



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202346421 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：112108509 (22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 08 日
(51) Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01) C08L79/08 (2006.01)
G02F1/1337 (2006.01)
(30) 優先權：2022/03/16 歐洲專利局 22162400.0
(71) 申請人：瑞士商羅立克科技股份有限公司 (瑞士) ROLIC TECHNOLOGIES AG (CH)
瑞士
(72) 發明人：林克 弗雷德里克 LINCKER, FREDERIC (FR)；艾格爾特 珍妮 弗朗西斯
ECKERT, JEAN-FRANCOIS (FR)；貝查拉 羅尼 BECHARA, RONY (FR)；唐
謙 TANG, QIAN (CH)
(74) 代理人：閻啓泰；林景郁
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 103 頁

(54) 名稱

光配向材料

(57) 摘要

本發明係關於一種式 (I) 之光配向化合物、製備此化合物之方法、藉由此方法獲得之光配向組成物、該等組成物作為液晶之定向層及在構築非結構化及結構化光學元件以及多層系統，尤其液晶顯示器中的用途。

The present invention relates to a photoaligning compound of formula (I), to a process for the preparation of this compound, to a photoaligning composition, obtained by this process, to the use of said compositions as orienting layer for liquid crystals and in the construction of unstructured and structured optical elements and multi-layer systems, especially liquid crystal displays.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 光配向材料

【英文發明名稱】 PHOTOALIGNING MATERIALS

【中文】

本發明係關於一種式(I)之光配向化合物、製備此化合物之方法、藉由此方法獲得之光配向組成物、該等組成物作為液晶之定向層及在構築非結構化及結構化光學元件以及多層系統，尤其液晶顯示器中的用途。

【英文】

The present invention relates to a photoaligning compound of formula (I), to a process for the preparation of this compound, to a photoaligning composition, obtained by this process, to the use of said compositions as orienting layer for liquid crystals and in the construction of unstructured and structured optical elements and multi-layer systems, especially liquid crystal displays.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光配向材料

【英文發明名稱】 PHOTOALIGNING MATERIALS

【技術領域】

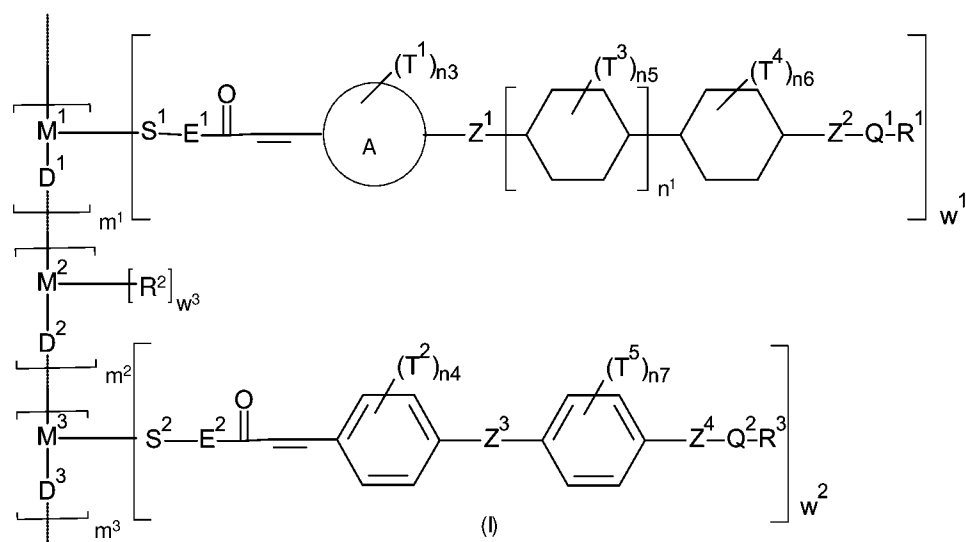
【0001】 本發明係關於一種式 (I) 之光配向化合物、製備此化合物之方法、藉由此方法獲得之光配向組成物、該等組成物作為液晶之定向層及在構築非結構化及結構化光學元件以及多層系統，尤其液晶顯示器中的用途。

【先前技術】

【0002】 開發用於光學及電光應用之新光配向材料的需求不斷增長。如今，消費者及大規模製造製程對綠色技術之需求不斷增加。尤其，在顯示器行業中，不斷需要藉由在不同製程步驟期間減少功率消耗及持續時間來提高生產效率。另一方面，消費者更喜歡觀看大尺寸、高清晰度的電視，其通常會消耗大量能量。減少能量消耗之一種方式為降低背光所需之強度。Y. Yamada、Q. Tang、M. Koechlin及Y. Yamaoto在Late-News Paper, SID 2017 DIGEST, 第708至711頁中描述有效使用背光需要高透射率。

【發明內容】

【0003】 在本發明中，發現新的光配向材料，其在不降低所需技術特性之情況下提供經濟性製造製程及低能耗LCD。因此，在本發明中，發現式 (I) 化合物，較佳為光配向共聚物：



其中，

M^1 、 M^2 及 M^3 彼此獨立地表示未經取代或經取代之碳環或雜環芳族或非芳族二胺基團，其選自五或六個原子之單環；兩個相鄰的五或六個原子之單環，八、九或十個原子之雙環系統，十三或十四個原子之三環系統，及由直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷二基連接之單環、雙環、三環，該烷二基未經取代或經二- $(C_1$ - C_{20} 烷基)胺基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鍵聯基團置換；

D^1 、 D^2 及 D^3 彼此獨立地表示未經取代或經取代之脂族、脂環族基團，或經至少兩個羧酸基團或經活化之羧基或酸酐基團取代之碳環或雜環芳族基團；

m^1 、 m^2 或 m^3 彼此獨立地表示共聚單體之莫耳分率，其中 $0 < m^1 < 1$ ， $0 \leq m^2 \leq 0.7$ 且 $0 \leq m^3 < 1$ ；較佳 $0 < m^1 < 1$ ， $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 且 $0 \leq m^3 < 1$ ，

S^1 及 S^2 彼此獨立地表示間隔單元，

E^1 及 E^2 彼此獨立地表示芳族基、氧原子、硫原子、-NH-、-N(C_1 - C_6 烷基)-、- CR^4R^5 ，其中 R^4 及 R^5 彼此獨立地為氫或環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1 - C_{30} 烷基，其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可彼此獨立地經鍵聯基團置換，且限制條件為 R^4 及 R^5 中之至少一者不為氫；

A 表示未經取代或經取代之碳環或雜環芳族基團，較佳A為未經取代或經取代之伸苯基、萘、聯伸二苯或聯伸三苯，且更佳地，A為未經取代或經取代之伸苯基，

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 彼此獨立地表示橋基，其較佳選自 $-(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-O(CO)O-$ 、 $-O-$ 、 $-(CO)NH-$ 或單鍵，

Q^1 及 Q^2 彼此獨立地表示單鍵，或直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷二基，其未經取代或經二- $(C_1$ - C_{20} 烷基)胺基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鏈聯基團置換；

R^2 表示氫或直鏈或分支鏈 C_1 - C_{20} 烷基，其未經取代或經二- $(C_1$ - C_{20} 烷基)胺基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鏈聯基團置換，較佳 R^2 表示氫、甲基或三氟甲基；

R^1 及 R^3 彼此獨立地表示氫或 $C_cH_\alpha F_\beta$ ，其中c為0至20之整數，且 α 及 β 分別為0至 $2c + 1$ 之整數，其中 $\alpha + \beta = 2c + 1$ ；

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 彼此獨立地表示氫、鹵素、羥基、硝基、氰基或羧基及/或環狀、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} 烷基，其未經取代、經以下基團單取代或多取代：鹵素、丙烯醯氧基、烷基丙烯醯氧基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基氧基羰氧基、烷基側氧基羰氧基、乙烯基、乙烯基氧基及/或烯丙氧基，其中烷基殘基較佳具有1至20個碳原子，且更佳具有1至10個碳原子；烷基殘基之較佳取代基為氫、甲基、三氟甲基、氟及/或氯，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、 CH_2 -基團可彼此獨立地經鏈聯基團置換；較佳地，該鏈聯基團選自 $-O-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 及 $-O(CO)-$ ；更佳地， T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 表示氫、甲基、三氟甲基或烷基殘基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、 CH_2 -基團可彼此獨立地經鏈聯基團置換；較佳地，該鏈聯基團選自 $-O-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 及/或-

O(CO)-；

n^1 為0、1或2且較佳為0或1，且更佳為1，

n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 彼此獨立地表示0、1、2或3；較佳地， n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 表示0或1；更佳地， n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 為0且 n^3 為0或1；

w^3 表示0、1、2、3或4；較佳0、1或2；

w^1 及 w^2 彼此獨立地表示0、1、2、3或4，其限制條件為若 w^1 或 w^2 為2、3或4，則各 S^1 及 S^2 ， E^1 及 E^2 ， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 ， Q^1 及 Q^2 ， R^2 、 R^1 及 R^3 ， T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 ， n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 可相同或不同，較佳相同；

且較佳式(I)化合物，其中較佳地，若 w^1 或 w^2 或 $w^3 > 1$ ，則式(I)之側鏈連接至基團 M^1 、 M^2 或/及 M^3 內的一個單一原子，較佳碳原子，或

其連接至基團 M^1 、 M^2 或/及 M^3 內的不同原子位置，或

其連接至基團 M^1 、 M^2 或/及 M^3 內的相鄰原子位置，或/且其可間隔更遠地連接。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0004】 在本發明之上下文中，應理解，若 m^2 為0，則 M^2 處亦不存在側鏈，且若 m^3 為0，則 M^3 處亦不存在側鏈。

【0005】 依本發明之上下文中所用，術語「鍵聯基團」較佳選自單鍵、-O-、-CO-、-(CO)-、-O(CO)-、 $-N<$ 、-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-、-NR¹-(CO)O-、-O(CO)-NR¹-、-NR¹-CO-NR¹-、-CH=CH-、-C≡C-、-O-CO-O-及-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-，且其中：

R¹代表氫原子或C₁-C₆烷基；

其限制條件為鍵聯基團之氧原子彼此不直接連接。

【0006】 依本發明之上下文中所用，術語「間隔單元」較佳為單鍵、環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之C₁-C₂₀烷二基、C-、CH-、CH₂-基團可彼此獨立地經如上文所描述之鍵聯基團及/或經由橋基連接之非芳族、芳族、未經取代或經取代之碳環或雜環基團置換。

【0007】 更佳地，間隔單元為環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之C₁-C₂₀烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、CH₂-基團可彼此獨立地經鍵聯基團及/或經由橋基連接之非芳族、芳族、未經取代或經取代之碳環或雜環基團置換。

【0008】 如在本發明之上下文中所用之橋基係選自-CH(OH)-、-CO-、-CH₂(CO)-、-SO-、-CH₂(SO)-、-SO₂-、-CH₂(SO₂)-、-O-、-(CO)O-、-O(CO)-、-O(CO)O-、-COCF₂-、-CF₂CO-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-(CO)O-、-OCO-CH=CH-、-CH=N-、-C(CH₃)=N-、-N=N-或單鍵；或環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之C₁-C₂₀烷二基，其中一或多個C-、CH-、CH₂-基團可彼此獨立地經如上文所描述之鍵聯基團置換。

【0009】 較佳地，橋基選自-O-、-(CO)O-、-O(CO)-或單鍵。

【0010】 烷基、烷基氧基、烷基羰氧基、丙烯醯氧基烷基、丙烯醯氧基烷基、丙烯醯氧基烯、烷基羰氧基、烷基丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基烷基、甲基丙烯醯氧基烯、烷基甲基丙烯醯氧基、烷基甲基丙烯醯氧基、烷基乙烯基、烷基乙烯基氧基及烷基烯丙氧基及烷二基，如本發明之上下文所使用，用其烷基殘基表示；分別為其烷二基殘基；環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之烷基、對應烷二基，其中一或多個較佳不相

鄰的C-、CH-、CH₂-基團可經鍵聯基團置換。

【0011】 另外，烷基殘基為例如C₁-C₄₀烷基，尤其C₁-C₃₀烷基，較佳C₁-C₂₀烷基，更佳C₁-C₁₆烷基，最佳C₁-C₁₀烷基且尤其最佳C₁-C₆烷基。因此，烷二基為例如C₁-C₄₀烷二基，尤其C₁-C₃₀烷二基，較佳C₁-C₂₀烷二基，更佳C₁-C₁₆烷二基，最佳C₁-C₁₀烷二基且尤其最佳C₁-C₆烷二基。

【0012】 在本發明之上下文中，下文給出之烷基的定義類似於烷二基可用於烷基衍生物之氧基醚，該烷基衍生物諸如丙烯醯氧基烷二基、丙烯醯氧基烷氧基，諸如較佳甲基丙烯醯氧基烷氧基。

【0013】 C₁-C₆烷基為例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基或己基。C₁-C₁₀烷基為例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基。

【0014】 C₁-C₁₆烷基為例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基或十六基。

【0015】 C₁-C₂₀烷基為例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基。

【0016】 脂族基團為例如飽和或不飽和的單-、二-、三-、四-、五-、六-、七-、八-、九-、十-價烷基、烷二基、烷基氧基、烷基羰氧基、丙烯醯氧基、烷基丙烯基、烷基甲基丙烯基、(伸)烷基(伸)丙烯基、(伸)烷基(伸)甲基丙烯基、烷氧基羰氧基、烷氧基羰氧基、甲基丙烯醯氧基、烷基乙烯基、烷基乙烯基氧基或烷基烯丙氧基，其可包含一或多個雜原子及/或橋基。

【0017】 脂環族基團為非芳族基團或單元。較佳地，脂環族基團為非芳族碳環或雜環基團，且表示例如環系統，具有3至30個碳原子，例如環丙烷、

環丁烷、環戊烷、環戊烯、環己烷、環己烯、環己二烯、二仲環己基、十氫萘、四氫呋喃、二噁烷、吡咯啉、哌啉或甾體構架（諸如膽固醇）。

【0018】 術語「芳族」基團遵循休克爾規則（Hückel's rule）（對於環：當其 π 電子之數目等於 $4n+2$ 時，其中 n 為整數自然數，例如0、1、2、3等），如在本發明之上下文中所用，且較佳表示未經取代或經取代之碳環及雜環基團，併入五、六、十或14個環原子，例如呋喃、伸苯基、吡啉、嘧啉、萘，其可形成環組合，諸如聯伸二苯或聯伸三苯，其未經間雜或間雜有至少一個單一雜原子及/或至少一個單一橋基；或稠合多環系統，諸如菲、四氫萘。較佳地，芳族基團為伸苯基、萘、聯伸二苯或聯伸三苯。更佳芳族基團為伸苯基、萘及聯伸二苯。

【0019】 碳環或雜環芳族或非芳族基團，較佳碳環或雜環芳族或非芳族二胺基團，較佳地結合三、四、五、六、十或14個環原子，例如呋喃、吡啶、咪啶、噁啶、噻啶及噻吡、吡啉、哌啶、三吡、嘧啶、喹啉、異喹啉、吲哚、嘌呤、苯并咪啶、萘、菲、聯伸二苯或四氫萘單元，較佳萘、菲、聯伸二苯或伸苯基，更佳萘、聯伸二苯或伸苯基，且最佳伸苯基。

【0020】 碳環或雜環芳族或非芳族基團，較佳碳環或雜環芳族或非芳族二胺基團，為例如未經取代或經單取代或多取代。較佳取代基為至少一個鹵素、羥基、極性基團、烷基、羧酸、醯基(諸如酸氯化物)、酯基、碳酸酯(諸如三級丁基碳酸酯)；酸酐；三氟烷基、丙烯醯氧基、烷基丙烯醯氧基、烷氧基、烷基羰氧基、烷氧基羰氧基、烷基側氧基羰氧基、甲基丙烯醯氧基、乙烯基、乙烯基氧基及/或烯丙氧基，其中烷基殘基較佳具有1至20個碳原子，且更佳具有1至10個碳原子。較佳極性基團為未經取代、經單或多取代之硝基、氰基或羧基及/或環狀、直鏈或分支鏈 C_1-C_{30} 烷基。較佳 C_1-C_{30} 烷基之取代基為甲基、氟及/或氯，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、 $-CH_2-$ 基團可彼此獨立地經

鍵聯基團置換。較佳地，鍵聯基團係選自-O-、-CO-、-(CO)O-及/或-O(CO)-。

【0021】 具有五或六個原子之單環為例如未經取代或經取代之呋喃、伸苯基、吡啶、嘧啶，較佳伸苯基、吡啶、嘧啶。

【0022】 具有八、九或十個原子之雙環系統為例如未經取代或經取代之萘、聯伸二苯、苯并咪唑或四氫萘。

【0023】 具有十三或十四個原子之三環系統為例如未經取代或經取代之菲。

【0024】 依本發明之上下文中所用，術語「伸苯基」較佳表示未經取代或經取代之1,2-伸苯基、1,3-伸苯基或1,4-伸苯基，其視情況經取代。較佳地，伸苯基為1,3-伸苯基-或1,4-伸苯基。尤其較佳為1,4-伸苯基。

【0025】 術語「鹵素」表示氯、氟、溴或碘取代基，較佳氯或氟取代基，更佳氟。

【0026】 如本發明之上下文中所用，術語「極性基團」主要表示類似硝基、氰基或羧基之基團。

【0027】 如本發明之上下文中所用，術語「雜原子」主要表示氧、硫及氮，較佳為氧及氮，在後一情況中較佳呈氧或-NH-形式。

【0028】 如本發明之上下文中所用，措辭「視情況經取代」主要意謂經低碳烷基，諸如C₁-C₆烷基、低碳烷氧基，諸如C₁-C₆烷氧基、三氟-C₁-C₆烷基、經基、鹵素，較佳氟或如上文所定義之極性基團取代。

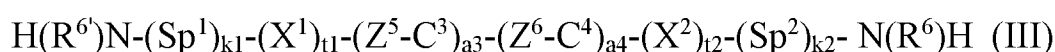
【0029】 術語「二胺基團」應理解為表示具有至少兩個胺基之化學結構，亦即，其亦可具有3個或更多個胺基。至少兩個胺基較佳能夠與例如兩個羧酸基團或活化羧酸基團或酸酐基團反應；如下文更詳細地概述。

【0030】 術語「二硝基」或「二硝基化合物」應理解為表示具有至少兩個硝基之化學結構，亦即，其亦可具有3個或更多個硝基，且其中二硝基為

「二胺基化合物」之前驅化合物。藉由此項技術中已知之還原方法將二硝基化合物常規地轉化為二胺基化合物。

【0031】 關於直鏈或分支鏈烷基、烷烴基團烷氧基、烷基羰氧基、丙烯醯氧基烷氧基、丙烯醯氧基烷基、丙烯醯氧基烯烴、烷氧基羰氧基、烷基丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基烷氧基、甲基丙烯醯氧基烷基、甲基丙烯醯氧基烯烴、烷基甲基丙烯醯氧基、烷基甲基丙烯醯氧基、烷基乙烯基、烷基乙烯基氧基、烷基烯丙氧基及烷二基，反覆指出C-、CH-、CH₂-基團中之部分或若干可經例如雜原子以及其他基團置換、較佳橋基置換。在此類情況下，通常較佳地，此類置換基團彼此不直接連接。或者較佳雜原子，且尤其氧原子彼此不直接連接。

【0032】 較佳地，M¹、M²及M³彼此獨立地選自式(III)：



其中：

R⁶、R⁶各自彼此獨立地表示氫或C₁-C₆烷基；其較佳表示氫，

Sp¹、Sp²各自彼此獨立地表示單鍵、未經取代或經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₂₀烷二基，其中一或多個C-、CH-、CH₂-基團可彼此獨立地經鍵聯基團置換，及

k¹、k²各自獨立地為具有0或1之值的整數；及

X¹、X²各自獨立地表示鍵聯間隔基，較佳選自-O-、-S-、-NH-、N(CH₃)-、-CH(OH)-、-CO-、-CH₂(CO)-、-SO-、-CH₂(SO)-、-SO₂-、-CH₂(SO₂)-、-(CO)O-、-O(CO)-、-O(CO)-O-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-或-C≡C-或單鍵；其較佳為單鍵；及

t¹、t²各自獨立地為具有0或1之值的整數；及

C³、C⁴各自獨立地表示非芳族、芳族、經取代或未經取代之碳環或雜環基

團，

其可具有側鏈T；

較佳地，C³、C⁴為經取代或未經取代之伸苯基、聯伸二苯或苯并咪唑，其中取代基為甲基或三氟甲基，及

Z⁵表示橋基；較佳表示單鍵，及

Z⁶表示單鍵，或經取代或未經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₂₀烷二基，其中一或多個C-、CH-、CH₂-基團可彼此獨立地經置換；

經非芳族、芳族、未經取代或經取代之碳環或雜環基團置換；及/或

經雜原子，較佳氧原子置換；及/或

經如上文所描述之橋基置換；較佳地，Z⁶具有Z⁵之含義中之一者，或表示未經取代或經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₁₄烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、CH₂-基團可經氧原子置換及/或一或多個碳-碳單鍵經碳-碳雙鍵或碳-碳參鍵置換；較佳地，Z⁶係氧原子或單鍵；且較佳地

式(I)中之M¹及M³彼此獨立地至少一次經由基團Sp¹及/或Sp²連接至至少一個基團S¹；及/或經由C³及/或基團C⁴之至少一個非芳族、芳族、經取代或未經取代之碳環或雜環基團連接，及/或經由基團C⁴及/或基團C³之至少一個側鏈T連接；及/或經由基團Z⁶連接；及k¹、k²、a³及a⁴中之至少一者不等於零；且其中鍵聯基團及橋基如上文所描述；

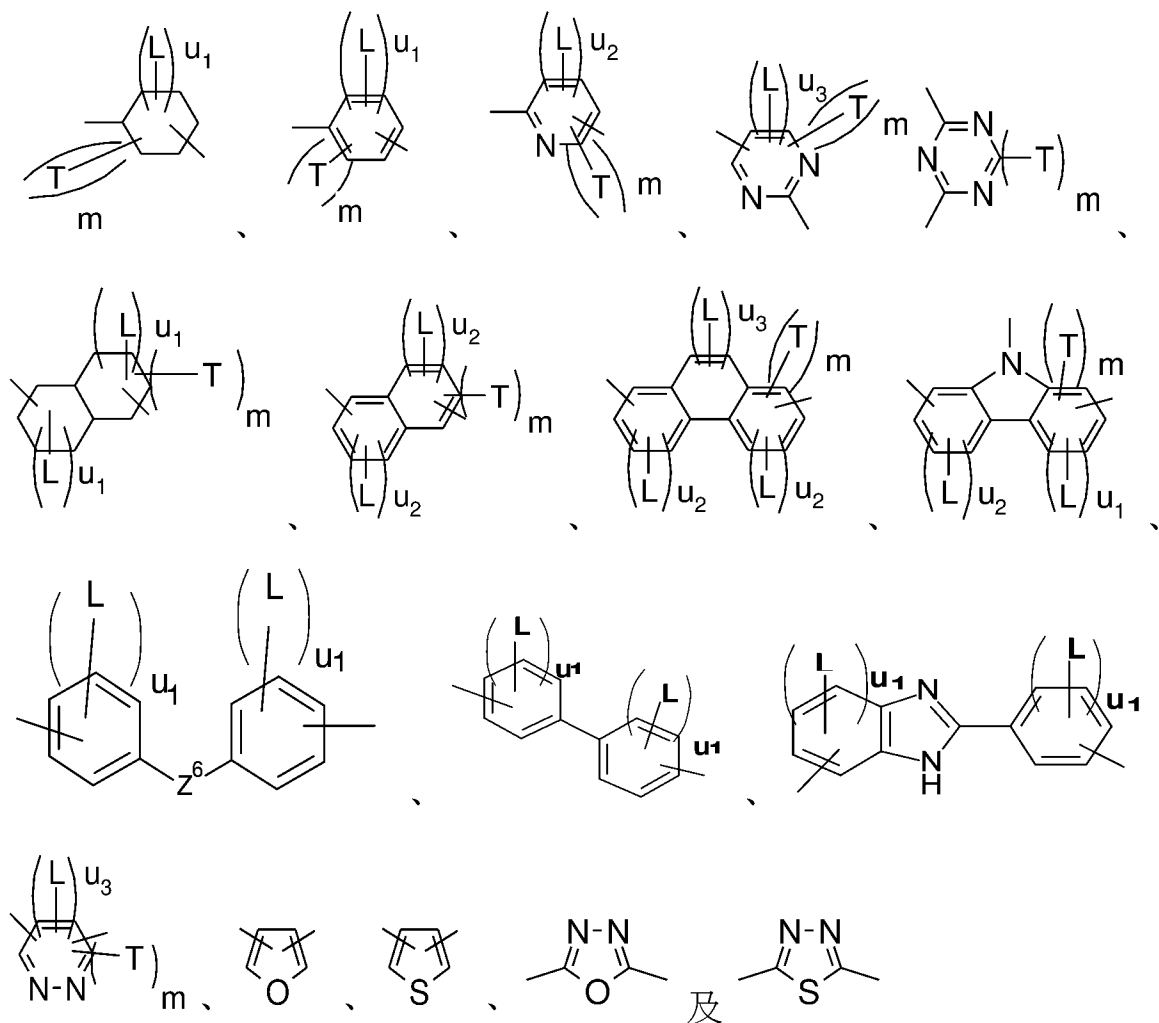
式(I)中之M²至少一次經由基團Sp¹及/或Sp²連接至至少一個基團R²；及/或經由C³及/或基團C⁴之至少一個非芳族、芳族、經取代或未經取代之碳環或雜環基團連接，及/或經由基團C⁴及/或基團C³之至少一個側鏈T連接；及/或經由基團Z⁶連接；及k¹、k²、a³及a⁴中之至少一者不等於零；且其中鍵聯基團及橋基如上文所描述。

【0033】 措辭「側鏈」T表示經取代或未經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₂₀烷

二基，其中一或多個C-、CH-、CH₂-基團可彼此獨立地經非芳族、芳族、未經取代或經取代之碳環或雜環基團或雜原子及/或橋基置換，其至少一次連接至式 (I) 中之至少一個基團S¹或S²。

【0034】 更佳地，M¹、M²及M³彼此獨立地選自式 (III)，其中：

C³、C⁴彼此獨立地選自基團G²之化合物，其中基團G²表示：



其中

「—」表示C³及C⁴與如上文所描述之式 (III) 化合物之相鄰基團的連接鍵；及

L為C₁-C₆烷基，尤其-CH₃；C₁-C₆烷基氟，尤其-CF₃；-COCH₃、-OCH₃、硝基、氰基、鹵素、CH₂=CH-、CH₂=C(CH₃)-、CH₂=CH-(CO)O-、CH₂=CH-O-、-NR⁶R⁶、CH₂=C(CH₃)-(CO)O-、CH₂=C(CH₃)-O-，其中：R⁶、R⁶各自彼此獨立地

表示氫原子或C₁-C₆烷基；

T表示經取代或未經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₂₀烷二基，其中一或多個-CH₂-基團可彼此獨立地經非芳族、芳族、未經取代或經取代之碳環或雜環基團或雜原子及/或橋基置換；

m為0至2之整數；較佳為1或0；且更佳為0；

Z⁶表示單鍵或經取代或未經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₂₀烷二基，其中一或多個C-、CH-、CH₂-基團可彼此獨立地經非芳族、芳族、未經取代或經取代之碳環或雜環基團；及/或雜原子及/或如上文所描述之橋基置換；較佳地，Z⁶表示未經取代或經取代之直鏈或分支鏈C₁-C₁₄烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、CH₂-基團可經氧原子置換及/或一或多個碳-碳單鍵經碳-碳雙鍵或碳-碳參鍵置換；較佳地，Z⁶係氧原子或單鍵；及

u₁為0至4之整數，其限制條件為m + u₁ ≤ 4；及

u₂為0至3之整數；其限制條件為m + u₂ ≤ 3；及

u₃為0至2之整數；其限制條件為m + u₃ ≤ 2。

【0035】 進一步更佳M¹、M²及M³彼此獨立，更佳選自以下結構之基團：經取代或未經取代之鄰苯二胺、對苯二胺、間苯二胺、聯苯二胺、4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、胺基伸苯基-Z⁶-伸苯基胺基，其中Z⁶與上述式(III)化合物中之Z⁶具有相同的含義及較佳範圍內，尤其係氧；萘二胺、聯苯胺、二胺基萘、3,4-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲醇二鹽酸鹽、2,4-二胺基苯甲酸、L-(+)-蘇-2-胺基-1-(4-胺基苯基)-1,3-丙二醇、對胺基苯甲酸、[3,5-3h]-4-胺基-2-甲氧基苯甲酸、L-(+)-蘇-2-(N,N-二甲基胺基)-1-(4-胺基苯基)-1,3-丙二醇、2,7-二胺基萘、4,4'-二胺基八氟聯苯、3,3'-二胺基聯苯胺、2,7-二胺基-9-萘酮、3,5,3',5'-四溴-聯苯-4,4'-二胺、2,2'-二氯[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺、3,9-二胺基-1,11-二甲基-5,7-二氫-二苯并(a,c)環庚烯-6-酮、二苯并(1,2)二噻咻-3,8-二

胺、3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-
 甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、

5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、

4-(4-胺基苯氧基)苯胺、2-(4-胺基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、

4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、

4,4-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)-戊酸、

2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、

2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、四溴亞甲苯胺、2,7-二胺基-9-萘酮、

2,2-雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、

雙-(3-胺基-4-氯-苯基)-甲酮、

雙-(3-胺基-4-二甲基胺基-苯基)-甲酮、

3-[3-胺基-5-(三氟甲基)苯甲基]-5-(三氟甲基)苯胺、

1,5-二胺基萘、聯苯胺-3,3'-二甲酸、

4,4'-二胺基-1,1'-聯萘、4,4'-二胺基二苯基-3,3'-二乙醇酸、二氫乙錠、鄰二
 甲氧苯胺、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基聯苯胺、

3-甲氧基聯苯胺、3,3'-二氯聯苯胺(二苯基-d6)、

2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、3,3'-二氯聯苯胺-d6、

四甲基聯苯胺、二-(胺基苯基)仲烷基

及

來自下列胺基化合物，其不攜帶兩個胺基且視為具有至少一個額外胺基之
 衍生物：

苯胺、4-胺基-2,3,5,6-四氟苯甲酸、4-胺基-3,5-二碘苯甲酸、4-胺基-3-甲基
 苯甲酸、4-胺基-2-氯苯甲酸、

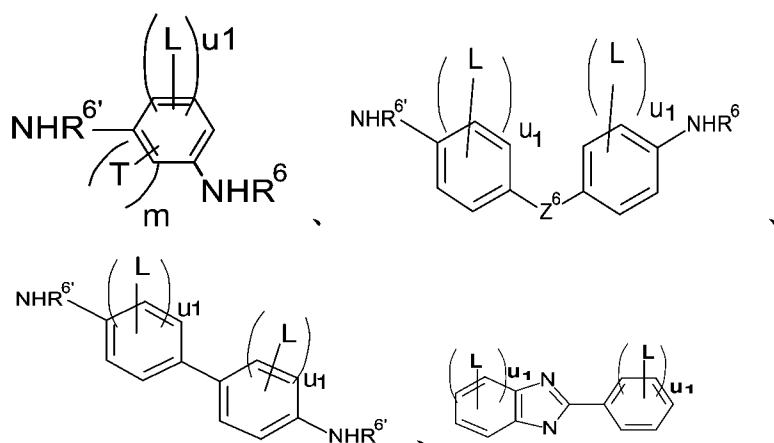
4-胺基水楊酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基鄰苯二甲酸、1-(4-胺基苯基)乙醇、

4-胺基苯甲基乙醇、4-胺基-3-甲氧基苯甲酸、4-胺基苯基乙基甲醇、4-胺基-3-硝基苯甲酸、4-胺基-3,5-二硝基苯甲酸、4-胺基-3,5-二氯苯甲酸、4-胺基-3-羥基苯甲酸、4-胺基苯甲基乙醇鹽酸鹽、4-胺基苯甲酸鹽酸鹽、副玫瑰苯胺鹼、4-胺基-5-氯-2-甲氧基苯甲酸、4-(六氟-2-羥基異丙基)苯胺、哌吡對胺基苯甲酸酯、4-胺基-3,5-二溴苯甲酸、異菸酸醯肼對胺基水楊酸鹽、4-胺基-3,5-二碘水楊酸、4-胺基-2-甲氧基苯甲酸、2-[2-(4-胺基苯基)-2-羥基-1-(羥基甲基)乙基]異吡啶啉-1,3-二酮、4-胺基-2-硝基苯甲酸、2-(4-胺基苯基)-3,3,3-三氟-2-羥基丙酸乙酯、2-(4-胺基-3-甲基苯基)-3,3,3-三氟-2-羥基丙酸乙酯、2-(4-胺基-3-甲氧基)-3,3,3-三氟-2-羥基丙酸乙酯、4-胺基萘-1,8-二甲酸、4-胺基-3-氯-5-甲基苯甲酸、4-胺基-2,6-二甲基苯甲酸、4-胺基-3-氟苯甲酸、4-胺基-5-溴-2-甲氧基苯甲酸、3,3'-聯甲苯胺-5-磺酸、

或其衍生物，同樣其限制條件為列出的不攜帶兩個胺基之化合物視為具有至少一個其他胺基之衍生物。

【0036】 二胺基 M^1 、 M^2 及 M^3 為市售或可藉由已知方法獲得。第二個胺基可例如藉由取代反應獲得。

【0037】 最佳地， M^1 、 M^2 及 M^3 彼此獨立地選自以下化合物之群：



其中

L為 C_1 - C_6 烷基，尤其- CH_3 、 C_1 - C_6 烷基氟，尤其- CF_3 ；- $COCH_3$ 、- OCH_3 、硝

基、氧基、鹵素，尤其氟、 $\text{CH}_2\text{-CH}$ 、 $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CO})\text{O}$ 、 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{O})$ 、 $\text{-NR}^5\text{R}^6$ 、 $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CO})\text{O}$ 或 $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-O}$ ，且較佳為 CH_3 或 CF_3 ，

r 為經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基，其中一或多個 C 、 CH 、 CH_2 基則可彼此獨立地經雜原子及/或橋基置換；較佳地 r 為分支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基，更佳為分支鏈 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 烷基，

m 為 0、1 或 2 之整數；

u_1 為 0 至 3 之整數，其限制條件為 $m + u_1 < 3$ ；及

R^6 、 R^6 各自彼此獨立地表示氧原子或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；較佳為氧原子，及

z^6 表示未經取代或經取代之直鏈或分支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_1$ 烷基，其中一或多個、較佳不相鄰的 C 、 CH 、 CH_2 基則可經氧原子置換及/或一或多個碳-碳單鍵經碳-碳雙鍵或碳-碳參鍵置換；較佳地 z^6 為氧原子或單鍵；

且其中

M^1 及 M^2 彼此獨立地至少一次經由單鍵「 --- 」連接至式 (I) 中之至少一個基團 S^1 ；或經由側鏈 r ；或經由基團 z^6 ；若 w^1 或 $w^2 > 1$ ；且其中

M^2 至少一次經由單鍵「 --- 」連接至式 (I) 中之至少一個基團 R^2 ；或經由側鏈 r ；或經由基團 z^6 ；若 $w^3 > 1$ 。

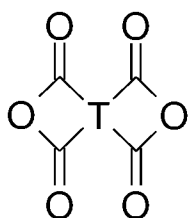
[(0038)] 式 (I) 之 D^1 、 D^2 及 D^3 較佳彼此獨立地表示未經取代或經取代之脂肪族、脂環族基團或碳環或雜環芳族基團，其經以下各者取代：

至少兩個羧酸基；或

至少兩個活化羧酸基，較佳兩個酯基，且更佳酸氯化物、醇基或碳酸酯，其中該碳酸酯較佳為碳酸三級丁酯；

或二、三或四羧酸基團，較佳二羧基團，且最佳四羧酸二酯。

[(0039)] D^1 、 D^2 及 D^3 之四羧酸二酯彼此獨立地為式 (V) 之四羧酸二酯



(V)

其中：

T表示四價有機基團。

【0040】 四價有機基團T較佳衍生自脂族、脂環族或芳族四羧酸二酐。

【0041】 脂族或脂環族四羧酸二酐之較佳實例為：

1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；3-(羧基甲基)-1,2,4-環戊烷-三羧酸1,4:2,3-二酐；1,1,4,4-丁烷四甲酸二酐；

伸乙基順丁烯二酸二酐；1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；

1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐；2,3,5-三羧基環戊乙酸二酐；3,5,6-三羧基降冰片烷基乙酸二酐；2,3,4,5-四氫-呋喃四甲酸二酐；rel-[1S,5R,6R]-3-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃2',5'-二酮)；4-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-四氫萘-1,2-二甲酸二酐；5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸二酐；

雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐；雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐；1,8-二甲基雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐；苯均四酸二酐；3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐；

4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐；3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐；1,4,5,8-萘四甲酸二酐，

2,3,6,7-萘四甲酸二酐；3,3',4,4'-二甲基二苯基-矽烷四甲酸二酐；3,3',4,4'-四苯基矽烷-四羧酸二酐；1,2,3,4-呋喃四甲酸二酐；

4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯硫醚二酐；

4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酐；

4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐；3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐；乙二醇雙(偏苯三甲酸)二酐；4,4'-(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；4,4'-(1,3-伸苯基)-雙(鄰苯二甲酸)二酐；4,4'-(六氟亞異丙基)雙苯二甲酸二酐；4,4'-氧基二(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐，及

4,4'-亞甲基二(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐。

【0042】 芳族四羧酸二酐之較佳實例為：

苯均四酸二酐；3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐；

4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐；3,3',4,4'-二苯砜四甲酸；1,4,5,8-萘四甲酸二酐；2,3,6,7-萘四甲酸二酐；3,3',4,4'-二甲基二苯基矽烷四甲酸二酐；3,3',4,4'-四苯基矽烷四甲酸二酐；1,2,3,4-呋喃-四羧酸二酐；4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐；4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酐；

4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐；3,3',4,4'-聯苯-四羧酸二酐；乙二醇雙(偏苯三甲酸)二酐；

4,4'-(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；4,4'-(1,3-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；4,4'-(六氟亞異丙基)雙苯二甲酸二酐；

4,4'-氧基二(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；4,4'-亞甲基二(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐。

【0043】 更佳地，用於形成四價有機基團T之四羧酸二酐係選自：

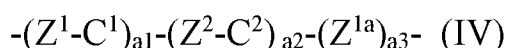
1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；3-(羧基甲基)-1,2,4-環戊烷三羧酸1,4:2,3-二酐；1,2,3,4-環丁烷四-羧酸二酐；1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐；

2,3,5-三羧基環戊乙酸二酐；5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸二酐；4-(2,5-二側氧基四氫-呋喃-3-基)-四氫萘-1,2-二甲酸二酐；4,4'-(六氟-亞異丙基)雙苯二甲酸二酐及

雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐。

【0044】 在本發明之上下文中，較佳為

式 (I) 之 S^1 及 S^2 各自彼此獨立地表示單鍵或間隔單元，其為環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、 CH_2 -基團可經鍵聯基團及/或式 (IV) 之非芳族、芳族、未經取代或經取代之碳環或雜環基團置換：



其中：

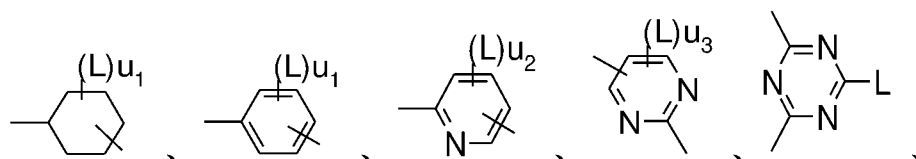
C^1 、 C^2 各自獨立地表示非芳族、芳族、視情況經取代之碳環或雜環基團，較佳地經由橋基 Z^1 及 Z^2 及/或 Z^{1a} 彼此連接，較佳地 C^1 及 C^2 在相對位置經由橋基 Z^1 及 Z^2 及/或 Z^{1a} 連接，使得基團 S^1 及/或 S^2 具有長分子軸，及

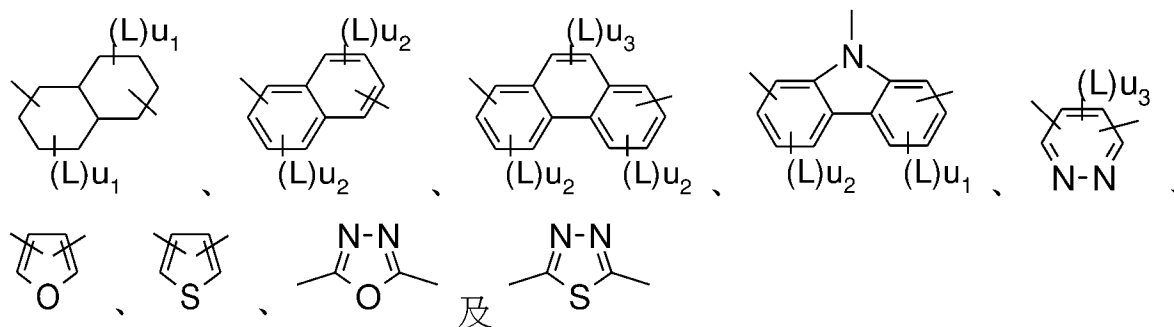
Z^1 、 Z^2 、 Z^{1a} 各自獨立地表示橋基，較佳選自-CH(OH)-、- CH_2 -、-O-、-CO-、- CH_2 (CO)-、-SO-、- CH_2 (SO)-、-SO₂-、- CH_2 (SO₂)-、-(CO)O-、-O(CO)-、-(CO)CF₂-、-CF₂CO-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、- CH_2 - CH_2 -、-OCH₂-、- CH_2 O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-(CO)O-、-O(CO)-CH=CH-、-CH=N-、-C(CH₃)=N-、-O-CO-O-、-N=N-或單鍵；及

a_1 、 a_2 、 a_3 各自獨立地表示0至3之整數，使得 $a_1 + a_2 + a_3 \leq 6$ ；較佳地 a_3 為0且 $a_1 + a_2 \leq 4$ 。

【0045】 更佳 S^1 及 S^2 各自彼此獨立地表示直鏈或分支鏈 C_1 - C_{20} 亞烷基，其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鍵聯基團或/及由式 (IV) 表示之基團置換，其中：

C^1 、 C^2 選自基團 G^1 之化合物，其中基團 G^1 為：





其中：

「—」表示C¹及C²與式(IV)中相鄰基團之連接鍵；及

L為-CH₃、-OCH₃、-COCH₃、硝基、氰基、鹵素、CH₂=CH-、CH₂=C(CH₃)-、CH₂=CH-(CO)O-、CH₂=CH-O-、CH₂=C(CH₃)-(CO)O-或CH₂=C(CH₃)-O-，

u₁為0至4之整數；及

u₂為0至3之整數；及

u₃為0至2之整數；及

Z¹、Z²、Z^{1a}各自獨立地表示-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-COCF₂-、-CF₂CO-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或單鍵；其限制條件為雜原子彼此不直接連接，及

a₁、a₂、a₃各自獨立地表示0至3之整數，使得a₁ + a₂ + a₃ ≤ 6；較佳地a₃為0且a₁ + a₂ ≤ 4。

【0046】 最佳S¹及S²各自彼此獨立地表示單鍵或間隔單元，諸如直鏈或分支鏈C₁-C₁₄烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、CH₂-基團可獨立地經鍵聯基團及/或由式(IV)表示之基團置換，其中：

C¹、C²各自獨立地表示1,4-伸苯基、2-甲氧基-1,4-伸苯基、1,4-伸環己基或4,4-聯伸二苯；及

Z¹、Z²、Z^{1a}各自獨立地表示-(CO)O-、-O(CO)-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-(CO)O-、-O(CO)-CH=CH-或單鍵；

a_1 、 a_2 、 a_3 獨立地為0或1，較佳 a_3 為0。

【0047】 尤其最佳 S^1 及 S^2 各自彼此獨立地表示直鏈 C_1 - C_{12} 烷二基，較佳 C_1 - C_6 烷二基，且更佳亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基；其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可經-O-、-O(CO)-、-(CO)O-置換，較佳其中C-、CH-、 CH_2 -基團未經置換。

【0048】 在本發明之上下文中，較佳

E^1 及 E^2 彼此獨立地表示伸苯基、氧原子或-N(H)-基團；更佳地， E^1 及 E^2 彼此獨立地為氧或-N(H)-基團；最佳地， E^1 及 E^2 為氧。

【0049】 在本發明之上下文中，較佳

式(I)之 Z^1 及 Z^3 彼此獨立地表示選自-(CO)O-或-O(CO)-；更佳-O(CO)-之橋基；

式(I)之 Z^2 及 Z^4 彼此獨立地表示-O-或單鍵；更佳地 Z^2 為單鍵且 Z^4 為-O-；

式(I)之 Q^1 及 Q^2 較佳彼此獨立地表示單鍵、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 烷二基，較佳 C_1 - C_8 烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、 CH_2 -基團可彼此獨立地經選自以下之基團置換：-O-、-CO、-(CO)O-、-O(CO)-、-NR^{1'}-、-NR^{1'}-(CO)-、-(CO)-NR^{1'}-、-NR^{1'}-(CO)O-、-O(CO)-NR^{1'}-、-NR^{1'}-(CO)-NR^{1'}-、-CH=CH-、-C≡C-、-O-CO-O-及-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-芳族及脂環族基團；較佳選自-O-、-CO、-(CO)O-、-O(CO)-、-NR^{1'}-、-NR^{1'}-CO-、-CO-NR^{1'}-或-CH=CH-，更佳地，單鍵或選自-O-、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-及-CH=CH-；其中：

R^{1'}代表氫原子或 C_1 - C_6 烷基；

其限制條件為氧原子彼此不直接連接。

【0050】 此外，在本發明之上下文中，較佳

式(I)之R¹表示氫、 C_1 - C_6 烷基，其中 C_1 - C_6 烷基更佳為甲基或乙基；或R¹

為直鏈或分支鏈 C_1-C_{16} 氟烷基，較佳選自 $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 及 $-CF_2(CHF)CF_3$ ，且更佳選自 $-CF_2H$ 及 $-CF_3$ ，且最佳 $-CF_3$ ；

式 (I) 之 R^2 較佳表示氫或直鏈或分支鏈 C_1-C_6 烷基，其未經取代或經二- $(C_1-C_{20}$ 烷基)胺基、 C_1-C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個 $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基團可獨立地經鏈聯基團置換；

R^2 較佳表示氫、直鏈或分支鏈 C_1-C_6 烷基，更佳甲基或乙基，最佳甲基；或直鏈或分支鏈 C_1-C_{16} 氟烷基，較佳選自 $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 及 $-CF_2(CHF)CF_3$ ，且更佳選自 $-CF_2H$ 及 $-CF_3$ ，且最佳 $-CF_3$ ；式 (I) 之 R^3 較佳表示氫或直鏈或分支鏈 C_1-C_{16} 氟烷基，較佳選自 $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 及 $-CF_2(CHF)CF_3$ ，且更佳選自 $-CF_2H$ 及 $-CF_3$ ；

式 (I) 之 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 較佳彼此獨立地表示氫、氟及/或氯；經取代或未經取代、分支鏈或直鏈 C_1-C_6 烷基，更佳 C_1-C_6 烷基，更為甲基、乙基或三氟甲基；

更佳地， T^3 表示氫或氟，且 T^1 、 T^2 、 T^4 及 T^5 表示氫；

式 (I) 之 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 較佳彼此獨立地表示0或1；且更佳地， n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 為0且 n^3 為0或1，

式 (I) 之 n^1 較佳表示0或1，更佳表示1；

式 (I) 之 w^1 及 w^2 較佳彼此獨立地表示1或2，較佳1；

式 (I) 之 w^3 較佳表示0、1或2。

【0051】 本發明之另一較佳具體實例係關於如上文所描述之式 (I) 化合物，其中末端殘基 $-Z^4-Q^2-R^3$ 為：

三氟甲基；2,2,2-三氟乙基；二氟甲基；五氟乙基；2,2-四氟乙基；3,2-四氟乙基；3,3,3-三氟丙基；2,2,3,3-四氟丙基；2,2,3,3,3-五氟丙基；六氟丙基；七氟丙基；4,4,4-三氟丁基；四氟丁基；3,3,4,4,4-五氟丁基；六氟丁基；2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基；5,5,5-三氟戊基；四氟戊基；4,4,5,5,5-五氟戊基；六氟戊基；3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基；6,6,6-三氟己基；四氟己基；5,5,6,6,6-五氟己基；六氟己基；4,4,5,5,6,6,6-七氟己基；九氟己基；1-三氟-1,2,2,2-四氟乙氧基、2-三氟-2,3,3,3-四氟丙氧基、3-三氟-3,4,4,4-四氟丁氧基、4-三氟-4,5,5,5-四氟戊氧基、5-三氟-5,6,6,6-四氟己氧基、6-三氟-6,7,7,7-四氟庚氧基、7-三氟-7,8,8,8-四氟壬氧基；

氟烷氧基衍生物，諸如

三氟甲氧基；2,2,2-三氟乙氧基；二氟甲氧基；五氟乙氧基；1,1,2,2-四氟乙氧基；2,2,2,1-四氟乙氧基；3,3,3-三氟丙氧基；2,2,3,3-四氟丙氧基；2,2,3,3,3-五氟丙氧基；六氟丙氧基；七氟丙氧基；4,4,4-三氟丁氧基；四氟丁氧基；3,3,4,4,4-五氟丁氧基；2,2,3,3,4,4-六氟丁氧基；2,2,3,3,4,4,4-七氟丁氧基；5,5,5-三氟戊氧基；四氟戊氧基；4,4,5,5,5-五氟戊氧基；六氟戊氧基；3,3,4,4,5,5,5-七氟戊氧基；6,6,6-三氟己氧基；四氟己氧基；5,5,6,6,6-五氟己氧基；六氟己氧基；4,4,5,5,6,6,6-七氟己氧基；九氟己氧基；三氟亞甲基胺基甲酸酯；2,2,2-三氟乙烯胺基甲酸酯；二氟亞甲基胺基甲酸酯；五氟乙烯胺基甲酸酯；2,2-四氟乙烯胺基甲酸酯；3,2-四氟乙烯胺基甲酸酯；3,3,3-三氟丙烯胺基甲酸酯；2,2,3,3-四氟丙烯胺基甲酸酯；2,2,3,3,3-五氟丙烯胺基甲酸酯；六氟丙烯胺基甲酸酯；七氟丙烯胺基甲酸酯；4,4,4-三氟丁烯胺基甲酸酯；四氟丁烯胺基甲酸酯；3,3,4,4,4-五氟丁烯胺基甲酸酯；六氟丁烯胺基甲酸酯；2,2,3,3,4,4,4-七氟丁烯胺基甲酸酯；5,5,5-三氟戊烯胺基甲酸酯；四氟戊烯胺基甲酸酯；4,4,5,5,5-五氟戊烯胺基甲酸酯；六氟戊烯胺基甲酸酯；3,3,4,4,5,5,5-七氟戊烯胺基甲酸酯；

6,6,6-三氟己烯胺基甲酸酯；四氟己烯胺基甲酸酯；5,5,6,6,6-五氟己烯胺基甲酸酯；六氟己烯胺基甲酸酯；4,4,5,5,6,6,6-七氟己烯胺基甲酸酯；九氟己烯胺基甲酸酯；

氟烷醯氧基衍生物，諸如

三氟甲醯氧基；2,2,2-三氟乙醯氧基；五氟乙醯氧基；1,1,2,2-四氟乙醯氧基；2,2,2,1-四氟乙醯氧基；3,3,3-三氟丙醯氧基；四氟丙醯氧基；2,2,3,3,3-五氟丙醯氧基；六氟丙醯氧基；1,1,2,2,3,3,3-七氟丙醯氧基；4,4,4-三氟丁醯氧基；四氟丁醯氧基；3,3,4,4,4-五氟丁醯氧基；六氟丁醯氧基；2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醯氧基；5,5,5-三氟戊醯氧基；四氟戊醯氧基；4,4,5,5,5-五氟戊醯氧基；六氟戊醯氧基；3,3,4,4,5,5,5-七氟戊醯氧基；6,6,6-三氟己醯氧基；四氟己醯氧基；5,5,6,6,6-五氟己醯氧基；六氟己醯氧基；4,4,5,5,6,6,6-七氟己醯氧基；

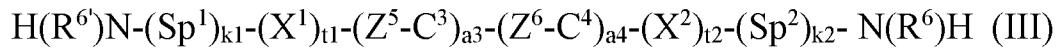
三氟乙醯基；九氟己醯氧基；4,4,4-三氟丁-2-烯基；5,5,5-三氟戊-1-烯；6,6,6-三氟己-1-烯；7,7,7-三氟庚-1-烯；三氟乙醯基胺基甲氧基；三氟乙醯基胺基乙氧基；三氟乙醯基胺基丙氧基；三氟乙醯基胺基丁氧基；2-氟乙基；3-氟丙基；4-氟丁基；5-氟戊基；6-氟己基；2-氟乙氧基；3-氟丙氧基；4-氟丁氧基；5-氟戊氧基；6-氟己氧基；4-氟丁-1-烯；5-氟戊-1-烯；6-氟己-1-烯；7-氟庚-1-烯；4,4,4-三氟-3-(三氟甲基)丁氧基；4,5,5-三氟戊-4-烯氧基；4,5,5-三氟戊-4-烯醯氧基；5,6,6-三氟己-5-烯氧基或5,6,6-三氟戊-5-烯醯氧基；

尤其較佳為氟烷氧基，較佳為三氟及五氟烷氧基衍生物，尤其較佳為4,4,4-三氟丁氧基及5,5,5-三氟戊氧基，尤其4,4,4-三氟丁氧基。

【0052】 較佳地，本發明係關於一種式 (I) 化合物，

其中

M^1 、 M^2 及 M^3 彼此獨立地為選自式 (III) 之具有1至40個碳原子的視情況經取代之脂族、脂環族、芳族或非芳族二胺基團，



其中

k^1 、 k^2 為0或1，及

t^1 、 t^2 為0，及

R^6 、 R^6 相同且表示氫原子、甲基、乙基或異丙基；及

C^3 、 C^4 彼此獨立地選自如上文所描述之基團 G^2 之化合物；

Z^5 表示選自以下之基團： $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{COCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 或單鍵；及

Z^6 具有 Z^5 之含義中之一者或表示經取代或未經取代之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{20} 烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的 $\text{C}-$ 、 $\text{CH}-$ 、 CH_2- 基團可彼此獨立地經環己烯、伸苯基、芳族或非芳族 N -雜環；或經雜原子及/或經氧原子置換；及/或一或多個碳-碳單鍵經碳-碳雙鍵或碳-碳參鍵置換；較佳地， Z^6 係氧原子或單鍵；及；

a^3 、 a^4 各自獨立地表示0至2之整數，使得 $a^3 + a^4 \leq 3$ ；

Sp^1 、 Sp^2 、 X^1 、 X^2 具有如上文所描述之相同含義；且其中

D^1 、 D^2 及 D^3 彼此獨立地表示未經取代或經取代之脂族、脂環族基團，或碳環或雜環芳族基團，其經以下各者取代：至少兩個羧酸基；或

至少兩個活化羧酸基，較佳兩個醯基；且更佳酸氯化物、酯基或碳酸酯，其中該碳酸酯較佳為碳酸三級丁酯；

或二-三-或四酸酐基團，較佳二酐基團，

m^1 、 m^2 或 m^3 彼此獨立地表示共聚單體之莫耳分率，其中 $0 < m^1 < 1$ ， $0 \leq m^2 \leq 0.7$ 且 $0 \leq m^3 < 1$ ，更佳 $0 < m^1 < 1$ ， $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 且 $0 \leq m^3 < 1$ ，

S^1 及 S^2 彼此獨立地表示單鍵或環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷二基，其中一或多個 $\text{C}-$ 、 $\text{CH}-$ 、 CH_2- 基團可彼此獨立地經如上文所描述

之鍵聯基團置換；

E^1 及 E^2 彼此獨立地表示伸苯基、氧原子或-N(H)-基團；較佳氧原子，及

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 彼此獨立地選自-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-、-O-或單鍵；

Q^1 及 Q^2 彼此獨立地表示單鍵、或直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 烷二基，較佳 C_1 - C_8 烷二基，其中一或多個、較佳不相鄰的C-、CH-、 CH_2 -基團可彼此獨立地經選自以下之基團置換：-O-、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-、-NR^{1'}-、-NR^{1'}-CO-、-CO-NR^{1'}-或-CH=CH-，更佳地單鍵或選自-O-、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-及-CH=CH-；其中：

R^1 表示氫原子或 C_1 - C_6 烷基；

其限制條件為氧原子彼此不直接連接，

R^2 表示氫或直鏈或分支鏈 C_1 - C_6 烷基，其未經取代或經二-(C_1 - C_{20} 烷基)胺基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鍵聯基團置換，較佳 R^2 表示氫、甲基或三氟甲基；

R^3 表示直鏈或分支鏈

具有選自以下之末端單元的 C_1 - C_{16} 氟烷基-CF₂H或-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CHF₂、-(CF₂)₂CF₃、-(CF₂)₂CHF₂、-(CF₂)₃CHF₂、-(CF₂)₃CF₃、-CF(CF₃)₂及-CF₂(CHF)CF₃，且較佳選自-CF₂H及-CF₃，且更佳-CF₃，且其中

R^1 表示氫或-CF₃，較佳氫；

式(I)之 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 彼此獨立地表示氫、氟及/或氯；經取代或未經取代、分支鏈或直鏈 C_1 - C_6 烷基，更佳 C_1 - C_6 烷基，更為甲基、乙基或三氟甲基；更佳 T^3 表示氫或氟，且 T^1 、 T^2 、 T^4 及 T^5 表示氫； n^1 、 n^2 彼此獨立地表示0、1、2或3，較佳0、1或2，且更佳 n^1 為0或1，且 n^2 為0、1或2；

式(I)之 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 彼此獨立地表示0或1；且更佳地， n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 為0且 n^3 為0或1，

式 (I) 之 n^1 表示0或1，更佳1；

式 (I) 之 w^3 表示0、1或2；

式 (I) 之 w^1 及 w^2 較佳彼此獨立地表示1或2，較佳1；

其限制條件為若 w^1 及/或 w^2 為2、3或4，則各 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 ， R^1 及 R^3 ， Q^1 及 Q^2 ， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 ， E^1 及 E^2 ， S^1 、 S^2 ， n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 可相同或不同。

【0053】 本發明之另外一個較佳具體實例係關於式 (I) 化合物，其中 n^1 表示1，且其中 n^3 表示1且 T^1 表示鹵素，較佳氟，或

其中 n^1 表示1，且其中 n^3 表示0，或

其中 n^1 表示0且其中 n^3 表示1且 T^1 表示鹵素，較佳氟。

【0054】 本發明之另一具體實例為一種組成物，其包含至少一種式 (I) 化合物且較佳至少一種或兩種二胺 (L)，更佳地，二胺 (L) 在上文給出之對於二胺 M^1 、 M^2 及/或 M^3 、尤其式 (III) 之彼等所描述的含義及較佳範圍內。

【0055】 進一步更佳地，二胺 (L) 表示未經取代或經取代之脂族、芳族或脂環族二胺基團，其具有1至40個碳原子且較佳由以下結構群組製成或選自以下結構群組：對苯二胺、間苯二胺、聯苯胺、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、4-(4-胺基苯氧基)苯胺、2-(4-胺基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、苯氧基苯

或

L表示選自以下給出之化合物及單二胺化合物的二胺基團，其經如以下給出之第二種二胺取代：

苯胺、苯氧基苯、4-胺基-2,3,5,6-四氟苯甲酸、4-胺基-3,5-二碘苯甲酸、

3,4-二胺基苯甲酸、4-胺基-3-甲基苯甲酸、4-胺基-2-氯苯甲酸、4-胺基水楊酸、
 4-胺基苯甲酸、4-胺基鄰苯二甲酸、1-(4-胺基苯基)-乙醇、4-胺基苯甲醇、4-胺
 基-3-甲氧基苯甲酸、4-胺基苯基乙基甲醇、4-胺基-3-硝基苯甲酸、4-胺基-3,5-
 二硝基苯甲酸、4-胺基-3,5-二氯苯甲酸、4-胺基-3-羥基苯甲酸、4-胺基苯甲醇
 鹽酸鹽、4-胺基苯甲酸鹽酸鹽、副玫瑰苯胺鹼、4-胺基-5-氯-2-甲氧基苯甲酸、
 4-(六氟-2-羥基異丙基)苯胺、哌咻-對胺基苯甲酸酯、4-胺基-3,5-二溴苯甲酸、異
 菸酸醯肼、對胺基水楊酸鹽、4-胺基-3,5-二碘水楊酸、4-胺基-2-甲氧基苯甲
 酸、2-[2-(4-胺基苯基)-2-羥基-1-(羥基甲基)乙基]-異吡啶啉-1,3-二酮、4-胺基-2-
 硝基苯甲酸、2,4-二胺基苯甲酸、對胺基苯甲酸、[3,5-3h]-4-胺基-2-甲氧基苯甲
 酸、L-(+)-蘇-2-胺基-1-(4-胺基苯基)-1,3-丙二醇、L-(+)-蘇-2-(N,N-二甲基胺基)-
 1-(4-胺基苯基)-1,3-丙二醇、2-(4-胺基苯基)-3,3,3-三氟-2-羥基丙酸乙酯、
 2-(4-胺基-3-甲基苯基)-3,3,3-三氟-2-羥基丙酸乙酯
 2-(4-胺基-3-甲氧基苯基)-3,3,3-三氟-2-羥基丙酸乙酯
 3,4-二胺基苯甲醇二鹽酸鹽、4-胺基萘-1,8-二甲酸、
 4-胺基-3-氯-5-甲基苯甲酸、4-胺基-2,6-二甲基苯甲酸、
 4-胺基-3-氟苯甲酸、4-胺基-5-溴-2-甲氧基苯甲酸
 2,7-二胺基萘、4,4'-二胺基八氟聯苯、3,3'-二胺基聯苯胺、
 3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、鄰聯甲苯胺、3,3'-二硝基聯
 苯胺
 2-硝基聯苯胺、3,3'-二羥基聯苯胺、鄰聯甲苯胺砒、聯苯胺、3,3'-二氯聯苯
 胺、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、聯苯胺-3,3'-二甲酸、
 4,4'-二胺基-1,1'-聯萘、4,4'-二胺基二苯基-3,3'-二乙醇酸、二氫乙錠、鄰二
 甲氧基苯胺、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基聯苯胺、3-甲氧基聯苯胺、
 3,3'-二氯聯苯胺(二苯基-d6)、2,7-二胺基-9-萘酮、3,5,3',5'-四溴-聯苯-4,4'-二

胺、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,2'-二氯[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺、3,9-二胺基-1,11-二甲基-5,7-二氫-二苯并(a,c)環庚烯-6-酮

3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、二苯并(1,2)二噻吡-3,8-二胺、3,3'-聯甲苯胺-5-磺酸、3,3'-二氯聯苯胺-d6、四甲基聯苯胺、3,3'-二胺基-苯甲酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)-戊酸、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、

2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)-六氟丙烷、四溴亞甲基二苯胺

2,7-二胺基-9-萘酮、2,2-雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、

雙-(3-胺基-4-氯-苯基)-甲酮、雙-(3-胺基-4-二甲基胺基-苯基)-甲酮、3-[3-胺基-5-(三氟甲基)苯甲基]-5-(三氟甲基)苯胺、

1,5-二胺基萘

或其衍生物，同樣其限制條件為列出的不攜帶兩個胺基之化合物視為具有至少一個其他胺基之衍生物。

【0056】 (L) 二胺較佳為：

對苯二胺、間苯二胺、聯苯胺、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、4-(4-胺基苯氧基)苯胺、2-(4-胺基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、苯氧基苯，其未經取代或經甲基或三氟甲基取代。

【0057】 (L) 二胺更佳為：

乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烯二胺、1,12-十二烯二胺、 α,α' -二胺基-間二甲苯、 α,α' -二胺基-對二甲苯、(5-胺基-2,2,4-三甲基環戊基)甲胺、1,2-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、1,3-雙(甲基胺基)環己烷、

4,9-二氧雜十二烷-1,12-二胺、3,5-二胺基苯甲酸甲酯、3,5-二胺基苯甲酸己酯、3,5-二胺基苯甲酸十二烷酯、3,5-二胺基苯甲酸異丙酯、4,4'-亞甲基二苯胺、4,4'-仲乙基二苯胺、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基醚、1,5-二胺基萘、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苄、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、2,7-二胺基氟、9,9-雙(4-胺基苯基)氟、4,4'-亞甲基雙(2-氯苯胺)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氯-4,4'-二胺基-5,5'-二甲氧基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-(1,4-伸丙基亞異丙基)雙苯胺、4,4'-(1,3-伸丙基亞異丙基)雙苯胺、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3-胺基-4-甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2'-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯及4,4'-雙[(4-胺基-2-三氟甲基)苯氧基]-2,3,5,6,2',3',5',6'-八氟聯苯；

以及US 6,340,506、WO 00/59966及WO 01/53384中所揭示之二胺(L)，其皆明確地以引用之方式併入本文中；

【0058】 本發明之二胺化合物(L)可使用所屬技術領域中具有通常知識者已知的方法製備。

【0059】 (L)二胺更佳，其為市售的且列於下文：

聚合物：

聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-共-4,4'-氧基二苯胺/1,3-苯二胺)醯胺酸溶液

聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-共-4,4'-氧基二苯胺/1,3-苯二胺)醯胺酸溶

液

聚(苯均四酸二酐-共-4,4'-氧基二苯胺)醯胺酸溶液

芳族二胺

2,7-二胺基萸、1,5-二胺基蔥醌、2,6-二胺基蔥醌、副玫瑰苯胺鹽酸鹽、3,6-吡啶二胺、4,4'-二胺基八氟聯苯、2,2'-二硫二苯胺、

3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯

4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二硫基二苯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基-二苯基甲烷、4,4'-伸乙基二苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、2,2'-二硫基雙(1-萘胺)、3,7-二胺基-2-甲氧基氟、3,6-二胺基-10-甲基吡啶氯化物

碘化丙錠、鄰二甲氧苯胺二鹽酸鹽、2,7-二胺基萸二鹽酸鹽

副玫瑰苯胺乙酸酯、3,6-二胺基-10-甲基吡啶氯化物鹽酸鹽

普羅黃素二鹽酸鹽、鄰聯甲苯胺二鹽酸鹽、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、二鹽酸鹽、3,3'-二胺基聯苯胺四鹽酸鹽、4,4'-二胺基芪二鹽酸鹽

4,4'-二胺基二苯胺硫酸鹽、普羅黃素半硫酸鹽、2,2'-伸乙基二苯胺二磷酸鹽

1,5-二胺基-4,8-二羥基蔥醌、鄰聯甲苯胺、3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基-二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-苯基]六氟丙烷、4,4'-二胺基-1,1'-二蔥醌胺、3,3'-二硝基聯苯胺

4,4'-二胺基-5,5'-二甲基-2,2'-聯苯二磺酸、4,4'-二胺基芪-2,2'-二磺酸

3-胺基-4-羥基苯基砒、4,4-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)-戊酸、

2,2'-二胺基-4,4'-二氟聯苯、2-胺基-4-氯苯基二硫化物、3,3'-(十亞甲基-二氧基)二苯胺、3,3'-(五亞甲基二氧基)二苯胺、4-(對胺基苯胺基)-3-磺基苯胺、

4-[3-(4-胺基苯氧基)丙氧基]苯胺、2-硝基聯苯胺、聯苯胺-3-磺酸、

4,4'-二胺基二苯基硫化物、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、n,n'-雙(3-胺基苯磺醯

基)-乙二胺、2,2'-聯苯二胺、3,4'-二胺基二苯基醚、普羅黃素半硫酸鹽、
 酚紅素、4,4'-二胺基二苯甲酮、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、
 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)-六氟丙
 烷、3,3'-二羥基聯苯胺、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、
 4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、
 1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯
 基]砒、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、鄰聯甲苯胺砒、聯苯胺、
 3,3'-二氯聯苯胺二鹽酸鹽、聯苯胺二鹽酸鹽、3,6-硫代二苯并吡喃二胺-
 10,10-二氧化物、4,4'-二胺基-2,2'-聯苯二磺酸、4,4'-偶氮二苯胺、2,5-雙-(4-胺基
 苯基)-(1,3,4) 嘔二唑、3,3'-二甲基聯苯胺、聯苯胺硫酸鹽、1,3-雙(3-胺基苯氧基)
 苯、3,3'-二氯聯苯胺、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、4,4'-二胺基-1,1'-聯苯、二胺紫紅、
 苯并黃酮、柯苯胺、2,2'-硫基雙(5-胺基苯磺酸)、4,4'-亞甲基-雙(2-氯苯胺)、四
 溴亞甲基二苯胺、4,4'-二胺基-3,3'-二硝基二苯基醚、聯苯胺焦磷酸、3,6-二胺
 基硫代二苯并吡喃-10-二氧化物、二鹽酸
 4,4''-二胺基-對聯三苯、1,8-二胺基-4,5-二羥基蒽醌、雙(對胺基苯氧基)-二
 甲基矽烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、4,4'-亞甲基二-2,6-二甲苯胺、
 2-胺基苯甲醛-伸乙基-二亞胺、3-甲基聯苯胺二鹽酸鹽、
 3,3'-二乙基聯苯胺二鹽酸鹽、3,6-二胺基吡啶鹽酸鹽、4,4'-二胺基-5,5'-二甲
 基-2,2'-聯苯二磺酸二鈉鹽、4,4'-亞甲基雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基-雙
 -(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙-(2,6-二異丙基苯胺)
 甲苯二胺、3,8-二胺基-6-苯基啡啶、硫堇過氯酸鹽、二氫乙錠
 硫堇、4,4-二胺基苯磺醯基苯胺、鄰二甲氧苯胺鹽酸鹽、2,2'-二氯-5,5'-二
 甲氧基-聯苯胺、3-甲氧基聯苯胺、2,2'-(六亞甲基二氧基)二苯胺、2,2'-(五亞甲
 基-二氧基)二苯胺、2,2'-(伸乙基二氧基)二苯胺、4-[4-(4-胺基苯氧基)丁氧基]苯

胺

2,2'-二胺基-4'-甲氧基-4-甲基苯甲醯苯胺、5,5'-二甲基-2,2'-二硝基聯苯胺、
n,n'-雙(2-胺基苯基)-1,3-丙二胺、3,4'-二胺基查耳酮、2,3',4,5',6-五苯基-3,4'-
聯苯二胺、2-([1-(4-(1-[(2-胺基苯基)硫基]-2-硝基乙基)苯基)-2-硝基乙基]硫基)
苯胺、

2-((2-[(2-胺基苯基)硫基]乙基)硫基)苯胺、2-((4-[(2-胺基苯基)硫基]丁-2-烯
基)硫基)苯胺、

4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、2,2'-二胺基-聯苳、三亞甲基雙(4-胺基
苯甲酸酯)、螢光素胺、聯苯胺混合物、3-硝基-4,4'-亞甲基二苯胺

4,4'-二胺基-2,2'-二氯二苯二硫化物、1,6-二胺基苳、1,8-二胺基苳、
3,6-二胺基吡啶、4,4'(5')-二胺基-[2,4]-二苯并-18-冠-6、二鹽酸鹽、
4,4'-二胺基苳-2,2'-二磺酸、二鈉鹽、(r)-(+)-2,2'-二胺基-1,1'-聯萘、
普羅黃素半硫酸鹽二水合物、3,6-二胺基吡啶半硫酸鹽半水合物、甲菲定
溴化物單水合物、鄰聯甲苯胺二鹽酸鹽水合物、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺二鹽酸
鹽水合物、3,3'-二胺基聯苯胺四鹽酸鹽二水合物、3,6-[雙(4-胺基-3-(鈉磺酸根
合)苯基胺基)]-2,5-二氯4-苯醌、2,2'-二甲基聯苯胺氫-氯化物、2,2'-(苯基亞甲基
雙)雙(4-甲基苯胺)、3,4'-二胺基聯苯、2,7-二胺基-9-萘酮、n,n'-雙(2-胺基苯基)
草醯胺、2-[2-(2-胺基苯基)二氮-1-烯基]苯胺、3,5,3',5'-四溴-聯苯-4,4'-二胺、
n,n'-雙(4-胺基苯基)-1,3雙(胺基甲基-)苯二鹽酸鹽、4',4''(5'')-二胺基二苯并-15-冠
-5、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、

雙(4-胺基-2,3-二氯苯基)甲烷、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、2,2-雙
(3-胺基苯基)六氟丙烷、3,10-二胺基-6,13-二氯苯并[5,6][1,4]嘔啉并[2,3-b]啡嘔
啉-4,11-雙磺胺、n1-(2-胺基-4-甲基苯基)-2-胺基苯甲醯胺、n1-(2-胺基-4-氯苯
基)-2-胺基苯甲醯胺、2,2'-二氯[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺、4,4'(5')-二胺基二苯并-15-

冠-5二鹽酸鹽、雙-(4-胺基-3-硝基-苯基)-甲酮、雙-(3-胺基-4-氯-苯基)-甲酮、雙-(3-胺基-4-二甲基胺基-苯基)-甲酮、n,n'-雙-(4-胺基-2-氯-苯基)-間苯二甲醯胺、n,n'-雙-(4-胺基-2-氯-苯基)-對苯二甲醯胺、3,9-二胺基-1,11-二甲基-5,7-二氫-二苯并(a,c)環庚烯-6-酮、2-胺基苯甲醛n-[(z)-(2-胺基苯基)亞甲基]脞、3,3'-雙(三氟甲基)-聯苯胺、二甲氧啶2 鹽酸鹽、4,4'-(1,3-仲苯基二亞異丙基)雙苯胺

1,4-仲苯基雙[[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲酮]、2-((5-[(2-胺基苯基)硫基]-3,4-二硝基-2-噻吩基)硫基)苯胺、n'-1-(2-胺基苯甲醯基)-2-胺基苯-1-碳醯肼、

2-[4-(5-胺基-1h-苯并咪唑-2-基)苯基]-1h-苯并咪唑-5-胺、4-[4-(4-胺基苯氧基)-2,3,5,6-四氟苯氧基]苯胺、3,3'-二硝基-4,4'-二胺基二苯基砒、3,3',4,4'-四胺基-二苯基砒、4-[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯胺、3,3-二胺基二苯基脲、

雙(4-胺基苯基)乙炔、二苯并(1,2)二噻吡-3,8-二胺、乙錠均二聚體-2、

4,4'-雙-(2-胺基苯磺醯基)雙-酚酯、新戊二醇雙(4-胺基苯基)醚、

2,2'-氧基二苯胺、4,4'-二胺基二苯胺-2,2-二磺酸、4,4-二胺基二苯基脲、

3,3'-聯甲苯胺-5-磺酸、n1-(3-[(2-胺基苯甲醯基)胺基]丙基)-2-胺基苯甲醯胺、

2-((6-[(2-胺基苯基)硫基]-5-硝基-2-吡啶基)硫基)苯胺、2-((6-胺基-1,3-苯并噻唑-2-基)二硫基)-1,3-苯并噻唑-6-基胺、四甲基聯苯胺、2-([6-[(2-胺基苯基)硫基]-3,5-二(三氟甲基)-2-吡啶基]硫基)苯胺、3,6-二胺基硫代二苯并吡喃-10-二氧化物二鹽酸鹽

間聯甲苯胺二鹽酸鹽水合物、2-胺基-n-[2-胺基-4-(三氟甲基)苯基]-5-甲基苯甲醯胺、2-([2-[(2-胺基苯基)硫基]-6-硝基-4-(三氟甲基)苯基]硫基)苯胺、

2-[(3-[(2-胺基苯基)硫基]甲基)-2,4,6-三甲基苯甲基]硫基]苯胺、3-[3-胺基-5-(三氟甲基)苯甲基]-5-(三氟甲基)苯胺、2-((5-[(2-胺基苯基)硫基]-4-氯-2-硝基苯基)硫基)苯胺、4-(1-(4-胺基苯基)-2-[4-(二甲基胺基)苯基]乙炔基)苯胺

1,5-雙(4-胺基苯氧基)戊烷、2,3'-二氯聯苯胺二鹽酸鹽、

3,3'-二胺基-4,4'-二氯二苯基砒、3-(雙-(4-胺基-苯基)-甲基)-2,3-二氫-異吡啶
-1-酮、4,4-二胺基二苯基-2-磺酸、4,4'-二胺基-二仲苯基-環己烷

4,5'-二胺基-(1,1')聯萸基-9,10,9',10'-四酮

脂環族二胺

4,4'-亞甲基雙(環己胺)、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)

脂族二胺

1,8-二胺基-對薄荷烷、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、d-胱胺酸、1-胱胺酸二甲
基、酯二鹽酸鹽、新徽胺 (neamine)、雙(2-胺基丙基)胺、1-胱胺酸二苯甲基酯
二甲苯磺酸鹽、1,4-二胺基環己烷、dl-2-胺基丙酸酐、

1-胱胺酸(二-b-萘基醯胺)鹽酸鹽、1-胱胺酸-雙-對硝基苯胺二氫溴酸鹽、

1-胱胺酸二乙基酯二鹽酸鹽、反式-1,4-環己二胺、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環
己胺)、1-白胺酸硫醇、氧化型二鹽酸鹽、1,3-二胺基金剛烷二鹽酸鹽、1-白胺酸
硫醇二硫化物二鹽酸鹽、1-胱胺酸二鈉鹽、單水合物、

1-高胱胺酸甲酯鹽酸鹽、1,3-金剛烷二胺、四環-[8.2.1.1(8,11).0(2,7)-]十四-
2,4,6-三烯-10,11-二胺、三環[3.3.1.0(3,7)]壬烷-3,7-二胺

【0060】 自市售二胺 (L) 之類別，較佳為以下所列之二胺：

脂環族二胺

4,4'-亞甲基雙(環己胺)、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)

脂族二胺

4,4'-亞甲基雙(環己胺)、1,4-二胺基環己烷、反式-1,4-環己二胺、

4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)、1,3-金剛烷二胺

芳族二胺

2,7-二胺基萸、2,6-二胺基萸醯、4,4'-二胺基八氟聯苯、4,4'-二胺基二苯基

醚、4,4'-二硫二苯胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、

4,4'-仲乙基二苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、鄰聯甲苯胺、3,3'-二胺基二苯甲
醌

3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)
苯基]六氟丙烷、4-[3-(4-胺基苯氧基)丙氧基]苯胺-

4,4'-二胺基二苯基硫化物、4,4'-二胺基二苯甲酮、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟
丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,4-雙
(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、9,9-
雙(4-胺基苯基)蒽、聯苯胺、4,4'-偶氮二苯胺、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯

4,4'-二胺基-1,1'-聯萘、4,4'-二胺基-對聯三苯、雙(對胺基苯氧基)二甲基矽
烷

4-[4-(4-胺基苯氧基)丁氧基]苯胺、3,4'-二胺基查耳酮、三亞甲基雙(4-胺基
苯甲酸酯)、

3,4'-二胺基聯苯、2,7-二胺基-9-蒽酮、4,4''(5'')-二胺基二苯并-15-冠-5、

2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、 α,α' -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、

3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、4,4'-(1,3-仲苯基二亞異丙基)雙苯胺、

1,4-仲苯基雙-[[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲酮]、4-[4-(4-胺基苯氧基)-2,3,5,6-
四氟苯氧基]苯胺、4-[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯胺、新戊二醇雙(4-胺基苯
基)醚、4,4'-二胺基二苯基、1,5-雙(4-胺基苯氧基)戊烷

【0061】 自市售二胺(L)之類別，更佳為以下所列之二胺：

芳族二胺

2,7-二胺基蒽、4,4'-二胺基八氟聯苯、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二
苯基甲烷、4,4'-仲乙基二苯胺、3,3'-二胺基二苯甲酮、4-[3-(4-胺基苯氧基)丙氧
基]苯胺、4,4'-二胺基二苯基硫化物、4,4'-二胺基二苯甲酮、

2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、聯苯胺、雙(對胺基苯氧基)-二甲基矽烷、4-[4-(4-胺基苯氧基)丁氧基]苯胺、3,4'-二胺基查耳酮、三亞甲基雙(4-胺基苯甲酸酯)、3,4'-二胺基聯苯、2,7-二胺基-9-蒽酮、4',4''(5'')-二胺基二苯并-15-冠-5、4-[4-(4-胺基苯氧基)-2,3,5,6-四氟苯氧基]苯胺、4-[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯胺、1,5-雙(4-胺基苯氧基)戊烷

脂族二胺

4,4'-亞甲基雙(環己胺)、1,4-二胺基環己烷

脂環族二胺

4,4'-亞甲基雙(環己胺)

【0062】 較佳為包含至少一種式 (I) 化合物之組成物，其處於如上文所描述之含義及較佳範圍內，

二胺 (L)，其為

對苯二胺、間苯二胺、聯苯胺、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4-(4-胺基-2-甲基苯基)-3-甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、4-(4-胺基苯氧基)苯胺、2-(4-胺基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、苯氧基苯。

【0063】 本發明之另一具體實例為一種組成物，其包含至少一種在如上文所描述之含義及較佳範圍內的式 (I) 化合物或如上文所描述之組成物及添加劑。

【0064】 可添加添加劑，諸如含矽烷的化合物及含環氧基的交聯劑。

【0065】 適合的含矽烷添加劑描述於Plast. Eng. 36 (1996), (Polyimides,

fundamentals and applications), Marcel Dekker公司中。

【0066】 適合之含環氧基交聯添加劑包括4,4'-亞甲基-雙-(N,N-二縮水甘油基苯胺)、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、苯-1,2,4,5-四甲酸1,2,4,5-N,N'-二縮水甘油基二亞胺、聚乙二醇二縮水甘油醚、N,N-二縮水甘油基環己基胺及其類似物。

【0067】 額外添加劑為光敏劑、光自由基產生劑、陽離子光引發劑。

【0068】 適合光活性添加劑包括2,2-二甲氧基苯基乙酮、二苯基甲酮與N,N-二甲基苯胺之混合物或4-(二甲胺基)苯甲酸乙酯、氧蔥酮、噻噸酮、Irgacure[®] 184、369、500、651及907 (Ciba)、米氏酮 (Michler's ketone)、三芳基銻鹽及類似者。

【0069】 此外，較佳地，本發明係關於一種組成物，尤其一種摻合物，其包含

- 根據本發明之定義及較佳範圍的聚合物、共聚物或寡聚物，其包含至少一種化合物 (I)，或
- 根據本發明之定義及較佳範圍的聚合物、共聚物或寡聚物可藉由本發明之方法獲得，
- 及/或另一聚合物、共聚物或寡聚物，其包含作為一個基本建構嵌段的二胺 (L)，或另一聚合物、共聚物或寡聚物，其不同於聚醯胺酸、聚醯胺酯或聚醯亞胺，更佳為另一聚合物、共聚物或寡聚物，其選自聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚胺酯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸酯及樹狀體。

【0070】 更佳地，本發明係關於一種組成物，尤其一種摻合物，其包含

- 化合物 (I)，或
- 可藉由本發明之方法獲得的化合物 (I)，

- 及添加劑，較佳含矽烷化合物，
- 及/或另一聚合物、共聚物或寡聚物，其包含另一不同於二胺 (I) 之二胺作為一個基本建構嵌段，較佳至少一種二胺 (L)，
- 及/或另一聚合物、共聚物或寡聚物，其不同於聚醯胺酸、聚醯胺酯或聚醯亞胺，更佳另一聚合物、共聚物或寡聚物，其選自聚合物之群，包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、聚乙烯醚及聚乙烯酯、聚烯丙基醚及酯、聚苯乙烯、聚矽氧烷、聚醯亞胺、聚醯胺酸及其酯、聚醯胺醯亞胺、聚順丁烯二酸、聚反丁烯二酸聚胺酯及其衍生物，
- 及/或光活性聚合物、光活性寡聚物及/或光活性單體，
- 及/或交聯劑，較佳含環氧基交聯劑，最佳選自以下之群：4,4'-亞甲基-雙-(N,N-二縮水甘油基苯胺)、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、苯-1,2,4,5-四甲酸 1,2,4,5-N,N'-二縮水甘油基二亞胺、聚乙二醇二縮水甘油醚、N,N-二縮水甘油基環己基胺。

【0071】 在本發明之上下文中，式 (I) 化合物為聚合物，尤其共聚物或寡聚物。較佳式 (I) 化合物為聚醯胺酸、聚醯胺酯、聚醯亞胺或其混合物。較佳式 (I) 化合物為聚醯胺酸。若式 (I) 化合物為混合物，則此混合物較佳為聚醯胺酸及聚醯胺酯及/或聚醯亞胺。更佳為聚醯胺酸與聚醯亞胺之混合物。

【0072】 在本發明之上下文中，術語「聚醯亞胺」具有部分或全部醯亞胺化聚醯胺酸或聚醯胺酯之含義。類似地，術語「醯亞胺化」在本發明之上下文中具有部分或全部醯亞胺化之含義。

【0073】 聚合物、共聚物或寡聚物，尤其聚醯胺酸、聚醯胺酸酯及聚醯亞胺及其混合物可根據已知方法製備，諸如 *Plast. Eng.* 36 (1996), (*Polyimides, fundamentals and applications*), Marcel Dekker 公司中所描述之彼等。

【0074】 例如，用於製備聚醯胺酸的醯胺化、聚縮合反應在極性非質子

有機溶劑之溶液中進行，諸如 γ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮或N,N-二甲基甲醯胺。在大多數情況下，使用等莫耳量之酸酐及二胺，亦即，每個酸酐基團一個胺基。若需要使聚合物、共聚物或寡聚物之分子量穩定，則出於彼目的，有可能添加過量或少於化學計算量之兩種組分中之一者或添加呈二羧酸單酐形式或呈單胺形式之單官能化合物。此類單官能化合物之實例為順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯胺及其類似物。較佳地，反應在低於100°C之溫度下進行。

【0075】 聚醯胺酸之醯亞胺化、環化以形成聚醯亞胺可藉由加熱，亦即藉由與移除水縮合或藉由使用適當試劑的其他醯亞胺化反應進行。

【0076】 實現部分醯亞胺化，例如，若醯亞胺化僅以熱方式進行，則聚醯胺酸之醯亞胺化可並非始終完全，亦即所得聚醯亞胺可仍含有一定比例之聚醯胺酸。

【0077】 完全醯亞胺化反應在60°C與250°C之間的溫度下，較佳在小於200°C之溫度下進行。

【0078】 為了在低溫下實現醯亞胺化，將促進水移除之額外試劑添加至反應混合物。此類試劑為例如由以下各者組成之混合物：酸酐，諸如乙酸酐、丙酸酐、鄰苯二甲酸酐、三氟乙酸酐或三級胺，諸如三乙胺、三甲胺、三丁胺、吡啶、N,N-二甲基苯胺、二甲基吡啶、三甲基吡啶等。促進水移除的前述額外試劑的量較佳為每當量待縮合之聚醯胺酸至少四當量酸酐及兩當量胺。

【0079】 本發明之液晶配向劑中所用之各聚合物的亞胺化程度可藉由控制聚合物生產中所用之催化劑量、反應時間及反應溫度而任意調節。在本說明書中，聚合物之「亞胺化程度」係指形成醯亞胺環或異醯亞胺環之聚合物之重複單元之數目相對於聚合物之總重複單元之數目的比例（以%表示）。在本說明書中，未進行脫水及閉環之聚醯胺酸的亞胺化程度為0%。各聚合物之亞胺化程

度係藉由將聚合物溶解於氘化二甲亞砷中，使用四甲基矽烷作為標準物質使所得溶液在室溫下進行¹H-NMR量測且根據下式計算來測定。

$$\text{亞胺化程度 (\%)} = 1 - (A^1/A^2 \times B) \times 100$$

A¹：基於NH基團之質子的峰面積（在10 ppm附近）

A²：基於丙烯酸酯雙鍵之一個質子的峰面積（在6.5 ppm附近）。

B：聚合物前驅物中丙烯酸酯質子數與一個NH基團質子的比例

【0080】 亞胺化程度通常在1至99%、較佳5至50%、更佳10至40%範圍內。

【0081】 本發明係關於一種製備化合物（I）之方法，其包含上文所給出之含義及較佳範圍內的各二胺M¹、M²及M³中之至少一者與上文所給出之含義及較佳範圍內之至少一種D¹、D²及D³的聚合。

【0082】 較佳地，用於製備化合物（I）之聚合包含

- a) 上文所給出之含義及較佳範圍內的各M¹、M²及M³中之至少一者與至少一種D¹、D²及D³醯胺化為聚醯胺酸或聚醯胺酯，及/或
- b) 使所得聚醯胺酸或酯醯亞胺化為聚醯亞胺，或
- c) 使化合物（I）醯亞胺化為聚醯亞胺。

【0083】 在本發明之一更佳具體實例中，二胺之聚合物包含至少一個上文所給出之含義及較佳範圍內之M¹、M²及M³與四羧酸酐（V）之醯胺化及/或醯亞胺化，較佳藉由高溫，且其中視情況在以下情況下進行醯胺化及/或醯亞胺化

- 在存在上文給出之添加劑的情況下，及/或
- 在上文給出之含義及較佳範圍內之不同於式（I）中之M¹、M²及M³的另一M¹存在下，較佳在至少一種二胺（L）存在下，及/或
- 在另一聚合物、共聚物或寡聚物存在下，其包含作為一個基本建構嵌段

之二胺 (L)，或另一聚合物、共聚物或寡聚物，其不同於聚醯胺酸、聚醯胺酯或聚醯亞胺，更佳為另一聚合物、共聚物或寡聚物，其選自聚合物之群組，包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯酸醯亞胺、聚乙烯醚及聚乙烯酯、聚烯丙基醚及酯、聚苯乙烯、聚矽氧烷、聚醯亞胺、聚醯胺酸及其酯、聚醯胺醯亞胺、聚順丁烯二酸、聚反丁烯二酸聚胺酯及其衍生物。

【0084】 較佳地，另一聚合物、共聚物或寡聚物包含作為基本構築嵌段之二胺 (L) 及四羧酸酐，較佳地式 (V) 之四羧酸酐。

【0085】 包含二胺 (L) 作為基本建構嵌段之此聚合物、共聚物或寡聚物的製備類似於包含化合物 (I) 之本發明之聚合物、共聚物或寡聚物。

【0086】 醯亞胺化在醯胺化之後或期間進行。通常，醯亞胺化在醯胺化之後進行。

【0087】 較佳為聚醯胺酸或聚醯胺酯之部分醯亞胺化。

【0088】 若聚合物僅藉由醯亞胺化製備，則化合物 (I) 將與具有至少兩個可聚合官能基 (諸如羰基或鹵素基團) 的醯亞胺化化合物接觸。

【0089】 本發明之另一具體實例係關於根據本發明之方法及較佳方法獲得的在上文所描述之含義及較佳範圍內的化合物 (I) 或組成物。

【0090】 本發明之聚合物或寡聚物可以聚合物層或寡聚物層形式單獨或與其他聚合物、寡聚物、單體、光活性聚合物、光活性寡聚物及/或光活性單體組合使用，視待添加之聚合物或寡聚物層的施用而定。因此，應理解，藉由改變聚合物或寡聚物層之組成，可控制特定及所需特性，諸如誘導預傾角、良好表面潤濕、高壓保持率、特定錨定能量等。

【0091】 聚合物或寡聚物層可易於由本發明之聚合物或寡聚物製備，且本發明之另一具體實例係關於包含根據本發明之聚合物或寡聚物的聚合物或寡聚物層，其較佳藉由用配向光處理來製備。較佳地，本發明係關於包含交聯及/

或異構化形式的根據本發明之聚合物或寡聚物的聚合物或寡聚物層。

【0092】 聚合物或寡聚物層較佳藉由以下方式製備：將本發明之一或多種聚合物或寡聚物施加至載體，且在醯亞胺化處理，較佳交聯及/或異構化之後或不經醯亞胺化，用配向光照射聚合物或寡聚物或聚合物混合物或寡聚物混合物。

【0093】 在本發明之上下文中，配向光為具有波長之光，其可引發光配向。較佳地，波長在UV-A、UV-B及/或UV-C範圍內，或在可見光範圍內。其視波長適當的光配向化合物而定。較佳地，光反應性基團對可見光及/或UV光敏感。本發明之另一具體實例涉及藉由雷射光產生配向光。

【0094】 配向光之即時方向可垂直於基板或在任何傾斜角下。

【0095】 為了產生傾斜角，較佳自傾斜角度暴露配向光。

【0096】 更佳地，配向光至少部分線性偏振、橢圓偏振，諸如圓形偏振或非偏振；最佳地至少圓形或部分線性偏振光，或非偏振光傾斜暴露。尤其，最佳配向光表示實質上偏振光，尤其線性偏振光；或配向光表示藉由傾斜照射施加之非偏振光。

【0097】 在本發明之一更佳具體實例中，聚合物、共聚物或寡聚物係用偏振光，尤其線性偏振光或藉由用非偏振光之傾斜輻射處理。

【0098】 通常，使用視情況塗佈有氧化銦錫（ITO）之透明載體，諸如玻璃或塑膠基板。

【0099】 此外，可能藉由控制配向光照射方向來改變聚合物或寡聚物層內的定向方向及傾斜角。應理解，藉由選擇性地照射聚合物或寡聚物層之特定區域，配向層之極特定區域。以此方式，可提供具有界定傾斜角之層。誘導之定向及傾斜角藉由該製程，尤其藉由交聯製程保留在聚合物或寡聚物層中。

【0100】 此外，本發明係關於一種用於製備根據本發明之化合物、較佳

聚合物、共聚物或寡聚物之方法，其中在聚縮合反應中，如上文所描述在本文給出之含義及較佳範圍內各M¹、M²及M³二胺中之至少一者與一或多個D¹、D²及D³反應；較佳D¹、D²及D³為通式(V)之四羧酸二酐，視情況在一或多種額外其他二胺存在下。

【0101】 此外，本發明較佳係關於一種方法，其中用於製備聚醯胺酸之聚縮合反應在極性非質子有機溶劑之溶液中進行，該有機溶劑較佳選自γ-丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮或N,N-二甲基甲醯胺

【0102】 較佳地，本發明係關於一種方法，其中在移除水之聚縮合環化之後，在聚醯亞胺形成下熱進行。

【0103】 更佳地，本發明係關於一種方法，其中醯亞胺化係在將聚合物、共聚物或寡聚物施加至載體之前或之後進行。

【0104】 本發明之另一較佳具體實例係關於本發明之較佳方法，其係關於

- 一種製備垂直配向之聚合物層或寡聚物層的方法；
- 一種製備聚合物層或寡聚物層之多域垂直配向的方法；
- 一種製備具有傾斜光軸之聚合物層或寡聚物層的方法。

【0105】 本發明之另一具體實例係關於聚合物、共聚物或寡聚物層，尤其定向層，其包含至少一種根據本發明之聚合物、共聚物或寡聚物。

【0106】 應理解，本發明之聚合物或寡聚物層（呈聚合物凝膠、聚合物網路、聚合物膜等形式）亦可用作液晶之定向層。本發明之另一較佳具體實例係關於一種定向層，其包含一或多種根據本發明之較佳呈交聯形式的聚合物或寡聚物。此類定向層可用於製造非結構化或結構化光學或電光元件，較佳地用於製造混合層元件。

【0107】 另外，本發明係關於一種製備聚合物層或寡聚物層之方法，其

中將根據本發明之一或多種聚合物、共聚物或寡聚物施加至載體，較佳自聚合物或寡聚物材料之溶液施加至載體且隨後蒸發溶劑，且其中在可能需要之任何醯亞胺化步驟之後，藉由配向光處理聚合物或寡聚物或聚合物混合物或寡聚物混合物，且較佳藉由用配向光照射而異構化及/或交聯。

【0108】 本發明之較佳方法係關於一種方法，其中聚合物層或寡聚物層內定向之方向及傾斜角藉由用配向光控制照射之方向來改變，及/或其中藉由選擇性地照射聚合物層之特定區域或層之寡聚物層特定區域配向。

【0109】 定向層適合由聚合物或寡聚物材料之溶液製備。將聚合物或寡聚物溶液施用至視情況塗佈有電極之載體[例如塗佈有氧化銦錫 (ITO) 之玻璃板]，以便製造0.05至50 μm 厚度之均質層。在此方法中，可使用不同塗佈技術，如旋塗、噴墨、彎液面塗佈、線塗、狹槽塗佈、平版印刷、柔版印刷、凹版印刷。隨後，或視情況在先前的醯亞胺化步驟之後，例如使用偏振器及視情況選用之用於形成結構之影像的遮罩，用高壓汞蒸氣燈、氙氣燈或脈衝式UV雷射照射待定向之區域。

【0110】 此外，本發明係關於較佳呈交聯形式之根據本發明之聚合物層、共聚物或寡聚物層作為液晶之定向層之用途。

【0111】 此外，本發明較佳係關於聚合物層、共聚物或寡聚物層用於誘導相鄰液晶層之垂直配向，尤其用於在VA模式下操作單元的用途。

【0112】 照射時間視個別燈之輸出而定且可在數秒至數小時之範圍內變化。然而，光反應（二聚、聚合、交聯）亦可藉由使用例如僅允許可用於交聯反應之輻射穿過的濾波器照射均質層來進行。

【0113】 應理解，本發明之聚合物或寡聚物層可用於生產具有至少一個定向層之光學或電光裝置以及非結構化及結構化光學元件及多層系統。

【0114】 本發明係關於聚合物層、共聚物或寡聚物層作為液晶之定向層

的用途。

【0115】 較佳為誘導相鄰液晶層之垂直配向的用途。

【0116】 本發明之另一較佳具體實例係關於一種光學或電光裝置，其包含一或多種根據本發明之較佳呈交聯形式的聚合物或寡聚物。電光裝置可包含超過一個層。層或各層可含有一或多個不同空間定向之區域。

【0117】 較佳地，本發明係關於一種光學及電光非結構化或結構化構元件，較佳液晶顯示器單元、多層及混合層元件，包含至少一個根據本發明之聚合物層、共聚物或寡聚物層。

【0118】 更佳地，本發明係關於一種定向層，其包含至少一個根據本發明之聚合物層、共聚物或寡聚物層。

【0119】 所屬技術領域中具有通常知識者可能無法預見本發明之優點。

【0120】 已出乎意料地發現，本發明之化合物可獲得低預傾角及/或低ACM值。

【0121】

實施例

聚醯胺酸形成之一般程序

可稱為聚合物主鏈 (polymer main chain) 之聚合物主鏈 (polymer backbone) 為聚醯亞胺或聚醯胺酸材料。聚醯胺酸 (PAA) 為聚醯亞胺 (PI) 之前驅物材料。此程序遵循教科書「聚醯亞胺：基本原理及應用」中編寫之一般程序，其中其涉及使二酐及二胺在非質子性溶劑中反應作為產生聚醯胺酸 (PAA) 中間聚合物的第一階段。PAA可隨後環化為對應之聚醯亞胺 (PI)。

【0122】 聚醯胺酸 (PAA) 藉由二胺或二胺與二酐之混合物或二酐與PAA之混合物的「溶液聚縮合」合成，易溶於極性有機溶劑 (例如N-甲基吡咯

啉酮)。聚合物組成物在其莫耳貢獻及可能異構體態樣與單體(二胺、二酐)結構一致。聚合物形成之特徵為反應混合物之黏度增加。固有黏度 $> 0.1\text{dL/g}$ 表明聚合物主鏈之形成。

【0123】

實施例中使用之定義：

$^1\text{H NMR}$ ： ^1H 核磁共振光譜

DMSO-d_6 ：氘化二甲亞砜

300MHz ：300百萬赫

m：多重峰，d：二重峰，dd：雙二重峰，t：三重峰，s：單峰，b：寬峰

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

DMF：N,N-二甲基甲酰胺

MeOH：甲醇

GBL： γ -丁內酯

IBIB：異丁酸異丁酯

DEE：二乙二醇二乙醚

wt%：重量百分比

PTFE：聚四氟乙烯

4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮係指1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐係指CAS [4415-87-6]，

4-(4-胺基苯氧基)苯胺係指CAS [101-80-4]，

4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮係指3-(羧基甲基)-1,2,4-環戊烷四甲酸1,4:2,3-二酐係指CAS [6053-46-9]，

4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺係指CAS [84-67-3]，

2-(4-胺基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺係指5-胺基-2-(4-胺基苯基)苯并咪唑係指CAS [7621-86-5]，

2-甲基苯-1,3-二胺係指CAS [823-40-5]，

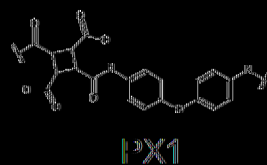
5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺係指CAS [368-53-6]，

4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺係指CAS [341-58-2] (0124)

實施例1：聚醯胺酸PX1之製備

將4.897 g (24.970 mmol) 之4,9-二氧雜-5環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至5.000 g (24.970 mmol) 之4-(4-胺基苯氧基)苯胺於39.59 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之

聚醯胺酸PX1為20 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.37dL/g。



(0125)

實施例2：聚醯胺酸PX2之製備

將4.622 g (23.570 mmol) 之4,9-二氧雜-5環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至5.000 g (23.570 mmol) 之4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺於38.49 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸PX2為20 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.50dL/g。

(0126)

實施例3：聚醯胺酸PX3之製備

2.750 g (12.267 mmol) 之4,10-二氧雜-5環[6.3.1.0^{2,7}]十一烷-3,5,9,11-四酮

添加至2.500 g (11.776 mmol) 之4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺及0.110 g (0.491 mmol) 之2-(4-胺基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺於21.44 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸PX3為20 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.57dL/g。

【0127】**實施例4：聚醯胺酸PX4之製備**

將5.598 g (24.970 mmol) 之4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮添加至5.000 g (24.970 mmol) 之4-(4-胺基苯氧基)苯胺於42.39 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸PX4為20 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.44dL/g。

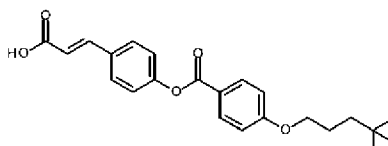
【0128】**實施例5：聚醯胺酸PX5之製備**

將5.284 g (23.570 mmol) 之4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮添加至5.000 g (23.570 mmol) 之4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺於41.14 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸PX5為20 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.62dL/g。

【0129】**實施例7a：(E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲醯基]氧基苯基]丙-2-烯酸之製備**

在70°C下，在30分鐘內將19.5 g (164.1 mmol) 之亞硫醯氯逐份添加至37.0 g (149.1 mmol) 之4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸於100 mL 甲苯及0.8 mL DMF中之懸浮液中。在75°C下2小時後，在壓力下蒸餾出過量亞硫醯氯。隨後將反應混

合物冷卻至室溫且添加18.9 g (155.1 mmol) 4-羥基苯甲醛、0.91 g (7.5 mmol) 4-二甲基氨基吡啶及52.0 g (657.4 mmol) 吡啶。在室溫下攪拌2小時後，添加26.53 g (254.9 mmol) 丙二酸及7.3 g (102.6 mmol) 吡咯啉且將反應混合物加熱至80°C。在80°C下4小時後，使反應混合物冷卻至40°C，添加150 mL MeOH且使反應混合物冷卻至0°C。在0°C下1小時後，過濾出沈澱，用100 mL冷甲醇洗滌且在40°C下真空乾燥，得到53.0 g (90%) 呈白色粉末狀之(E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲醯基]氧基苯基]丙-2-烯酸。



¹H NMR (300 MHz)於DMSO-D₆中: 12.40 (b, 1H), 8.08 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.63 (d, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.54 (d, 1H), 4.17 (t, 2H), 2.45 (m, 2H), 1.98 (m, 2H)。

【0130】

實施例7b：4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯之製備

將2.50 g (11.8 mmol) 之2-(2,4-二硝基苯基)乙醇、4.65 g (11.8 mmol) 之(E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲醯基]氧基苯基]丙-2-烯酸、144 mg (1.2 mmol) 之4-二甲基氨基吡啶溶解於30 ml二氯甲烷中。在0°C下添加2.48 g (13.0 mmol) 之N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳化二亞胺鹽酸鹽(EDC鹽酸鹽)。在0°C下攪拌溶液1小時且使其在室溫下攪拌隔夜。在室溫下22小時後，將反應混合物分配於二氯甲烷與水之間。有機相用水重複洗滌，經硫酸鈉乾燥，過濾且藉由旋轉蒸發濃縮。殘餘物在矽膠上使用甲苯:乙酸乙酯95:5作為溶離劑進行層析且自乙酸乙酯:己烷混合物結晶，得到5.21 g (75%) 呈無色結晶狀之4-(4,4,4-

三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯。

¹H NMR (300 MHz)於DMSO-D₆中: 8.74 (d, 1H), 8.51 (dd, 1H), 8.09 (dd, 2H), 7.93 (d, 1H), 7.80 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.55 (d, 1H), 4.47 (t, 2H), 4.17 (t, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.00 (m, 2H)。

【0131】

實施例7c：4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯之製備

將4.93 g (8.38 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸([4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯溶解於54 mL N,N-二甲基甲醯胺與6 mL水之混合物中。添加13.9 g (51.4 mmol) 六水合氯化鐵。在60分鐘內逐份添加5.60 g (85.7 mmol) 鋅粉末。使混合物反應2小時。接著將反應混合物分配於乙酸乙酯與水之間且過濾。有機相用水重複洗滌，經硫酸鈉乾燥，過濾且藉由旋轉蒸發濃縮。殘餘物在矽膠上使用甲苯:乙酸乙酯(1:3)作為溶離劑進行過濾且自乙酸乙酯:己烷混合物結晶，得到3.20 g (72%) 呈橙色粉末狀之4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯。

¹H NMR (300 MHz)於DMSO-D₆中: 8.10 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.64 (m, 1H+1H), 5.90 (m, 1H), 5.80 (m, 1H), 4.66 (m, 2H), 4.58 (m, 2H) 4.18 (m, 2H+2H), 2.70 (t, 2H), 2.47 (m, 2H), 2.01 (m, 2H)。

【0132】

實施例8a：(E)-3-[4-[4-(4-戊基環己基)環己烷羰基]氧基苯基]丙-2-烯酸之製備

在75°C下，在30分鐘內將11.63 g (97.74 mmol) 之亞硫醯氯逐份添加至24.92 g (88.86 mmol) 之4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸於75 mL甲苯及0.06 mL DMF中之懸浮液中。在75°C下2小時後，在壓力下蒸餾出過量亞硫醯氯。隨後將反應混合物冷卻至室溫且添加11.29 g (92.41 mmol) 4-羥基苯甲醛、0.54 g (4.44 mmol) 4-二甲基胺基吡啶及30.5 g (385.64 mmol) 吡啶。在室溫下攪拌2小時後，添加15.81 g (151.95 mmol) 丙二酸及3.22 g (45.32 mmol) 吡咯啉且將反應混合物加熱至80°C。在80°C下4小時後，使反應混合物冷卻至40°C，添加150 mL MeOH且使反應混合物冷卻至0°C。在0°C下1小時後，過濾出沈澱，用100 mL冷甲醇洗滌且在40°C下真空乾燥，得到31.54 g (83%) 呈白色粉末狀之(E)-3-[4-[4-(4-戊基環己基)環己烷羰基]氧基苯基]丙-2-烯酸。

¹H NMR (300 MHz)於DMSO-D₆中: 12.37 (b, 1H), 7.73 (d, 2H), 7.59 (d, 1H), 7.14 (d, 2H), 6.50 (d, 1H), 2.08 (m, 2H), 1.73 (m, 6H), 1.5-0.7 (m, 20H), 0.85 (t, 3H)。

【0133】

實施例8b：4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯之製備

將2.50 g (11.8 mmol) 之2-(2,4-二硝基苯基)乙醇、5.03 g (11.8 mmol) 之(E)-3-[4-[4-(4-戊基環己基)環己烷羰基]氧基苯基]丙-2-烯酸、144 mg (1.2 mmol) 之4-二甲基胺基吡啶溶解於30 ml二氯甲烷中。在0°C下添加2.48 g (13.0 mmol)之N-(3-二甲基胺基丙基)-N'-乙基碳化二亞胺鹽酸鹽(EDC鹽酸鹽)。在0°C下攪拌溶液1小時且使其在室溫下攪拌隔夜。在室溫下22小時後，將反應混合物分配於二氯甲烷與水之間。有機相用水重複洗滌，經硫酸鈉乾燥，過濾且藉由旋轉蒸發濃縮。殘餘物在矽膠上使用甲苯:乙酸乙酯95:5作為溶離劑進行層析且自乙酸乙酯:己烷混合物結晶，得到5.49 g (75%) 呈無色結晶狀之4-(4-戊

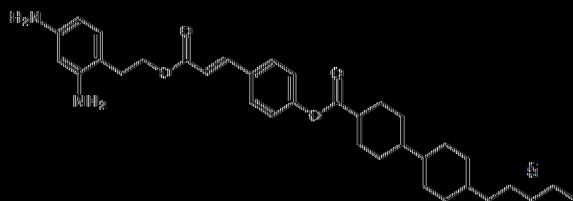
基環(異)環己烷甲酸[4-(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基酯。

¹H NMR (300 MHz)於DMSO-D6中: 8.74 (d, 1H), 8.51 (dd, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.75 (d, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.16 (d, 2H), 6.52 (d, 1H), 4.46 (t, 2H), 3.38 (t, 2H), 2.1 (m, 2H), 1.7 (m, 6H), 1.5-0.7 (m, 20H), 0.85 (t, 3H)。

[(0134)]

實施例8c: 4-(4-戊基環(異)環己烷甲酸[4-(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基酯之製備

將5.20 g (8.38 mmol) 4-(4-戊基環(異)環己烷甲酸[4-(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基酯溶解於54 ml N,N-二甲基甲酰胺與6 ml 水之混合物中。添加13.9 g (51.4 mmol) 六水合氯化鐵。在60分鐘內逐份添加5.60 g (85.7 mmol) 鋅粉末。使混合物反應2小時。接著將反應混合物分配於乙酸乙酯與水之間且過濾。有機相用水重複洗滌，經硫酸鈉乾燥，過濾且藉由旋轉蒸發濃縮。殘餘物在矽膠上使用甲苯:乙酸乙酯(1:3)作為溶離劑進行過濾且自乙酸乙酯:己烷混合物結晶，得到3.06 g (65%) 呈黃橙色粉末狀之4-(4-戊基環(異)環己烷甲酸[4-(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基酯。



¹H NMR (300 MHz)於DMSO-D6中: 7.76 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.14 (m, 2H), 6.59 (m, 1H+1H), 5.89 (m, 1H), 5.80 (m, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.57 (s, 2H), 4.17 (t, 2H), 3.38 (t, 2H), 2.1 (m, 2H), 1.7 (m, 6H), 1.5-0.7 (m, 20H), 0.85 (t, 3H)。

[(0135)]

實施例9：聚醯胺酸P1之製備

將0.672 g (3.00 mmol) 之4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮添加至0.951 g (1.80 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.073 g (0.60 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.741 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P1為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.36dL/g。

【0136】

實施例10：聚醯胺酸P2之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮添加至0.634 g (1.20 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.673 g (1.20 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.073 g (0.60 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.790 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P2為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.38dL/g。

【0137】

實施例11：聚醯胺酸P3之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮添加至1.348 g (2.55 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯

基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.252 g (0.45 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯於5.302 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P3為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.47dL/g。

【0138】

實施例12：聚醯胺酸P4之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至1.110 g (2.10 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.037 g (0.30 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.833 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P4為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.90dL/g。

【0139】

實施例13：聚醯胺酸P5之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.539 g (1.02 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.555 g (0.99 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.120 g (0.99 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.208 g NMP之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P5為

30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.30dL/g。

【0140】

實施例14：聚醯胺酸P6之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.951 g (1.80 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.120 g (0.60 mmol) 4-(4-胺基苯氧基)苯胺於4.658 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P6為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.32 dL/g。

【0141】

實施例15：聚醯胺酸P7之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.951 g (1.80 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.106 g (0.60 mmol) 5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺於4.624 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P7為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.27 dL/g。

【0142】

實施例16：聚醯胺酸P8之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至1.110 g (2.10 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.096 g (0.30 mmol) 4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺於4.972 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P8為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.33 dL/g。

【0143】

實施例17：聚醯胺酸P9之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至1.110 g (2.10 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.252 g (0.45 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.055 g (0.45 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.680 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P9為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.60 dL/g。

【0144】

實施例18：聚醯胺酸P10之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.951 g (1.80 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯

及0.073 g (0.60 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.549 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P10為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.38 dL/g。

【0145】

實施例19：聚醯胺酸P11之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.872 g (1.65 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.092 g (0.75 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.406 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P11為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.58 dL/g。

【0146】

實施例20：聚醯胺酸P12之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.951 g (1.80 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.192 g (0.60 mmol) 4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺於4.826 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P12為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.32 dL/g。

【0147】

實施例21：聚醯胺酸P13之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至1.031 g (1.95 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.252 g (0.45 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.192 g (0.60 mmol) 4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺於4.815 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P13為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.45 dL/g。

【0148】**實施例22：聚醯胺酸P14之製備**

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.793 g (1.50 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯、0.336 g (0.60 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯及0.288 g (0.90 mmol) 4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺於4.680 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應72小時。獲得之聚醯胺酸P14為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.87 dL/g。

【0149】**實施例23：調配物1之製備**

向1.700 g 聚醯胺酸PX3及0.200 g 聚醯胺酸P1之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm

PTFE-過濾器上過濾，得到調配物1。

【0150】

實施例24：調配物2之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P1之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物2。

【0151】

實施例25：調配物3之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P2之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物3。

【0152】

實施例26：調配物4之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P2之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物4。

【0153】

實施例27：調配物5之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P3之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm

PTFE-過濾器上過濾，得到調配物5。

【0154】

實施例28：調配物6之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P3之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物6。

【0155】

實施例29：調配物7之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P4之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物8。

【0156】

實施例30：調配物8之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX5及0.200 g聚醯胺酸P4之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物3。

【0157】

實施例31：調配物9之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX2及0.225 g聚醯胺酸P4之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-

過濾器上過濾，得到調配物9。

【0158】

實施例32：調配物10之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX4及0.200 g聚醯胺酸P4之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物10。

【0159】

實施例33：調配物11之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P5之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物11。

【0160】

實施例34：調配物12之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P6之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物12。

【0161】

實施例35：調配物13之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P7之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm

PTFE-過濾器上過濾，得到調配物13。

【0162】

實施例36：調配物14之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P7之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物14。

【0163】

實施例37：調配物15之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P8之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物15。

【0164】

實施例38：調配物16之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P8之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物16。

【0165】

實施例39：調配物17之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P9之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm

PTFE-過濾器上過濾，得到調配物17。

【0166】

實施例40：調配物18之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P9之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物18。

【0167】

實施例41：調配物19之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P10之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物19。

【0168】

實施例42：調配物20之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P10之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物20。

【0169】

實施例43：調配物21之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P11之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm

PTFE-過濾器上過濾，得到調配物21。

【0170】

實施例44：調配物22之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P11之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物22。

【0171】

實施例45：調配物23之製備

向1.700 g聚醯胺酸PX3及0.200 g聚醯胺酸P12之溶液中添加0.900 g NMP、2.400 g GBL、3.840 g DEE及0.960 g IBIB。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物23。

【0172】

實施例46：調配物24之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P12之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物24。

【0173】

實施例47：調配物25之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P13之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-

過濾器上過濾，得到調配物25。

【0174】

實施例48：調配物26之製備

向1.910 g聚醯胺酸PX1及0.225 g聚醯胺酸P14之溶液中添加0.700 g NMP、2.390 g GBL、3.82 g DEE及0.955 g EEP。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物26。

【0175】

應用實施例

實施例中所使用之預傾斜角的量測：

使用旋轉分析器量測預傾斜角，如Michio Kitamura, Shunsuke Kobayashi及Katsumi Mori; Journal of the SID14/5, 2006; 第509-p514頁所描述。

【0176】

實施例1

調配物1以約2000 rpm之旋轉速度旋塗在兩個ITO塗佈之玻璃基板上，持續30秒。在旋塗後，對基板進行烘烤程序，其由在80°C下預烘烤90秒及在200°C下後烘烤40分鐘組成。隨後，使基板暴露於相對於基板表面之法線呈40°入射角的線性偏振光(22 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ - LPUVB)。偏振面平行於基板之最長邊緣。藉由2個基板組裝單元，暴露的聚合物層面向單元內部。基板相對於彼此調整，使得誘導之配向方向彼此平行。單元係填充有液晶MLC-6610 (Merck KGA- $\Delta\epsilon<0$)之毛細管。最後，填充之單元進一步在130°C下經受熱退火10分鐘，進而完成單元製程。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定

向。量測到 87.88° 之預傾斜角。

【0177】

實施例2

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物2。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到 88.01° 之預傾斜角。

【0178】

實施例3

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物3。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到 88.18° 之預傾斜角。

【0179】

實施例4

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物4。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到 88.29° 之預傾斜角。

【0180】

實施例5

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物5。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到 88.22° 之預傾斜

角。

【0181】

實施例6

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物6。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到88.25°之預傾斜角。

【0182】

實施例7

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物7。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.03°之預傾斜角。

【0183】

實施例8

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物8。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.16°之預傾斜角。

【0184】

實施例9

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物9。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.13°之預傾斜

角。

【0185】

實施例10

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物10。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.26°之預傾斜角。

【0186】

實施例11

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物11。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.23°之預傾斜角。

【0187】

實施例12

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物12。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.32°之預傾斜角。

【0188】

實施例13

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物13。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.05°之預傾斜

角。

【0189】

實施例14

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物14。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.23°之預傾斜角。

【0190】

實施例15

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物15。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.09°之預傾斜角。

【0191】

實施例16

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物16。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.23°之預傾斜角。

【0192】

實施例17

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物17。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.72°之預傾斜

角。

【0193】

實施例18

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物18。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.91°之預傾斜角。

【0194】

實施例19

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物19。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.69°之預傾斜角。

【0195】

實施例20

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物20。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.94°之預傾斜角。

【0196】

實施例21

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物21。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.62°之預傾斜

角。

【0197】

實施例22

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物22。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.90°之預傾斜角。

【0198】

實施例23

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物23。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.74°之預傾斜角。

【0199】

實施例24

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物24。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到87.02°之預傾斜角。

【0200】

實施例25

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物25。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.55°之預傾斜

角。

【0201】

實施例26

依實施例1製備單元，不同之處在於塗佈調配物26。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。量測到86.37°之預傾斜角。

【0202】

實施例27

單元之電壓保持率（VHR）係使用來自Toyo, Japan之LCM-1儀器在60°C下量測。VHR使用短框週期及長框週期（T）量測。在短框週期中，接著經T=16.67 ms之時間段量測在 V_0 （在t=0時的V）= 1V之情況下64 μ s之電壓突波的電壓衰減V（在T=16.67 ms時）。接著在室溫下測定電壓保持率，藉由在100% VHR的情況下利用面積加權之 V_0 與V之間的量測曲線之積分給出。下表顯示所有測試單元量測之VHR。結果顯示所有測試單元之VHR > 99%。

單元	配向品質	VHR
實施例 8	良好	99.6%
實施例 9	良好	99.7%
實施例 10	良好	99.5%
實施例 11	良好	99.5%
實施例 16	良好	99.7%
實施例 21	良好	99.7%
實施例 22	良好	99.7%
實施例 24	良好	99.5%

【0203】

實施例28：AC記憶(ACM)之測定

將60 Hz頻率及7.5 V振幅之AC電壓施加至實施例1至25製備之單元。在應力48小時後，該等單元短路，且在鬆弛60分鐘後量測預傾角之變化。應力-鬆弛循環前後之預傾角量測之差值產生AC記憶(ACM°)。若ACM°低於-0.015°為絕佳，在-0.016°與-0.030°之間極佳，在-0.031°與-0.045°之間良好，在-0.046°與-0.060°之間中等且高於-0.061°之值為不良。

單元	ACM [°]	單元	ACM [°]
實施例 1	絕佳	實施例 2	絕佳
實施例 3	絕佳	實施例 4	絕佳
實施例 5	絕佳	實施例 6	絕佳
實施例 7	極佳	實施例 8	絕佳
實施例 9	極佳	實施例 10	絕佳
實施例 11	極佳	實施例 12	極佳
實施例 13	極佳	實施例 14	極佳
實施例 15	極佳	實施例 16	極佳
實施例 17	極佳	實施例 18	極佳
實施例 19	極佳	實施例 20	極佳
實施例 21	良好	實施例 22	極佳
實施例 23	極佳	實施例 24	極佳
實施例 25	良好	實施例 26	中等

【0204】

實施例第2部分

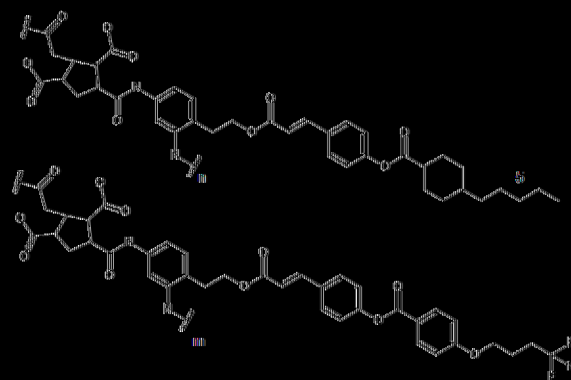
實施例49：聚醯胺酸P15之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮添加至1.268 g (2.40 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)

第 73 頁，共 99 頁(發明說明書)

實施例51：聚醯胺酸P16之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之4,10-二氧雜五環[6.3.1.0^{2,7}.1.1']十一烷-3,5,9,11-四酮添加至1.268 g (2.40 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦及0.287 g (0.60 mmol) 4-戊基環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦於5.196 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應1/2小時。獲得之聚醯胺酸P16為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.63 dL/g。



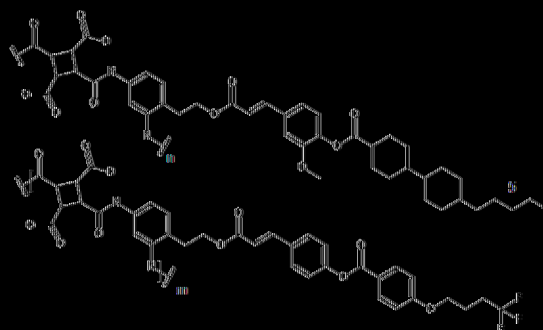
P16 (DOC6 (n = 20 %; m = 80%) (AVI))

(0207)

實施例52：聚醯胺酸P17之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之4,10-二氧雜五環[6.3.1.0^{2,7}.1.1']十一烷-3,5,9,11-四酮添加至1.189 g (2.25 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦及0.359 g (0.75 mmol) 4-戊基環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦於5.180 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應1/2小時。獲得之聚醯胺酸P17為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.34 dL/g。

基質於5.156 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P18為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.84 dL/g。

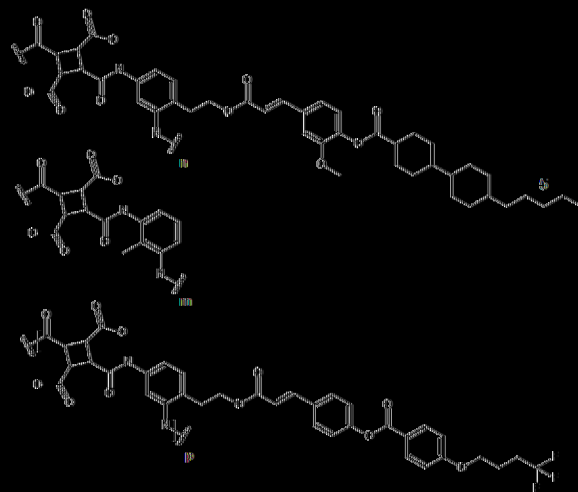


P18 (DJP (n = 20 %; m = 80%) (DK)

[(0210)]

實施例55：聚醯胺酸P19之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二(氧雜-5-環[5.3.0.0']癸烷-3,5,8,10-四酮)添加至0.951 g (1.8 mmol) 4-(4,4,4-三(氟)氧基)苯甲酸[4-[(1E)-3-[2-(2,4-二(胺基)苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]、0.354 g (0.6 mmol) 4-(4-戊基環[1.5]環己烷)甲酸[4-[(1E)-3-[2-(2,4-二(胺基)苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]-2-甲氧基-苯基]及0.073 g (0.6 mmol) 2-甲氧基-1,3-二(胺)於4.587 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P19為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.42 dL/g。

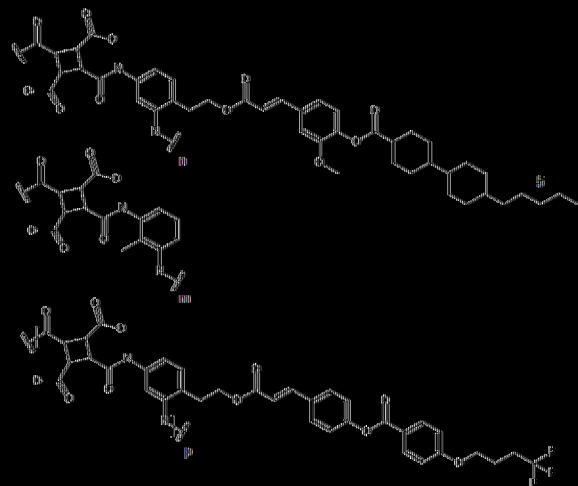


P19 (DJC) (n : 20 %, m : 20%, p : 60%) (DK)

(0211)

實施例56：聚醯胺酸 P20 之製備

將 0.588 g (3.00 mmol) 之 4,9-二氧雜-5 環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮 添加至 1110.0 g (2.1 mmol) 4-(4,4,4-三(氟丁基)苯基)苯甲酸 [4-[(1³)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基丙-1-烯基]苯基]酯、0.355 g (0.6 mmol) 4-(4-戊基環[1.5]環己基)甲酸 [4-[(1³)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基丙-1-烯基]-2-甲氧基苯基]酯及 0.037 g (0.3 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺 於 4.876 g NMP 中之溶液中。隨後在 0°C 下進行攪拌 2 小時。隨後使混合物在室溫下反應 12 小時。獲得之聚醯胺酸 P20 為 30 wt% NMP 溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為 0.61 dl/g。

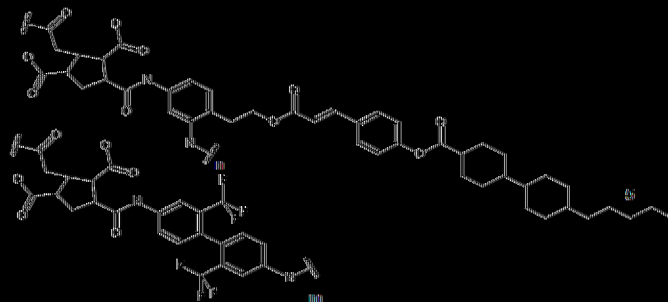


P20 (DJS2 (n = 20%; m = 10%, p = 70%) (AVL)

(02.12)

實施例57：聚醯胺酸 P21 之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之 4,10-二氧雜-5 環[6.3.1.0^{2,7}]十一烷-3,5,9,11-四酮添加至 0.673 g (1.2 mmol) 4-(4-戊基環[1.1]環己烷)羧甲酸 [4-[(1E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦及 0.576 g (1.8 mmol) 4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺於 4.482 g NMP 中之溶液中。隨後在 0°C 下進行攪拌 2 小時。隨後使混合物在室溫下反應 1/2 小時。獲得之聚醯胺酸 P21 為 30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為 0.53 dl/g。



P21 (D.L.B (n = 40%; m = 60%) (AVL)

(02.13)

實施例58：聚醯胺酸 P22 之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之 4,10-二氧雜-5 環[6.3.1.0^{2,7}]十一烷-3,5,9,11-四酮添加至 1.178 g (2.1 mmol) 4-(4-戊基環[1.1]環己烷)羧甲酸 [4-[(1E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦及 0.288 g (0.9 mmol) 4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺於 4.989 g NMP 中之溶液中。隨後在 0°C 下進行攪拌 2 小時。隨後使混合物在室溫下反應 1/2 小時。獲得之聚醯胺酸 P22 為 30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為 0.53 dl/g。



P22 (DO) (n = 70 %; m = 30%) (AVL)

[(02.14)]

實施例59：聚醯胺酸P23之製備

0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二(氧雜[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮)添加至0.841 g (1.5 mmol) 4-(4-(4-乙基環己基)環己烷)羧酸[4-[(1)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦及0.480 g (1.5 mmol) 4-[4-胺基-2-(3-(3-(4-胺基)苯基)-3-(3-(3-(4-胺基)苯基)苯基)丙基)丙基]苯胺於4.454 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P23為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.52 dl/g。



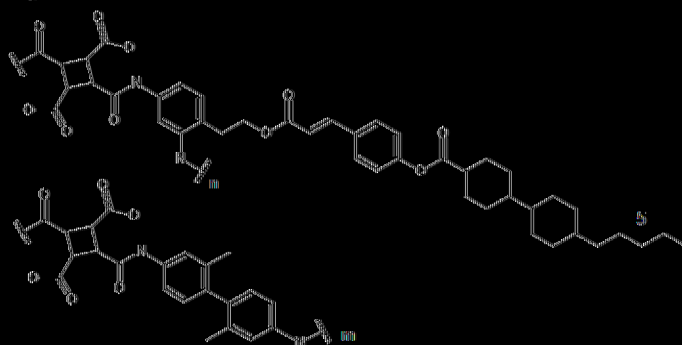
P23 (DKY3 (n = 50 %; m = 50%) (DK)

[(02.15)]

實施例60：聚醯胺酸P24之製備

0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二(氧雜[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮)添加至0.757 g (1.35 mmol) 4-(4-(4-乙基環己基)環己烷)羧酸[4-[(1)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]膦及0.480 g (1.5 mmol) 4-[4-胺基-2-(3-(3-(4-胺基)苯基)-3-(3-(3-(4-胺基)苯基)苯基)丙基)丙基]苯胺於4.454 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P24為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.52 dl/g。

乙氧基|3-側氧基-丙-1-烯基-苯基-膦及0.350 g (1.65 mmol) 4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺於3.955 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應1/2小時。獲得之聚醯胺酸P24為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.55 dL/g。

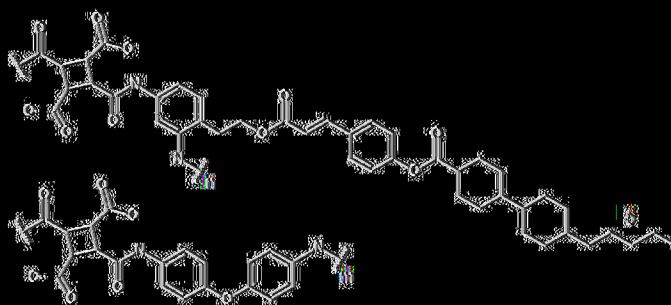


P24 (DRU (m = 45%; m = 55%) (AVI)

[(02.16)]

實施例61：聚醯胺酸P25之製備

0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜-三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至0.757 g (1.35 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(1E)-3-[2-(2,4-二胺基-苯基)-乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]-苯基]-膦及0.330 g (1.65 mmol) 4-(4-胺基-苯氧基)-苯胺於3.908 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應1/2小時。獲得之聚醯胺酸P25為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.65 dL/g。

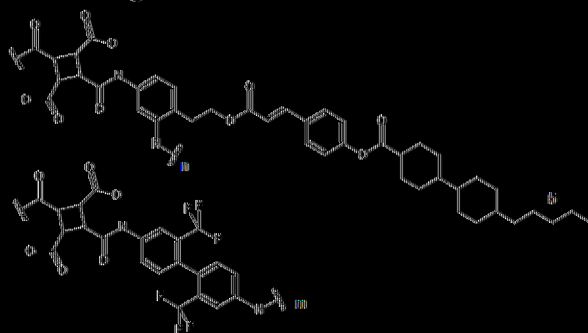


P25 (DRV (m = 45%; m = 55%) (AVI)

[(02.17)]

實施例62：聚醯胺酸P26之製備

0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜-三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至1.346 g (2.4 mmol) 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(1³)-2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基丙-1-烯基]苯基膦及0.192 g (0.6 mmol) 4-[4-胺基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺於4.961 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P26為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.72 dL/g。

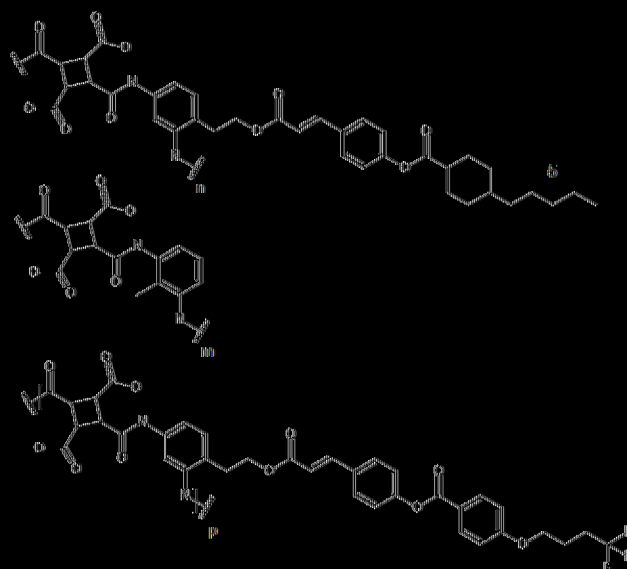


P26 (DOE (m = 80%; m = 20%) (AVL)

[(0218)]

實施例63：聚醯胺酸P27之製備

將0.588 g (3.00 mmol) 之4,9-二氧雜-三環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至1.110 g (2.1 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(1³)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基丙-1-烯基]苯基膦、0.287 g (0.6 mmol) 4-戊基環己烷甲酸[4-[(1³)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基丙-1-烯基]苯基膦及0.037 g (0.3 mmol) 2-甲基苯-1,3-二胺於4.208 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P27為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.61 dL/g。



P27: (DMCL, (n = 20%, m = 10%, p = 70%) (AVL)

(0219)

實施例64：4-(4-乙基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]之製備

4-(4-乙基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]根據實施例8a、8b及8c中所描述之三個步驟製備，但始於4-(4-乙基環己基)環己烷甲酸而非4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸

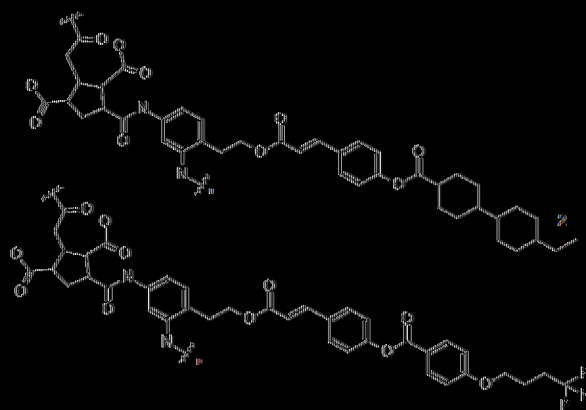
¹H NMR (300 MHz)於THF-d₃中: 7.62 (m, 1H), 7.11 (d, 2H), 6.64 (d, 1H), 6.49 (d, 1H), 5.88 (m, 1H+1H), 4.27 (s寬峰, 4H), 4.21 (t, 2H), 2.73 (t, 2H), 2.46 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.4-0.9 (m, 12H), 0.88(t, 3H)。

(0220)

實施例65：聚醯胺酸 P28 之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之4,10-二氧雜三環[6.3.1.0^{2,7}]十一烷3,5,9,11-四酮添加至1.348 g (2.55 mmol) 4-(4,4-二(乙基)苯基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]及0.233 g (0.45 mmol) 4-(4-乙基環

4-(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基-苯基] 降於5.251 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P28為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 η 為0.30 dL/g。



P28 (DGS (m = 15 %; m = 85%) (AVI))

[(0221)]

實施例66：4-(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基-苯基] 降於(4-戊基環己基)環己基醯之製備

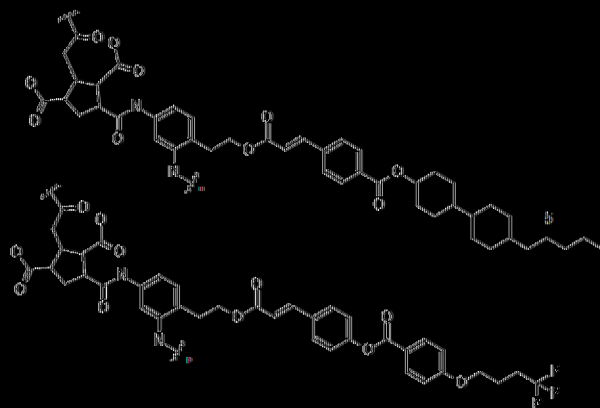
4-(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基-苯基] 降於(4-戊基環己基)環己基醯根據實施例8a及8c中所描述之2個步驟製備，但始於(E)-3-[4-[4-(4-戊基環己基)環己基]氧基]羧基-苯基]丙-2-烯酸而非(E)-3-[4-[4-(4-戊基環己基)環己基]氧基]羧基-苯基]丙-2-烯酸

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz)於THF- D_2O 中：8.01 (d, 2H), 7.71 (m, 2H+1H), 6.64 (m, 1H+1H), 5.88 (m, 1H+1H), 4.85 (m, 1H), 4.26 (t, 2H), 4.20 (s寬峰, 4H), 2.74 (t, 2H), 2.12 (m, 2H), 1.7 (m, 6H), 1.9-0.8 (m, 22H), 0.85 (t, 3H)。

[(0222)]

實施例67：聚醯胺酸P29之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之 4,10-二氧雜-5 環[6.3.1.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{4,5}]十一烷-3,5,9,11-四酮添加至 1.348 g (2.55 mmol) 4-(4,4,4-三氟丁基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]及 0.252 g (0.45 mmol) 4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯甲酸[4-(4-戊基環己基)環己基]置於 5.301 g NMP 中之溶液中。隨後在 0°C 下進行攪拌 2 小時。隨後使混合物在室溫下反應 1/2 小時。獲得之聚醯胺酸 P29 為 30 wt% NMP 溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為 0.31 dL/g。

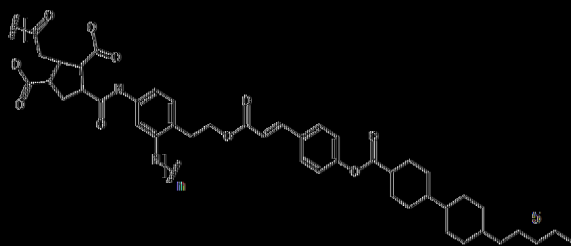


P29 (DCR (m = 15%; m = 85%) (AVL)

(0223)

實施例 68：聚醯胺酸 P30 之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之 4,10-二氧雜-5 環[6.3.1.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{4,5}]十一烷-3,5,9,11-四酮添加至 1.682 g (3.00 mmol) 之 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]置於 5.495 g NMP 中之溶液中。隨後在 0°C 下進行攪拌 2 小時。隨後使混合物在室溫下反應 1/2 小時。獲得之聚醯胺酸 P30 為 30 wt% NMP 溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為 0.29 dL/g。

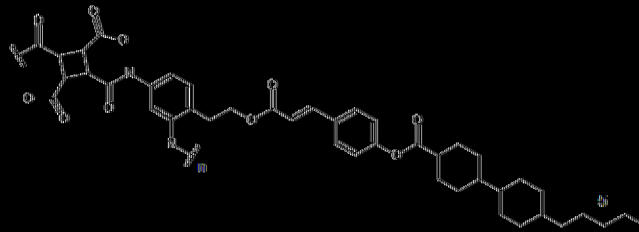


P30 (D.D.B (AVL)

(0224)

實施例69：聚醯胺酸 P31 之製備

0.588 g (3.00 mmol) 之 4,9-二氧雜[3.5]環[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至 1.682 g (3.00 mmol) 之 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸 [4-[(1³)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基] 置於 5.296 g NMP 中之溶液中。隨後在 0°C 下進行攪拌 2 小時。隨後使混合物在室溫下反應 12 小時。獲得之聚醯胺酸 P31 為 30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為 0.30 dl/g。



P31 (D.E.U (AVL)

(0225)

實施例 70：聚醯胺酸 P32 之製備

0.672 g (3.00 mmol) 之 4,10-二氧雜[3.5]環[6.3.1.0^{2,7}]十一烷-3,5,9,11-四酮添加至 1.436 g (3.00 mmol) 之 4-(4-戊基環己基)環己烷甲酸 [4-[(1³)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基] 置於 4.919 g NMP 中之溶液中。隨後在 0°C 下進行攪拌 2 小時。隨後使混合物在室溫下反應 12 小時。獲得之聚醯胺酸 P32 為 30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為 0.29 dl/g。

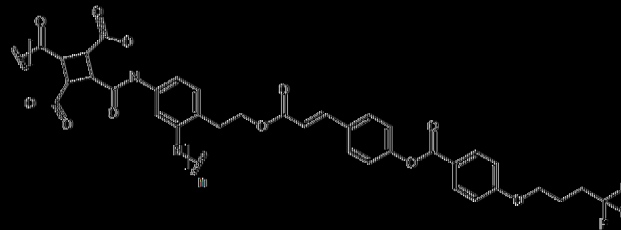


P32 (DNY (AVL))

(0226)

實施例1：聚醯胺酸P33之製備

0.588 g (3.00 mmol)之4,9-二氧雜[3.3.0]癸烷-3,5,8,10-四酮添加至1.586 g (3.00 mmol)之4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸[4-[(1,3-[(2,4-二胺基苯基)乙氧基]3-側氧基丙-1-烯基)苯基]羧酸於5.073 g NMP中之溶液中。隨後在0°C下進行攪拌2小時。隨後使混合物在室溫下反應12小時。獲得之聚醯胺酸P33為30 wt% NMP-溶液，固有黏度 $[\eta]$ 為0.54 dL/g。



P33 (AOY (AVL))

(0227)

實施例2：調劑物27之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P15之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE過濾器上過濾，得到調劑物27。

(0228)

實施例3：調劑物28之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P16之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE過濾器上過濾，得到調劑物

28。

【0229】

實施例74：調配物29之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P17之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物29。

【0230】

實施例75：調配物30之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P18之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物30。

【0231】

實施例76：調配物31之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P19之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物31。

【0232】

實施例77：調配物32之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P20之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物

32。

【0233】

實施例78：調配物33之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P21之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物33。

【0234】

實施例79：調配物34之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P22之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物34。

【0235】

實施例80：調配物35之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P23之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物35。

【0236】

實施例81：調配物36之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P24之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物

36。

【0237】

實施例82：調配物37之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P25之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物37。

【0238】

實施例83：調配物38之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P26之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物38。

【0239】

實施例84：調配物39之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P27之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物39。

【0240】

實施例85：調配物40之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P28之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物

40。

【0241】

實施例86：調配物41之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P29之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物41。

【0242】

實施例87：調配物42之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P30之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物42。

【0243】

實施例88：調配物43之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P31之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物43。

【0244】

實施例89：調配物44之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P32之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物

44。

【0245】

實施例90：調配物45之製備

向2.125 g聚醯胺酸PX1及0.250 g聚醯胺酸P33之溶液中添加2.875 g NMP及4.751 g BC。將混合物攪拌30分鐘且在0.2 μm PTFE-過濾器上過濾，得到調配物45。

【0246】

應用實施例第2部分

實施例29

調配物27以約2000 rpm之旋轉速度旋塗在兩個ITO塗佈之玻璃基板上，持續30秒。在旋塗後，對基板進行烘烤程序，其由在80°C下預烘烤90秒及在200°C下後烘烤40分鐘組成。隨後，使基板暴露於相對於基板表面之法線呈40°入射角的線性偏振光(22 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ - LPUVB)。偏振面平行於基板之最長邊緣。藉由2個基板組裝單元，暴露的聚合物層面向單元內部。基板相對於彼此調整，使得誘導之配向方向彼此平行。單元係填充有液晶MLC-6610 (Merck KGA- $\Delta\epsilon<0$)之毛細管。最後，填充之單元進一步在130°C下經受熱退火10分鐘，進而完成單元製程。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.27之傾斜角。

【0247】

實施例30

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物28。單元中之液晶在單元

之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.04之傾斜角。

【0248】

實施例31

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物29。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.17之傾斜角。

【0249】

實施例32

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物30。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.14之傾斜角。

【0250】

實施例33

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物31。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.21之傾斜角。

【0251】

實施例34

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物32。單元中之液晶在單元

之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.16之傾斜角。

【0252】

實施例35

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物33。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到87.97之傾斜角。

【0253】

實施例36

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物34。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到87.17之傾斜角。

【0254】

實施例37

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物35。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到87.01之傾斜角。

【0255】

實施例38

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物36。單元中之液晶在單元

之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到87.23之傾斜角。

【0256】

實施例39

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物37。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到87.38之傾斜角。

【0257】

實施例40

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物38。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到87.04之傾斜角。

【0258】

實施例41

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物39。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到86.67之傾斜角。

【0259】

實施例42

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物40。單元中之液晶在單元

之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.64之傾斜角。

【0260】

實施例43

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物41。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.18之傾斜角。

【0261】

比較實施例44

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物42。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.27之傾斜角。

【0262】

比較實施例45

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物43。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到87.89之傾斜角。

【0263】

比較實施例46

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物44。單元中之液晶在單元

之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到88.29之傾斜角。

【0264】

比較實施例47

依實施例29製備單元，不同之處在於塗佈調配物45。單元中之液晶在單元之熱退火之前及之後展示充分界定且均質的垂直定向。使用來自Shintech之旋轉分析器方法量測到86.66之傾斜角。

【0265】

實施例48

單元之電壓保持率（VHR）係使用來自Toyo, Japan之LCM-1儀器在60°C下量測。VHR使用短框週期及長框週期（T）量測。在短框週期中，接著經T=16.67 ms之時間段量測在 V_0 （在t=0時的V）= 1V之情況下64 μ s之電壓突波的電壓衰減V（在T=16.67 ms時）。接著在室溫下測定電壓保持率，藉由在100% VHR的情況下利用面積加權之 V_0 與V之間的量測曲線之積分給出。下表顯示所有測試單元量測之VHR。結果顯示除了比較實施例44、45及46導致較差電學特性外，所有測試單元之VHR > 99%。

單元	配向品質	VHR
實施例 29	良好	99.7%
實施例 30	良好	99.7%
實施例 31	良好	99.8%
實施例 32	良好	99.7%
實施例 33	良好	99.8%
實施例 34	良好	99.7%
實施例 35	良好	99.7%

實施例 36	良好	99.6%
實施例 37	良好	99.7%
實施例 40	良好	99.6%
實施例 41	良好	99.7%
實施例 42	良好	99.7%
實施例 43	良好	99.6%
比較實施例 44	良好	96.0%
比較實施例 45	良好	85.1%
比較實施例 46	良好	89.6%
比較實施例 47	良好	99.4%

【0266】

實施例49：AC記憶(ACM)之測定

將60 Hz頻率及7.5 V振幅之AC電壓施加至實施例1至25製備之單元。在應力48小時後，該等單元短路，且在鬆弛60分鐘後量測預傾角之變化。應力-鬆弛循環前後之預傾角量測之差值產生AC記憶(ACM^o)。若ACM^o低於-0.015^o為絕佳，在-0.016^o與-0.030^o之間極佳，在-0.031^o與-0.045^o之間良好，在-0.046^o與-0.060^o之間中等且高於-0.061^o之值為不良。

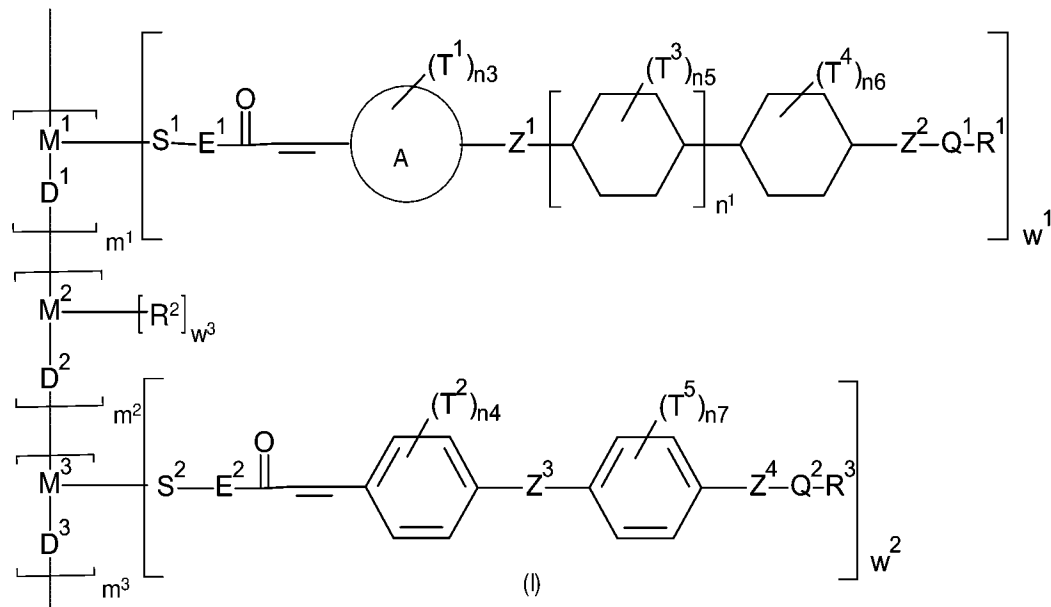
單元	傾斜角	ACM [°]	單元	傾斜角	ACM [°]
實施例 29	88.27	絕佳	實施例 37	87.01	良好
實施例 30	88.04	絕佳	實施例 38	87.23	良好
實施例 31	88.17	極佳	實施例 39	87.38	極佳
實施例 32	88.14	極佳	實施例 40	87.04	良好
實施例 33	88.21	極佳	實施例 41	86.67	良好
實施例 34	88.16	極佳	實施例 42	88.64	絕佳
實施例 35	87.97	良好	實施例 43	88.18	絕佳
實施例 36	87.17	絕佳	比較實施例 47	86.66	不良

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種式(I)化合物



其中，

M^1 、 M^2 及 M^3 彼此獨立地表示未經取代或經取代之碳環或雜環芳族或非芳族二胺基團，其選自五或六個原子之單環；兩個相鄰的五或六個原子之單環，八、九或十個原子之雙環系統，十三或十四個原子之三環系統，及由直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷二基連接之單環、雙環、三環，該烷二基未經取代或經二- $(C_1$ - C_{20} 烷基)胺基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鍵聯基團置換；

D^1 、 D^2 及 D^3 彼此獨立地表示未經取代或經取代之脂族、脂環族基團，或經至少兩個羧酸基團或經活化之羧基或酸酐基團取代之碳環或雜環芳族基團；

m^1 、 m^2 或 m^3 彼此獨立地表示共聚單體之莫耳分率，其中 $0 < m^1 < 1$ ， $0 \leq m^2 \leq 0.7$ 且 $0 \leq m^3 < 1$ ；

S^1 及 S^2 彼此獨立地表示間隔單元，

E^1 及 E^2 彼此獨立地表示芳族基團、氧原子、硫原子、-NH-、-N(C_1 - C_6 烷

基)-、 $-CR^4R^5$ ，其中 R^4 及 R^5 彼此獨立地為氫或環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1-C_{30} 烷基，其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可彼此獨立地經鏈聯基團置換，且限制條件為 R^4 及 R^5 中之至少一者不為氫；

A 表示未經取代或經取代之碳環或雜環芳族基團，

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 彼此獨立地表示橋基，

Q^1 及 Q^2 彼此獨立地表示單鍵，或直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1-C_{20} 烷二基，其未經取代或經二-(C_1-C_{20} 烷基)胺基、 C_1-C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鏈聯基團置換；

R^2 表示氫或直鏈或分支鏈 C_1-C_{20} 烷基，其未經取代或經二-(C_1-C_{20} 烷基)胺基、 C_1-C_6 烷氧基、硝基、氰基及/或氯或氟取代；且其中一或多個C-、CH-、 CH_2 -基團可獨立地經鏈聯基團置換；

R^1 及 R^3 彼此獨立地表示氫或 $C_cH_\alpha F_\beta$ ，其中c為0至20之整數，且 α 及 β 分別為0至 $2c + 1$ 之整數，其中 $\alpha + \beta = 2c + 1$ ；

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 彼此獨立地表示氫、鹵素、羥基、硝基、氰基或羧基及/或環狀、直鏈或分支鏈 C_1-C_{30} 烷基，其未經取代、經以下基團單取代或多取代：鹵素、丙烯醯氧基、烷基丙烯醯氧基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基氧基羰氧基、烷基側氧基羰氧基、乙烯基、乙烯基氧基及/或烯丙氧基；

n^1 為0、1或2，

n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 彼此獨立地表示0、1、2或3；

w^3 表示0、1、2、3或4；

w^1 及 w^2 彼此獨立地表示1、2、3或4，其限制條件為若 w^1 或 w^2 為2、3或4，則各 S^1 及 S^2 ， E^1 及 E^2 ， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 ， Q^1 及 Q^2 ， R^2 、 R^1 及 R^3 ， T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 及 T^5 ， n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 及 n^7 可相同或不同。

【請求項2】如請求項1之化合物，其中A為經取代或未經取代之伸苯基、萘、聯伸二苯或聯伸三苯環。

【請求項3】如請求項1至2中任一項之化合物，其中 m^1 、 m^2 或 m^3 彼此獨立地表示共聚單體之莫耳分率， $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 且 $0 \leq m^3 < 1$ 。

【請求項4】如請求項1至2中任一項之化合物，其中 R^2 表示氫、直鏈或分支鏈 C_1 - C_6 烷基；或直鏈或分支鏈 C_1 - C_{16} 氟烷基。

【請求項5】一種包含至少一種如請求項1至4中所描述之式(I)化合物之組成物。

【請求項6】一種製備如請求項1中所描述之化合物(I)的方法，其包含使至少一種二胺 M^1 、 M^2 或 M^3 與至少一種 D^1 、 D^2 及 D^3 聚合，該至少一種 D^1 、 D^2 及 D^3 彼此獨立地表示未經取代或經取代之脂族、脂環族基團，或經至少兩個羧酸基團或經活化之羧基或酸酐基團取代之碳環或雜環芳族基團。

【請求項7】一種化合物(I)或組成物，其如請求項1至4中所描述且可根據如請求項6中所描述之方法獲得。

【請求項8】一種聚合物、共聚物或寡聚物層，其包含如請求項1至4中所描述之式(I)化合物。

【請求項9】一種如請求項1至4中任一項之化合物或如請求項6之組成物的用途，其用於製造光學或電光裝置。

【請求項10】一種光學或電光裝置，其包括如請求項1至4中任一項之化合物、如請求項5之組成物或如請求項8之聚合物、共聚物或寡聚物層。