

申請日期：90-11-13

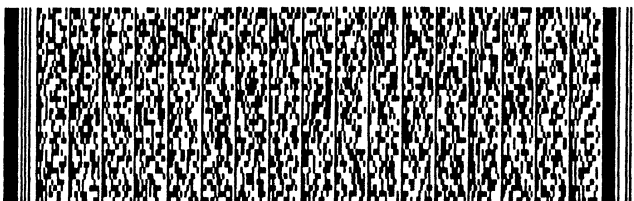
案號：90128100

類別：C09K19/38, 19/20

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	可聚合之化合物，含該化合物的可聚合之液晶組成物及自該組成物製得之光學各向異性媒體
	英文	POLYMERIZABLE COMPOUND, POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND OPTICALLY ANISOTROPIC MEDIUM MADE FROM THE COMPOSITION
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 長谷部浩史 2. 竹原貞夫 3. 竹內清文
	姓名 (英文)	1. Hiroshi HASEBE 2. Sadao TAKEHARA 3. Kiyofumi TAKEUCHI
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國埼玉縣上尾市綠丘4-12-8富吉コ-ポ107 2. 日本國千葉縣佐倉市春路2-23-16 3. 日本國東京都板橋區高島平1-67-12
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 大日本油墨化學工業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 大日本インキ化学工業株式会社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都板橋區坂下3丁目35番58號
	代表人 姓名 (中文)	1. 奧村晃三
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

2000/11/13 2000-345051

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明之領域

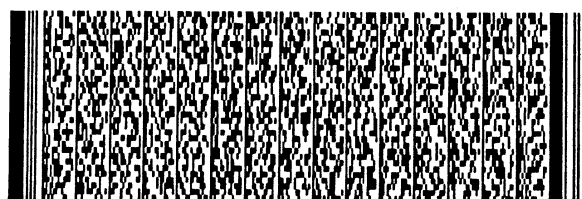
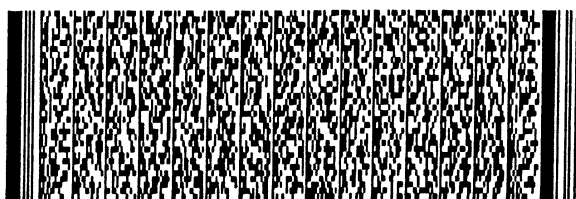
本發明係關於一種有用於製造諸如波平板與光學低通濾光器(optical low pass filter)之光學各向異性媒體的新穎化合物，一種包含該化合物的可聚合之液晶組成物，以及一種藉由聚合該組成物而得之光學各向異性媒體。

發明之背景

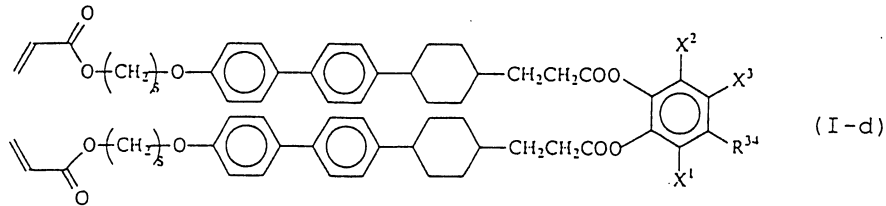
具有固定方向結構之光學各向異性媒體可藉由利用諸如紫外光(UV)射線或電子束之活化能射線的輻射，將包含具有可聚合官能基之化合物的可聚合之液晶組成物於其液晶狀態下作定向處理，且然後將該定向化合物聚合，同時使其維持在定向狀態下而製得。如此生產得的光學各向異性媒體顯示物理性質方面的各向異性，諸如折射率、介電常數、磁化率、彈性模數、以及熱膨脹係數，並且有用於作為波平板、偏振器、偏振稜鏡、波導器等等。

JP-A-8-3111(對應於美國專利5,863,457)(此處使用的"JP-A"一詞表示"未審查之已公開日本專利申請案")揭示一種用於此等應用的可聚合之液晶組成物。彼處所揭示的組成物具有在室溫顯現液晶性質的特色，但具有於聚合之後透明度不足的缺點。

JP-A-9-40585(對應於美國專利5,800,733)則教示具有長鏈分別鍵結至一苯環的1-和2-位置的摺疊分子結構的化合物有效於在低溫開發液晶性質，以及揭示，例如，分子式(I-d)所表示之具有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 鍵的化合物：



五、發明說明 (2)



其中，s 表示 3 至 12 之整數； R^{34} 表示氟原子、氯原子、氬基或烷氧羰基；以及 X^1 、 X^2 和 X^3 各自表示氫原子。

由於為了利於開發液晶性質所導入的二個長鏈，這些化合物具有高的分子量與非常高的黏度。結果，若在定向時發生諸如回位(disclination)的定向缺陷，則需要花很多時間去消除缺陷，因而導致生產率不佳。

發明之概述

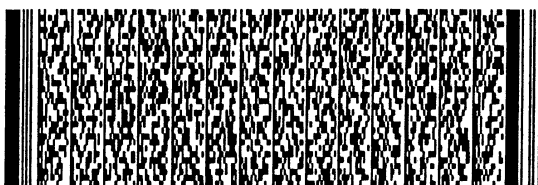
因此，本發明之一目的係提供一種光學各向異性媒體，其具有少許模糊的優異透明度。

本發明之另一目的係提供一種可聚合之化合物，其有用於光學各向異性媒體的製造。

本發明之再一目的係提供可聚合之液晶組成物，其包含該可聚合之化合物。

本發明之其他目的和效果將可由以下的說明而變得顯而易見。

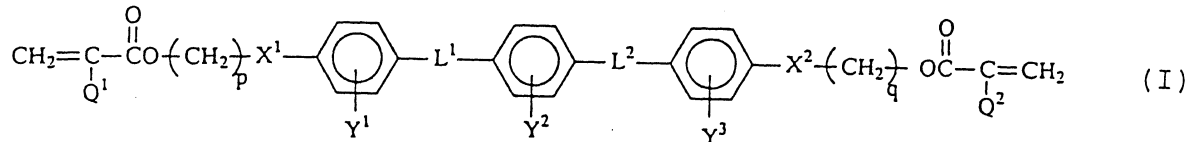
本發明之上述目的已經由提供一種線性分子之新穎的可聚合之化合物而實現，其中三個伸苯基藉由 1,4 鍵而與以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 連結 1,4 伸苯基的二個連結基之一連結。發明人發現由於此結構，化合物具有低的液晶相下限溫度，以及同樣含有該具有低的液晶相下限溫度之化合物的可聚合之液晶組成物。發明人亦發現一種經由將組



五、發明說明 (3)

成物於其晶體狀態下作定向處理，且然後將所得組成物以活化能射線照射而聚合，同時保持其定向狀態而獲得的光學各向異性媒體具有少許模糊的高透明度。

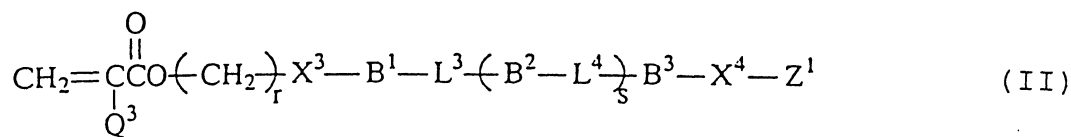
亦即，本發明提供一種由式(I)所表示之可聚合之化合物：



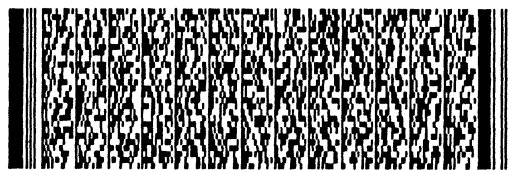
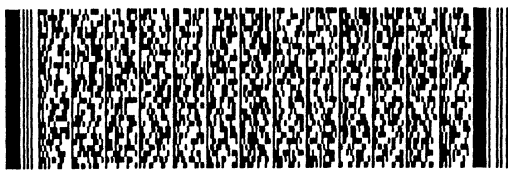
其中， Q^1 和 Q^2 各自獨立表示氫原子或甲基； p 和 q 各自獨立表示 2 至 18 之整數； X^1 和 X^2 各自獨立表示單鍵、 $-O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； L^1 表示 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； L^2 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ ；以及 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自獨立表示氫原子、具有 1 至 7 個碳原子的烷基、具有 1 至 7 個碳原子的烷氧基、具有 2 至 7 個碳原子的烷醯基、氰基或鹵原子。

另外，本發明亦提供一種可聚合之液晶組成物，用以製造一種光學各向異性媒體，其包含：

- 一 以上述式(I)所表示之可聚合之化合物；以及
- 一 以式(II)表示之化合物：



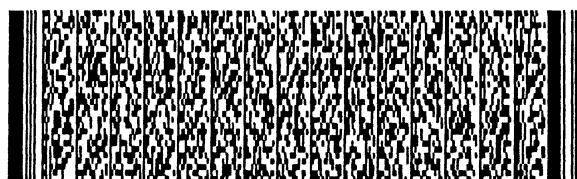
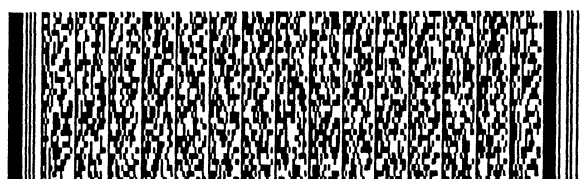
其中， Q^3 表示氫原子或甲基； X^3 表示單鍵或 $-O-$ ； X^4 表示單鍵、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ ； B^1 、 B^2 和 B^3 各自



五、發明說明 (4)

獨立表示1,4-伸苯基、其中一CH基或非鄰接之二個CH基以氮原子置換的1,4-伸苯基、1,4-環伸己基、其中一CH₂基或非鄰接之二個CH₂基以氧原子或硫原子置換的1,4-環伸己基、1,4-亞環己烯基、或其中一CH₂基或非鄰接之二個CH₂基以氧原子或硫原子置換的1,4-亞環己烯基，且B¹、B²和B³各自可具有一或多個選自具有1至7個碳原子的烷基、具有1至7個碳原子的烷氧基、具有2至7個碳原子的烷醯基、氟基、和鹵原子的取代基；L³和L⁴各自獨立表示單鍵、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂CH₂O-、-OCH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CH=CH-、-CH=CH-COO-或-OCO-CH=CH-；Z¹表示氫原子、鹵原子、氟基、具有1至20個碳原子的烷基或具有2至20個碳原子的烯基，其中烷基或烯基之一或多個CH₂基可以-O-、-CO-、-COO-、-OCO-或-OCOO-置換，前提為置換不會形成O-O鍵；r表示0或1至18之整數；以及s表示0或1。

由於可聚合之液晶組成物含有式(I)之化合物，其液晶相的下限溫度低。因此，並不需要在其液晶狀態下定向然後於保持定向狀態的同時聚合該可聚合之液晶組成物以製造光學各向異性媒體時過度提高溫度。這樣對所得的光學各向異性媒體提供了處理上的方便，且抑制了由熱聚合作用或加熱產生之氧化作用所導致之模糊的增加。故可自本發明之可聚合之液晶組成物製得具有高透明性的光學各向異性媒體。

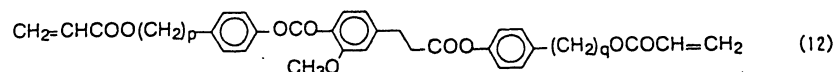
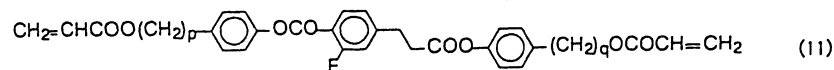
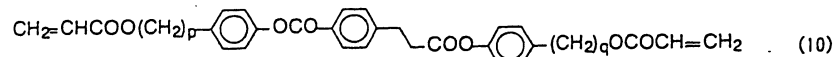
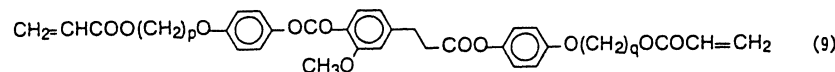
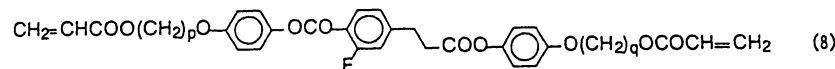
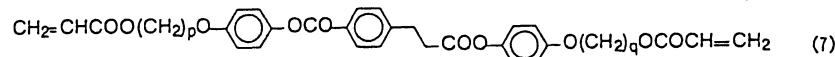
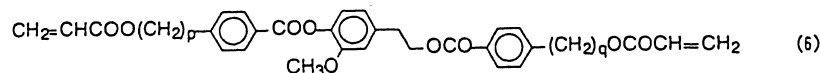
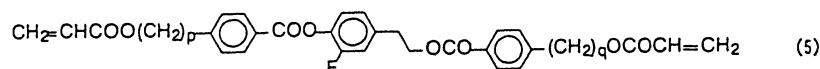
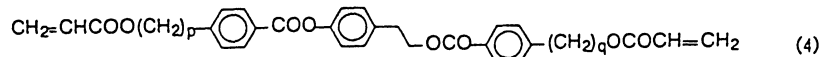
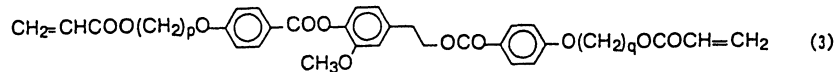
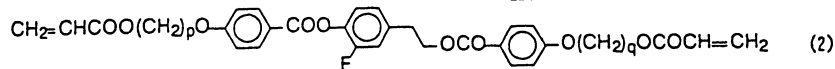
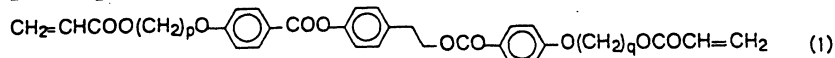


五、發明說明 (5)

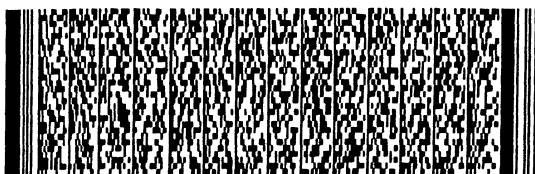
發明之詳細說明

在式(I)裡，p和q各自較佳為3至12，特佳為3至8。X¹和X²各自較佳為-O-。Y¹、Y²和Y³各自較佳為氫原子、氟原子、具有1至3個碳原子的烷基或具有1至3個碳原子的烷氧基。在烷基和烷氧基裡較佳者為甲基和甲氧基。氫原子和氟原子是特佳的Y¹、Y²和Y³。

以式(I)表示之化合物包括下列式(1)至式(12)所表示者，其中p和q各自獨立表示2至18之整數：

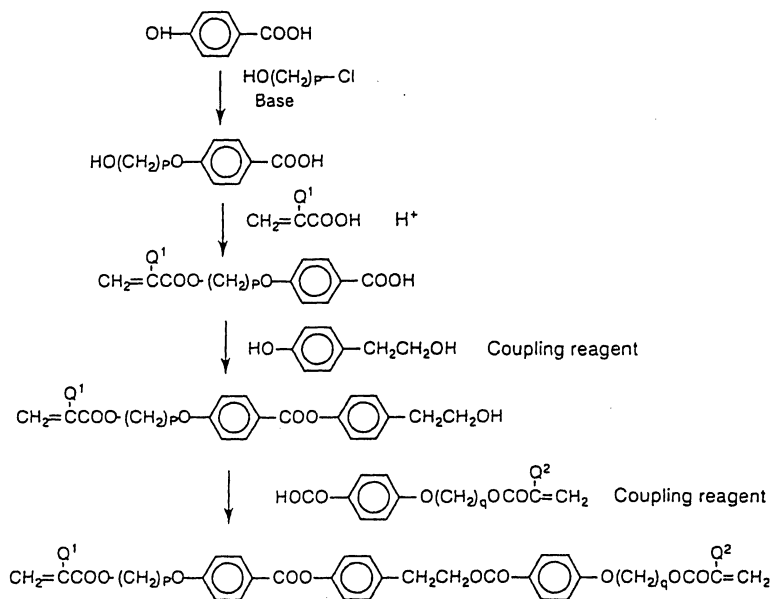


在上列化合物中較佳為式(I)中p和q各自獨立為3至8之整數者。



五、發明說明 (6)

底下顯示根據本發明之化合物之合成方法的範例。

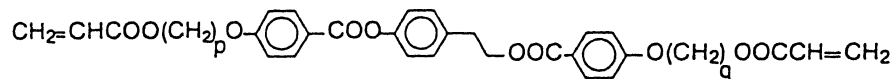


在上面的化學式裡，p、q、Q¹和Q²同式(I)中的定義。

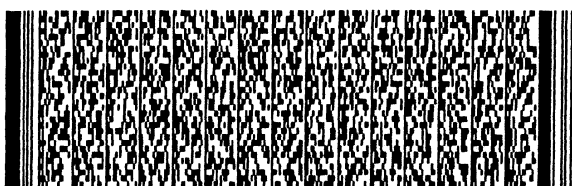
本發明之化合物結構上的特徵為環係藉由以-CH₂CH₂COO-或-CH₂CH₂OCO-所表示之基團所連結。此連結部分以外的化學結構的合成可以建立在液晶化合物技藝的已知程序結合以上所述之程序來進行。

根據本發明之可聚合之液晶組成物包含式(I)之化合物和式(II)之化合物。

在供使用於可聚合之液晶組成物的式(I)化合物裡，以下面之化學式所表示者係較佳的：



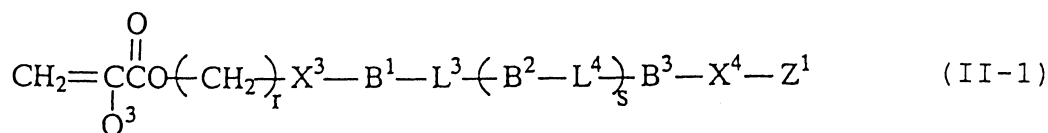
其中，p和q各自獨立表示3至8。



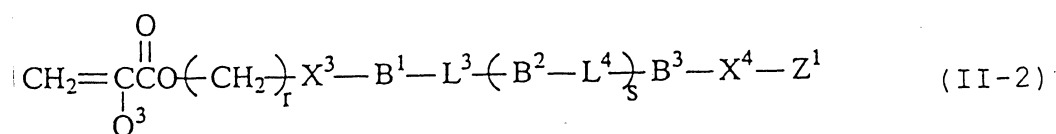
五、發明說明 (7)

可聚合之液晶組成物較佳含有式(I)化合物30%重量比或以上的比例，更佳為50%重量比或以上，特佳為70%重量比或以上。

在式(II)化合物裡，較佳係其中 X^3 為單鍵，且 r 為0者，亦即，以式(II-1)所表示之化合物：

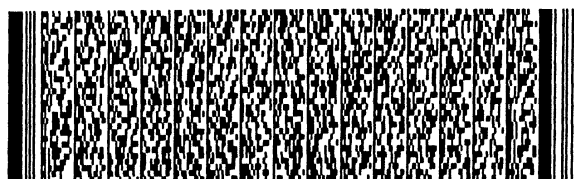
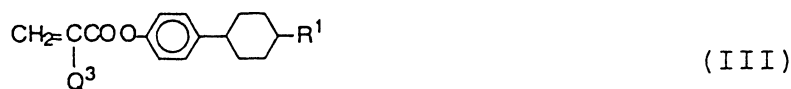


(其中， Q^3 、 X^4 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 L^3 、 L^4 、 Z^1 和 s 同式(II)中的定義， X^3 表示單鍵，且 r 表示0)；以及其中 X^3 為 $-O-$ ，且 r 為1至18之整數者，亦即，以式(II-2)所表示之化合物：



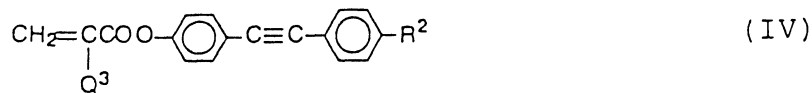
其中， Q^3 、 X^4 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 L^3 、 L^4 、 Z^1 和 s 同式(I)中的定義， X^3 表示 $-O-$ ，且 r 表示1至18之整數。

在式(II-2)裡， r 較佳為2至12，更佳為2至8，特佳為2至6。在式(II-1)所表示之化合物裡，進一步較佳為以式(III)和(IV)所表示者：



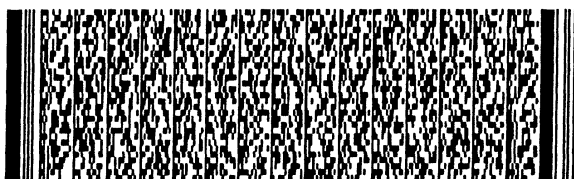
五、發明說明 (8)

其中， Q^3 表示氫原子或甲基；且 R^1 表示具有1至10個碳原子的烷基；

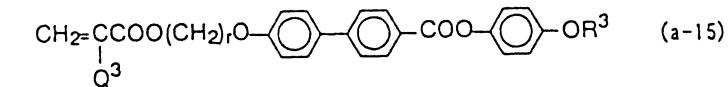
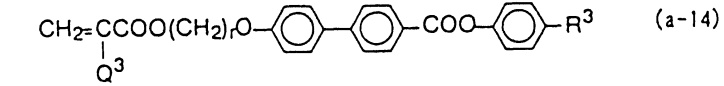
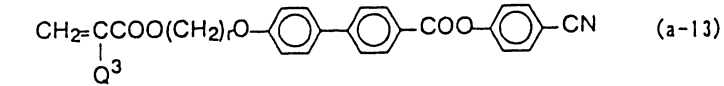
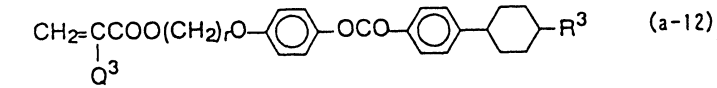
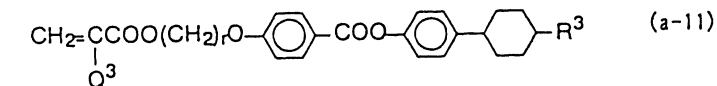
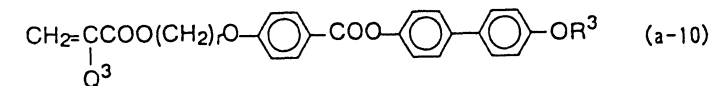
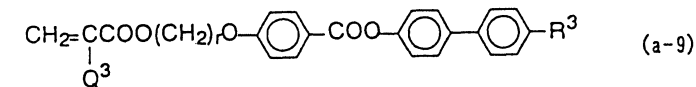
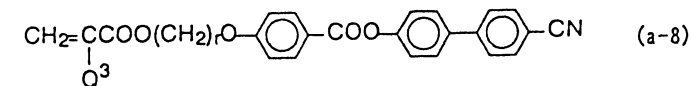
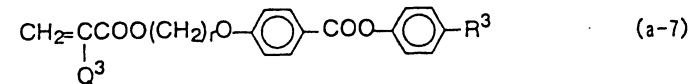
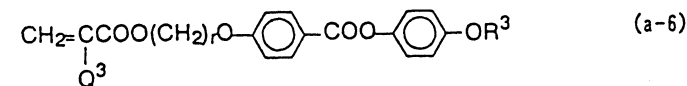
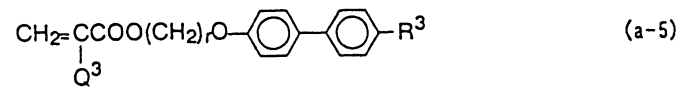
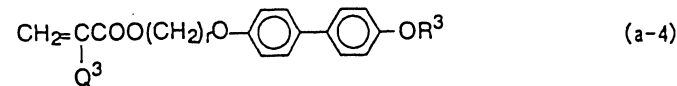
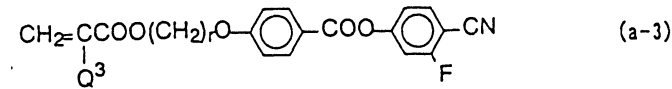
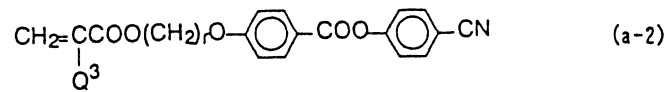
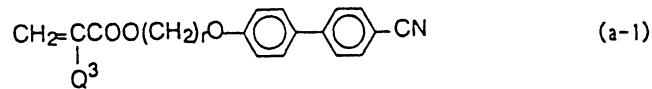


其中， Q^3 表示氫原子或甲基；且 R^2 表示具有1至10個碳原子的烷基。式(III)之化合物和式(IV)之化合物可單獨使用或結合使用。換言之，本發明之可聚合之液晶組成物較佳包含可聚合之式(I)化合物以及至少式(III)化合物和式(IV)化合物之其中一種。式(III)之化合物和式(IV)之化合物係結合使用時，這些化合物的比例較佳係等於降低可聚合之液晶組成物之液晶相的下限溫度者。

式(II-2)之化合物的特定例子包括下列以式(a-1)至(a-15)所表示者，其中 r 和 Q^3 同式(II)中的定義；以及 R^3 表示具有1至20個碳原子的烴基：



五、發明說明 (9)



五、發明說明 (10)

可聚合之液晶組成物裡式(II)化合物之比例較佳為30至70%重量比，更佳為30至50%重量比。

可聚合之液晶組成物除了化合物(I)和(II)之外，可進一步包含已知之可聚合之液晶組成物。

根據本發明之可聚合之液晶組成物的液晶相溫度範圍通常係自20至80°C。液晶相較佳為顯示令人滿意之排列的向列(nematic)相。

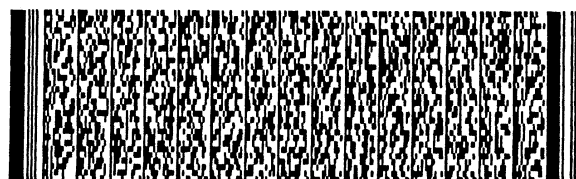
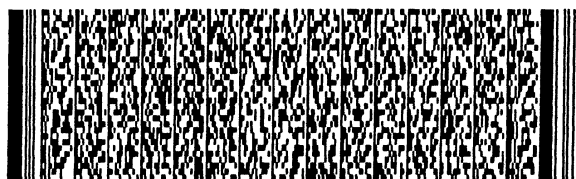
由於本發明之液晶組成物甚至在低溫仍保持其液晶相，故可壓制熱波動而在低溫固定高度的方向性。因此，可獲得令人滿意的方向均勻性，此對於製造具有些微模糊之優異透明性的光學各向異性媒體極為有利。由此觀點，本發明之組成物設計成具有液晶相之下限溫度為40°C或以下，特別是在室溫附近(亦即，25°C)係較佳的。

接著，底下敘述定向本發明之可聚合之液晶組成物的方法。

可聚合之液晶組成物可藉由施加該組成物至(1)已經由布料等等摩擦過的基板，(2)已經由布料等等摩擦過之具有在其上形成有機薄膜的基板，或(3)具有以傾斜真空沉積法形成SiO₂層的基板，或是藉由將組成物填充進每對此等基板的間隙內而定向。

可藉由旋轉塗布、印模塗布、擠壓塗布、滾動塗布、線棒塗布、凹版印刷塗布、噴濺塗布、浸洗塗布、印刷或其他塗布方法將組成物施加到基板上。

可聚合之液晶組成物的定向亦可藉由其他使用於液晶材



五、發明說明 (11)

料諸如流動引發定向、電場定向或磁場定向的方法而達成。這些方法可以單獨使用或結合其二或多個而使用。光引發定向也可用來代替摩擦技術。

可使用一種用於尋常的扭轉向列(TN)或超扭轉向列(STN)裝置的聚醯亞胺膜而以相對於基板的傾斜角來排列可聚合之液晶組成物。使用聚醯亞胺膜的定向程序是較佳的，因為可進一步精確地控制光學各向異性媒體內部的分子定向結構。當排列是在電場裡控制，較佳是使用具有電極層的基板。而特佳則是使用在電極層上具有一有機薄膜的基板。該有機薄膜較佳是聚醯亞胺薄膜。

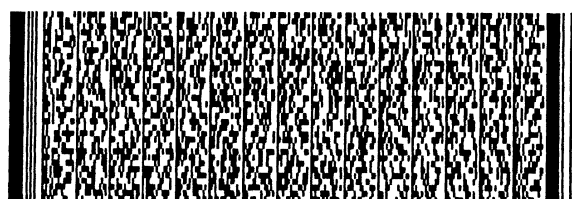
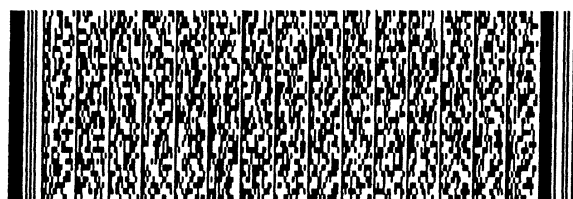
有關基板的定向方向是根據所要製造之物件的預定用途或預期功能而選擇。

通常會添加光聚合引發劑至本發明之可聚合之液晶組成物，以改善聚合反應性。

可聚合之液晶組成物係藉由以活化能射線照射而聚合，以確保聚合的快速進行。較佳是使用UV光作為活化能射線。可使用偏振光源或非偏振光源。UV射線的強度較佳是在 0.1 mW/cm^2 至 2 W/cm^2 。若強度低於 0.1 mW/cm^2 ，則需要非常長的時間來完成光聚合，結果導致生產力差。若光強度高於 2 W/cm^2 ，則有劣化液晶組成物的傾向。

輻射時的溫度較佳是在液晶組成物保持其液晶狀態的範圍內。該溫度較佳是盡可能地接近室溫，典型為 25°C ，以避免引發非預期中的熱聚合作用。

接著，底下將敘述本發明之光學各向異性媒體。



五、發明說明 (12)

根據本發明之光學各向異性媒體可藉由以上述之方法於其液晶狀態定向可聚合之液晶組成物，並以上述之活化能射線照射該組成物以引發該組成物聚合同時保持其定向狀態而獲得。

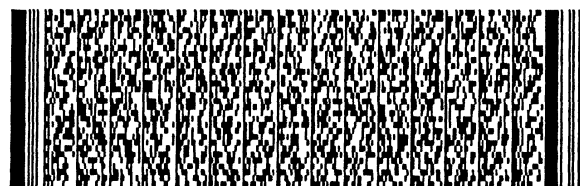
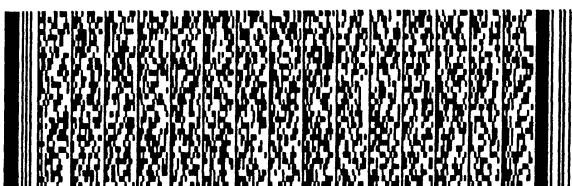
使用於加寬液晶顯示器視角的光學各向異性媒體是藉由定向與基板成10至80度，較佳為20至70度之方向的分子，或藉由混合排列而獲得。

使用作為偏振器或光學低通濾光器的光學各向異性媒體是藉由定向與基板成30至60度，較佳為40至50度，更佳為45度之方向的分子，或藉由混合排列而獲得。

在作為偏振器或光學低通濾光器的應用裡，膜通常製得較使用作為波平板時厚(50微米或以上)。同樣的材料，較厚的膜伴隨較大的光散射。因此，供製造實用光學裝置的光學各向異性媒體需會引起些許的光散射，亦即，具有小小的模糊。本發明之可聚合之液晶組成物可提供一種具有減少3%或以下之模糊的光學各向異性媒體。在作為會被整合進反射型液晶裝置之液晶晶格裡的補償器的應用裡，降低模糊以增加透明度是重要的。此對於使用作為四分之一波平板特別重要。

如此製備得的光學各向異性媒體可形成在基板上或自用於排列控制的基板剝落而使用。多個所得的光學各向異性媒體可堆疊使用，或該媒體可黏附至其他基板。

本發明現在將參考以下的實施例作更為詳盡的說明，但本發明不應該被理解為限制於此。除非特別指明，所有"



五、發明說明 (13)

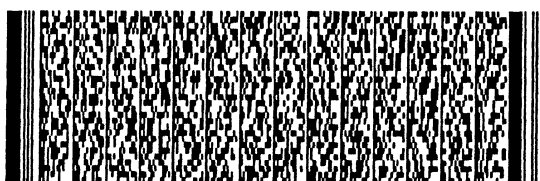
份數" 都是指重量。

實施例1可聚合之化合物的合成-1

一含有138.1克之4-羥基苯甲酸、136.1克之6-氯-1-己醇、84.0克之氫氧化鈉、25.0克之碘化鉀、440毫升之乙醇、及440毫升之水的混合物於80℃下加熱32小時同時攪拌。當冷卻至室溫後，加入1000毫升的氯化鈉飽和水溶液至反應混合物中，並於其中加入稀鹽酸直到反應混合物的水層變為弱酸性。以1000毫升的醋酸乙酯萃取反應混合物。將有機層用水清洗，並在減壓下以蒸發除掉有機溶劑。將殘餘物空氣乾燥以得到223.9克之以式(s-1)表示之化合物：

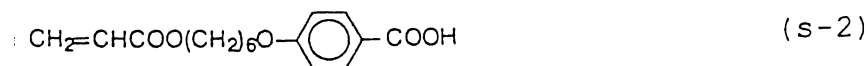


一含有110.0克之化合物(s-1)、133.1克之丙烯酸、27.0克之對甲苯磺酸、6.0克之氫醌(hydroquinone)、420毫升之甲苯、180毫升之正己烷、及260毫升之四氫呋喃的混合物在回流下攪拌加熱6小時同時蒸餾掉所產生的水。將反應混合物冷卻至室溫，並於其中加入1000毫升的飽和氯化鈉水溶液和800毫升的醋酸乙酯以引導萃取。將有機層用水清洗，並在減壓下蒸發掉有機溶劑以得到231.4克的粗產物。其各自以400毫升之正己烷和100毫升之甲苯的混

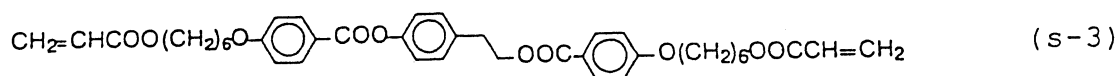


五、發明說明 (14)

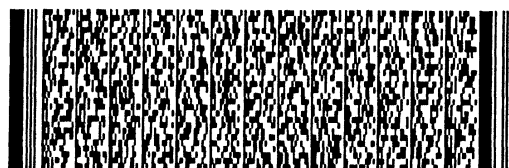
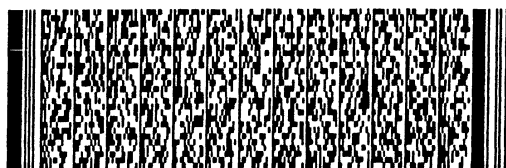
合物再結晶二次以得到111.8克之以式(s-2)表示之化合物：



一含有10.6克之化合物(s-2)、4.0克之2-(4-羥苯基)乙醇、0.5克之4-二甲基氨基吡啶、7.0克之1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基氰胺氫氯化物、及150毫升之二氯甲烷的混合物於室溫中攪拌20分鐘。於反應混合物中加入一含有10.6克之化合物(s-2)、7.0克之1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基氰胺氫氯化物、0.5克之4-二甲基氨基吡啶、及50毫升之二氯甲烷的混合物，接著於室溫中攪拌8小時。在反應完成之後，反應混合物以水清洗。將有機層在減壓下蒸發以得到24.5克的粗產物。粗產物以矽膠之管柱層析術使用醋酸乙酯作為擴展溶劑(R_f=1.0)而純化，並以60毫升之乙醇及之後以60毫升之甲醇和25毫升之二氯甲烷的混合溶劑再結晶，以得到13.5克之以式(s-3)表示之可聚合之化合物：



當加熱可聚合之液晶化合物(s-3)時，其在61°C轉換成向列相(向列相的下限：61°C)，並在81°C轉換成各向異性



五、發明說明 (15)

液相。

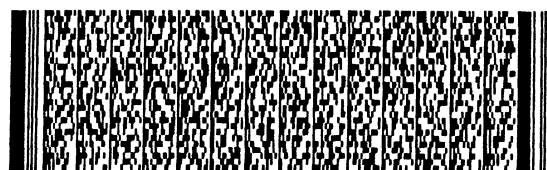
實施例2

可聚合之化合物的合成-2

一含有91.3克之4-苯甲酸羥酯、68.1克之3-氯-1-丙醇、99.0克之碳酸鉀、及360毫升之二甲基甲醯胺的混合物於80℃下回流加熱同時攪拌16小時。當冷卻至室溫後，加入800毫升的飽和氯化鈉水溶液至反應混合物中，並於其中加入稀鹽酸直到水層變為弱酸性。以1000毫升的四氫呋喃萃取所得的反應溶液，並在減壓下蒸發萃取液以除掉有機溶劑而得到133.1克之以式(s-4)表示之粗產物：

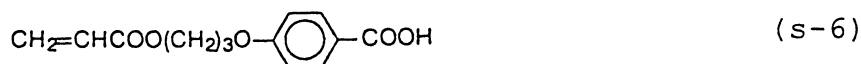


一含有133.1克之粗化合物(s-4)、50.0克之氫氧化鈉、100毫升之甲醇、及100毫升之水的混合物在回流下攪拌加熱4小時。將反應混合物冷卻至室溫，並以鹽酸中和。於反應混合物中加入1000毫升之氯化鈉的飽和水溶液及之後1000毫升的四氫呋喃以進行萃取。在減壓下蒸發掉有機溶劑以得到118.5克的粗產物。以200毫升之甲苯和100毫升之四氫呋喃的混合溶劑再結晶而得到88.0克之以式(s-5)表示之化合物：

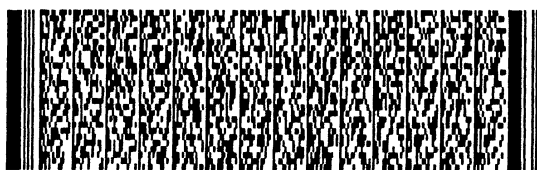
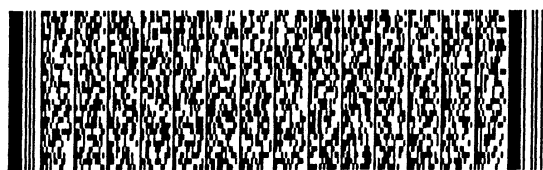


五、發明說明 (16)

一含有44.0克之化合物(s-5)、96.8克之丙烯酸、20.0克之對甲苯磺酸、4.0克之氫醌、200毫升之甲苯、150毫升之己烷、及150毫升之四氫呋喃的混合物在回流下攪拌加熱8小時，同時以狄恩-史塔克(Dean-Stark)裝置除去所產生的水。將反應混合物冷卻至室溫，並以1000毫升之氯化鈉的飽和水溶液清洗。加入900毫升之醋酸乙酯至有機層，且有機層進一步地以300毫升之碳酸氫鈉的飽和水溶液清洗二次。有機層最後以三次1000毫升份量的水清洗。在減壓下以蒸發除去有機溶劑而得到54.2克的粗產物。以300毫升之甲苯和200毫升之己烷的混合溶劑及之後以200毫升之甲苯和100毫升之己烷的混合溶劑再結晶而得到45.3克之以式(s-6)表示之化合物：

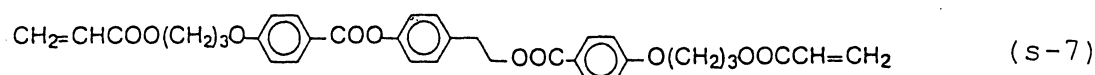


一含有12.3克之化合物(s-6)、3.2克之2-(4-羥苯基)乙醇、0.6克之4-二甲基氨基吡啶、9.4克之1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基氰胺氫氯化物、及150毫升之四氫呋喃的混合物於室溫中攪拌6小時。以200毫升之氯化鈉的飽和水溶液和400毫升之醋酸乙酯的混合溶劑萃取反應混合物。



五、發明說明 (17)

以水清洗有機層，並在減壓下以蒸發除去有機溶劑以得到15.7克的粗產物。粗產物以矽膠之管柱層析術使用醋酸乙酯和甲苯的混合溶劑(體積比1:1; $R_f=0.50$)而純化，並以40毫升之甲醇再結晶，以得到3.0克之以式(s-7)表示之可聚合之液晶化合物：

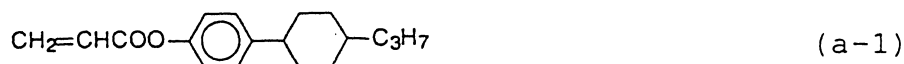


當加熱可聚合之液晶化合物(s-7)時，其在60°C轉換成向列相(向列相的下限：60°C)，並在84°C轉換成各向異性液相。

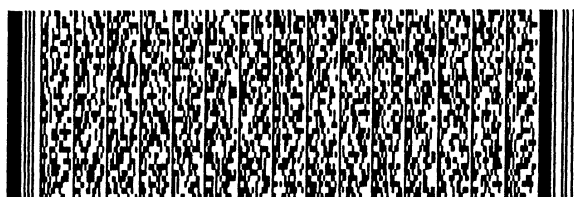
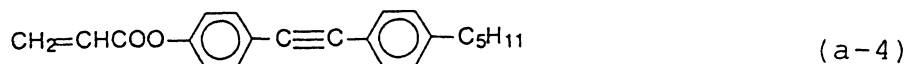
實施例3

可聚合之液晶組成物的製備-1

組成物(A)係以50份之可聚合之液晶化合物(a-1)：



和50份之可聚合之液晶化合物(a-4)：



五、發明說明 (18)

製備而得。組成物(A)在室溫(25 °C)中顯示向列液晶相。向列相-各向異性液相之轉換溫度為46 °C。組成物(A)於589毫微米具有折射率 n_e (對於特別射線)及 n_o (對於普通射線)分別為1.662和1.510, 已知雙折射為0.152。

組成物(B)係以30份之於實施例2所合成的可聚合之液晶化合物(s-7)和70份之組成物(A)製備而得。組成物(B)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為56 °C。超過3小時仍無結晶沉澱。

實施例4可聚合之液晶組成物的製備-2

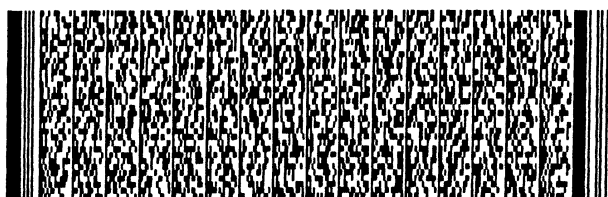
組成物(C)係以40份之於實施例2所合成的可聚合之液晶化合物(s-7)和60份之組成物(A)製備而得。組成物(C)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為60 °C。超過1小時仍無結晶沉澱。

實施例5可聚合之液晶組成物的製備-3

組成物(D)係以50份之於實施例2所合成的可聚合之液晶化合物(s-7)和50份之組成物(A)製備而得。組成物(D)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為64 °C。超過1小時仍無結晶沉澱。

實施例6可聚合之液晶組成物的製備-4

組成物(E)係以60份之於實施例2所合成的可聚合之液晶



五、發明說明 (19)

化合物(s-7)和40份之組成物(A)製備而得。組成物(E)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為 67°C 。超過30分鐘仍無結晶沉澱。

實施例7可聚合之液晶組成物的製備-5

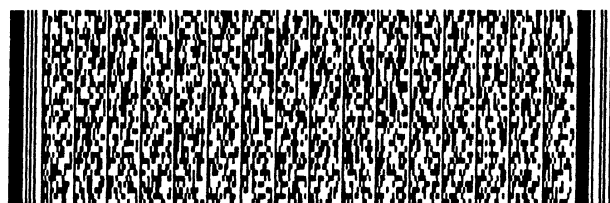
組成物(F)係以70份之於實施例2所合成的可聚合之液晶化合物(s-7)和30份之組成物(A)製備而得。組成物(F)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為 71°C 。超過30分鐘仍無結晶沉澱。

實施例8可聚合之液晶組成物的製備-6

組成物(G)係以20份之於實施例1所合成的可聚合之液晶化合物(s-3)和80份之組成物(A)製備而得。組成物(G)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為 56°C 。超過48小時仍無結晶沉澱。組成物(G)於589毫微米測得的折射率 n_e (對於特別射線)及 n_o (對於普通射線)分別為1.671和1.507, 已知雙折射為0.164。 20°C 時的黏度為 $56.3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

實施例9可聚合之液晶組成物的製備-7

組成物(H)係以40份之於實施例1所合成的可聚合之液晶化合物(s-3)和60份之組成物(A)製備而得。組成物(H)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為 62°C 。超過1小時仍無結晶沉澱。組成物(H)於589毫微米



五、發明說明 (20)

測得的折射率 n_e 及 n_o 分別為1.675和1.504，已知雙折射為0.171。

實施例10可聚合之液晶組成物的製備-8

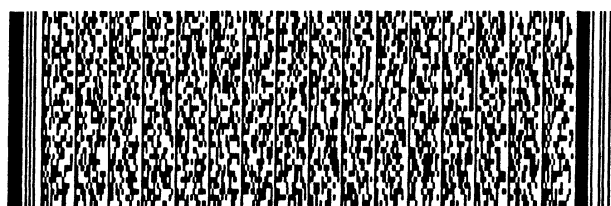
組成物(I)係以60份之於實施例1所合成的可聚合之液晶化合物(s-3)和40份之組成物(A)製備而得。組成物(I)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為68°C。超過30分鐘仍無結晶沉澱。

實施例11可聚合之液晶組成物的製備-9

可聚合之液晶組成物(J)係以99份之於實施例5所製備的可聚合之液晶組成物(D)和1份之光聚合引發劑(Irgacure 651，得自西巴(Ciba)特製化學品)製備而得。組成物(J)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為62°C。超過1小時仍無結晶沉澱。

實施例12可聚合之液晶組成物的製備-10

可聚合之液晶組成物(K)係以99份之於實施例6所製備的可聚合之液晶組成物(E)和1份之光聚合引發劑Irgacure 651製備而得。組成物(K)於室溫中顯示向列相且具有向列-各向異性液體轉換溫度為65°C。超過30分鐘仍無結晶沉澱。

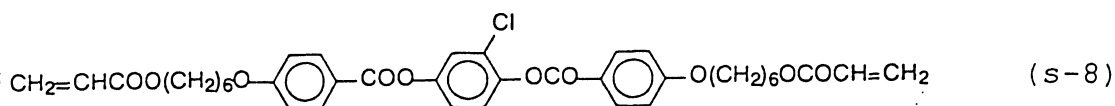
實施例13可聚合之液晶組成物的製備-11

五、發明說明 (21)

以不同的比例混合獲自實施例1之可聚合之液晶化合物(s-3)與獲自實施例2之可聚合之液晶化合物(s-7)。其在任何混合比例下皆顯現良好的相容性。一由50份之化合物(s-3)與50份之化合物(s-7)組成的組成物於室溫中顯示向列相且超過30分鐘無沉澱。

比較實施例1可聚合之液晶組成物的製備

組成物(L)係以20份之具有式(s-8)之化合物：

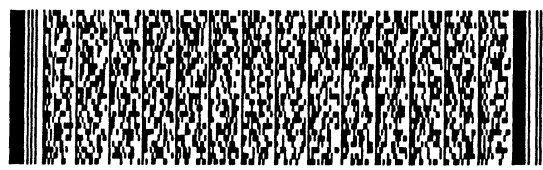


和80份之組成物(A)製備而得。化合物(s-8)於室溫中顯示晶體相且具有晶體-層列相轉換溫度為87°C，層列-向列相轉換溫度為91°C，以及向列-各向異性液相轉換溫度為110°C。

組成物(L)於室溫(25°C)中顯示向列液晶相且具有向列-各向異性液相轉換溫度為64°C。組成物(L)在15分鐘內即開始沉澱出晶體。

組成物(M)係以99份之組成物(L)和1份之光聚合引發劑Irgacure 651製備而得。此組成物於室溫中顯示向列相，具有向列-各向異性液相轉換溫度為60°C，且15分鐘內即開始沉澱。

實施例3至13與比較實施例1的比較證明了，包含式(I)化合物的可聚合之液晶組成物以及包含式(I)化合物和式(II)化合物的可聚合之液晶組成物，具有低的液晶相下限



五、發明說明 (22)

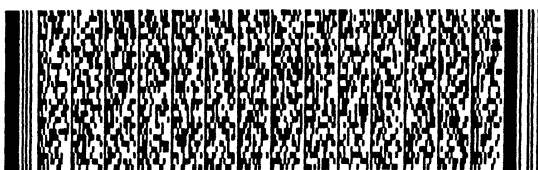
溫度，且幾乎不會沉澱出結晶。

實施例14光學各向異性媒體的製備-1

將實施例11製備的組成物(J)在室溫中填充進用於非平行排列(供液晶單軸排列用之晶格)之具有50微米間隙的玻璃晶格中。在其完成之後，證實有均勻的單軸排列。使用紫外光公司提供的紫外光燈UVGL-25於室溫(25°C)中以1 mW/cm²之UV射線照射晶格裡的組成物10分鐘，據此聚合組成物(J)以製造光學各向異性媒體。所得的媒體根據入射光的方向而具有不同的折射率，證實了作為光學各向異性材料的功能。玻璃晶格裡的光學各向異性媒體具有1.8%的模糊。將自玻璃晶格拆卸出的光學各向異性媒體作耐熱測試。經證實甚至在150°C仍不會妨礙定向。

實施例15光學各向異性媒體的製備-2

將實施例12製備的組成物(K)在室溫中填充進用於非平行排列之具有50微米間隙的玻璃晶格中。在其完成之後，經證實其快速產生均勻的單軸排列。使用UVGL-25於室溫(25°C)中以1 mW/cm²之UV射線照射晶格裡的組成物10分鐘，據此聚合組成物(K)以製造光學各向異性媒體。所得的媒體根據入射光的方向而具有不同的折射率，證實了作為光學各向異性材料的功能。玻璃晶格裡的光學各向異性媒體具有1.7%的模糊。將自玻璃晶格拆卸出的光學各向異性媒體作耐熱測試。經證實甚至在150°C仍不會妨礙定向。



五、發明說明 (23)

向。

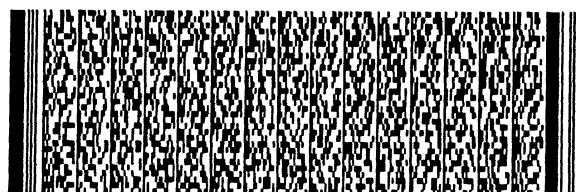
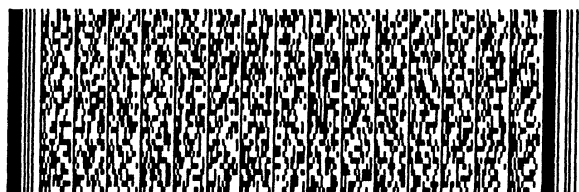
比較實施例2光學各向異性媒體的製備

將比較實施例1製備的組成物(M)在室溫中填充進用於非平行排列之具有50微米間隙的玻璃晶格中。在其完成之後，證實有均勻的單軸排列。使用UVGL-25於室溫(25℃)中以 1 mW/cm^2 之UV射線照射晶格裡的組成物10分鐘，據此聚合組成物(M)以製造光學各向異性媒體。所得的媒體根據入射光的方向而具有不同的折射率，證實了作為光學各向異性材料的功能。然而，玻璃晶格裡的光學各向異性媒體具有13.5%的模糊，表示透明性不佳。

由實施例14和15與比較實施例2中可以看出，由本發明之可聚合之液晶組成物製備得的光學各向異性媒體具有輕微的模糊及顯現高度透明性。

包含本發明之式(I)可聚合之化合物和式(II)化合物的可聚合之液晶組成物具有低的液晶相下限溫度且幾乎不沉澱。藉由定向本發明之可聚合之液晶組成物，並聚合且維持其定向狀態而獲得的光學各向異性媒體具有輕微模糊及優異的透明性。因此，本發明之可聚合之化合物以及包含該化合物的可聚合之液晶組成物係有用於製造光學各向異性媒體，諸如波平板和光學低通濾光器。

儘管本發明已詳細且參考其特定實施例而作說明，當明白任何熟習此技藝的人士可在不偏離本發明之精神和範圍內從事各種變化和修改。

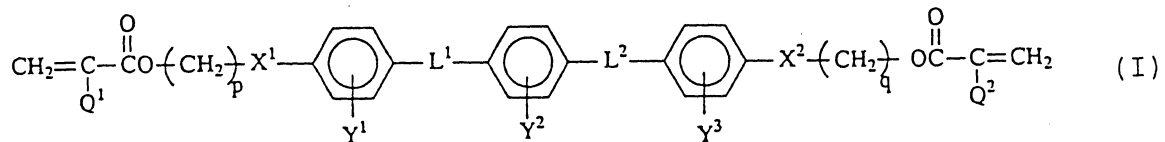


圖式簡單說明



四、中文發明摘要 (發明之名稱：可聚合之化合物，含該化合物的可聚合之液晶組成物及自該組成物製得之光學各向異性媒體)

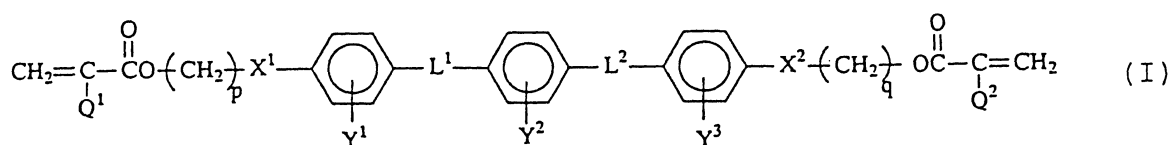
一種以式(I)表示之可聚合之化合物：



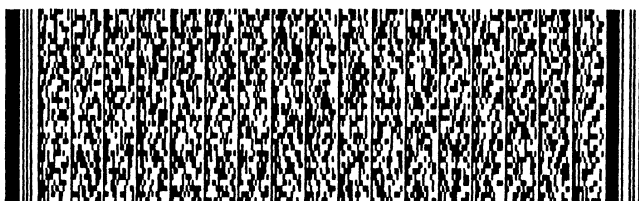
其中， Q^1 和 Q^2 各自獨立表示氫原子或甲基； p 和 q 各自獨立表示 2 至 18 之整數； X^1 和 X^2 各自獨立表示單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； L^1 表示 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； L^2 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ ；以及 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自獨立表示氫原子、具有 1 至 7 個碳原子的烷基、具有 1 至 7 個碳原子的烷氧基、具有 2 至 7 個碳原子的烷醯基、氰基或鹵原子。同時揭示一種含有該化合物的可聚合之液晶組成物，以及一種由該組成物製得的光學各向異性媒體。

英文發明摘要 (發明之名稱：POLYMERIZABLE COMPOUND, POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND OPTICALLY ANISOTROPIC MEDIUM MADE FROM THE COMPOSITION)

A polymerizable compound represented by formula (I):



wherein Q^1 and Q^2 each independently represent a hydrogen atom or a methyl group; p and q each independently represent an integer of 2 to 18; X^1 and X^2 each independently represent a single bond,



四、中文發明摘要 (發明之名稱：可聚合之化合物，含該化合物的可聚合之液晶組成物及自該組成物製得之光學各向異性媒體)

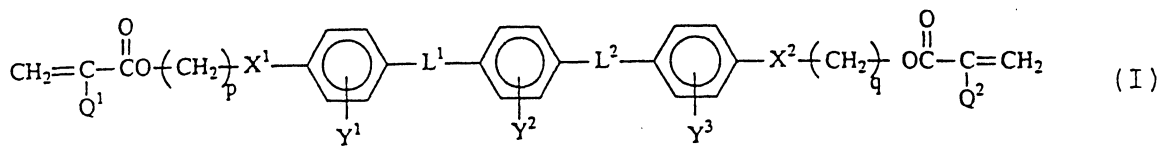
英文發明摘要 (發明之名稱：POLYMERIZABLE COMPOUND, POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND OPTICALLY ANISOTROPIC MEDIUM MADE FROM THE COMPOSITION)

-O-, -COO- or -OCO- ; L¹ represents -COO- or -OCO- ; L² represents -CH₂CH₂COO- or -CH₂CH₂OCO- ; and Y¹, Y² and Y³ each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 7 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 7 carbon atoms, an alkanoyl group having 2 to 7 carbon atoms, a cyano group or a halogen atom. Also disclosed are a polymerizable liquid crystal composition containing the compound, and an optically anisotropic medium produced from the composition.



六、申請專利範圍

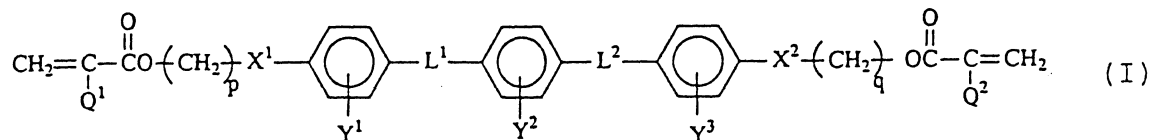
1. 一種以式(I)表示之可聚合之化合物：



其中， Q^1 和 Q^2 各自獨立表示氫原子或甲基； p 和 q 各自獨立表示 2 至 18 之整數； X^1 和 X^2 各自獨立表示單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； L^1 表示 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； L^2 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ ；以及 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自獨立表示氫原子、具有 1 至 7 個碳原子的烷基、具有 1 至 7 個碳原子的烷氧基、具有 2 至 7 個碳原子的烷醯基、氰基或鹵原子。

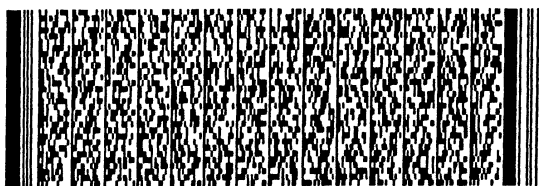
2. 一種可聚合之液晶組成物，用以製造一種光學各向異性媒體，其包含：

一以式(I)表示之可聚合之化合物；

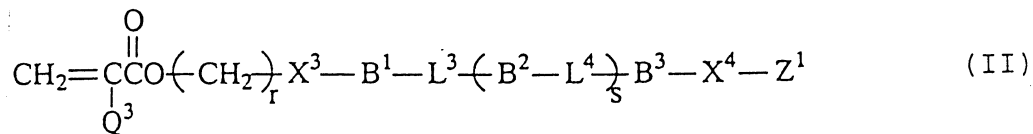


其中， Q^1 和 Q^2 各自獨立表示氫原子或甲基； p 和 q 各自獨立表示 2 至 18 之整數； X^1 和 X^2 各自獨立表示單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； L^1 表示 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ； L^2 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ ；以及 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自獨立表示氫原子、具有 1 至 7 個碳原子的烷基、具有 1 至 7 個碳原子的烷氧基、具有 2 至 7 個碳原子的烷醯基、氰基或鹵原子；以及

一以式(II)表示之化合物：

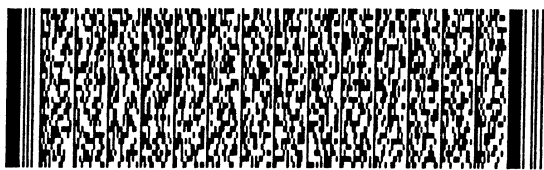


六、申請專利範圍



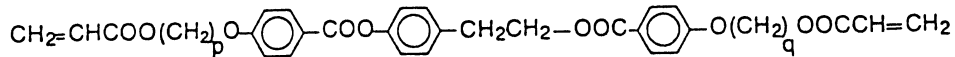
其中， Q^3 表示氫原子或甲基； X^3 表示單鍵或 $-\text{O}-$ ； X^4 表示單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ ； B^1 、 B^2 和 B^3 各自獨立表示 1,4-伸苯基、其中一 CH 基或非鄰接之二個 CH 基以氮原子置換的 1,4-伸苯基、1,4-環伸己基、其中一 CH_2 基或非鄰接之二個 CH_2 基以氧原子或硫原子置換的 1,4-環伸己基、1,4-亞環己烯基、或其中一 CH_2 基或非鄰接之二個 CH_2 基以氧原子或硫原子置換的 1,4-亞環己烯基，且 B^1 、 B^2 和 B^3 各自可具有一或多個選自具有 1 至 7 個碳原子的烷基、具有 1 至 7 個碳原子的烷氧基、具有 2 至 7 個碳原子的烷醯基、氰基、和鹵原子的取代基； L^3 和 L^4 各自獨立表示單鍵、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ ； Z^1 表示氫原子、鹵原子、氰基、具有 1 至 20 個碳原子的烷基或具有 2 至 20 個碳原子的烯基，其中烷基或烯基之一或多個 CH_2 基可以 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或 $-\text{OCOO}-$ 置換，前提為置換不會形成 $\text{O}-\text{O}$ 鍵； r 表示 0 或 1 至 18 之整數；以及 s 表示 0 或 1。

3. 如申請專利範圍第 2 項之可聚合之液晶組成物，其中，該以式 (I) 表示之化合物是一種以下式表示之化合



六、申請專利範圍

物：

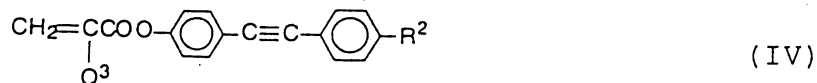


其中，p 和 q 各自獨立表示 3 至 8 之整數，以及

其中，該以式 (II) 表示之化合物是一種以式 (III) 表示之化合物：



其中，Q³ 表示氫原子或甲基；且 R¹ 表示具有 1 至 10 個碳原子的烷基，或一種以式 (IV) 表示之化合物



其中，Q³ 表示氫原子或甲基；且 R² 表示具有 1 至 10 個碳原子的烷基。

4. 一種光學各向異性媒體，係藉由於其液晶狀態下定向如申請專利範圍第 2 項之可聚合之液晶組成物，並以活化能射線照射而聚合已定向之組成物，同時維持在定向狀態而獲得。

