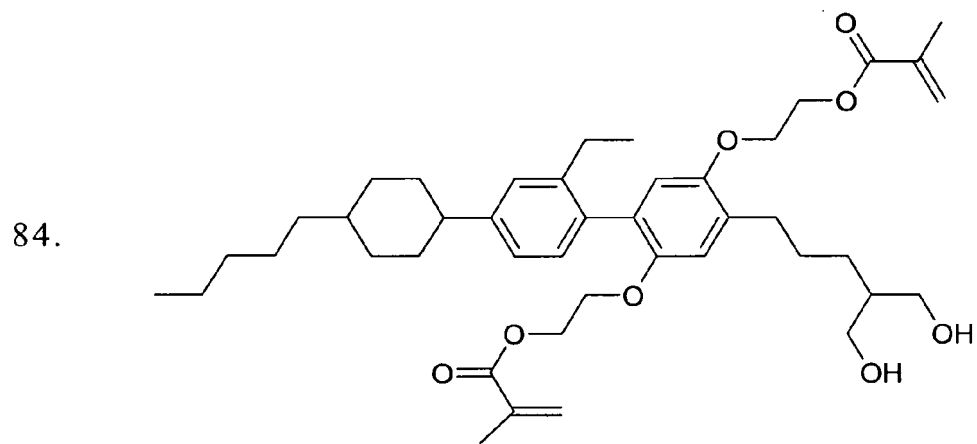
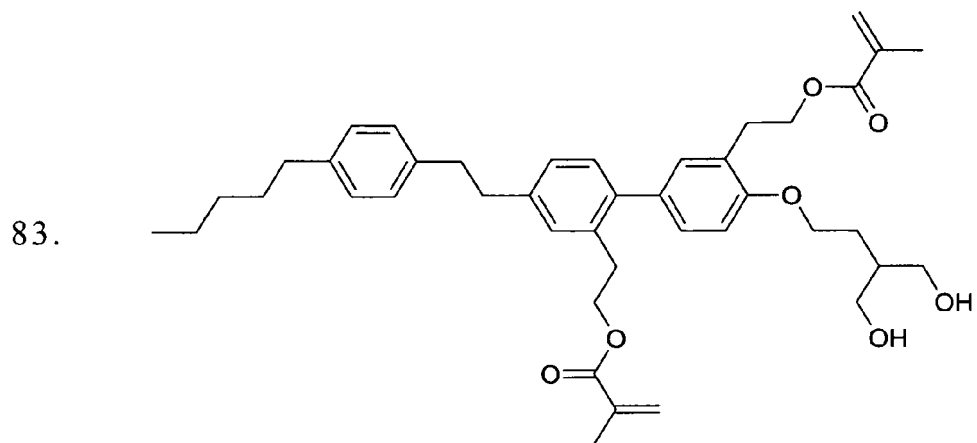
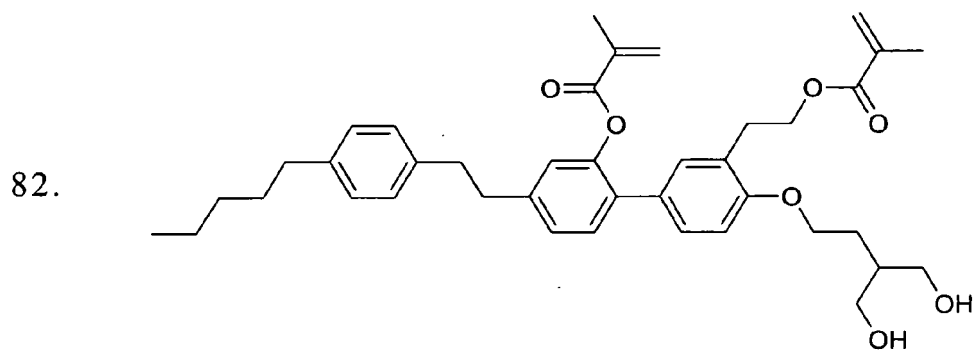


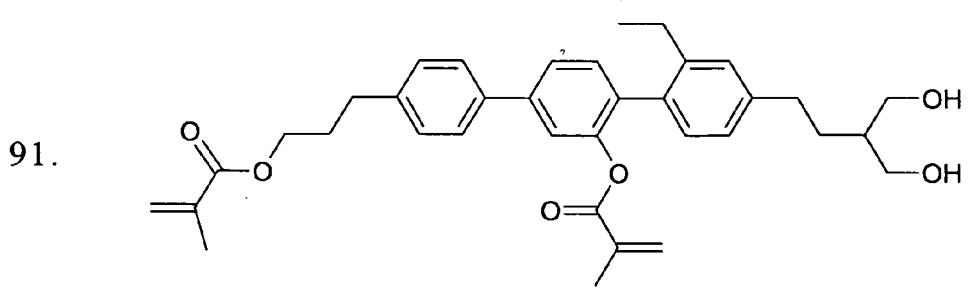
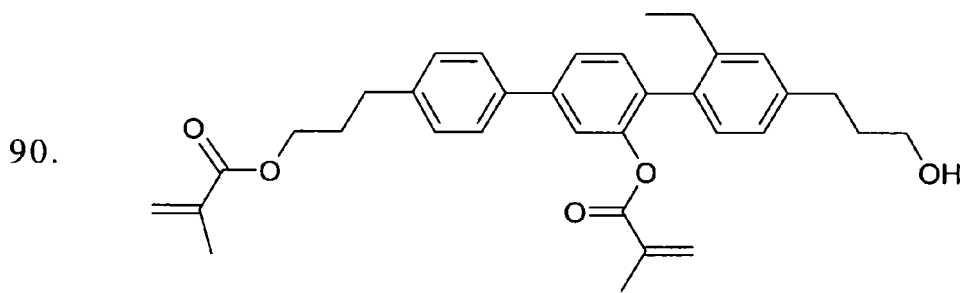
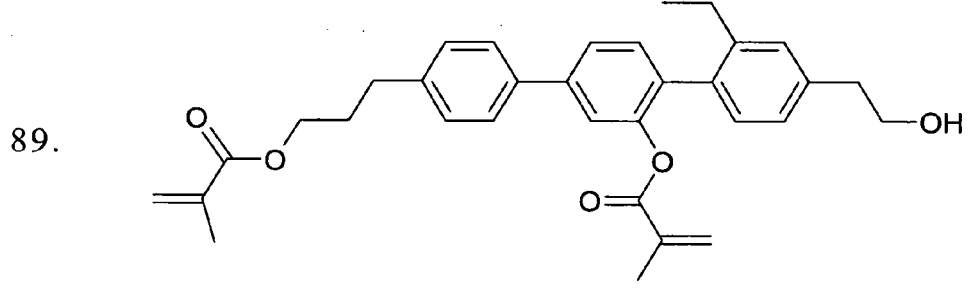
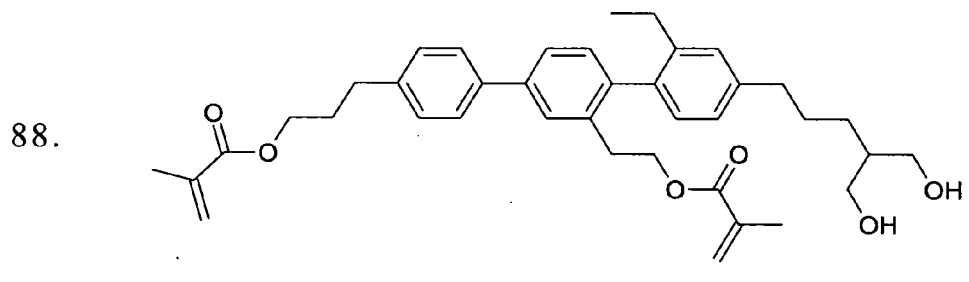
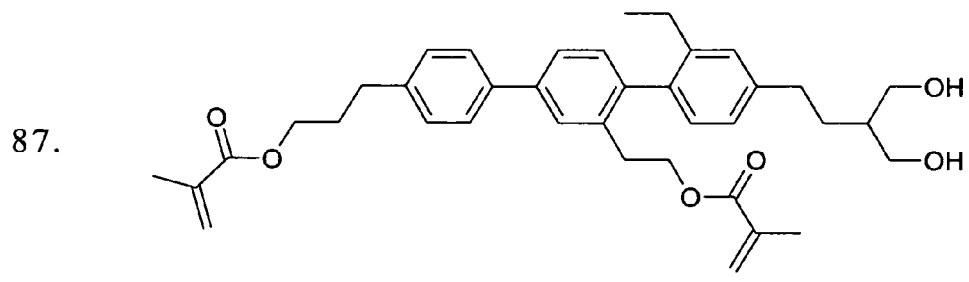
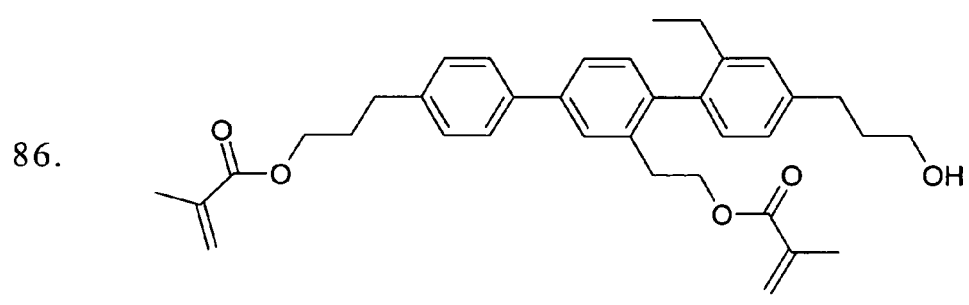


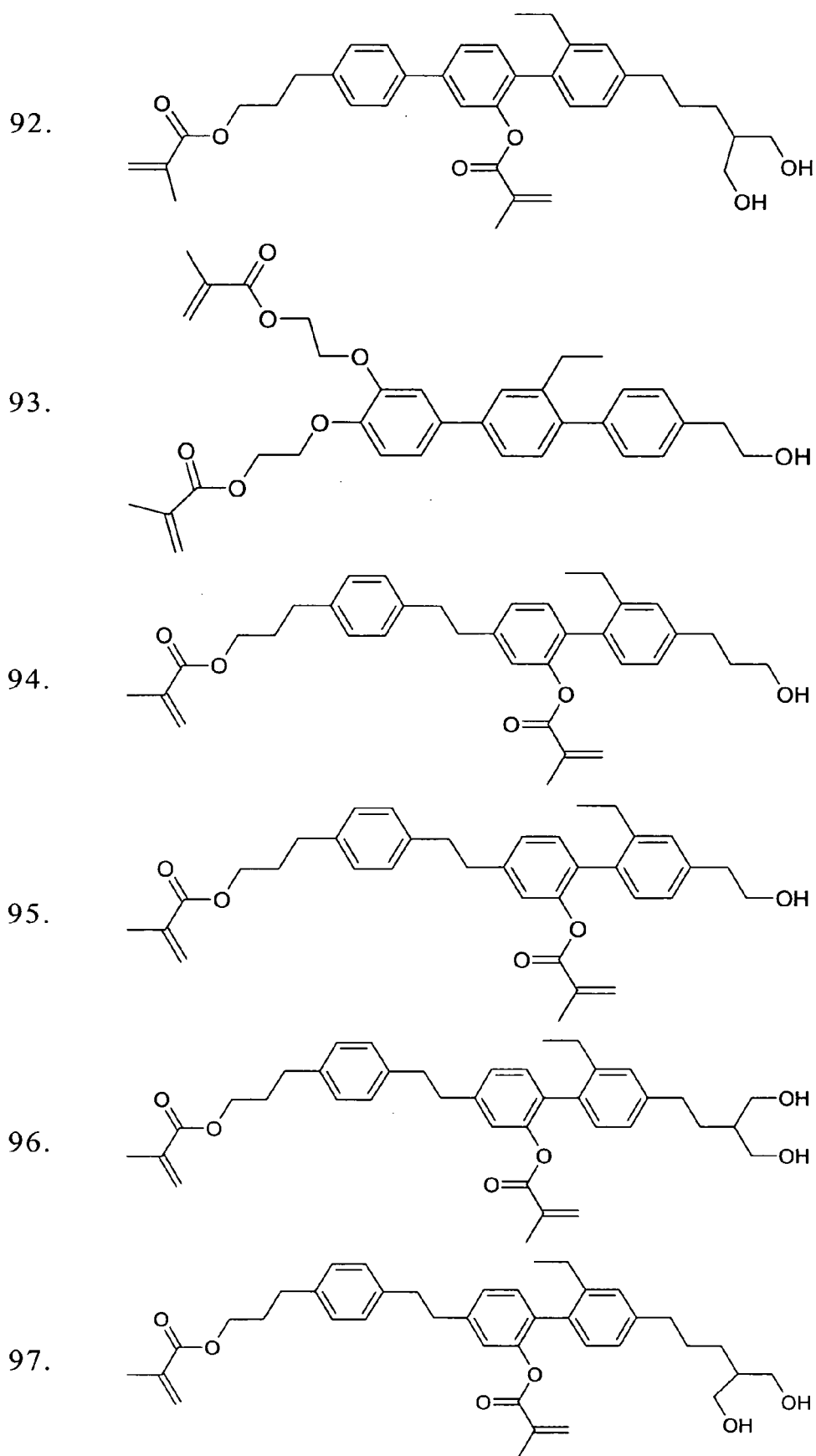


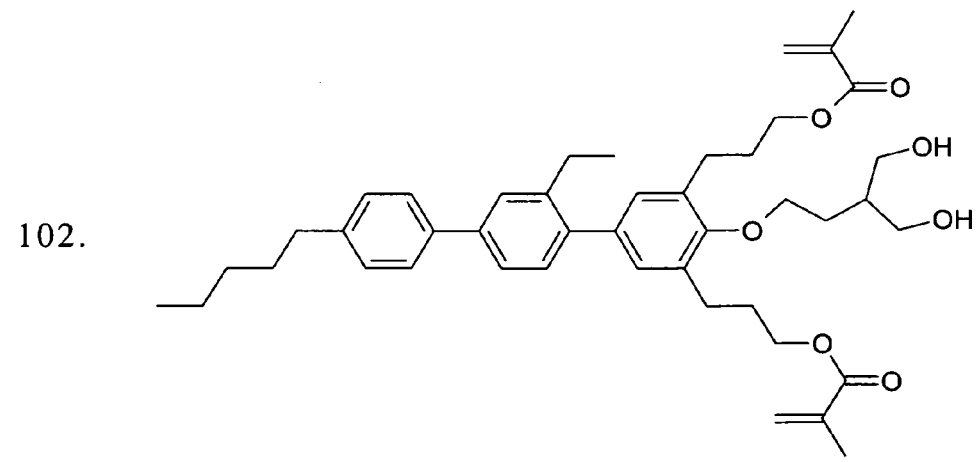
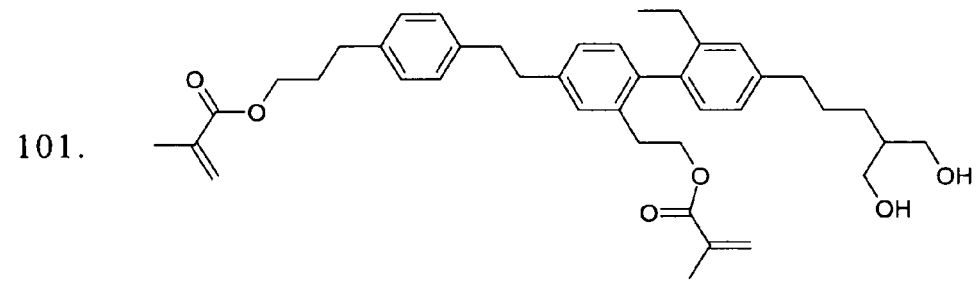
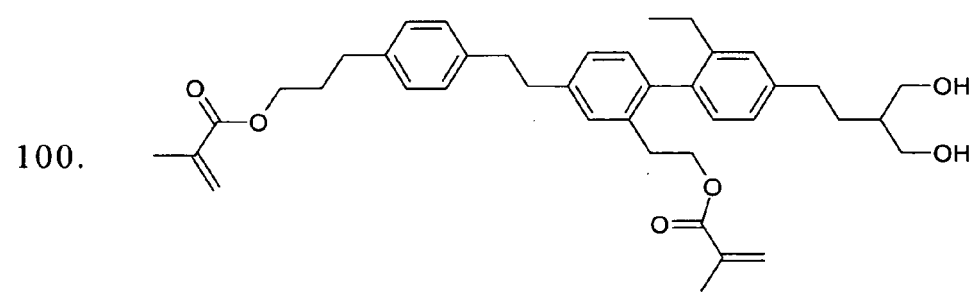
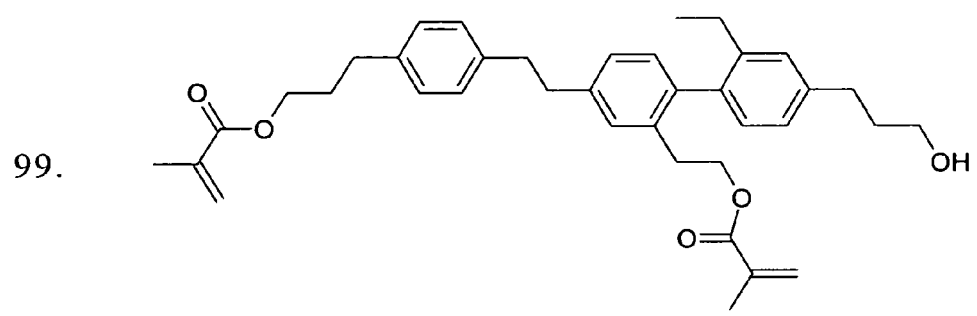
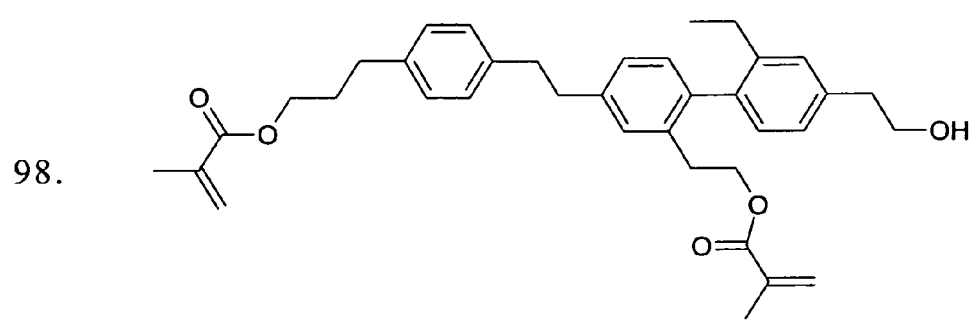


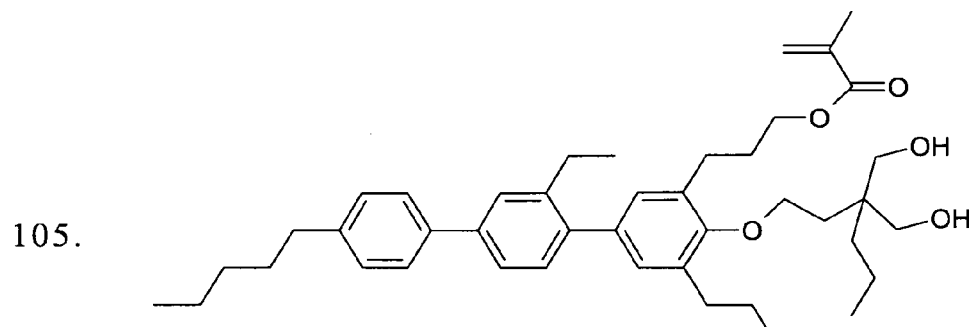
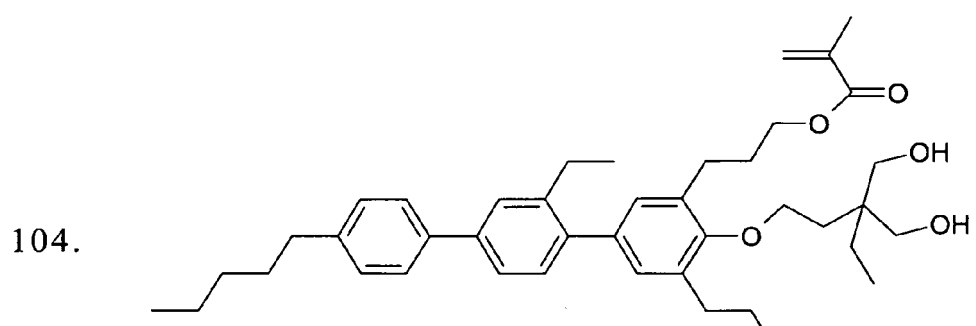
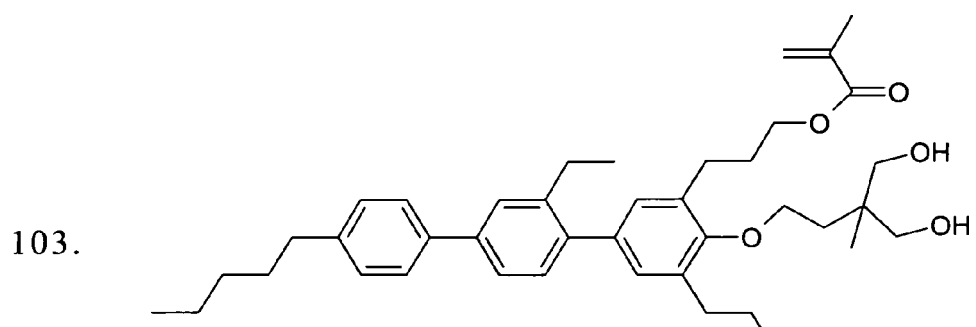


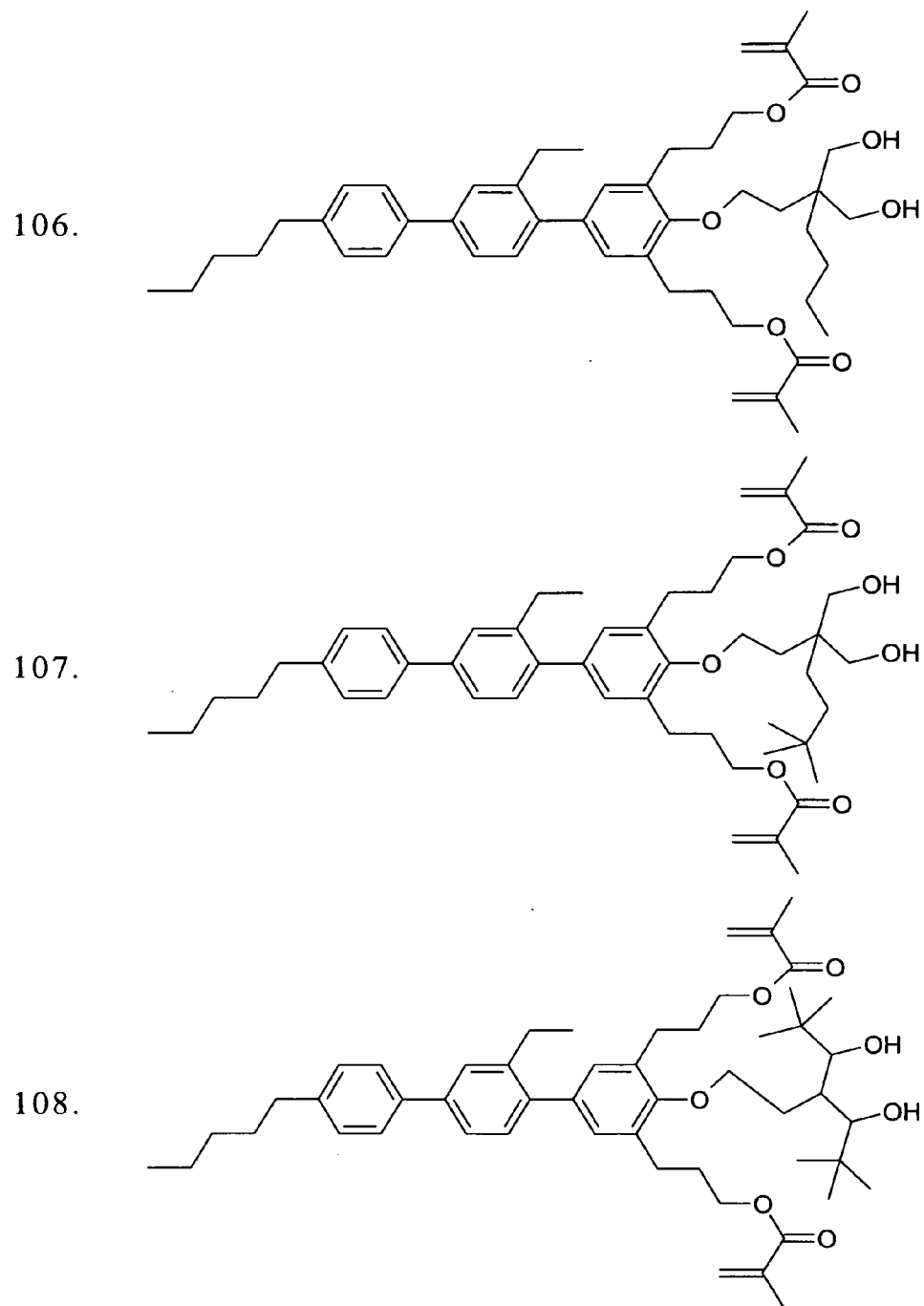


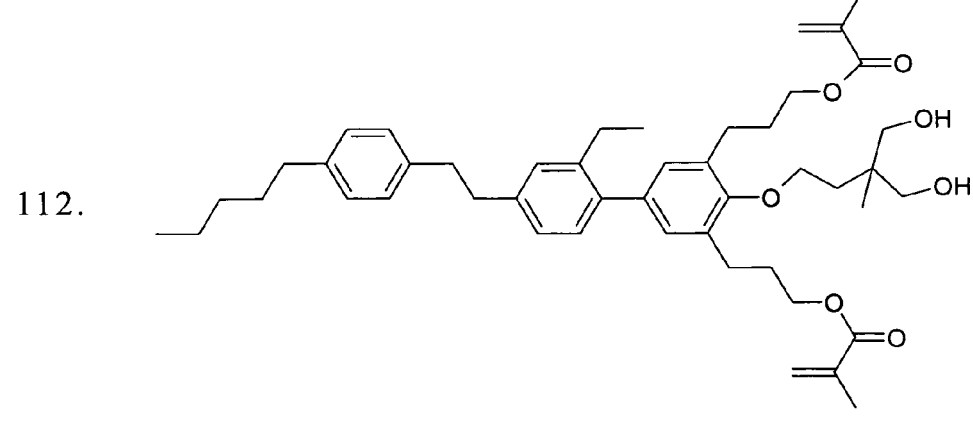
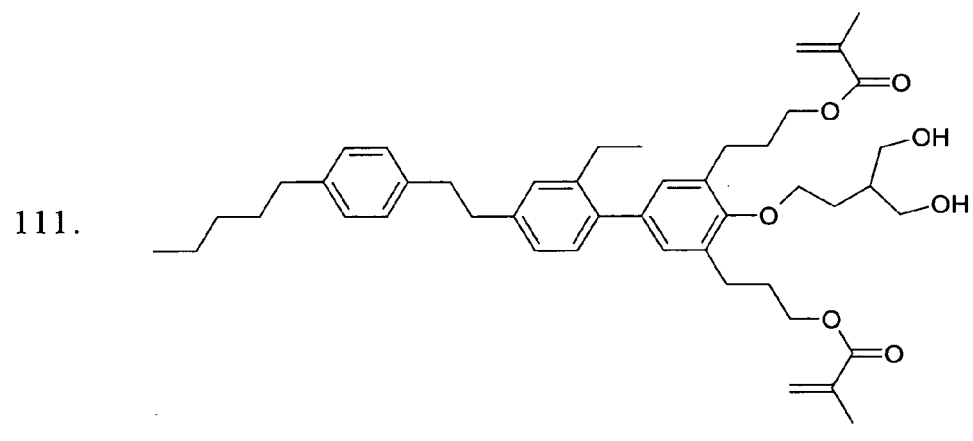
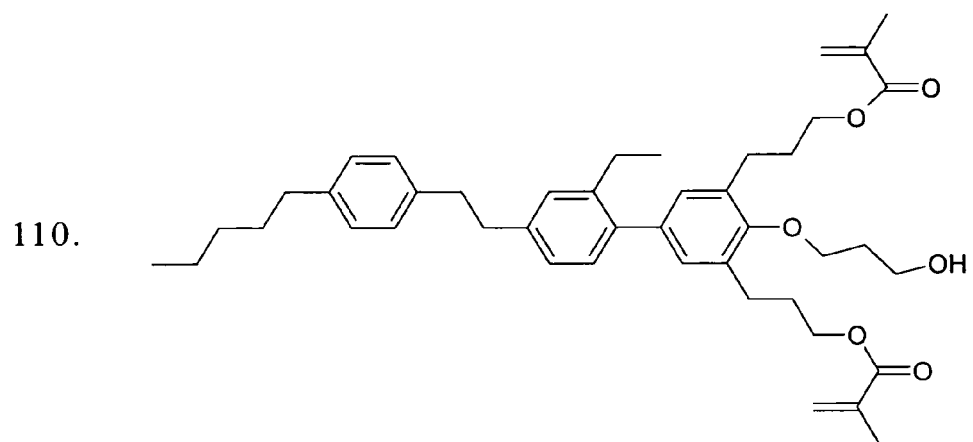
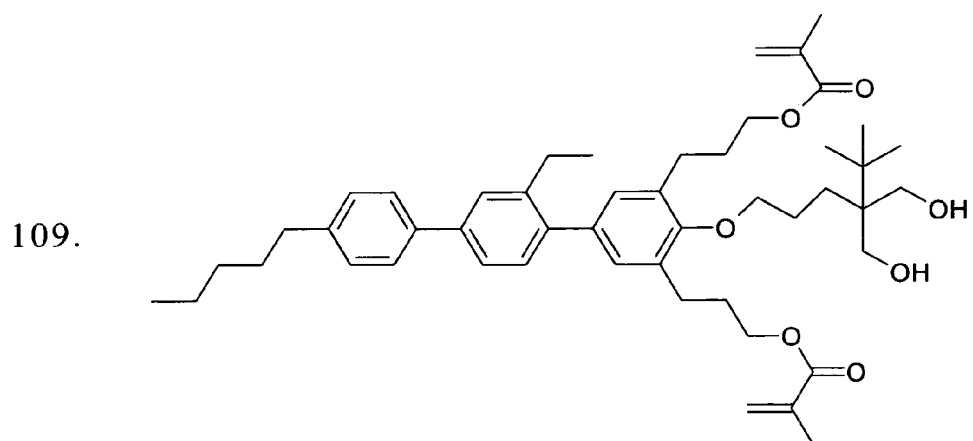


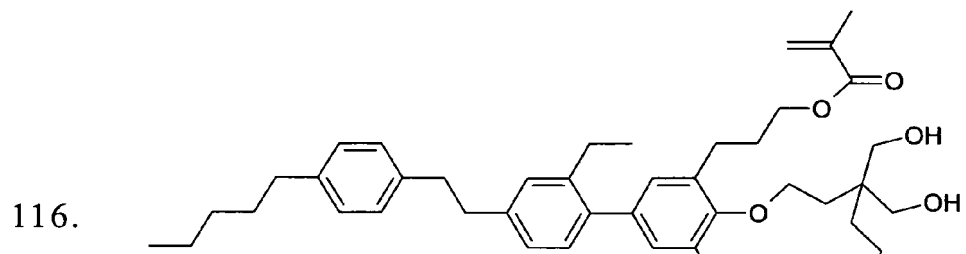
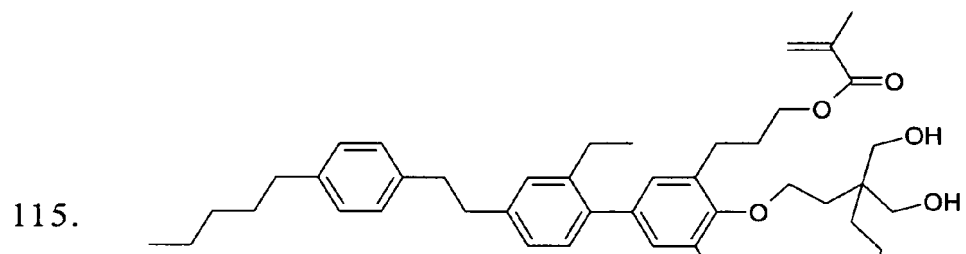
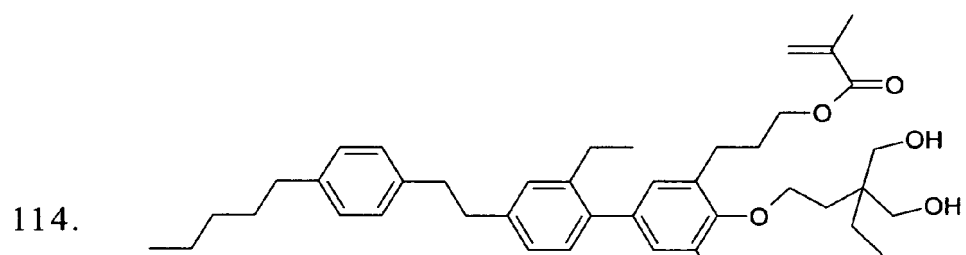
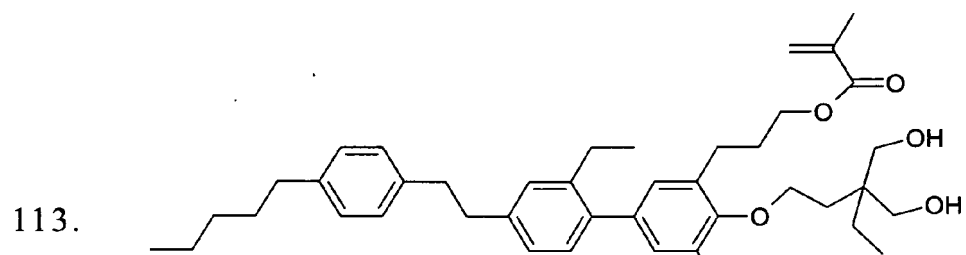


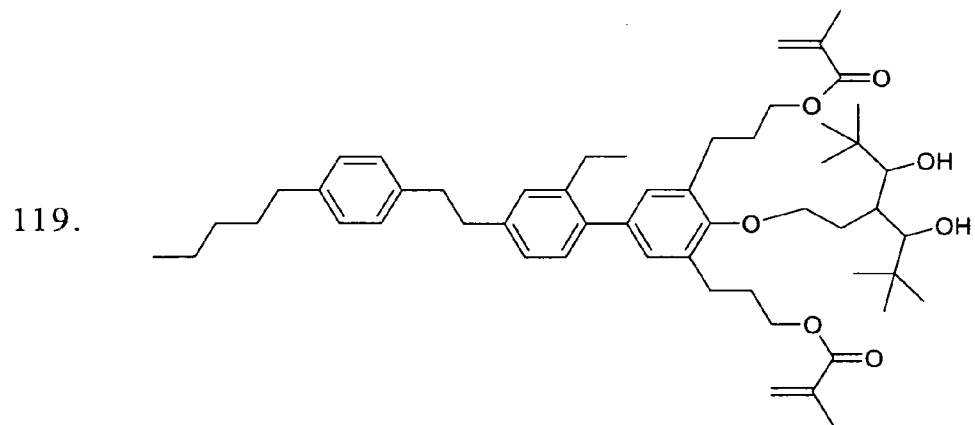
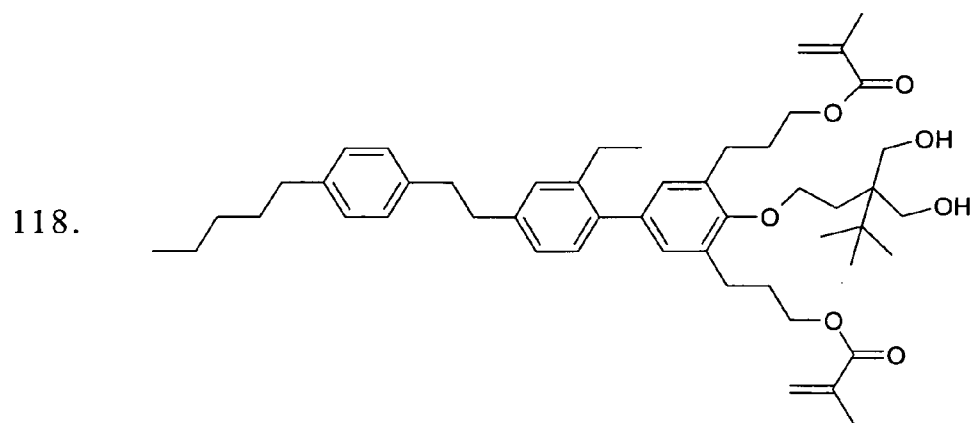
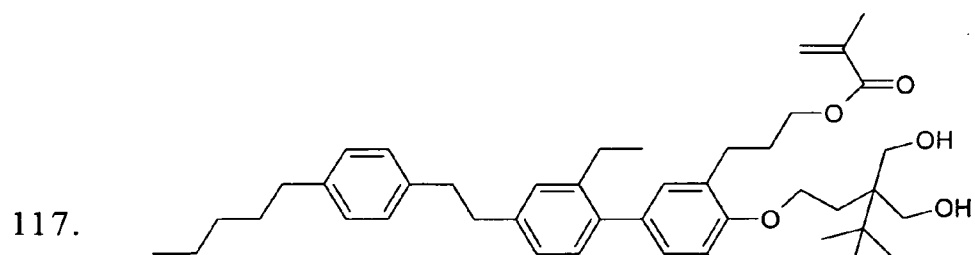


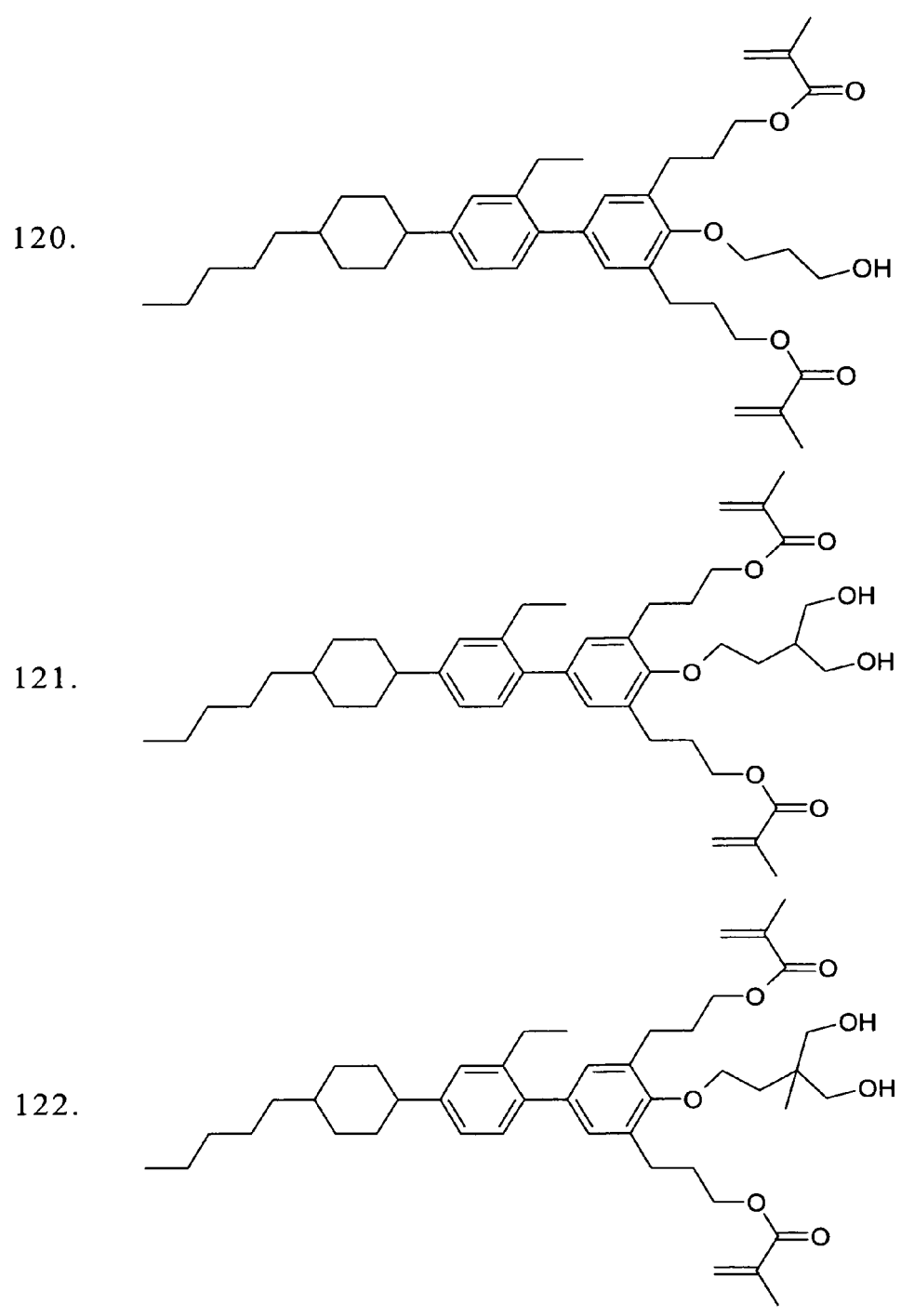




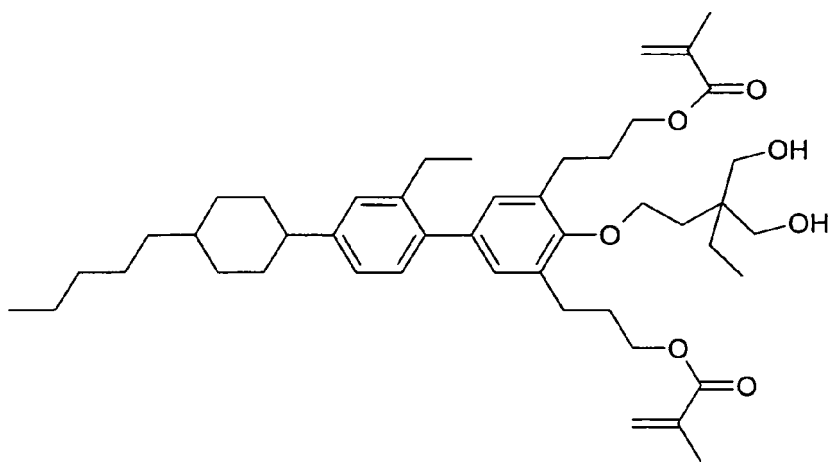




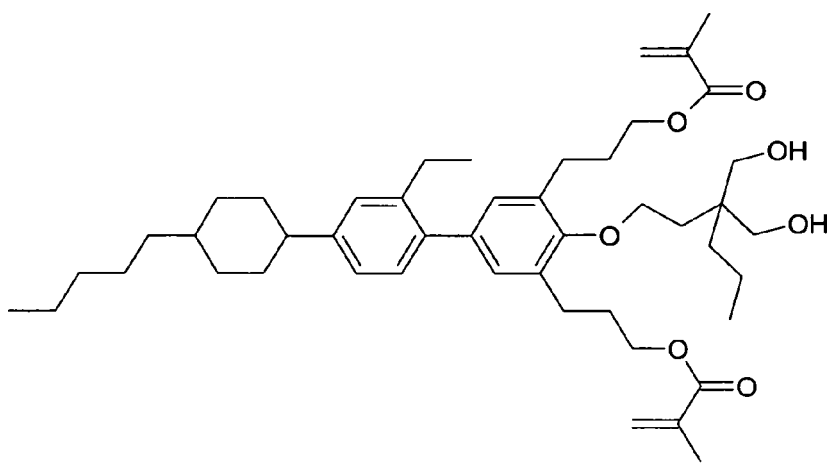




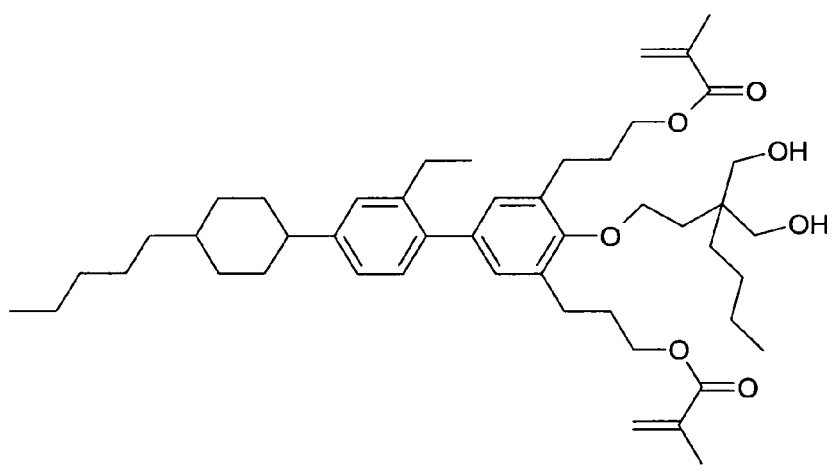
123.



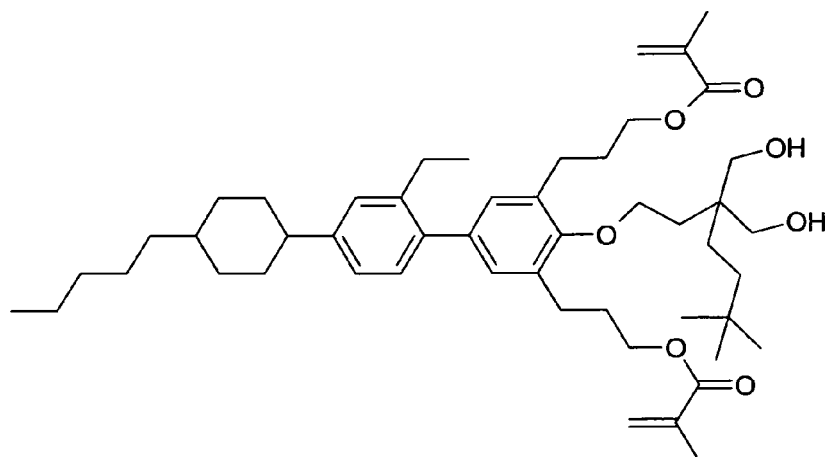
124.



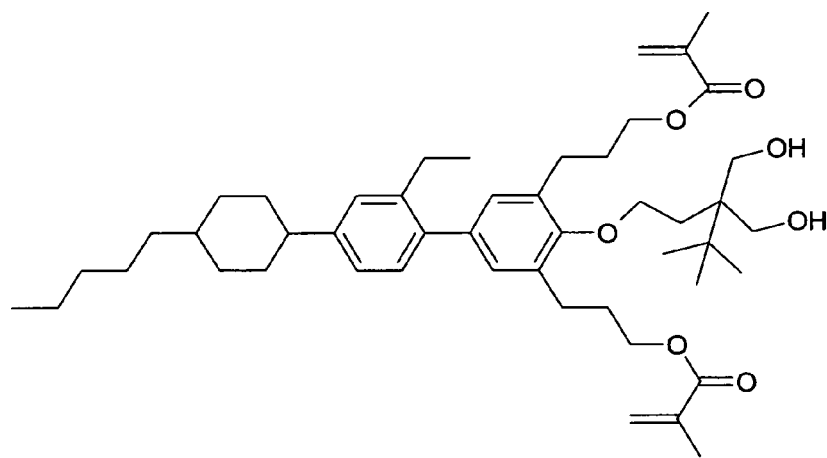
125.



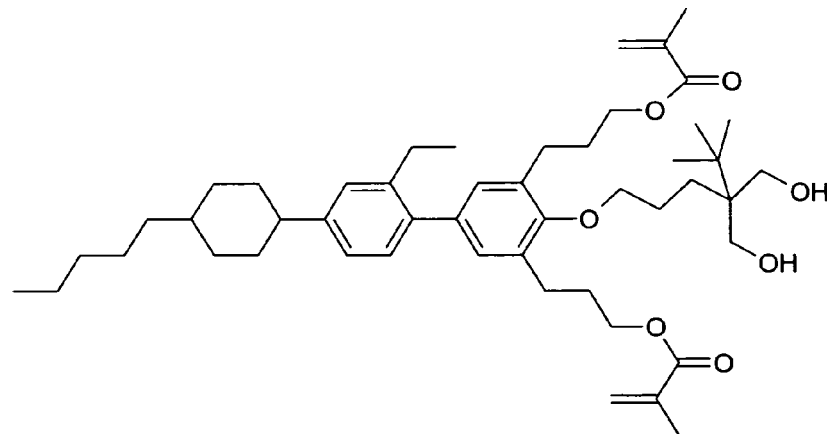
126.

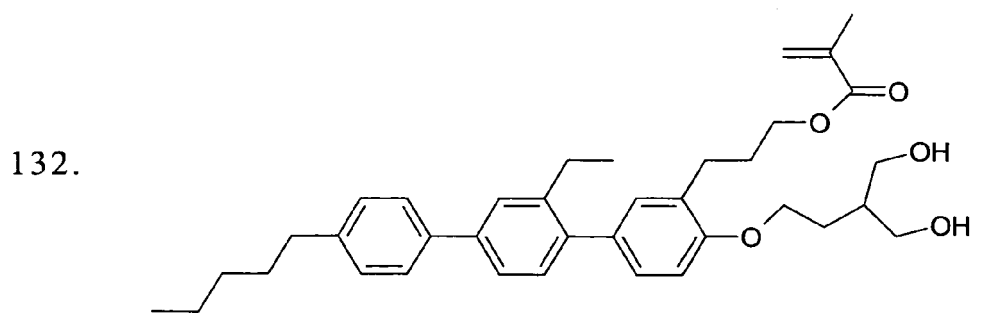
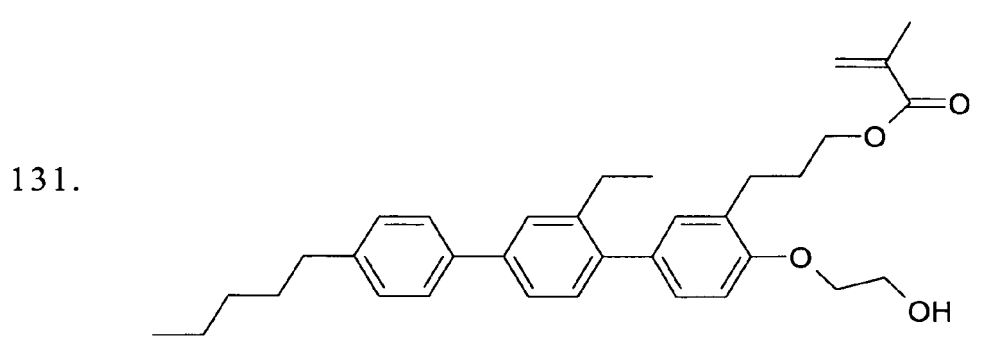
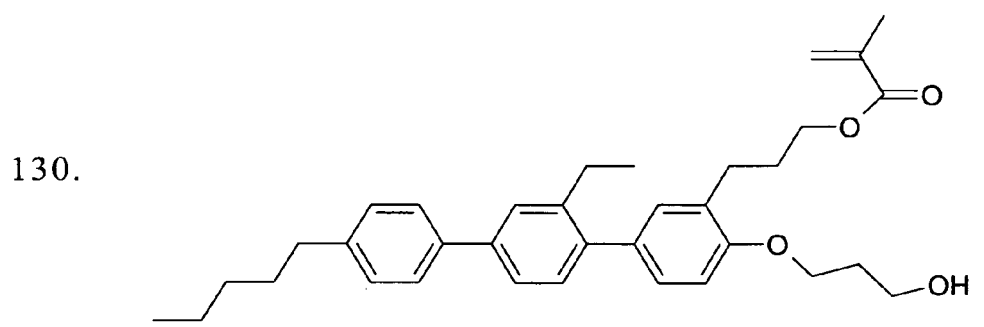
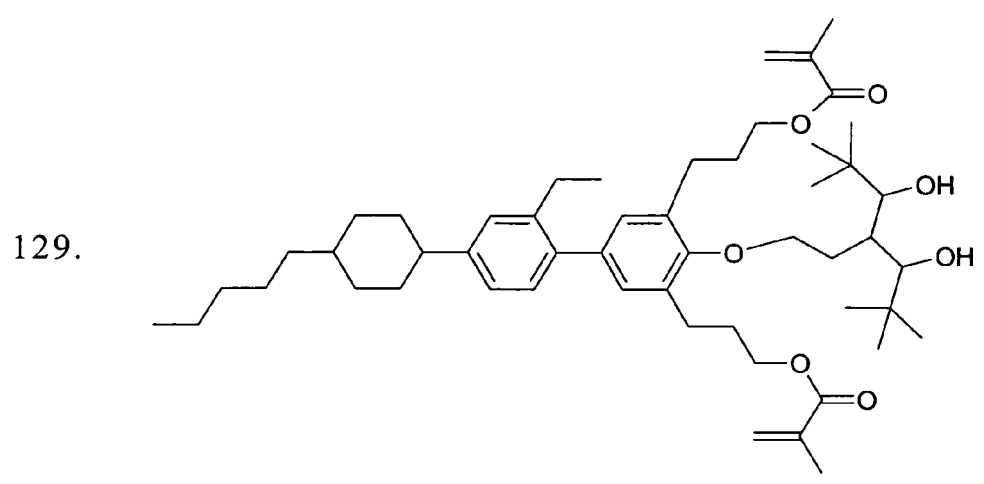


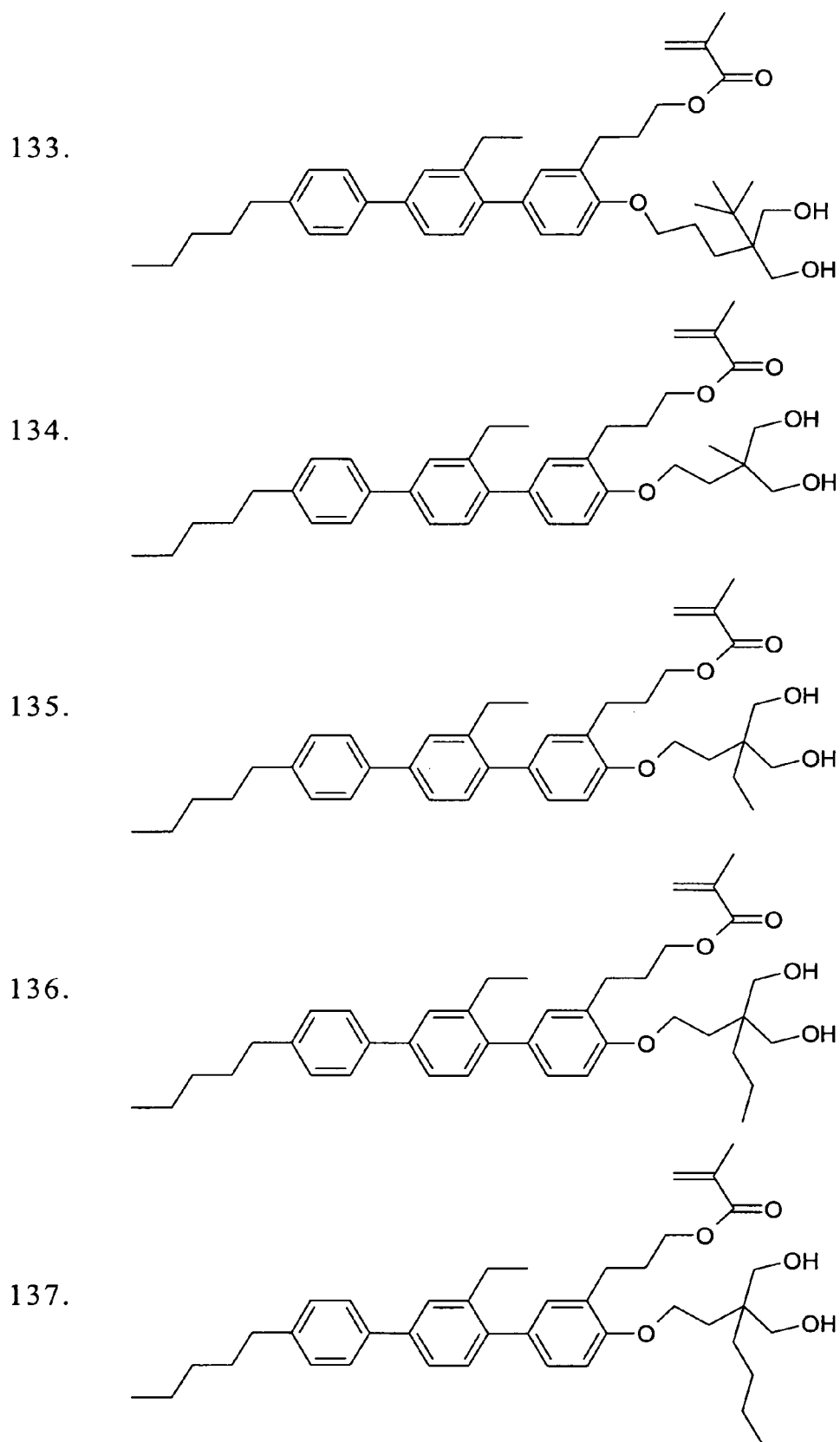
127.

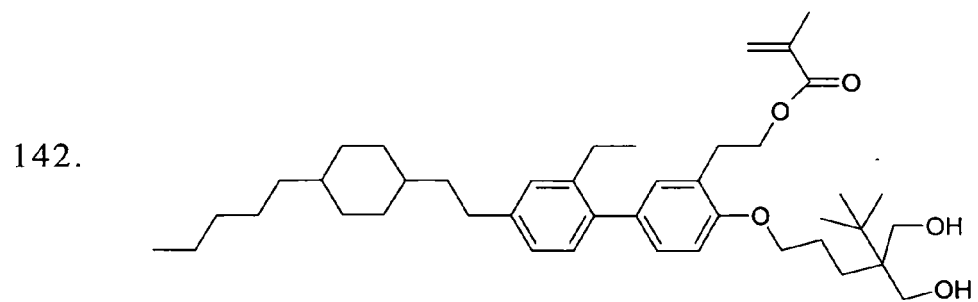
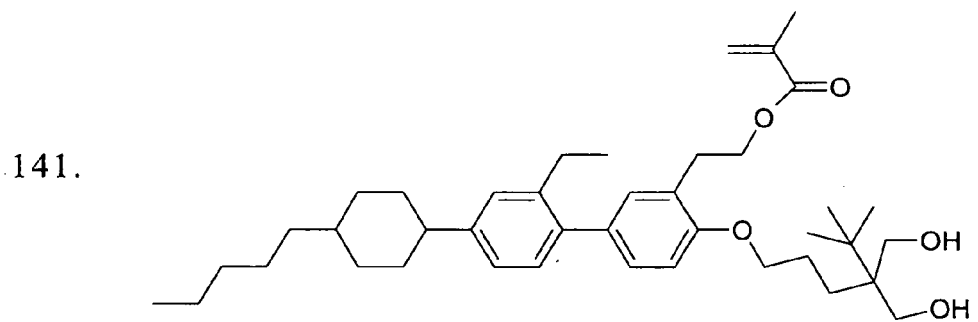
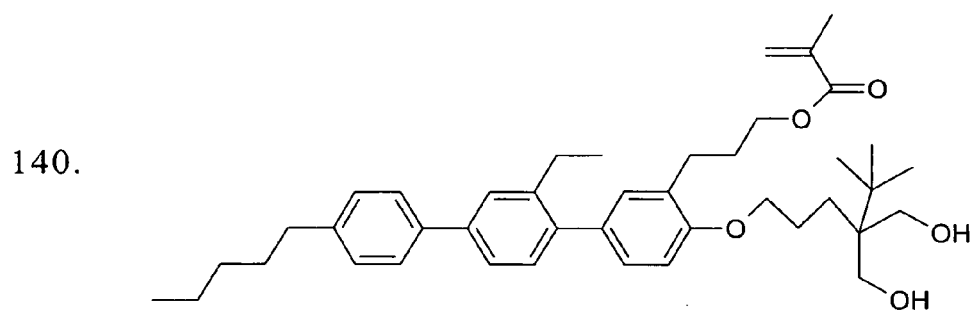
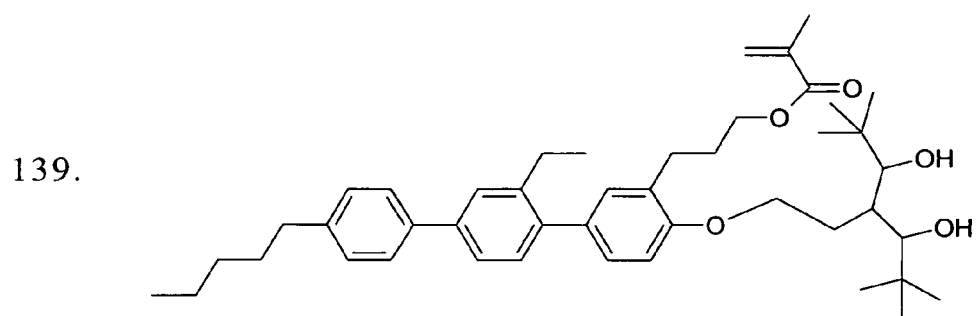
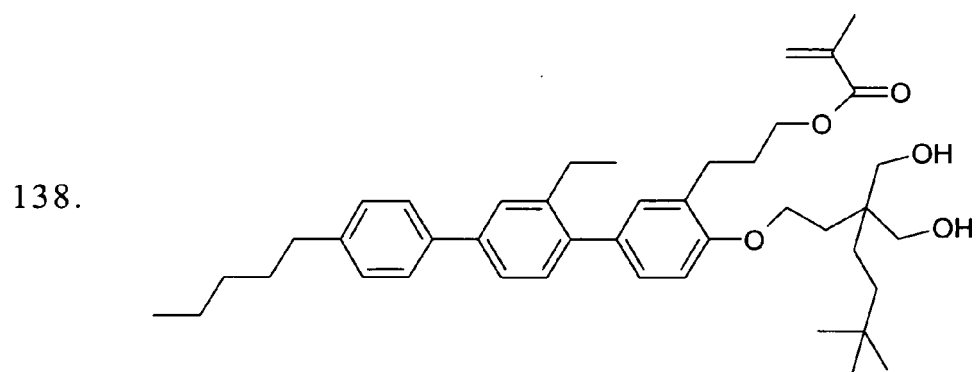


128.

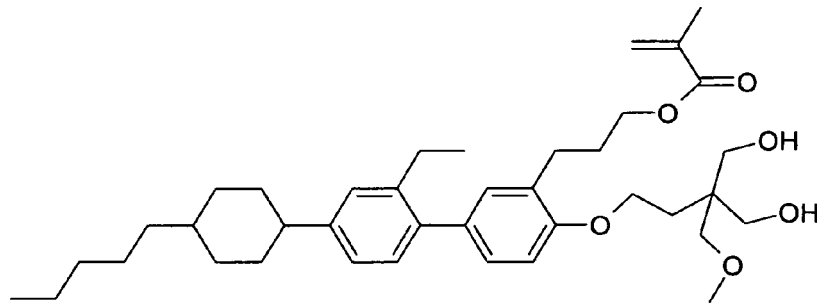




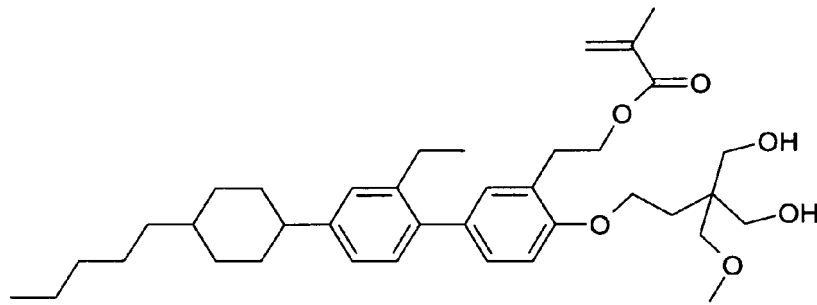




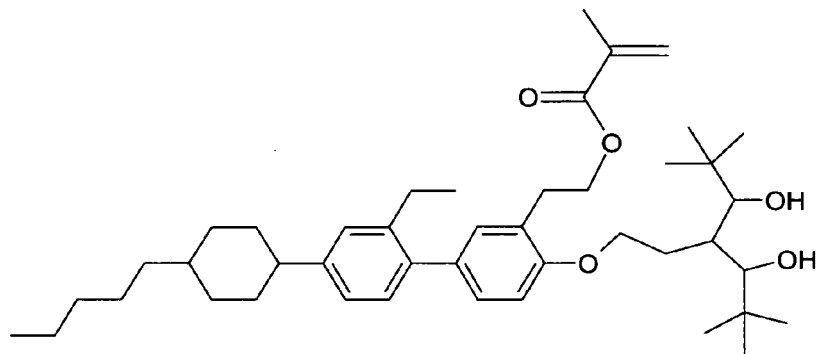
143.



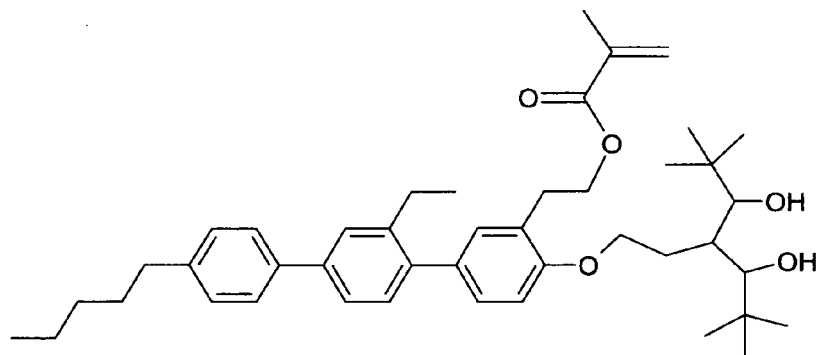
144.



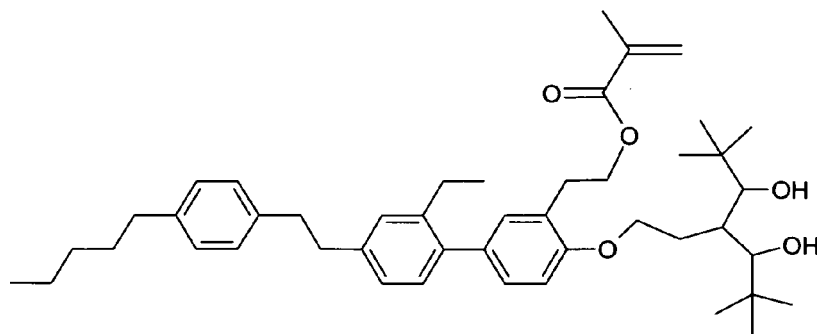
145.

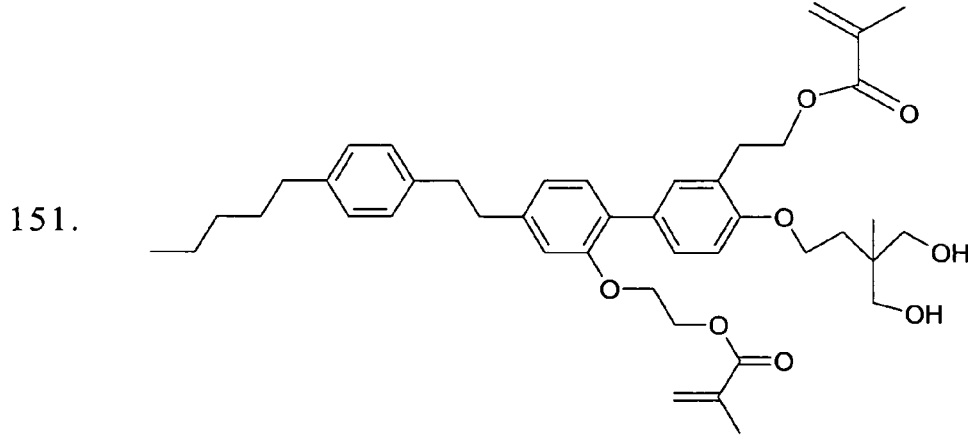
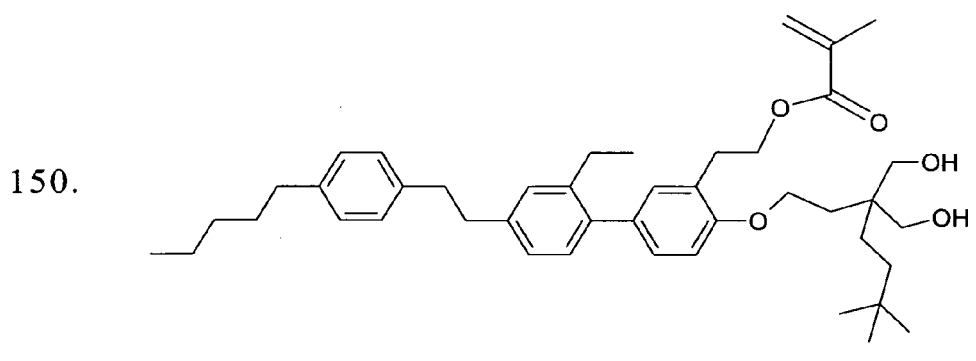
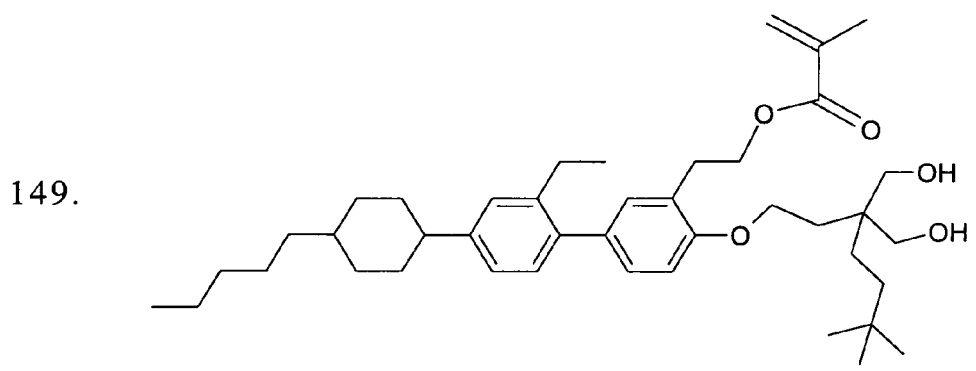
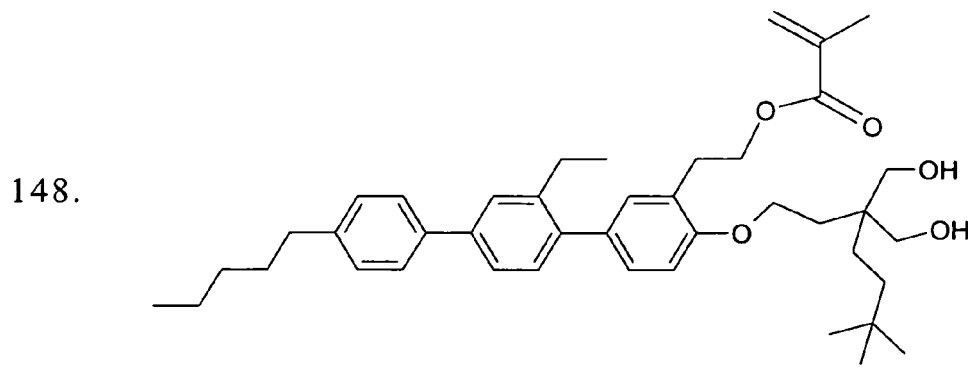


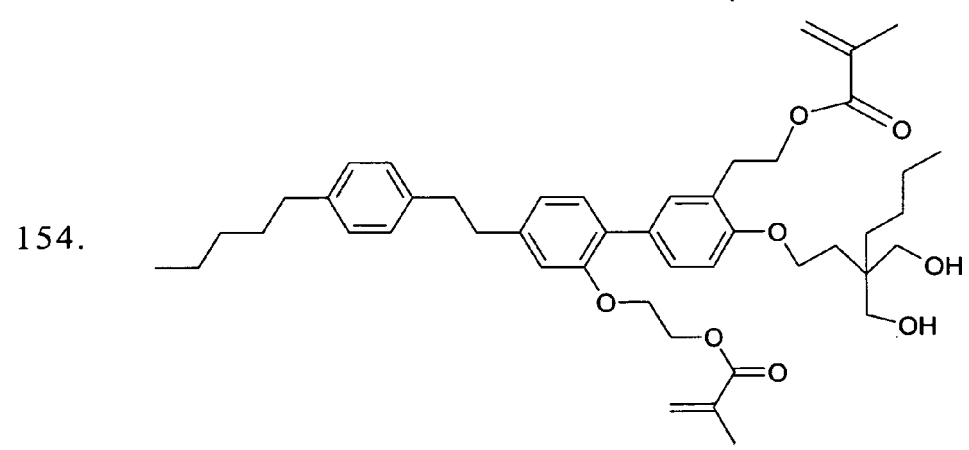
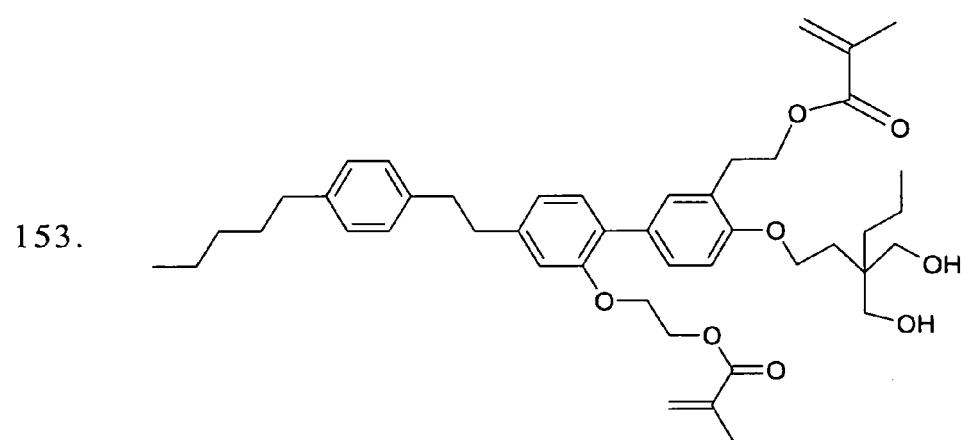
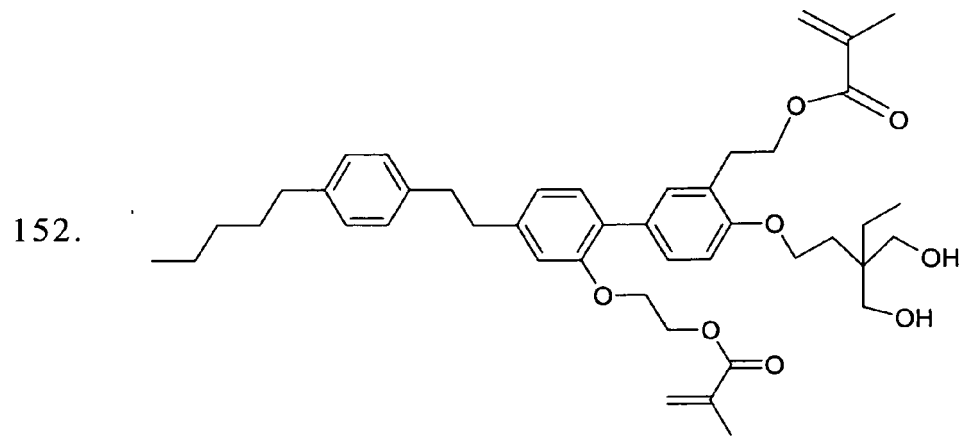
146.

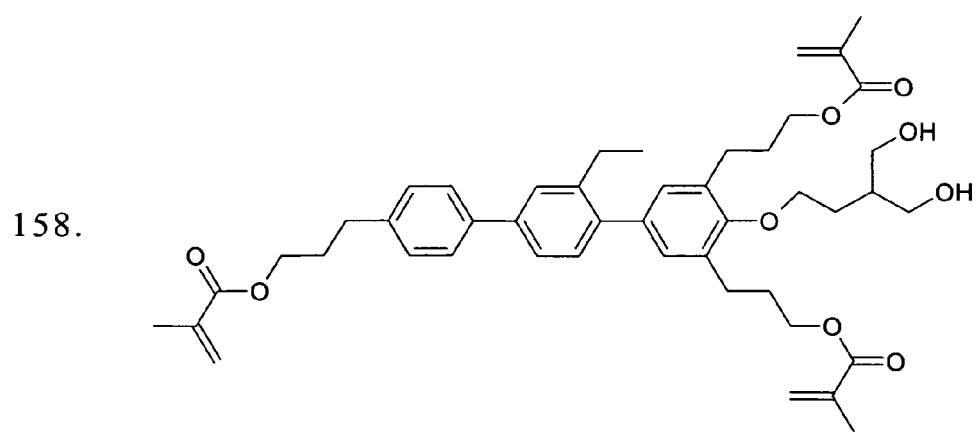
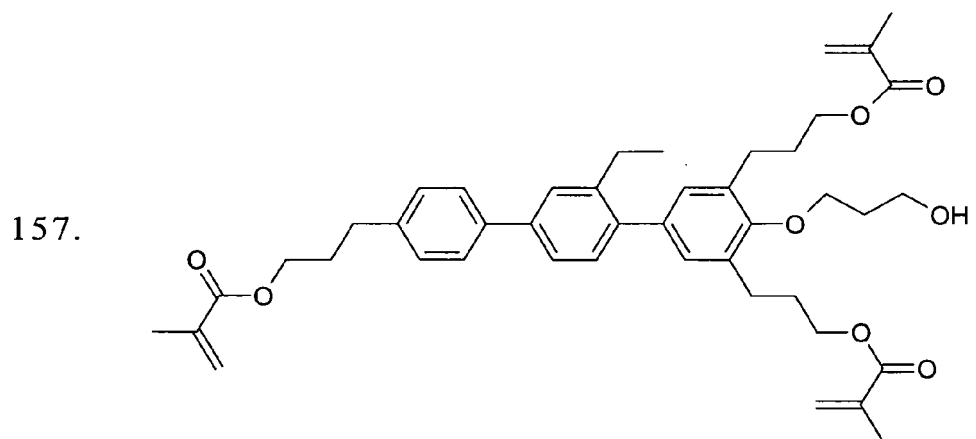
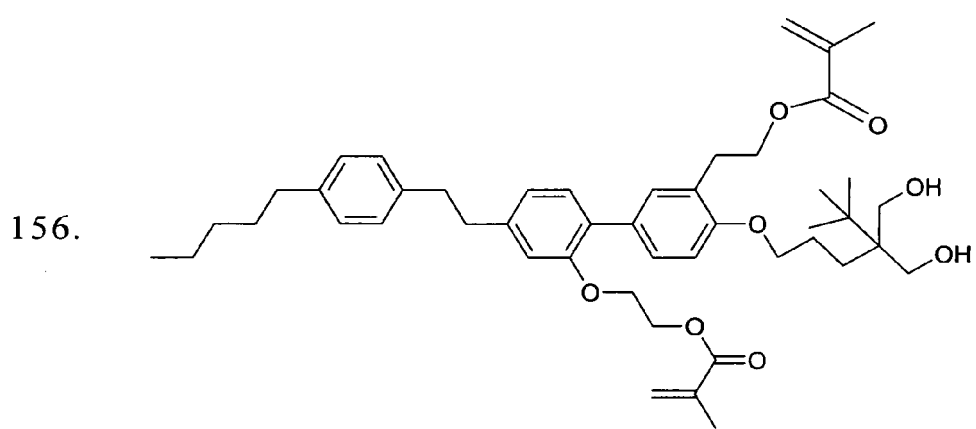
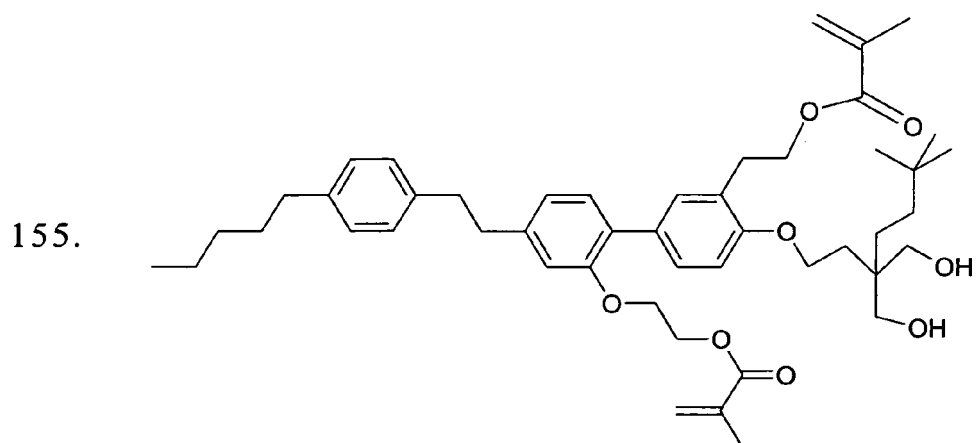


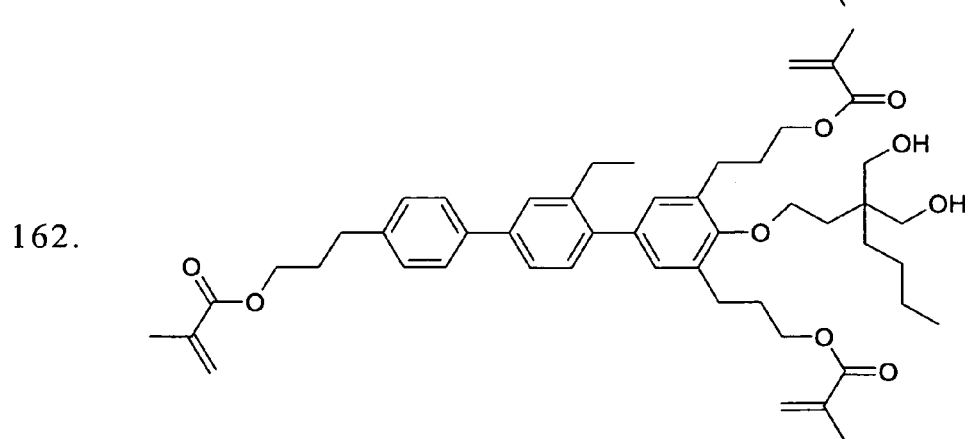
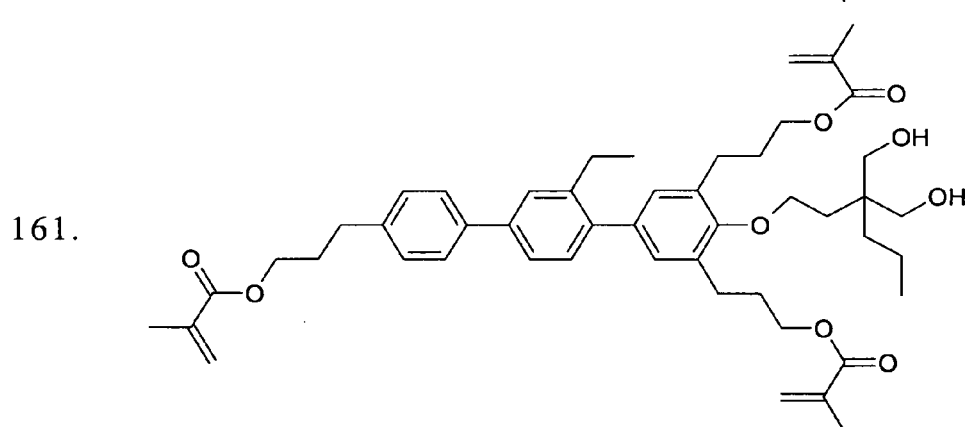
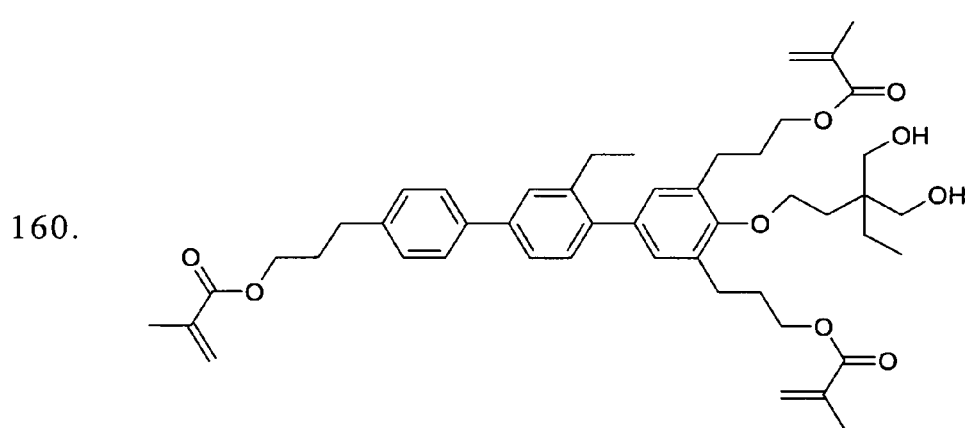
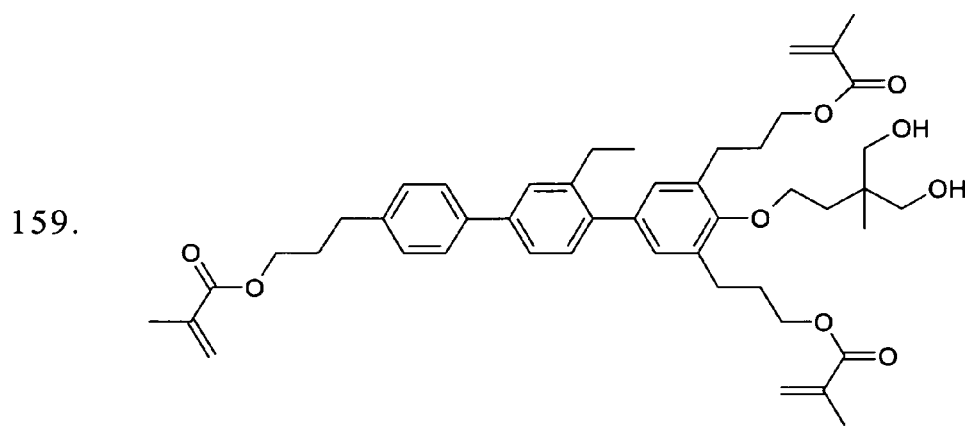
147.

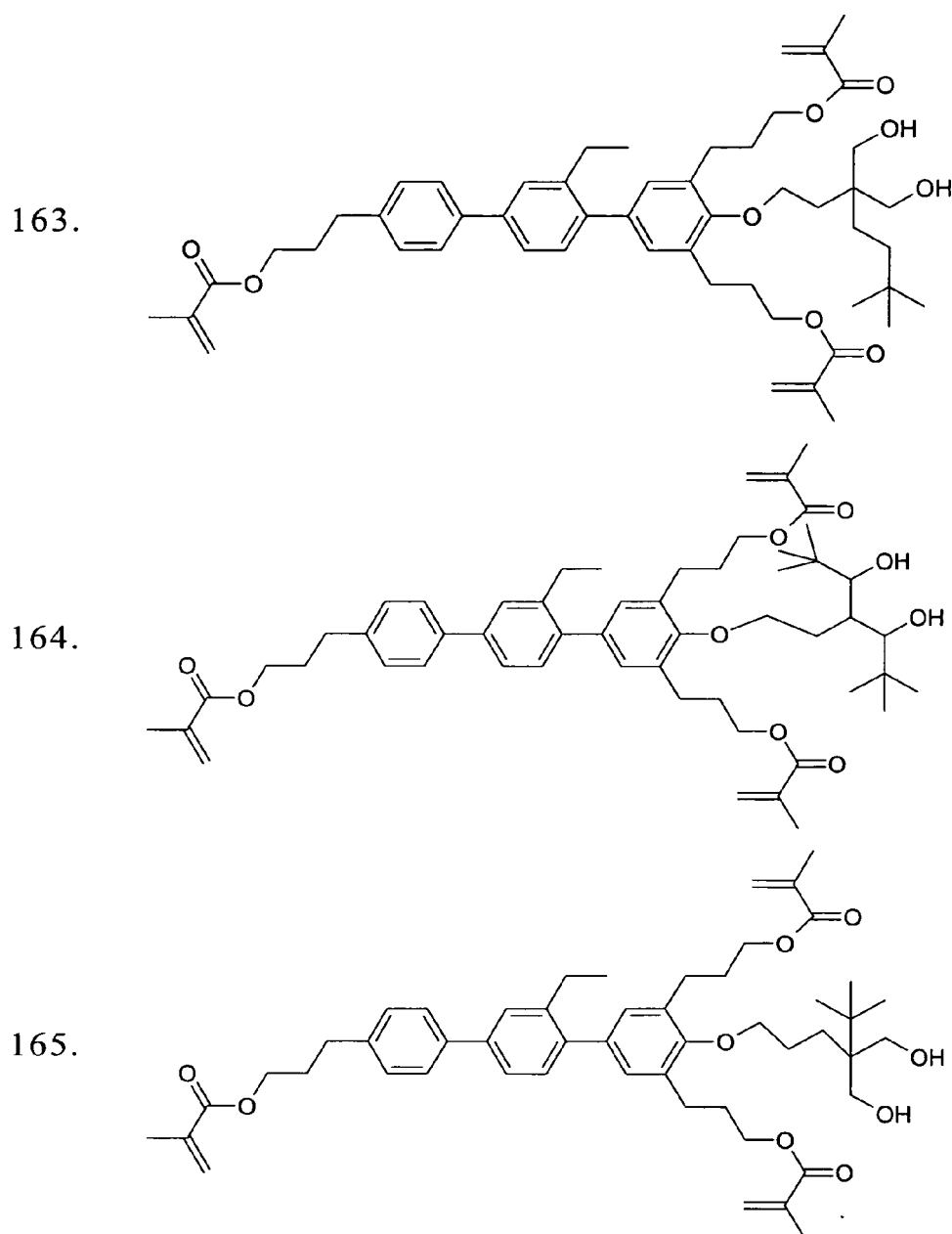












## B) 混合物實例

使用由所示重量百分比之低分子量組分組成的以下液晶混合物製備本發明之LC介質。

### H1：向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )

CY-3-O2	15.50%	澄清點[°C]：75.1
CCY-3-O3	8.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]：0.098
CCY-4-O2	10.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]：-3.0
CPY-2-O2	5.50%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C]：3.4
CPY-3-O2	11.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]：6.4

CCH-34	9.25%	$K_1$ [pN, 20°C] : 13.1
CCH-23	24.50%	$K_3$ [pN, 20°C] : 13.3
PYP-2-3	8.75%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 113
PCH-301	7.00%	$V_0$ [20°C, V] : 2.22

**H2 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O4	14.00%	澄清點[°C] : 80.0
CCY-3-O2	9.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.090
CCY-3-O3	9.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : -3.3
CPY-2-O2	10.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.4
CPY-3-O2	10.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 6.7
CCY-3-1	8.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 15.1
CCH-34	9.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 14.6
CCH-35	6.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 140
PCH-53	10.00%	$V_0$ [20°C, V] : 2.23
CCH-301	6.00%	
CCH-303	9.00%	

**H3 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-3-V1	9.00%	澄清點[°C] : 74.7
CCH-23	18.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.098
CCH-34	3.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : -3.4
CCH-35	7.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.5
CCP-3-1	5.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 6.9
CCY-3-O2	11.50%	$K_1$ [pN, 20°C] : 14.9
CPY-2-O2	8.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 15.9
CPY-3-O2	11.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 108
CY-3-O2	15.50%	$V_0$ [20°C, V] : 2.28
PY-3-O2	11.50%	

**H4 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-3-V	37.50%	澄清點[°C] : 74.8
CC-3-V1	2.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.099
CCY-4-O2	14.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : -2.9
CPY-2-O2	10.50%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.7
CPY-3-O2	9.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 6.6
CY-3-O2	15.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 12.2
CY-3-O4	4.50%	$K_3$ [pN, 20°C] : 13.4
PYP-2-4	5.50%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 92
PPGU-3-F	1.00%	$V_0$ [20°C, V] : 2.28

**H5 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CCH-23	20.00%	澄清點[°C] : 74.8
CCH-301	6.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.105
CCH-34	6.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : -3.2
CCP-3-1	3.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.5
CCY-3-O2	11.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 6.8
CPY-2-O2	12.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 12.7
CPY-3-O2	11.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 13.6
CY-3-O2	14.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 120
CY-3-O4	4.00%	$V_0$ [20°C, V] : 2.16
PCH-301	4.00%	
PYP-2-3	9.00%	

**H6 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-4-V	17.00%	澄清點[°C] : 106.1
CCP-V-1	15.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.120
CCPC-33	2.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : -3.6
CCY-3-O2	4.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.5
CCY-3-O3	5.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 7.0
CCY-4-O2	5.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 16.8
CLY-3-O2	3.50%	$K_3$ [pN, 20°C] : 17.3
CLY-3-O3	2.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 207
CPY-2-O2	8.00%	$V_0$ [20°C, V] : 2.33
CPY-3-O2	10.00%	
CY-3-O4	17.00%	
PYP-2-3	11.00%	

**H7 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O2	15.00%	澄清點[°C] : 75.5
CCY-4-O2	9.50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.108
CCY-5-O2	5.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : -3.0
CPY-2-O2	9.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.5
CPY-3-O2	9.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 6.5
CCH-34	9.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 12.9
CCH-23	22.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 13.0
PYP-2-3	7.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 115
PYP-2-4	7.50%	$V_0$ [20°C, V] : 2.20
PCH-301	7.00%	

**H8 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O2	15.00%	澄清點[ $^{\circ}\text{C}$ ] : 74.7
CY-5-O2	6.50%	$\Delta n$ [589 nm, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 0.108
CCY-3-O2	11.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : -3.0
CPY-2-O2	5.50%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 3.6
CPY-3-O2	10.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 6.6
CC-3-V	28.50%	$K_1$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 12.9
CC-3-V1	10.00%	$K_3$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 15.7
PYP-2-3	12.50%	$\gamma_1$ [mPa·s, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 97
PPGU-3-F	0.50%	$V_0$ [ $20^{\circ}\text{C}$ , V] : 2.42

**H9 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CCH-35	9.50%	澄清點[ $^{\circ}\text{C}$ ] : 79.1
CCH-501	5.00%	$\Delta n$ [589 nm, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 0.091
CCY-2-1	9.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : -3.6
CCY-3-1	10.50%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 3.5
CCY-3-O2	10.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 7.1
CCY-5-O2	9.50%	$K_1$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 14.6
CPY-2-O2	12.00%	$K_3$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 14.5
CY-3-O4	9.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 178
CY-5-O4	11.00%	$V_0$ [ $20^{\circ}\text{C}$ , V] : 2.12
PCH-53	13.50%	

**H10 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

BCH-32	4.00%	澄清點[ $^{\circ}\text{C}$ ] : 74.8
CC-3-V1	8.00%	$\Delta n$ [589 nm, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 0.106
CCH-23	13.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : -3.5
CCH-34	7.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 3.6
CCH-35	7.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 7.1
CCY-3-O2	13.00%	$K_1$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 14.8
CPY-2-O2	7.00%	$K_3$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 15.8
CPY-3-O2	12.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 115
CY-3-O2	12.00%	$V_0$ [ $20^{\circ}\text{C}$ , V] : 2.23
PCH-301	2.00%	
PY-3-O2	15.00%	

**H11 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O4	22.00%	澄清點[ $^{\circ}\text{C}$ ] : 86.9
CY-5-O4	12.00%	$\Delta n$ [589 nm, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 0.111
CCY-3-O2	6.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : -4.9
CCY-3-O3	6.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ] : 3.8

CCY-4-O2	6.00%	$\epsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 8.7
CPY-2-O2	10.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 14.9
CPY-3-O2	10.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 15.9
PYP-2-3	7.00%	$\gamma_1$ [mPa•s, 20°C] : 222
CC-3-V1	7.00%	$V_0$ [20°C, V] : 1.91
CC-5-V	10.00%	
CCPC-33	2.00%	
CCPC-35	2.00%	

**H12 : 向列型主體混合物( $\Delta\epsilon < 0$ )**

CY-3-O4	12.00%	澄清點[°C] : 86.0
CY-5-O2	10.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.110
CY-5-O4	8.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C] : -5.0
CCY-3-O2	8.00%	$\epsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.8
CCY-4-O2	7.00%	$\epsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 8.8
CCY-5-O2	6.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 14.7
CCY-2-1	8.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 16.0
CCY-3-1	7.00%	$\gamma_1$ [mPa•s, 20°C] : 250
CPY-3-O2	9.00%	$V_0$ [20°C, V] : 1.90
CPY-3-O2	9.00%	
BCH-32	6.00%	
PCH-53	10.00%	

**H13 : 向列型主體混合物( $\Delta\epsilon < 0$ )**

CC-3-V1	10.25%	澄清點[°C] : 74.7
CCH-23	18.50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.103
CCH-35	6.75%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C] : -3.1
CCP-3-1	6.00%	$\epsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.4
CCY-3-1	2.50%	$\epsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 6.4
CCY-3-O2	12.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 15.4
CPY-2-O2	6.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 16.8
CPY-3-O2	9.75%	$\gamma_1$ [mPa•s, 20°C] : 104
CY-3-O2	11.50%	$V_0$ [20°C, V] : 2.46
PP-1-2V1	3.75%	
PY-3-O2	13.00%	

**H14 : 向列型主體混合物( $\Delta\epsilon < 0$ )**

CC-3-V	27.50%	澄清點[°C] : 74.7
CC-3-V1	10.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.104
CCH-35	8.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C] : -3.0
CCY-3-O2	9.25%	$\epsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 3.4

CLY-3-O2	10.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 6.4
CPY-3-O2	11.75%	$K_1$ [pN, 20°C] : 15.3
PY-3-O2	14.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 16.2
PY-4-O2	9.00%	$\gamma_1$ [mPa•s, 20°C] : 88
PYP-2-4	0.50%	$V_0$ [20°C, V] : 2.44

**H15 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

CC-4-V	10.00%	澄清點[°C] : 77.0
CC-5-V	13.50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.113
PGU-3-F	6.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : 19.2
ACQU-2-F	10.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C] : 23.8
ACQU-3-F	12.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 4.6
PUQU-3-F	11.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 11.5
CCP-V-1	12.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 11.1
APUQU-2-F	6.00%	$\gamma_1$ [mPa•s, 20°C] : 122
APUQU-3-F	7.00%	$V_0$ [20°C, V] : 0.81
PGUQU-3-F	8.00%	
CPGU-3-OT	4.00%	

**H16 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

PGU-2-F	3.50%	澄清點[°C] : 77.0
PGU-3-F	7.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.105
CC-3-V1	15.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : 7.2
CC-4-V	18.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C] : 10.3
CC-5-V	20.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 3.1
CCP-V-1	6.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 15.3
APUQU-3-F	15.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 13.5
PUQU-3-F	5.50%	$\gamma_1$ [mPa•s, 20°C] : 63
PGP-2-4	3.00%	$V_0$ [20°C, V] : 1.53
BCH-32	7.00%	

**H17 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

APUQU-2-F	6.00%	澄清點[°C] : 74.0
APUQU-3-F	12.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.120
PUQU-3-F	18.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : 17.4
CPGU-3-OT	9.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C] : 22.0
CCGU-3-F	3.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 4.5
BCH-3F.F.F	14.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 10.1
CCQU-3-F	10.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 10.8
CC-3-V	25.00%	$\gamma_1$ [mPa•s, 20°C] : 111
PGP-2-2V	3.00%	$V_0$ [20°C, V] : 0.80

**H18 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

PUQU-3-F	15.00%	澄清點[°C] : 74.3
APUQU-2-F	5.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.120
APUQU-3-F	12.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : 14.9
CCQU-3-F	11.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 19.1
CCQU-5-F	1.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 4.3
CPGU-3-OT	5.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 11.2
CCP-30CF3	4.50%	$K_3$ [pN, 20°C] : 10.8
CGU-3-F	10.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 98
PGP-2-3	1.50%	$V_0$ [20°C, V] : 0.91
PGP-2-2V	8.00%	
CC-3-V	26.50%	

**H19 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

CCQU-3-F	9.00%	澄清點[°C] : 94.5
CCQU-5-F	9.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.121
PUQU-3-F	16.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : 20.4
APUQU-2-F	8.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 24.7
APUQU-3-F	9.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 4.3
PGUQU-3-F	8.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 12.1
CPGU-3-OT	7.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 13.9
CC-4-V	18.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 163
CC-5-V	5.00%	$V_0$ [20°C, V] : 0.81
CCP-V-1	6.00%	
CCPC-33	3.00%	
PPGU-3-F	2.00%	

**H20 : 向列型主體混合物( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

CC-3-V	28.50%	澄清點[°C] : 85.6
CCP-V1	3.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C] : 0.121
CCPC-33	2.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C] : 19.5
PGU-2-F	4.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C] : 23.8
CCQU-3-F	8.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C] : 4.3
CCQU-5-F	6.00%	$K_1$ [pN, 20°C] : 11.6
CCGU-3-F	3.00%	$K_3$ [pN, 20°C] : 12.7
PUQU-2-F	2.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C] : 126
PUQU-3-F	10.00%	$V_0$ [20°C, V] : 0.81
APUQU-2-F	6.00%	
APUQU-3-F	9.00%	
PGUQU-3-F	5.00%	

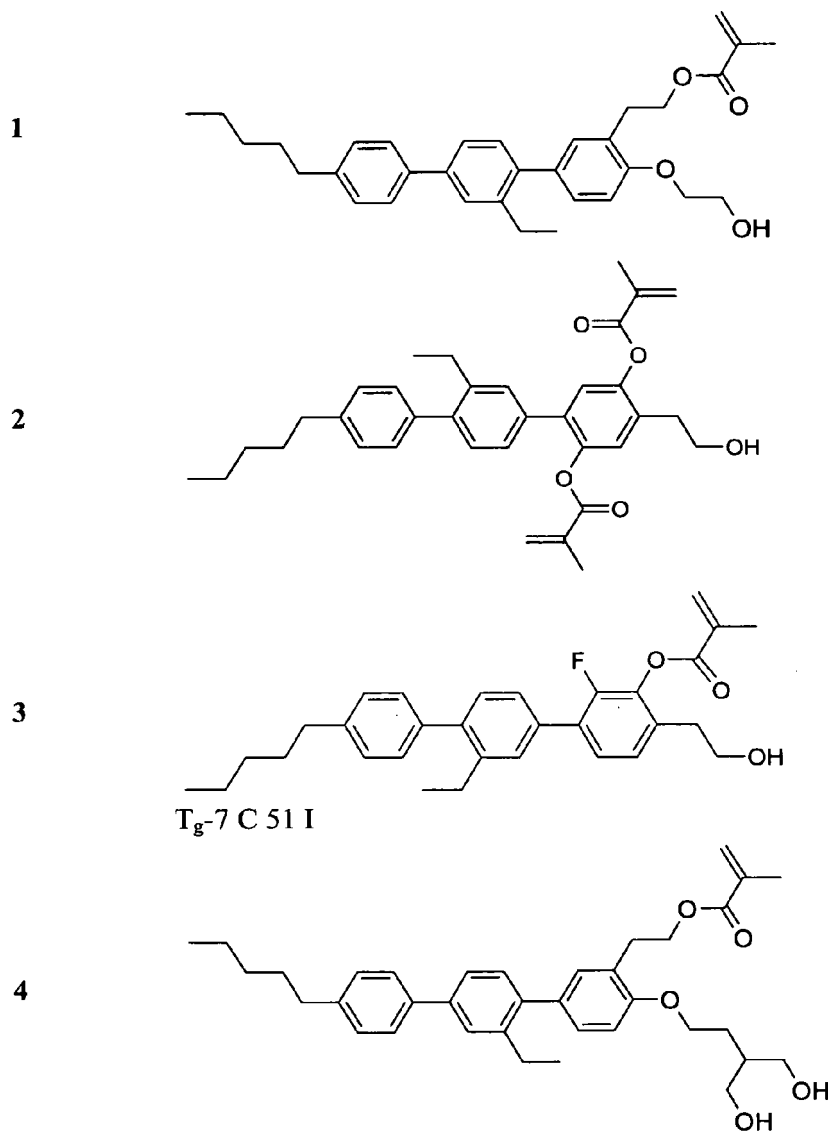
PGUQU-4-F	5.00%
PGUQU-5-F	4.00%
CPGU-3-OT	4.00%
PPGU-3-F	0.50%

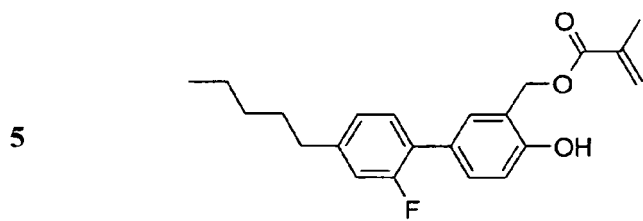
使用以下可聚合自配向添加劑：

聚合自配向添加劑  
編號

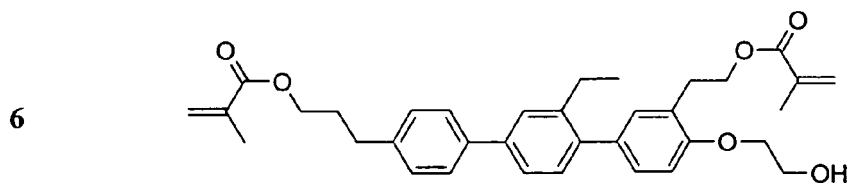
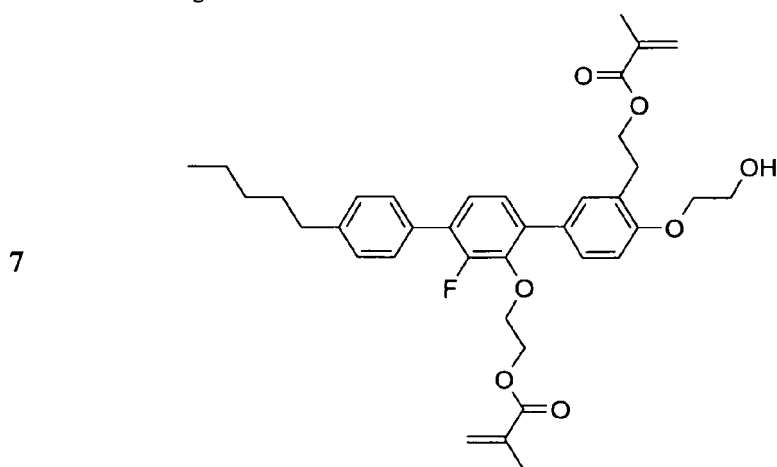
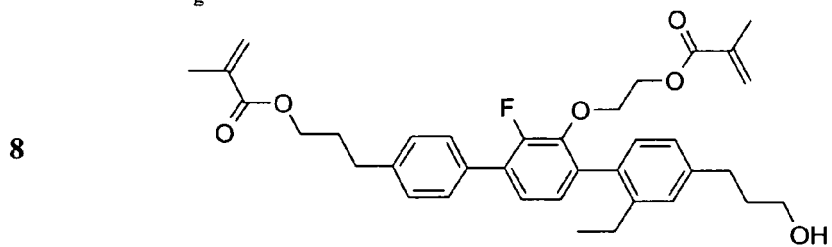
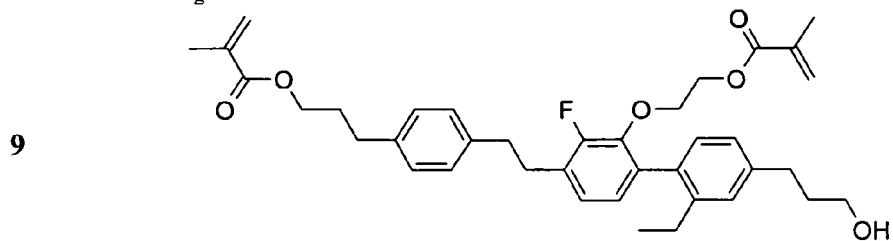
結構

適當時相特徵( $T_g$ ：玻璃轉化溫度，C：結晶，I：各向同性相)，轉化溫度以 $^{\circ}\text{C}$ 為單位

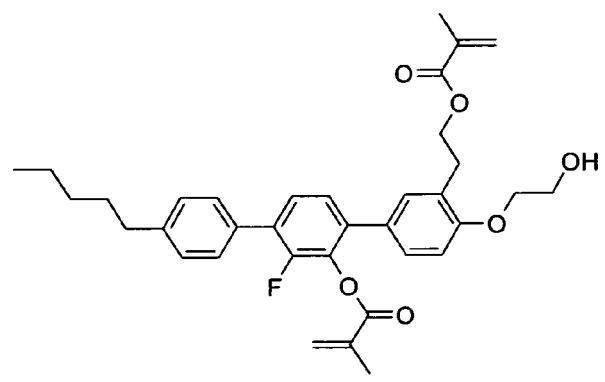




C 57 I

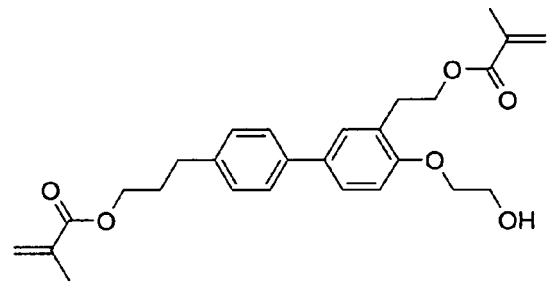
T<sub>g</sub>-16 C 86 IT<sub>g</sub>-21 IT<sub>g</sub>-26 IT<sub>g</sub>-36 I

10

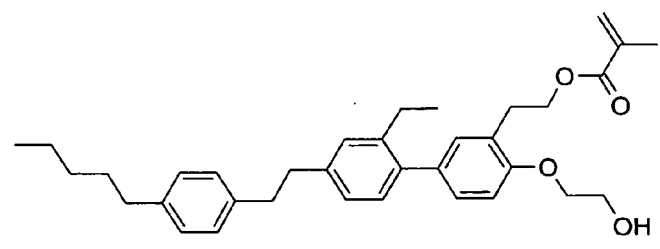


T<sub>g</sub>-3 I

11

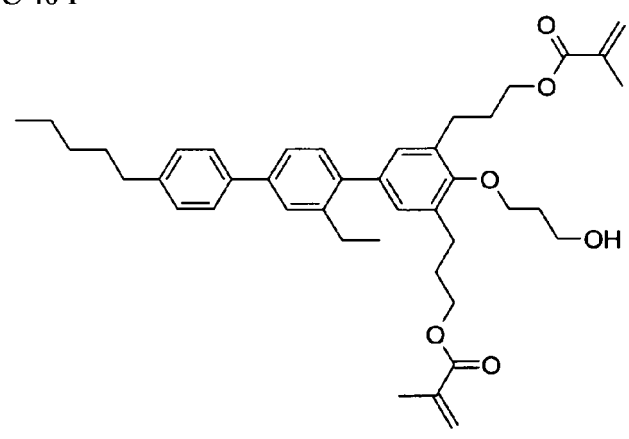


12

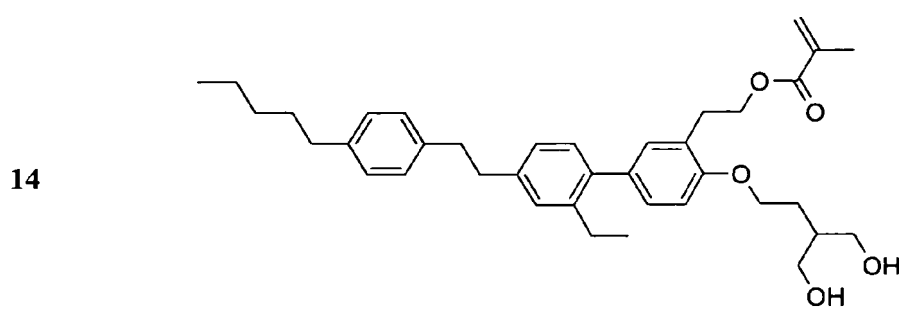


C 40 I

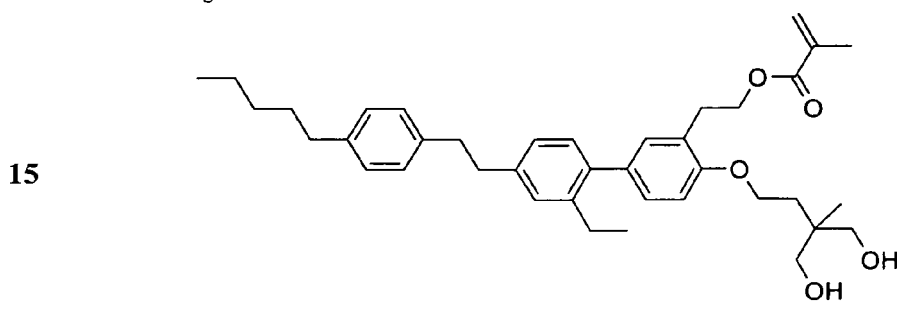
13



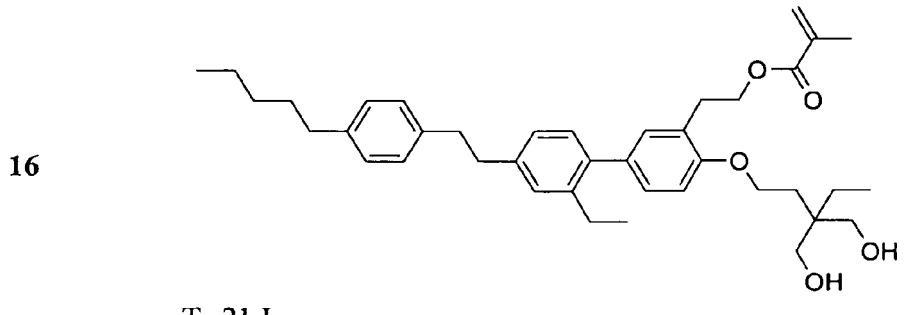
T<sub>g</sub>-38 I



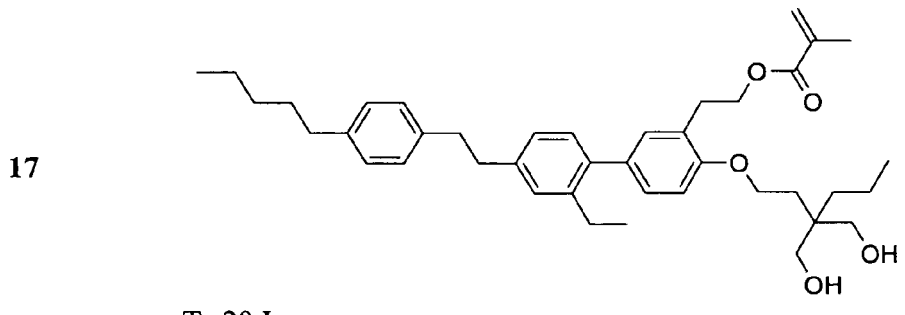
T<sub>g</sub>-26 C 54 I



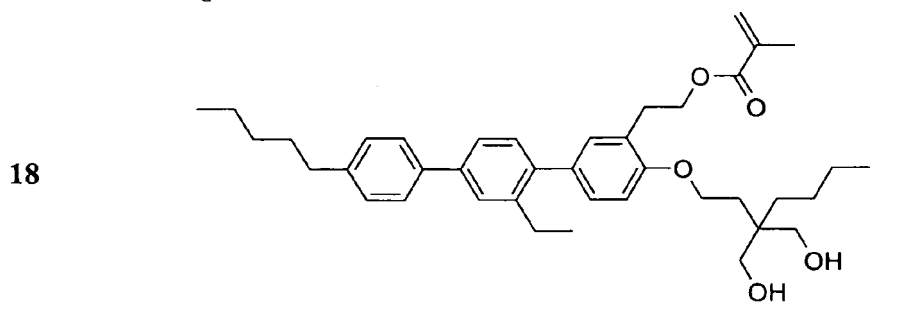
T<sub>g</sub>-24 I



T<sub>g</sub>-21 I

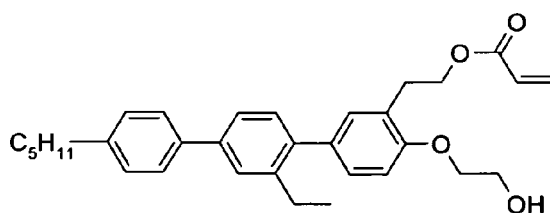


T<sub>g</sub>-20 I

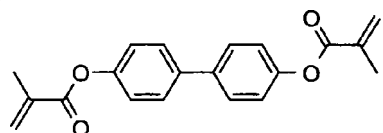


T<sub>g</sub>-14 I

19



使用以下可聚合化合物：



RM-1

### 混合物實例1

將可聚合自配向添加劑**1** (2.0重量%)添加至VA型向列型LC介質**H1** ( $\Delta\epsilon < 0$ )中，且將混合物均質化。

於無預配向層之測試單元中的用途：

將所形成之混合物引入測試單元(無聚醯亞胺配向層，層厚度  $d \approx 4.0 \mu\text{m}$ ，兩側塗有ITO，用於多域轉換之結構化ITO，無鈍化層)中。LC介質關於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向保持穩定直至澄清點，且所形成之VA單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

在使用添加劑(諸如可聚合自配向添加劑**1**)的情況下，不再需要用於PM-VA、PVA、MVA及類似技術之VA配向層。

### 混合物實例2

將可聚合自配向添加劑**1** (2.0重量%)添加至VA-IPS型向列型LC介質**H15** ( $\Delta\epsilon > 0$ )中，且將混合物均質化。

於無預配向層之測試單元中的用途：

將所形成之混合物引入測試單元(無聚醯亞胺配向層，層厚度  $d \approx 4.0 \mu\text{m}$ ，一個基板表面上排列ITO叉指式電極，相對基板表面上為玻璃，無鈍化層)中。LC介質相對於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向保持穩定直至澄清點，且所形成之VA-IPS單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

在使用添加劑(諸如可聚合自配向添加劑**1**)的情況下，不再需要用於VA-IPS、HT-VA及類似技術之VA配向層。

### 混合物實例3-20

將可聚合自配向添加劑**2-19** (重量%，根據表5)添加至類似於混合物實例1之向列型LC介質**H1** ( $\Delta\epsilon < 0$ )中，且將混合物均質化。將所形成之混合物引入無預配向層之測試單元中。LC介質相對於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向保持穩定直至澄清點，且所形成之VA單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

### 混合物實例21-33

將可聚合自配向添加劑**2-4、7、10、12-19** (重量%，根據表5)添加至類似於混合物實例2之向列型LC介質**H15** ( $\Delta\epsilon > 0$ )中，且將混合物均質化。將所形成之混合物引入無預配向層之測試單元中。LC介質相對於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向保持穩定直至澄清點，且所形成之VA-IPS單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

### 混合物實例34-98

將可聚合自配向添加劑**1、4、13、18及19** (重量%，根據表5)添加至類似於混合物實例1之向列型LC介質**H2-H14** ( $\Delta\epsilon < 0$ )，且將混合物均質化。將所形成之混合物引入無預配向層之測試單元中(參見混合物實例1)。LC介質相對於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向保持穩定直至澄清點，且所形成之VA單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

### 混合物實例99-123

將可聚合自配向添加劑**1、4、13、18及19** (重量%，根據表5)添加至類似於混合物實例2之向列型LC介質**H16-H20** ( $\Delta\epsilon > 0$ )中，且將混合物均質化。將所形成之混合物引入無預配向層之測試單元中。LC介質相對於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向保持穩定直至

澄清點，且所形成之VA-IPS單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

### 混合物實例1a、3a-5a、8a、11a、13a-19a (混合物實例1、3-5、8、11、13-19之聚合)

在各情況下，將可聚合自配向添加劑**1**、**2-4**、**7**、**10**、**12-18** (根據表5之重量%)添加至向列型LC介質**H1** ( $\Delta\epsilon < 0$ )中，且將混合物均質化。

無預配向層之測試單元中的用途：

將所形成之混合物引入測試單元(無聚醯亞胺配向層，層厚度 $d \approx 4.0 \mu\text{m}$ ，兩側塗有ITO(用於多域轉換之結構化ITO)，無鈍化層)中。LC介質關於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向直至澄清點仍為穩定的，且所形成之VA單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

在施加大於光學臨限電壓之電壓(例如14 V<sub>pp</sub>)的同時，用在20°C下強度為100 mW/cm<sup>2</sup>且具有340 nm帶通濾波器的UV光照射VA單元12分鐘。此引起可聚合化合物聚合。因此進一步穩定化垂直配向，建立『預傾角』且形成聚合物層(表1)。直至澄清點，在施加電壓下，所得PSA-VA單元均可可逆地轉換。反應時間相較於未聚合之單元縮短。臨限電壓(V<sub>10</sub>)變化(表2)。視可聚合組分之化學結構而定，VHR(電壓保持率)可略有改良(表3)。

聚合亦可在不施加電壓之情況下進行。因此進一步穩定化垂直配向，且聚合物層在不建立『預傾角』之情況下形成。聚合物層充當保護層且改良PSA-VA單元之長期穩定性。

藉由使用添加劑(諸如可聚合自配向添加劑**1-4**)不再需要用於PSA、PS-VA及類似技術之VA配向層。

### 混合物實例1b、3b-5b、8b、11b、13b-19b (混合物實例1a、3a-5a、8a、11a、13a-19a之聚合物穩定化)

將可聚合化合物(**RM-1**，0.3重量%)及可聚合自配向添加劑**1**、**2-**

4、7、10、12-18 (根據表5之重量%)添加至向列型LC介質H1 ( $\Delta\epsilon < 0$ ) 中，且將混合物均質化。

無預配向層之測試單元中的用途：

將所形成之混合物引入測試單元(無聚醯亞胺配向層，層厚度  $d \approx 4.0 \mu\text{m}$ ，兩側塗有ITO(用於多域轉換之結構化ITO)，無鈍化層)中。LC介質關於基板表面進行自發垂直(豎直)配向。此配向直至澄清點仍為穩定的，且所形成之VA單元可藉由施加電壓可逆地轉換。

在施加大於光學臨限電壓之電壓(例如14 Vpp)的同時，用在20°C下強度為100 mW/cm<sup>2</sup>且具有340 nm帶通濾波器的UV光照射VA單元12分鐘。此引起可聚合化合物聚合。因此進一步穩定化垂直配向，建立『預傾角』且形成聚合物層(表1)。直至澄清點，在施加電壓下，所得PSA-VA單元均可可逆地轉換。反應時間相較於未聚合之單元縮短。臨限電壓( $V_{10}$ )變化(表2)。視可聚合組分之化學結構而定，VHR(電壓保持率)可略有改良(表4)。

聚合亦可在不施加電壓之情況下進行。因此進一步穩定化垂直配向，且聚合物層在不建立『預傾角』之情況下形成。聚合物層充當保護層且改良PSA-VA單元之長期穩定性。

藉由使用添加劑(諸如可聚合自配向添加劑**1-4**)不再需要用於PSA、PS-VA及類似技術之VA配向層。

**表1**：UV照射後形成之聚合物層之層厚度 $d$ 及粗糙度 $R_a$ 。主體H1與可聚合自配向添加劑(PSAA)之組合。PSA型測試單元。聚合條件：0 Vpp，15分鐘，100 mW/cm<sup>2</sup>，340 nm帶通濾波器，40°C。用於AFM量測之單元製備：照射後，用環己烷沖洗單元，將單元基板彼此分離且用於量測(Park或Veeco，室溫)。

混合物實例	PSAA	其他可聚合化合物	$R_a/\text{nm}$	$d/\text{nm}$
1a	1		1.4	12
3a	2		3.6	20

5a	4		2.2	-
6a	5		2.5	46
1b	1	RM-1	2.2	33
6b	5	RM-1	1.4	52

表2：VA及PSA單元之反應時間及臨限電壓 $V_{10}$ 。主體H1與可聚合自配向添加劑(PSAA)之組合。聚合條件：UV-1 (340 nm帶通濾波器，20°C，14 Vpp，2分鐘，50 mW/cm<sup>2</sup>)；UV-2 (340 nm帶通濾波器，20°C，0 Vpp，10分鐘，100 mW/cm<sup>2</sup>)。

混合物 實例	PSAA	其他可聚 合化合物	UV照射 UV-1 +-2	單元類 型	$V_{10}/V$	反應時間/ms 0 V→5 V
1	1		否	VA	2.50	32
3	2		否	VA	2.43	35
4	3		否	VA	2.45	33
5	4		否	VA	2.51	31
7	6		否	VA	2.47	34
8	7		否	VA	2.48	31
10	9		否	VA	2.42	34
13	12		否	VA	2.48	28
14	13		否	VA	2.48	34
15	14		否	VA	2.50	28
17	16		否	VA	2.51	28
19	18		否	VA	2.49	31
1a	1		是	PSA	2.58	23
3a	2		是	PSA	1.57	20
4a	3		是	PSA	2.53	16
5a	4		是	PSA	2.47	27
8a	7		是	PSA	2.53	16
14a	13		是	PSA	2.53	29
1b	1	RM-1	是	PSA	2.64	19
3b	2	RM-1	是	PSA	-	-
4b	3	RM-1	是	PSA	2.60	17
5b	4	RM-1	是	PSA	2.57	29
14b	13	RM-1	是	PSA	2.58	26

表3：加熱(2小時，120°C)之前及之後的VHR (電壓保持率，60 Hz，100°C，5分鐘)。主體混合物H1與可聚合自配向添加劑(PSAA)之組合。

混合物 實例	PSAA	UV照射	單元類型	VHR/%	
				加熱前	加熱後
H1	-	否		99.0	99.3
1	1	否	VA	98.6	98.6

3	2	否	VA	97.9	96.0
4	3	否	VA	97.4	98.3
5	4	否	VA	96.4	-
8	7	否	VA	96.7	-
13	12	否	VA	96.4	96.9
14	13	否	VA	96.4	92.0
15	14	否	VA	97.2	94.8
17	16	否	VA	97.7	97.8
19	18	否	VA	97.6	97.8

表4：UV照射之前及之後的VHR(電壓保持率，6 Hz，100°C，5分鐘)。主體混合物H1與可聚合自配向添加劑(PSAA)之組合。聚合條件：UV-1 (340 nm帶通濾波器，20°C，0 Vpp，2分鐘，50 mW/cm<sup>2</sup>)；UV-2 (340 nm帶通濾波器，20°C，0 Vpp，10分鐘，100 mW/cm<sup>2</sup>)。

混合物 實例	PSAA	其他可聚 合化合物	UV照射 UV-1 +-2	單元類型	UV前	UV後
H1	-		是		94.1	93.1
H1	-	RM-1	是		93.1	94.7
1a	1		是	PSA	92.5	85.9
3a	2		是	PSA	89.6	92.8
1b	1	RM-1	是	PSA	92.6	89.9
3b	2	RM-1	是	PSA	90.6	97.4
5b	4	RM-1	是	PSA	91.3	93.2

表5：混合物實例1-123之重量%

PSAA	wt%	PSAA	wt%
1	2.0	11	3.0
2	2.0	12	2.0
3	2.0	13	1.5
4	0.3	14	0.3
5	4.0	15	0.3
6	3.0	16	0.3
7	2.5	17	0.5
8	3.0	18	0.5
9	3.0	19	3.0
10	2.5		

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【符號說明】

無

I663249

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

## 【發明名稱】

具有垂直配向之液晶介質

LIQUID-CRYSTALLINE MEDIA HAVING HOMEOTROPIC  
ALIGNMENT

## 【中文】

本發明係關於具有負或正介電各向異性之液晶介質(LC介質)，其包含低分子量組分及可聚合組分。該可聚合組分包含自配向可聚合液晶原基(可聚合自配向添加劑)，其使液晶顯示器(LC顯示器)之表面或單元壁之LC介質達成垂直(豎直)配向。因此，本發明亦涵蓋在無配向層之情況下LC介質垂直配向之LC顯示器。本發明揭示自配向添加劑之新穎結構，其具有官能基之特定位置。

## 【英文】

The present invention relates to liquid-crystalline media (LC media) having negative or positive dielectric anisotropy, comprising a low-molecular-weight component and a polymerisable component. The polymerisable component comprises self-aligning, polymerisable mesogens (polymerisable self-alignment additives) which effect homeotropic (vertical) alignment of the LC media at a surface or the cell walls of a liquid-crystal display (LC display). The invention therefore also encompasses LC displays having homeotropic alignment of the LC medium without alignment layers. The invention discloses novel structures for self-alignment additives which have a certain position of the functional groups.

5

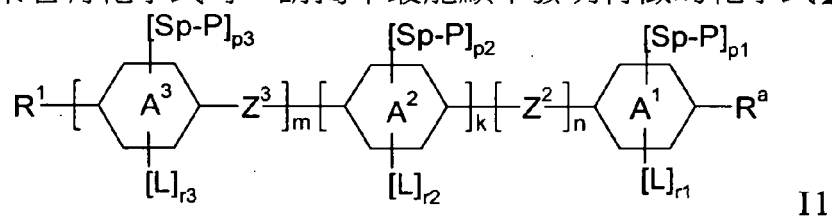
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

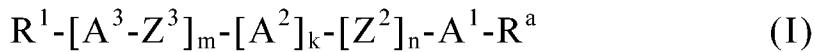
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



## 申請專利範圍

1. 一種LC介質，其包含低分子量不可聚合液晶組分及包含一或多種式I之可聚合化合物的可聚合或聚合組分，其中該聚合組分可藉由該可聚合組分聚合來獲得，



其中

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 彼此獨立地各表示芳族、雜芳族、脂環族或雜環基，其亦可含有稠環，且其亦可經基團L或-Sp-P單取代或多取代，

L在各情況下彼此獨立地表示H、F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>0</sup>、視情況經取代之矽基、視情況經取代之具有3至20個C原子之芳基或環烷基、或具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，此外，其中一或多個H原子可經F或Cl置換，

P表示可聚合基團，

Sp表示間隔基團或單鍵，

$Z^2$ 在各情況下彼此獨立地表示-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>)<sub>n1</sub>-、-CH(-Sp-P)-、-CH<sub>2</sub>CH(-Sp-P)-、-CH(-Sp-P)CH(-Sp-P)-，

$Z^3$ 在各情況下彼此獨立地表示單鍵、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、

-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>)<sub>n1</sub>-、-CH(-Sp-P)-、-CH<sub>2</sub>CH(-Sp-P)-、-CH(-Sp-P)CH(-Sp-P)-，

n<sub>1</sub>表示1、2、3或4，

n表示0或1，

m表示0、1、2、3、4、5或6，

k表示0或1，

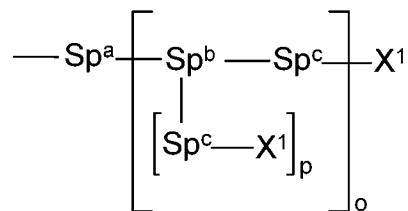
R<sup>0</sup>在各情況下彼此獨立地表示具有1至12個C原子之烷基，

R<sup>00</sup>在各情況下彼此獨立地表示H或具有1至12個C原子之烷基，

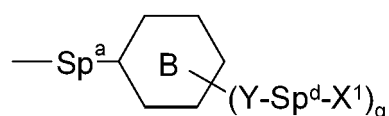
R<sup>1</sup>彼此獨立地表示H、鹵素、具有1至25個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F或Cl置換，

或基團-Sp-P，

R<sup>a</sup>表示下式之錨定基團



或



p表示1或2，

q表示2或3，

B表示經取代或未經取代之環系統或縮合環系統，

Y彼此獨立地表示 -O-、-S-、-C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR<sup>11</sup>-或單鍵，

o表示0或1，

X<sup>1</sup>彼此獨立地表示H、烷基、氟烷基、OH、NH<sub>2</sub>、NHR<sup>11</sup>、NR<sup>11</sup><sub>2</sub>、OR<sup>11</sup>、C(O)OH、-CHO，其中至少一個基團X<sup>1</sup>表示選自-OH、-NH<sub>2</sub>、NHR<sup>11</sup>、C(O)OH及-CHO之基團，

R<sup>11</sup>表示具有1至12個C原子之烷基，

Sp<sup>a</sup>、Sp<sup>c</sup>、Sp<sup>d</sup>彼此獨立地各表示間隔基團或單鍵，且

Sp<sup>b</sup>表示三價或四價基團，

其中該式I化合物之該等基團A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、Z<sup>2</sup>及Z<sup>3</sup>若存在，則含有至少一個可聚合基團P。

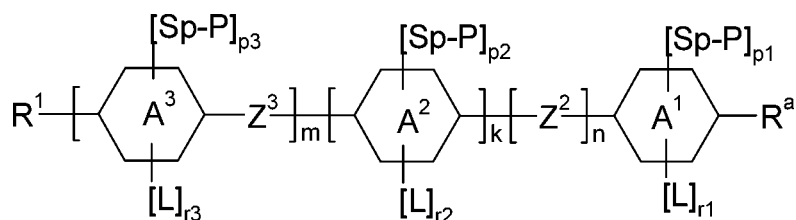
2. 如請求項1之介質，其中，對於式I而言，

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>彼此獨立地各表示1,4-伸苯基、萘-1,4-二基或萘-2,6-二基，此外，其中此等基團中之一或多個CH基團可經N、環己-1,4-二基置換，此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經以下置換：O及/或S、3,3'-聯亞環丁基、1,4-伸環己烯基、雙環[1.1.1]戊-1,3-二基、雙環[2.2.2]辛-1,4-二基、螺[3.3]庚-2,6-二基、哌啶-1,4-二基、十氫萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氫萘-2,6-二基、茛滿-2,5-二基或八氫-4,7-亞甲基茛滿-2,5-二基、全氫環戊并[a]菲-3,17-二基，

其中所有此等基團可未經取代或經基團L或-Sp-P單取代或多取代。

3. 如請求項1之介質，其中於式I中，k=1。

4. 如請求項1之介質，其中該式I化合物為式I1化合物，



I1

其中：

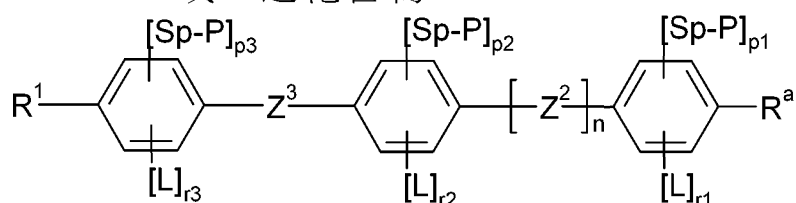
$R^1$ 、 $R^a$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ 、 $Sp$ 、 $P$ 、 $k$ 、 $m$ 及 $n$ 獨立地如請求項1所定義，且

$p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 獨立地表示0、1、2或3，且

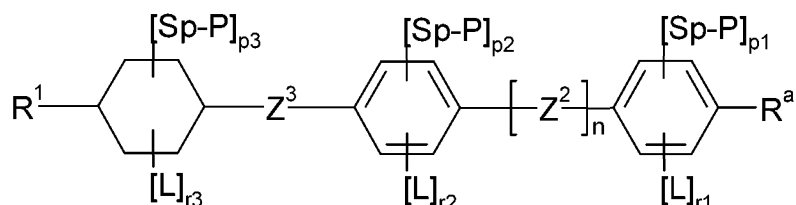
$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ 獨立地表示0、1、2或3，

其中該式I1化合物之該等基團 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$ 及 $Z^3$ 若存在，則含有至少一個可聚合基團 $P$ 。

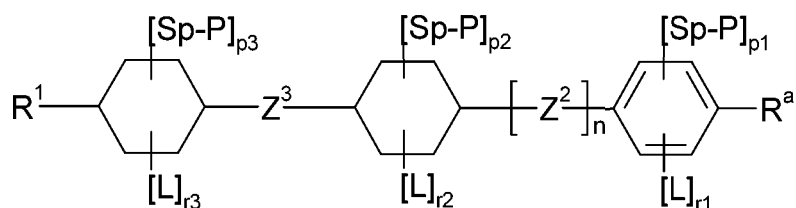
5. 如請求項4之介質，其中於式I1中， $r_1+r_2+r_3>0$ ，且 $L$ 非為 $H$ 。
6. 如請求項1之LC介質，其中該式I化合物之該等基團 $A^1$ 、 $A^2$ 及 $A^3$ 若存在，則總體上含有至少一個可聚合基團 $-Sp-P$ 。
7. 如請求項1之LC介質，其中該一或多種式I化合物係選自式IA、IB、IC、ID或IE之化合物：



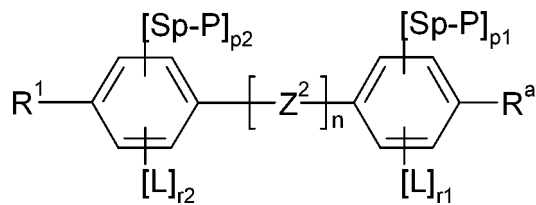
IA



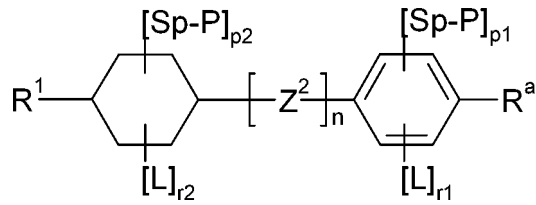
IB



IC



ID



IE

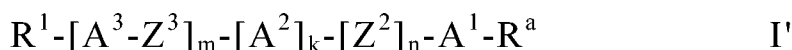
其中  $R^1$ 、 $R^a$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ 、 $Sp$ 、 $P$  及  $n$  獨立地如請求項1所定義，且

$p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$  獨立地表示 0、1、2 或 3，且

$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$  獨立地表示 0、1、2 或 3，

其中該等式 IA、IB、IC、ID 或 IE 之化合物各含有至少一個可聚合基團 P。

8. 如請求項1之 LC 介質，其中，除一或多種該等式 I 化合物以外，該可聚合或聚合組分包含一或多種其他可聚合或聚合化合物，其中該聚合組分可藉由該可聚合組分聚合來獲得。
9. 如請求項1至8中任一項之 LC 介質，其中，除一或多種該等式 I 化合物以外，其另外包含一或多種式 I' 之不可聚合化合物：



其中  $m$ 、 $k$ 、 $n$  及該基團  $R^a$  如請求項1之式 I 中所定義，且

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  彼此獨立地各表示芳族、雜芳族、脂環族或雜環基，其亦可含有稠環，且其亦可經基團  $L$  單取代或多取代，

$Z^2$  在各情況下彼此獨立地表示 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>)<sub>n1</sub>-，

$Z^3$ 在各情況下彼此獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-(CH_2)_{n1}-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-(CF_2)_{n1}-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-(CR^0R^{00})_{n1}-$ ，

$n1$ 表示1、2、3或4，

$L$ 在各情況下彼此獨立地表示 $H$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)N(R^0)_2$ 、 $-C(=O)R^0$ 、視情況經取代之矽基、視情況經取代之具有3至20個 $C$ 原子之芳基或環烷基、或具有1至25個 $C$ 原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，此外，其中一或多個 $H$ 原子可經 $F$ 或 $Cl$ 置換，

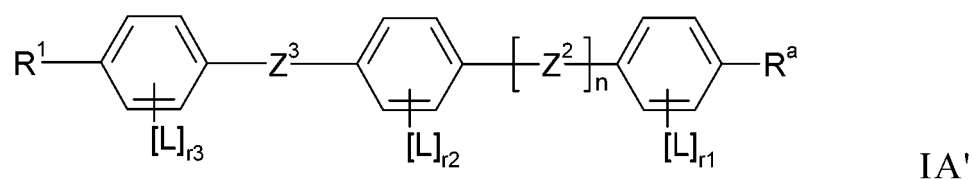
$R^0$ 在各情況下彼此獨立地表示具有1至12個 $C$ 原子之烷基，

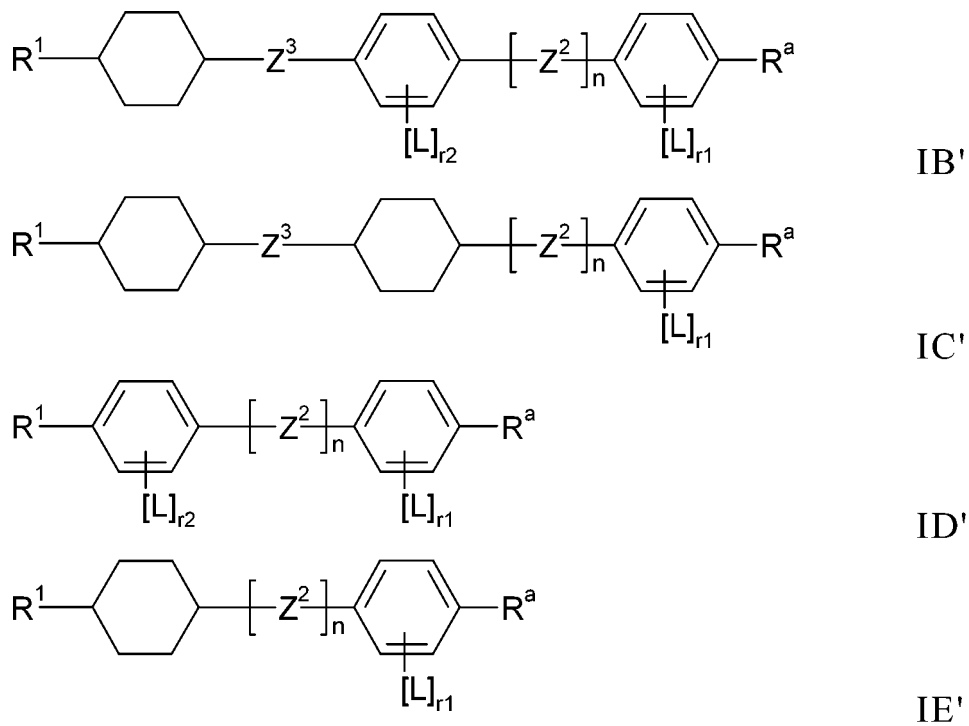
$R^{00}$ 在各情況下彼此獨立地表示 $H$ 或具有1至12個 $C$ 原子之烷基，

且

$R^1$ 彼此獨立地表示 $H$ 、鹵素、具有1至25個 $C$ 原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，此外，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可經 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 以使 $O$ 及/或 $S$ 原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個 $H$ 原子可經 $F$ 或 $Cl$ 置換。

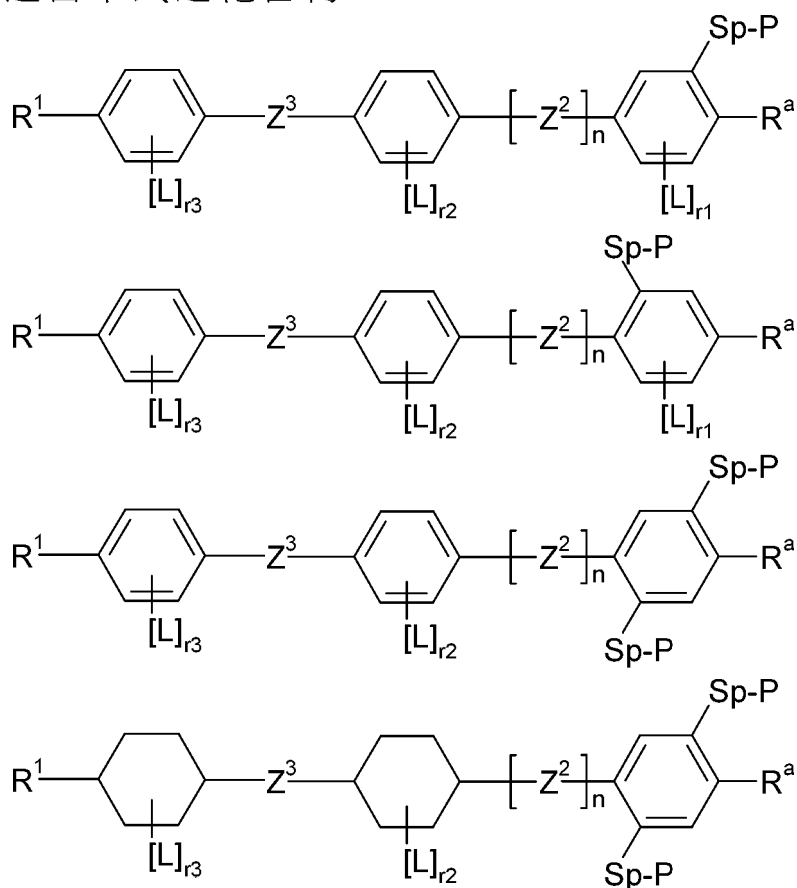
10. 如請求項1至8中任一項之 $LC$ 介質，其中其包含一或多種選自下式之化合物：

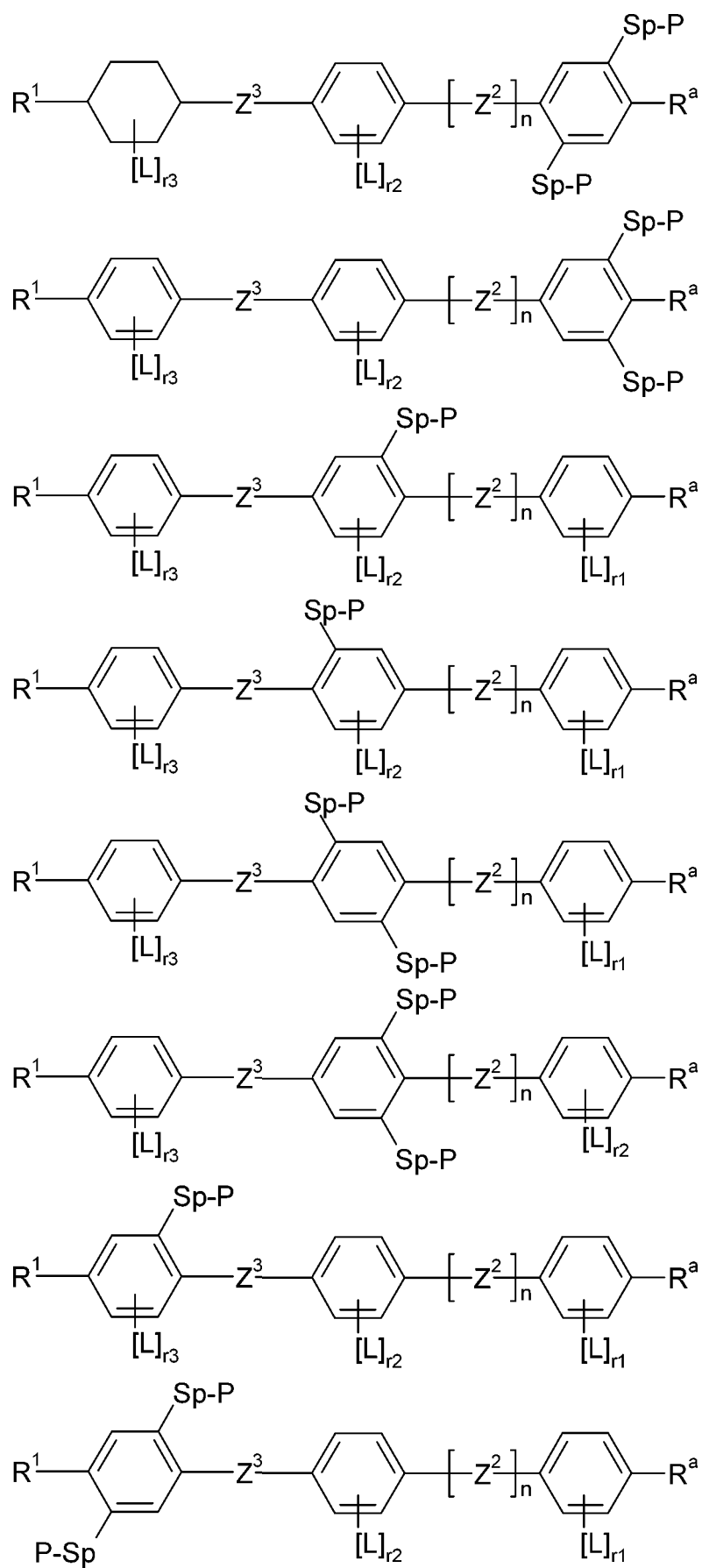


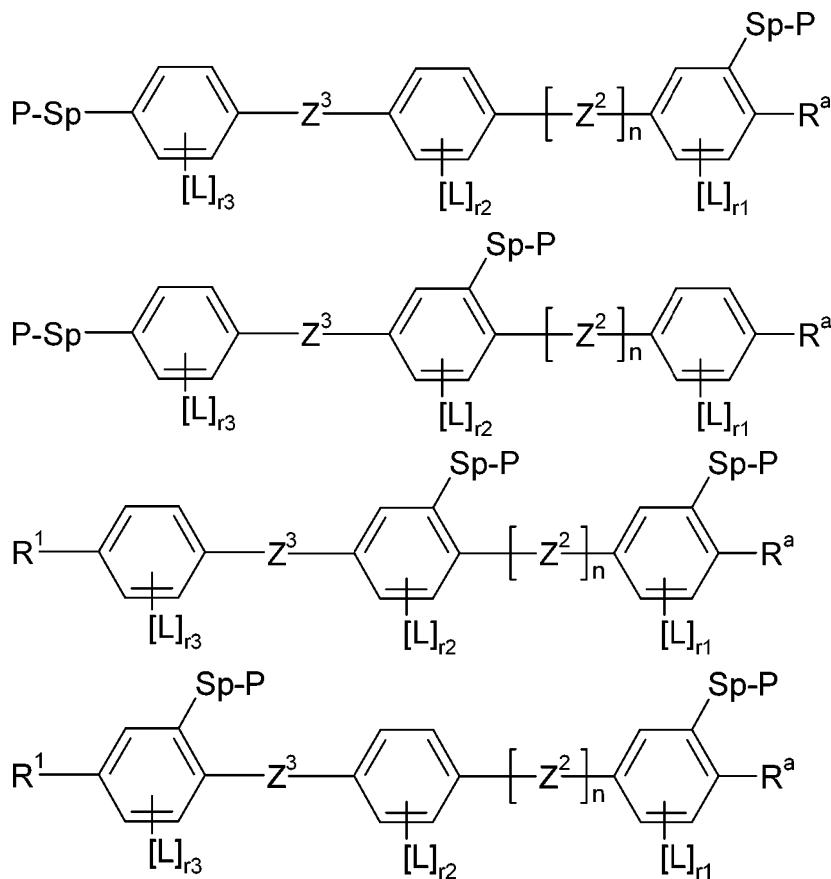


其中R<sup>1</sup>、R<sup>a</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、L及n獨立地如請求項9所定義，且  
r1、r2、r3獨立地表示0、1、2、3或4。

11. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中該式I化合物包含一或多  
種選自下式之化合物：







其中L、Sp、P、R<sup>a</sup>及Z<sup>2</sup>獨立地如請求項1所定義，且

Z<sup>3</sup>表示單鍵或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，

n表示0或1，

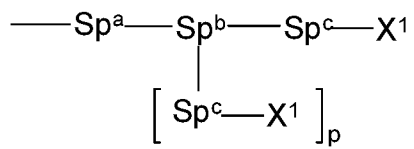
r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>、r<sub>3</sub>獨立地表示0、1、2或3，且

R<sup>1</sup>表示H、鹵素、具有1至25個C原子之直鏈、分支鏈或環狀烷基，此外，其中一或多個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F或Cl置換。

12. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中式I中之該基團R<sup>a</sup>含有一個、兩個或三個OH基團。
13. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中該基團R<sup>a</sup>表示選自以下之基團：

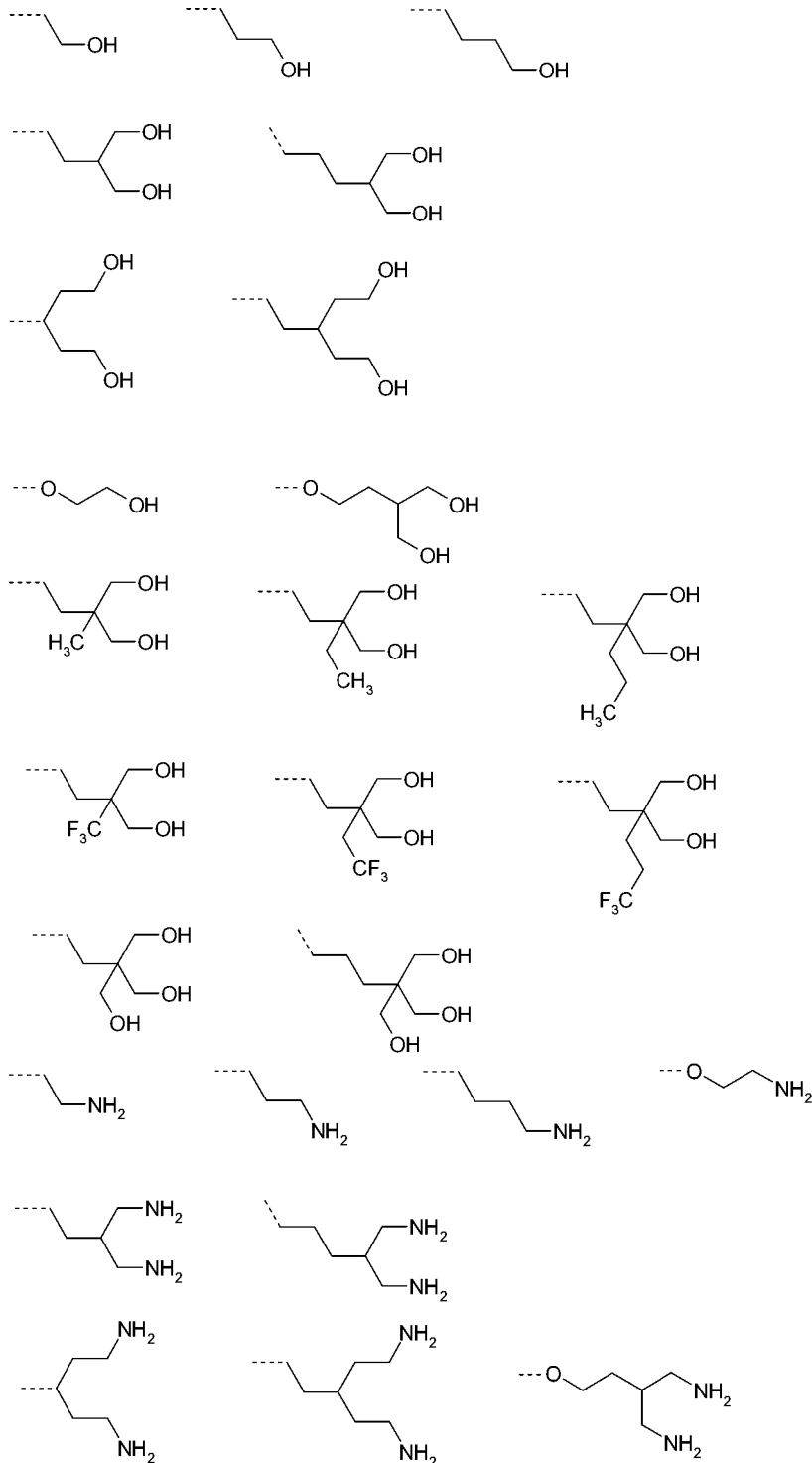


或

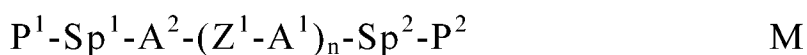


其中  $\text{Sp}^a$ 、 $\text{Sp}^b$ 、 $\text{Sp}^c$ 、 $p$  及  $\text{X}^1$  具有如請求項 1 之含義。

14. 如請求項 1 至 8 中任一項之 LC 介質，其中該基團  $\text{R}^a$  表示選自如下部分式之基團：



15. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中該式I中之 $Sp^a$ 基團係選自  $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$  或  $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 。
16. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中對於該式I化合物而言，  
 $n = 0$ 。
17. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中，對於該式I化合物而言，該基團P係選自乙烯氧基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氟丙烯酸酯、氯丙烯酸酯、氧雜環丁烷及環氧基。
18. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中其包含該式I化合物之濃度低於10重量%。
19. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中其包含一或多種式M之可聚合化合物或包含該式M之化合物的(共)聚合物：



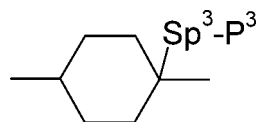
其中個別基團具有以下含義：

$P^1$ 、 $P^2$ 各獨立地表示可聚合基團，

$Sp^1$ 、 $Sp^2$ 各獨立地表示間隔基團，

$A^1$ 、 $A^2$ 彼此獨立地各表示選自以下群之基團：

a)由反-1,4-伸環己基、1,4-伸環己烯基及4,4'-聯伸環己基組成之群，此外，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可經-O-及/或-S-置換，且此外，其中一或多個H原子可經基團L置換，或選自



b)由1,4-伸苯基及1,3-伸苯基組成之群，此外，其中一個或兩個CH基團可經N置換，且此外，其中一或多個H原子可經基團L或 $-Sp^3-P$ 置換，

c)由四氫吡喃-2,5-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基、四氫呋喃-2,5-二基、環丁-1,3-二基、吡啶-1,4-二基、噻吩-2,5-二基及硒吩-2,5-二基組成之群，其各自亦可經L單取代或多取代，

d)由飽和、部分不飽和或完全不飽和且視情況經取代之具有5至20個環C原子之多環基團組成之群，其中一或多者可另外經雜原子置換，

P及P<sup>3</sup>各表示可聚合基團，

Sp<sup>3</sup>表示間隔基團，

n表示0、1、2或3，

Z<sup>1</sup>在各情況下彼此獨立地表示-CO-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-或-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-，其中n為2、3或4；-O-、-CO-、-C(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-或單鍵，

L在每次出現時相同或不同地表示F、Cl、CN、SCN、SF<sub>5</sub>或在各情形下視情況經氟化之具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，

R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup>彼此獨立地各表示H、F或具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基，此外，其中一或多個H原子可經F置換，

M表示-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CHY<sup>1</sup>-或-CY<sup>1</sup>Y<sup>2</sup>-，

Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>彼此獨立地各具有上文對於R<sup>0</sup>所指出之含義之一或表示Cl或CN，

W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>彼此獨立地各表示-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-、-C(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)-或-O-，且

R<sup>c</sup>與R<sup>d</sup>彼此獨立地各表示H或具有1至6個C原子之烷基，

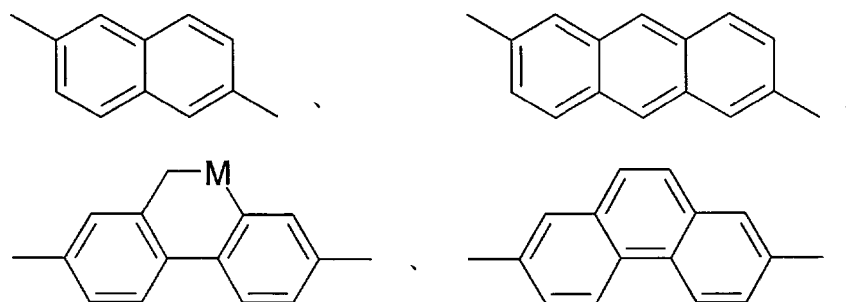
其中該等基團P<sup>1</sup>-Sp<sup>1</sup>-、-Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>及-Sp<sup>3</sup>-P<sup>3</sup>中之一或多者可表示基團R<sup>aa</sup>，其限制條件為存在之該等基團P<sup>1</sup>-Sp<sup>1</sup>-、-Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>及-Sp<sup>3</sup>-

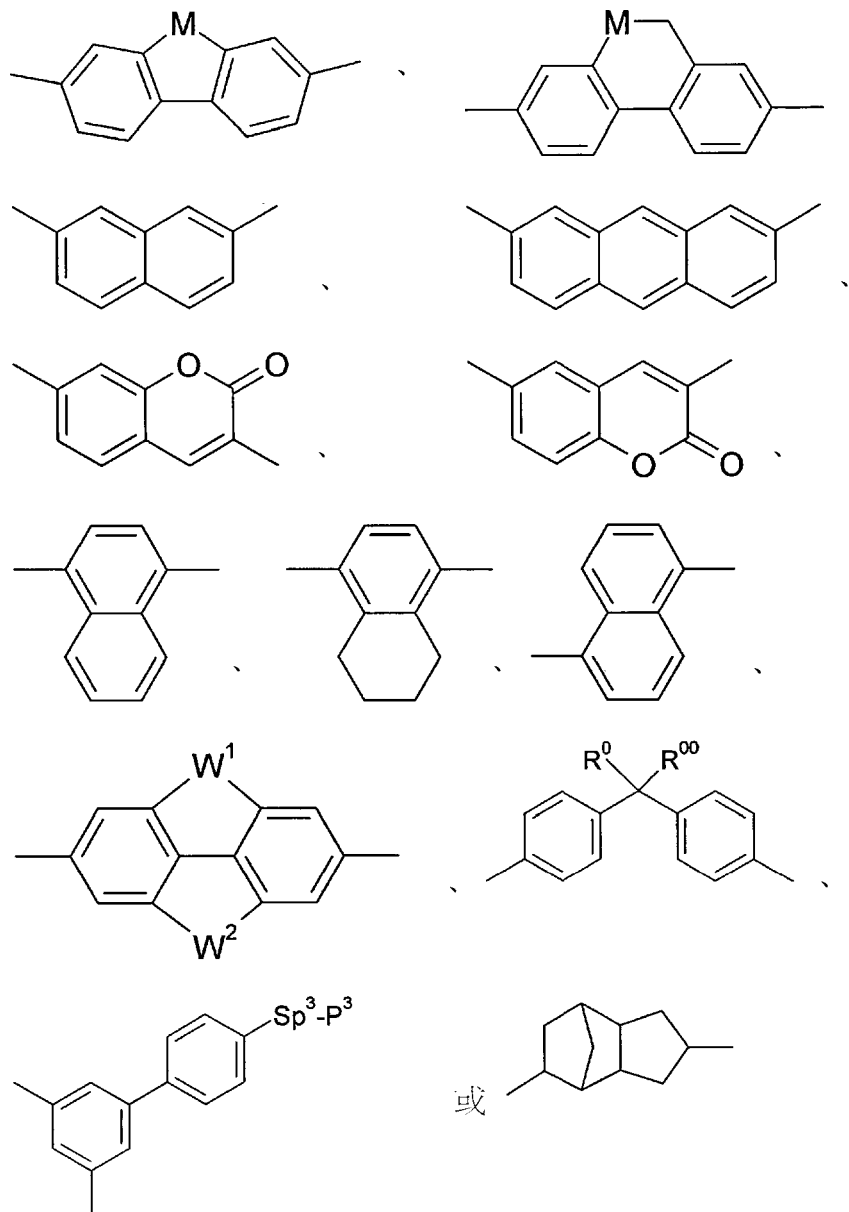
$P^3$ 中之至少一者不表示 $R^{aa}$ ，

$R^{aa}$ 表示H、F、Cl、CN或具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基，此外，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可彼此獨立地各經 $C(R^0)=C(R^{00})-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F、Cl、CN或 $P^1-Sp^1$ -置換，其中基團 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-NHR$ 、 $-C(O)OH$ 及 $-CHO$ 不存在於 $R^{aa}$ 中。

20. 如請求項19之LC介質，其中

$A^1$ 、 $A^2$ 彼此獨立地各表示選自以下群之基團：雙環[1.1.1]戊-1,3-二基、雙環[2.2.2]辛-1,4-二基、螺[3.3]庚-2,6-二基、

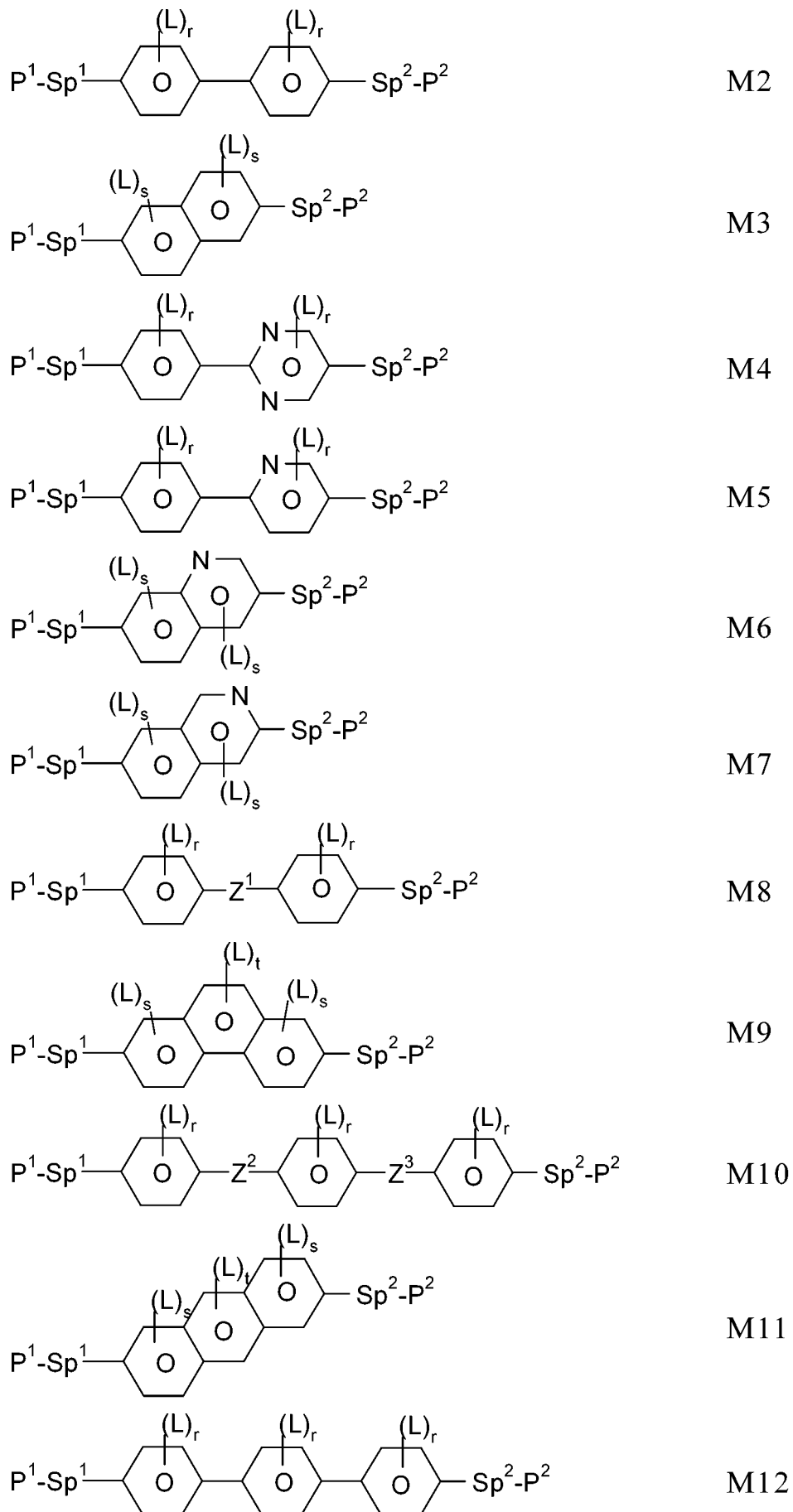


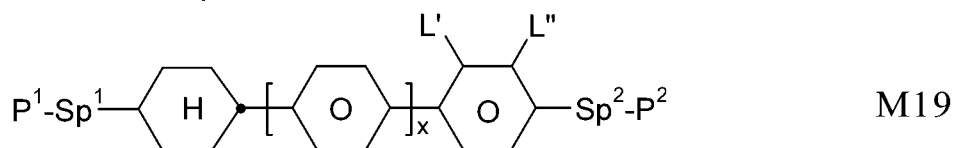
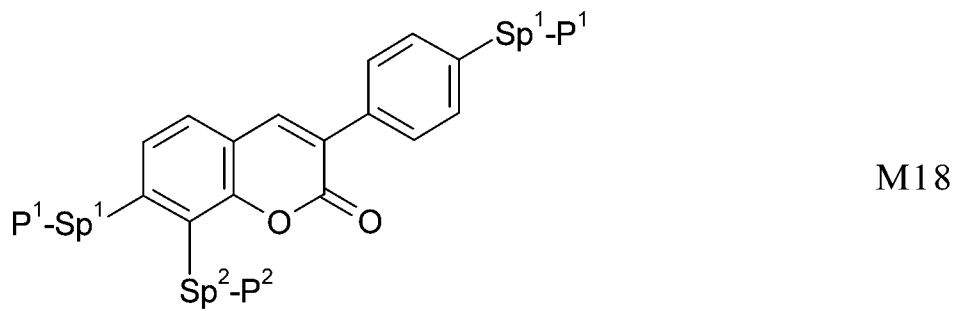
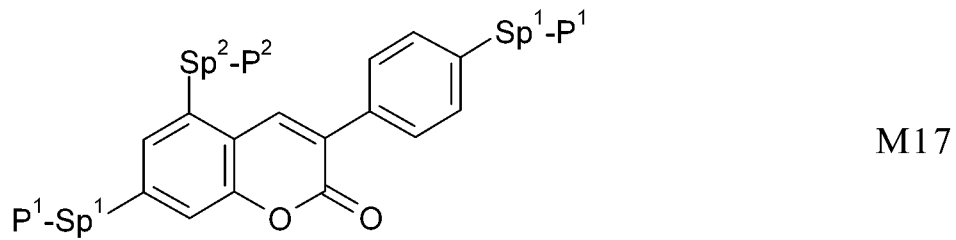
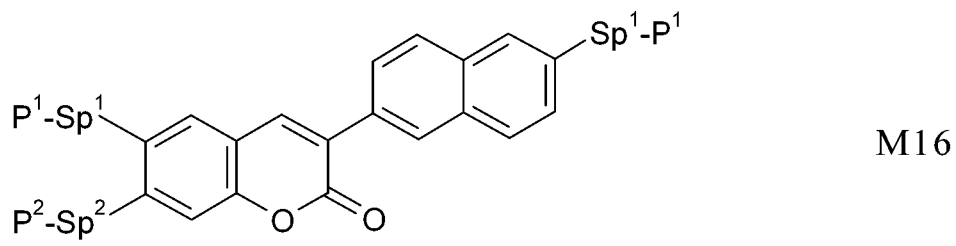
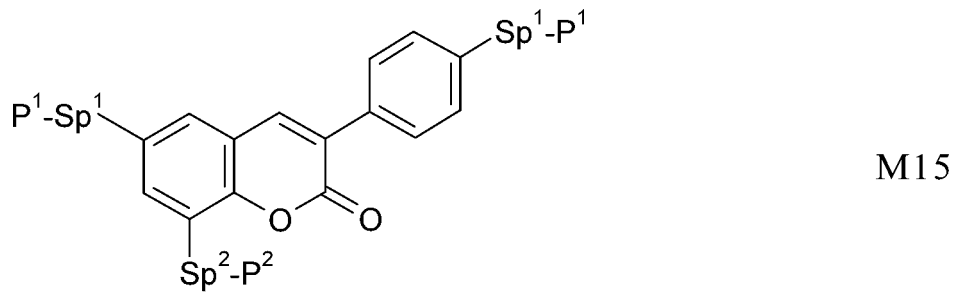
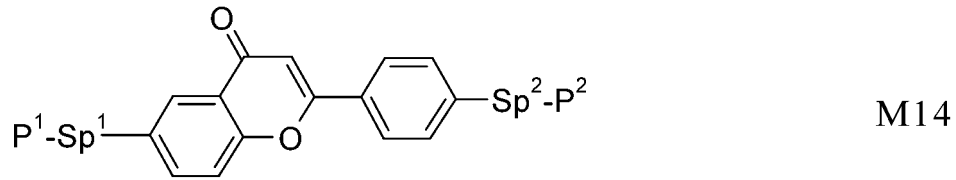
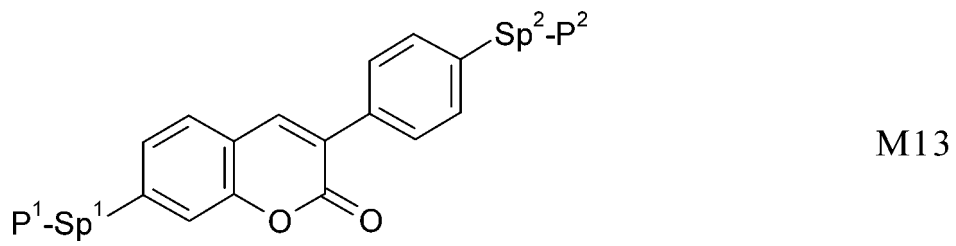


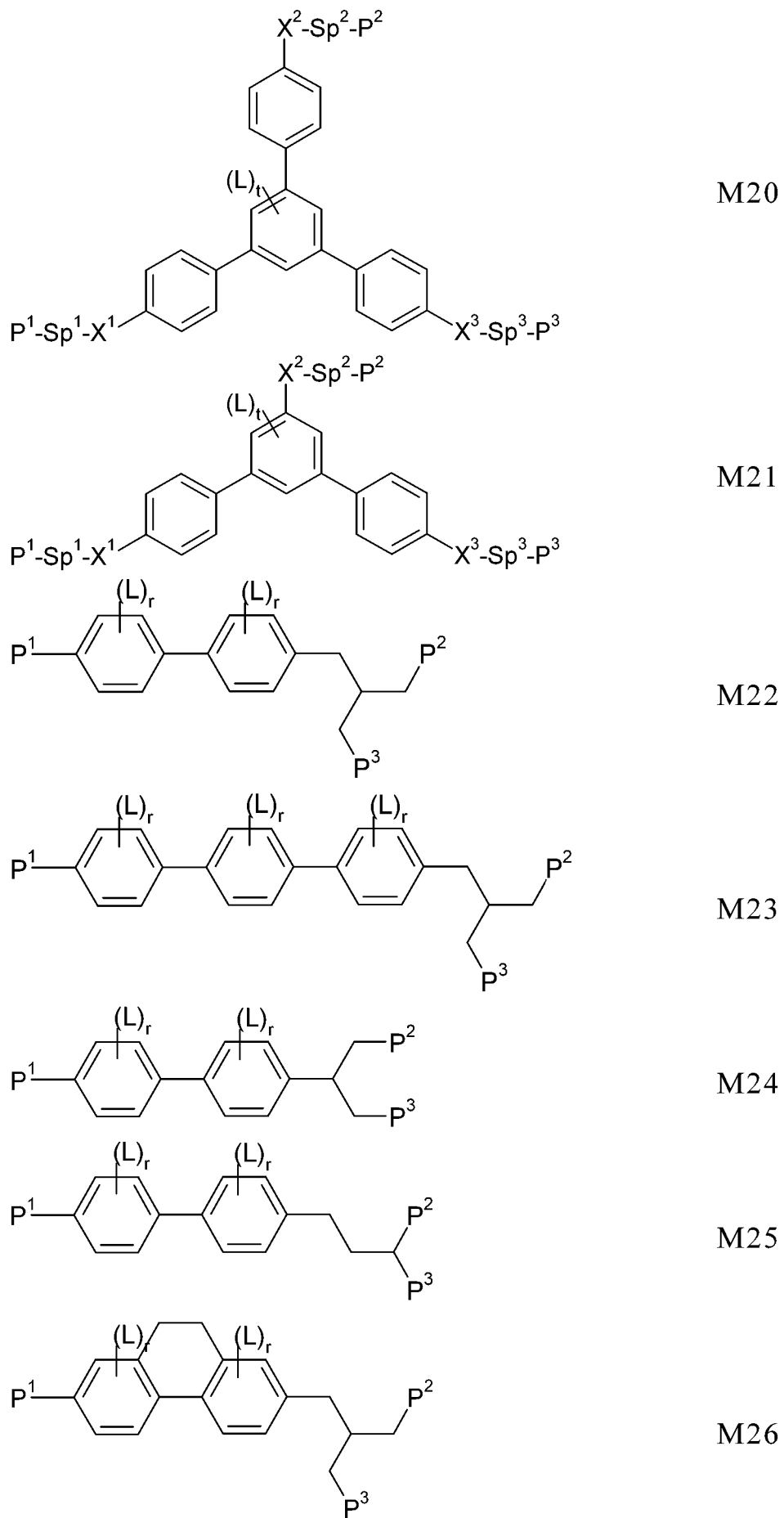
其中此等基團中之一或多個H原子另可經基團L或 $-Sp^3-P$ 置換，及/或一或多個雙鍵可經單鍵置換，及/或一或多個CH基團可經N置換，其中 $Sp^3$ 及P係如請求項19中所定義者。

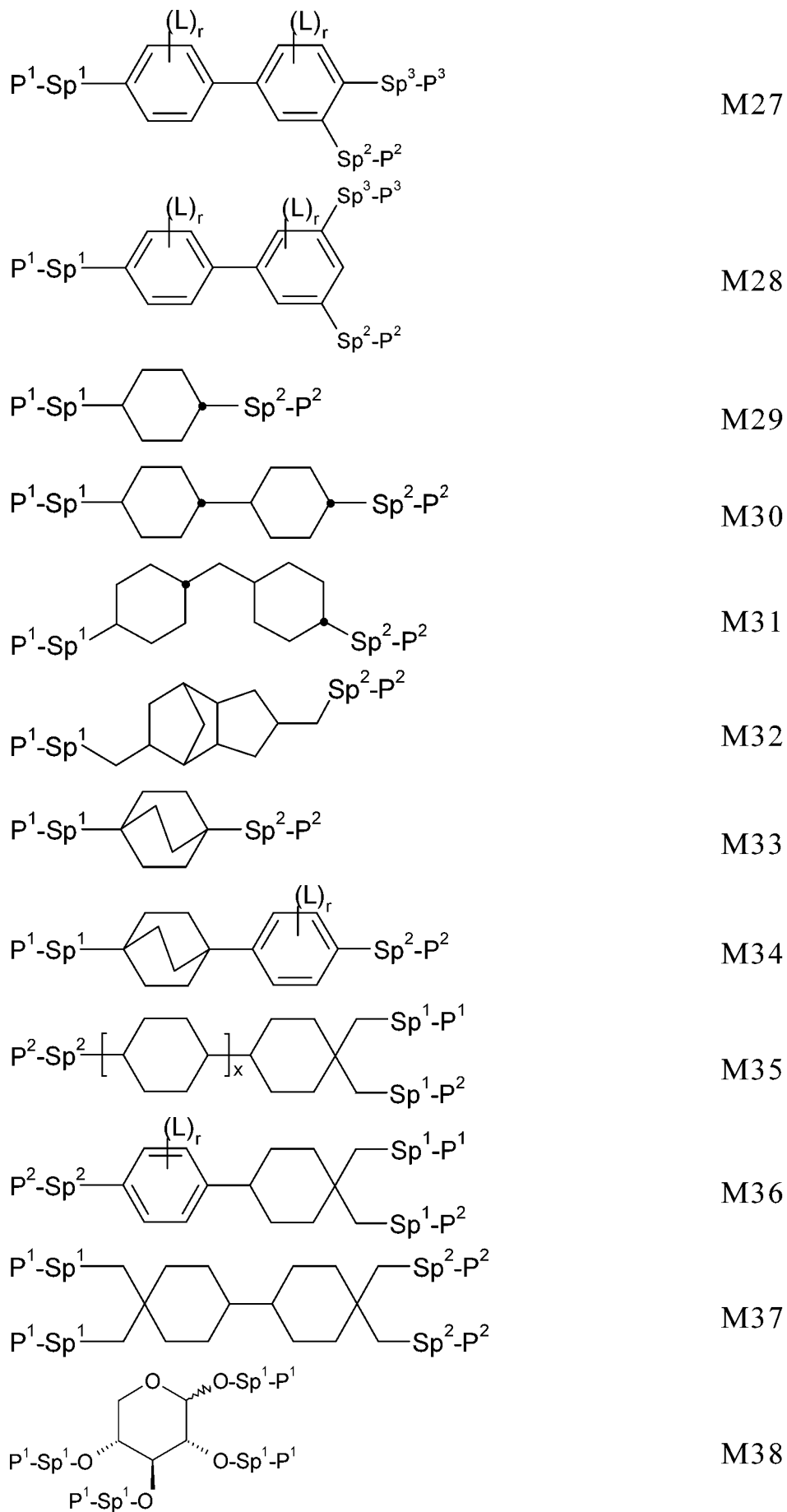
21. 如請求項19之LC介質，其中該可聚合或聚合組分包含0.01至5重量%之一或多種如請求項19之該式M之化合物。
22. 如請求項1至8中任一項之LC介質，其中該可聚合或聚合組分包含一或多種選自下式之化合物的化合物：

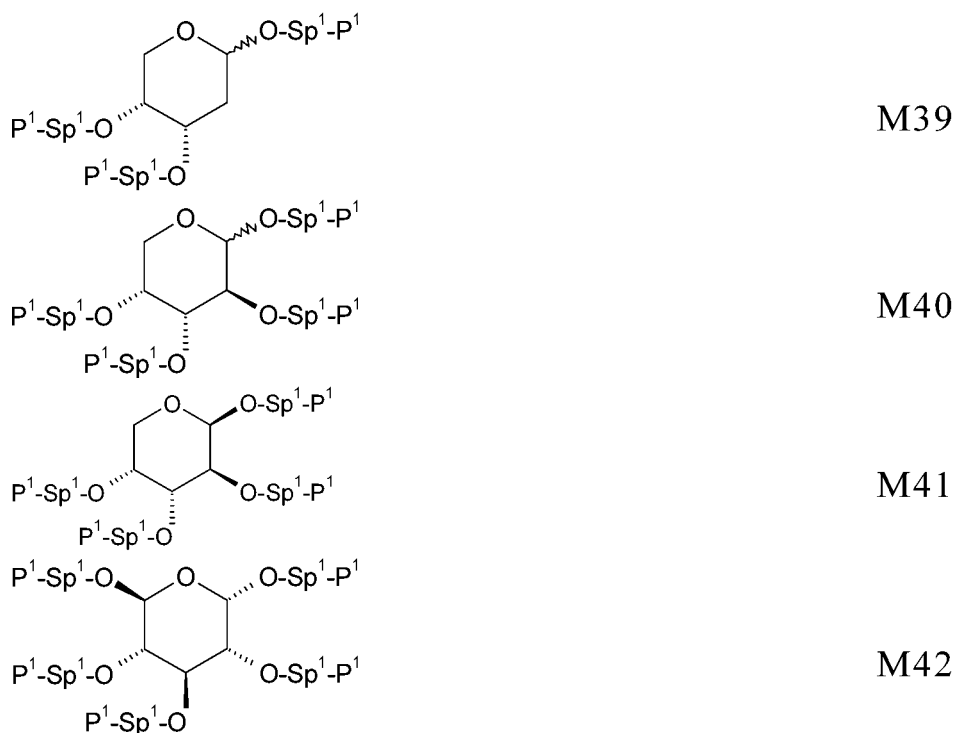












其中個別基團具有以下含義：

$P^1$ 、 $P^2$ 及 $P^3$ 彼此獨立地各表示可聚合基團，

$Sp^1$ 、 $Sp^2$ 及 $Sp^3$ 彼此獨立地各表示單鍵或間隔基團，

此外，其中該等基團 $P^1-Sp^1-$ 、 $P^2-Sp^2-$ 及 $P^3-Sp^3-$ 中之一或多者可表示基團 $R^{aa}$ ，其限制條件為存在之該等基團 $P^1-Sp^1-$ 、 $P^2-Sp^2-$ 及 $P^3-Sp^3-$ 中之至少一者不表示 $R^{aa}$ ，

$R^{aa}$ 表示H、F、Cl、CN或具有1至25個C原子之直鏈或分支鏈烷基，此外，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可彼此獨立地各經 $C(R^0)=C(R^{00})-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^0)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 以使O及/或S原子彼此間不直接連接之方式置換，且此外，其中一或多個H原子可經F、Cl、CN或 $P^1-Sp^1-$ 置換，其中 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-NHR$ 、 $-C(O)OH$ 及 $-CHO$ 不存在於該基團 $R^{aa}$ 中，

$R^0$ 、 $R^{00}$ 彼此獨立地且在每次出現時相同或不同地各表示H或具有1至12個C原子之烷基，

$R^y$ 及 $R^z$ 彼此獨立地各表示H、F、 $CH_3$ 或 $CF_3$ ，

$X^1$ 、 $X^2$ 及 $X^3$ 彼此獨立地各表示 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{O}-\text{CO}-$ 或單鍵，

$Z^1$ 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^y\text{R}^z)-$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，

$Z^2$ 及 $Z^3$ 彼此獨立地各表示 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中 $n$ 為2、3或4，

$L$ 在每次出現時相同或不同地表示 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{SCN}$ 、 $\text{SF}_5$ 或具有1至12個 $\text{C}$ 原子之視情況經單氟化或多氟化之直鏈或分支鏈烷基、烷氧基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，

$L'$ 及 $L''$ 彼此獨立地各表示 $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 或 $\text{Cl}$ ，

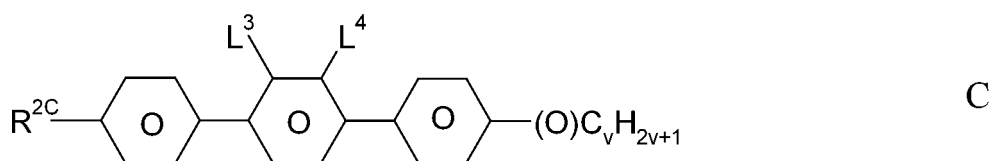
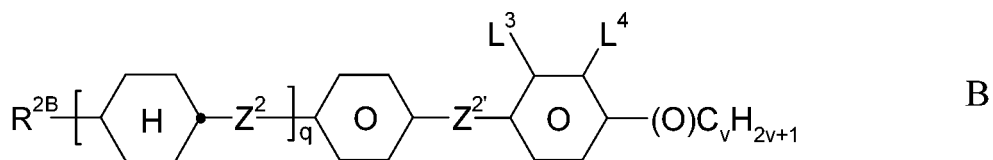
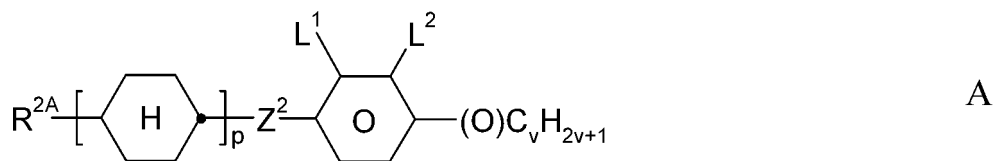
$r$ 表示0、1、2、3或4，

$s$ 表示0、1、2或3，


$t$ 表示0、1或2，且

$x$ 表示0或1。

23. 如請求項1至8中任一項之 $\text{LC}$ 介質，其進一步包含一或多種選自下式A、B及C化合物所構成群組之化合物：



其中：

$R^{2A}$ 、 $R^{2B}$ 及 $R^{2C}$ 彼此獨立地各表示H、未經取代、經CN或 $CF_3$ 單取代或至少經鹵素單取代之具有至多15個C原子之烷基，此外，其中此等基團中之一或多個 $CH_2$ 基團可經-O-、-S-、、-C≡C-、- $CF_2O$ -、- $OCF_2$ -、-OC-O-或-O-CO-以使O原子彼此間不直接連接之方式置換，

$L^{1-4}$ 彼此獨立地各表示F、Cl、 $CF_3$ 或 $CHF_2$ ，

$Z^2$ 及 $Z^2'$ 彼此獨立地各表示單鍵、- $CH_2CH_2$ -、- $CH=CH$ -、- $CF_2O$ -、- $OCF_2$ -、- $CH_2O$ -、- $OCH_2$ -、-COO-、-OCO-、- $C_2F_4$ -、- $CF=CF$ -、- $CH=CHCH_2O$ -，

p表示1或2，

q表示0或1，且

v表示1至6。

24. 一種包含LC單元之LC顯示器，該LC單元具有兩個基板及至少兩個電極，其中至少一個基板透光且至少一個基板具有一個或兩個電極；且具有位於該等基板之間的如請求項1至23中任一項之LC介質之層，

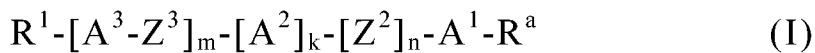
其中該式I化合物適用於實現該LC介質相對於該等基板表面之垂直配向。

25. 如請求項24之LC顯示器，其中該等基板不具有用於垂直配向之配向層。
26. 如請求項24之LC顯示器，其中該等基板在一側或兩側上具有配向層。
27. 如請求項24至26中任一項之LC顯示器，其中其為含有具有負介電各向異性之LC介質及排列於相對基板上之電極的VA顯示器。
28. 如請求項24至26中任一項之LC顯示器，其中其為含有具有正介

電各向異性之LC介質及排列於至少一個基板上之叉指式電極的VA-IPS顯示器。

29. 一種製備LC介質之方法，其中將一或多種如請求項1之式I化合物與低分子量液晶組分混合，且視情況添加一或多種可聚合化合物及/或任何所要添加劑。

30. 一種式I化合物，



其中該等基團如請求項1所定義，其特徵在於 $k = 1$ 。

31. 如請求項30之化合物，其中 $m = 1$ 且 $k = 1$ 。

32. 如請求項30或31之化合物，其中 $A^1$ 及 $A^2$ 獨立地表示1,4-伸苯基或環己-1,4-二基，其各可經基團L或-Sp-P單取代或多取代。

33. 一種如請求項1至7中任一項之式I化合物的用途，其係作為LC介質之添加劑以相對於界定該LC介質之表面實現垂直配向。

34. 一種製造包含LC單元之LC顯示器之方法，該LC單元具有兩個基板及至少兩個電極，其中至少一個基板透光且至少一個基板具有一個或兩個電極，該方法包含如下方法步驟：

用如請求項1至23中任一項之LC介質填充該單元，其中該LC介質相對於該基板表面建立垂直配向，及

在一或多個方法步驟中，視情況向該單元施加電壓或在電場作用下，使該(該等)可聚合組分聚合。