

(21) 申請案號：098120174

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 16 日

(51) Int. Cl. : C07D493/04 (2006.01)

C09K19/34 (2006.01)

C09K19/38 (2006.01)

(30) 優先權：2008/06/17 歐洲專利局 08158439.3

(71) 申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72) 發明人：恩格 奧利維爾 ENGER, OLIVIER (FR)；厚福曼 馬克斯 HOFFMANN, MARKUS (DE)；伯力爾 裘辰 BRILL, JOCHEN (DE)；馬瑞 史堤芬 MAURER, STEPHAN (DE)；利格勒 本那德 ZIEGLER, BERND (DE)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 54 頁

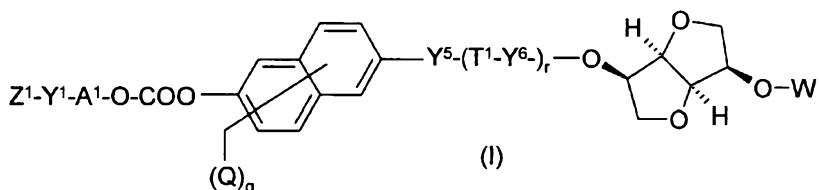
(54) 名稱

包含 2,6-萘基及異甘露醇單元之可聚合對掌化合物及其作為對掌性摻雜物之用途

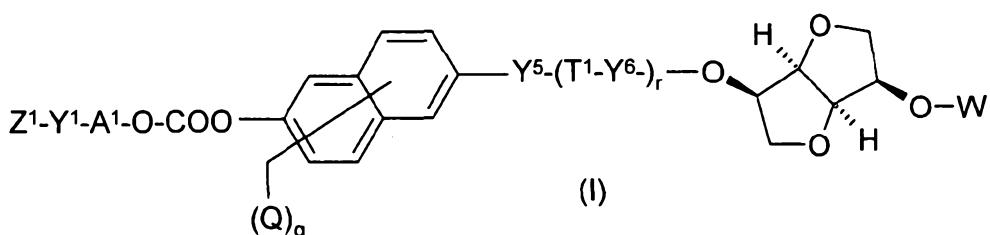
POLYMERIZABLE CHIRAL COMPOUNDS COMPRISING 2,6-NAPHTHYL AND ISOMANNITOL UNITS, AND USE THEREOF AS CHIRAL DOPANTS

(57) 摘要

本發明係關於通式 I 之化合物：



其中變數各定義如下：W 為 $(Y^4-T^2)_s(Y^3-A^2)_tY^2-Z^2$ 部分， Z^1 、 Z^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之非反應性基團或可經其引起聚合之反應性基團， A^1 、 A^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之間隔基， Y^1 至 Y^5 為如說明書中更特定定義之連接單元， Y^6 為化學單鍵或 -CO-， T^1 、 T^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之二價飽和或不飽和、視情況經取代且視情況稠合之等環或雜環基， Q 為如說明書中更特定定義之取代基， r 、 t 各自獨立地為 0 或 1， s 為 0、1、2 或 3，且 q 為 0、1、2、3 或 4。本發明另外係關於一種包含至少一種式 I 化合物之液晶組合物，且係關於該等式 I 化合物用作對掌性摻雜物之用途。



(21) 申請案號：098120174

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 16 日

(51) Int. Cl. : C07D493/04 (2006.01)

C09K19/34 (2006.01)

C09K19/38 (2006.01)

(30) 優先權：2008/06/17 歐洲專利局 08158439.3

(71) 申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72) 發明人：恩格 奧利維爾 ENGER, OLIVIER (FR)；厚福曼 馬克斯 HOFFMANN, MARKUS (DE)；伯力爾 裘辰 BRILL, JOCHEN (DE)；馬瑞 史堤芬 MAURER, STEPHAN (DE)；利格勒 本那德 ZIEGLER, BERND (DE)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 54 頁

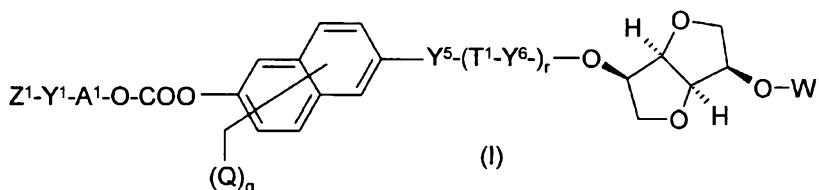
(54) 名稱

包含 2,6-萘基及異甘露醇單元之可聚合對掌化合物及其作為對掌性摻雜物之用途

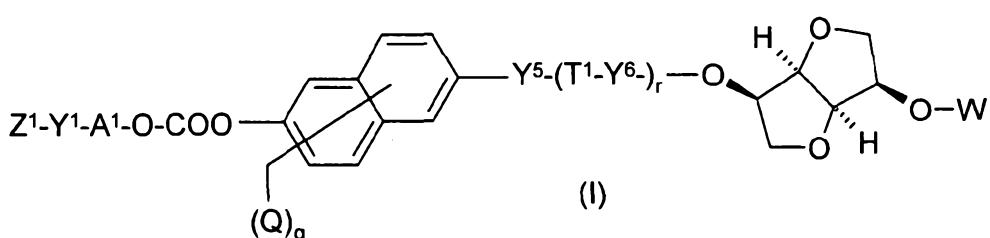
POLYMERIZABLE CHIRAL COMPOUNDS COMPRISING 2,6-NAPHTHYL AND ISOMANNITOL UNITS, AND USE THEREOF AS CHIRAL DOPANTS

(57) 摘要

本發明係關於通式 I 之化合物：



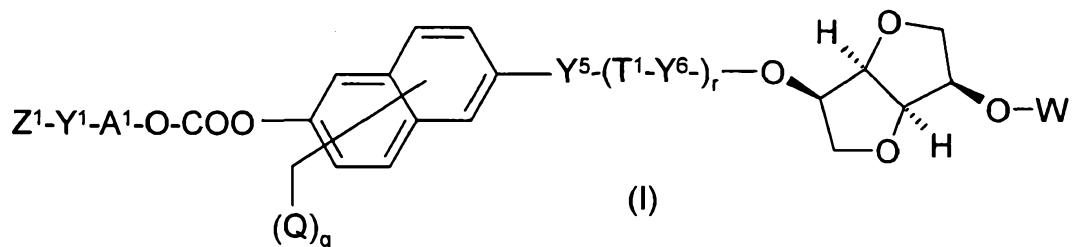
其中變數各定義如下：W 為 $(Y^4-T^2)_s(Y^3-A^2)_tY^2-Z^2$ 部分， Z^1 、 Z^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之非反應性基團或可經其引起聚合之反應性基團， A^1 、 A^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之間隔基， Y^1 至 Y^5 為如說明書中更特定定義之連接單元， Y^6 為化學單鍵或-CO-， T^1 、 T^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之二價飽和或不飽和、視情況經取代且視情況稠合之等環或雜環基，Q 為如說明書中更特定定義之取代基，r、t 各自獨立地為 0 或 1，s 為 0、1、2 或 3，且 q 為 0、1、2、3 或 4。本發明另外係關於一種包含至少一種式 I 化合物之液晶組合物，且係關於該等式 I 化合物用作對掌性摻雜物之用途。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於通式 I 之化合物：



其中變數各定義如下：

W 為 $(Y^4-T^2-)_s(Y^3-A^2-)_tY^2-Z^2$ 部分，

Z^1 、 Z^2 各自獨立地為氫；視情況經取代之 C_1-C_{20} 烷基，其中碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子或間雜有不相鄰亞胺基或 C_1-C_4 烷基亞胺基；或可經其引起聚合之反應性基團，

A^1 、 A^2 各自獨立地為具有 1 至 30 個碳原子之間隔基，且其中碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子或間雜有不相鄰亞胺基或 C_1-C_4 烷基亞胺基，

Y^1 、 Y^2 各自獨立地為化學單鍵、氧、硫、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-NR-CO-$ 或 $-CO-NR-$ ，

Y^3 在 $s > 0$ 時：

獨立於 Y^1 及 Y^2 為如關於 Y^1 及 Y^2 所定義或
 $-O-COO-$ ；

在 $s = 0$ 時：

為化學單鍵或 $-CO-$ ，

Y^4 為化學單鍵、氧、硫、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$

、 -S-CO- 、 -CO-S- 、 -NR-CO- 或 -CO-NR- ，其限制條件為當與異甘露醇單元之氧原子鍵結時 Y^4 為化學單鍵或 -CO- ，

Y^5 在 $r=1$ 時：

為化學單鍵、氧、硫、 -CO- 、
-O-CO- 、 -CO-O- 、 -S-CO- 、 -CO-S- 、 -NR-CO-
或 -CO-NR- ，

在 $r=0$ 時：

為化學單鍵或 -CO- ，

Y^6 為化學單鍵或 -CO- ，

R 為氫或 C_1-C_4 烷基，

T^1 、 T^2 各自獨立地為二價飽和或不飽和、視情況經取代
且視情況稠合之等環或雜環基，

Q 為鹵素、 NO_2 、 NO 、 CN 、 CHO 、 L^1 、 CO- L^1 、
 X^1 -CO- L^1 、 X^1 -SO- L^1 、 X^1 -SO₂- L^1 、 X^1 - $L^{1'}$ 、 CO- X^1 - $L^{1'}$
、 O-CO- X^1 - $L^{1'}$ 、 SO-X¹-L^{1'} 或 SO₂-X¹-L^{1'} ，其中

L^1 為 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炥
基、 C_6-C_{10} 芳基、具有 2 至 12 個碳原子之
雜芳基、 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{10}
芳基- C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 炥
基、雜芳基- C_1-C_{20} 烷基、雜芳基- C_1-C_{20}
烯基或雜芳基- C_1-C_{20} 炅基（各情況下在雜
芳基中具有 2 至 12 個碳原子），其中 C_1-C_{20}
碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能

硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羧基，且C₆-C₁₀芳基及雜芳基皆可經一或多個選自由下列各基組成之群之取代基取代：鹵素、NO₂、NO、CN、CHO、L²、CO-L²、X²-CO-L²、X²-SO-L²、X²-SO₂-L²、X²-L^{2'}、CO-X²-L^{2'}、O-CO-X²-L^{2'}、SO-X²-L^{2'}及SO₂-X²-L^{2'}，

L^{1'} 為氫或獨立於L¹為如關於L¹所定義，

L² 為C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₆-C₁₀芳基、具有2至12個碳原子之雜芳基、C₆-C₁₀芳基-C₁-C₂₀烷基、C₆-C₁₀芳基-C₂-C₂₀烯基、雜芳基-C₁-C₂₀烷基、雜芳基-C₂-C₂₀炔基或雜芳基-C₂-C₂₀炔基(各情況下雜芳基中具有2至12個碳原子)，

L^{2'} 為氫或獨立於L²為如關於L²所定義，

且

X¹、X²各自獨立地為氧、硫或NL^{1'}或NL^{2'}，

r、t 各自獨立地為0或1，

s 為0、1、2或3，

其中在s>1之情況下，特定變數T²及Y⁴可彼此相同或彼此不同，

且

q 為0、1、2、3或4。

本發明另外係關於一種包含至少一種本發明化合物之液晶組合物，且係關於本發明對掌性化合物用作摻雜物之用途。

【先前技術】

許多化合物在加熱時並不自具有界定之短程有序及長程有序排列之分子的結晶態直接轉化成液體、無序狀態，而是經過分子可移動但分子軸形成有序結構之液晶相。伸長分子常常形成向列液晶相，其特徵在於經由分子縱向軸之平行對準的長程定向。當該向列相包含對掌性化合物或對掌性分子部分時，可形成對掌性向列或膽固醇相，其特徵在於螺旋狀超結構。

液晶材料，尤其向列、對掌性向列或膽固醇材料由於其顯著光學性質故在包括光學或電子光學應用之應用中受到關注。然而液晶相出現之溫度範圍往往在所要應用溫度以外，或其僅延及較小溫度範圍。此外，為形成對掌性向列相，需要與向列主體相具有極佳相容性且引起足夠大之扭轉，亦即足夠大之「螺旋扭轉力」(「HTP」)的對掌性化合物/摻雜物。

當意欲將液晶有序結構固定於固態時，存在各種可能性。除在自液晶狀態冷卻過程中類玻璃狀固化之外，亦存在聚合成聚合網狀物之可能性，或在液晶化合物及(若適當)摻雜物包含可聚合基團之情況下，存在液晶化合物及(若適當)摻雜物自身聚合之可能性。

此外，液晶材料之最大雙折射率往往為所需。考慮此態

樣，包含2,6-萘基之液晶材料似乎尤其具有高潛力。然而對於該等液晶材料必須亦存在合適之摻雜物，以便在理想情況下(例如)亦能夠形成具有足夠相寬度之對掌性向列相。

舉例而言，文獻WO 95/16007 A1、EP 0 750 029 A2及DE 198 43 724 A1揭示包含或可包含異甘露醇基團之可聚合摻雜物，但該等文獻中既未提及亦未暗示如本文開頭所述之本發明化合物。

【發明內容】

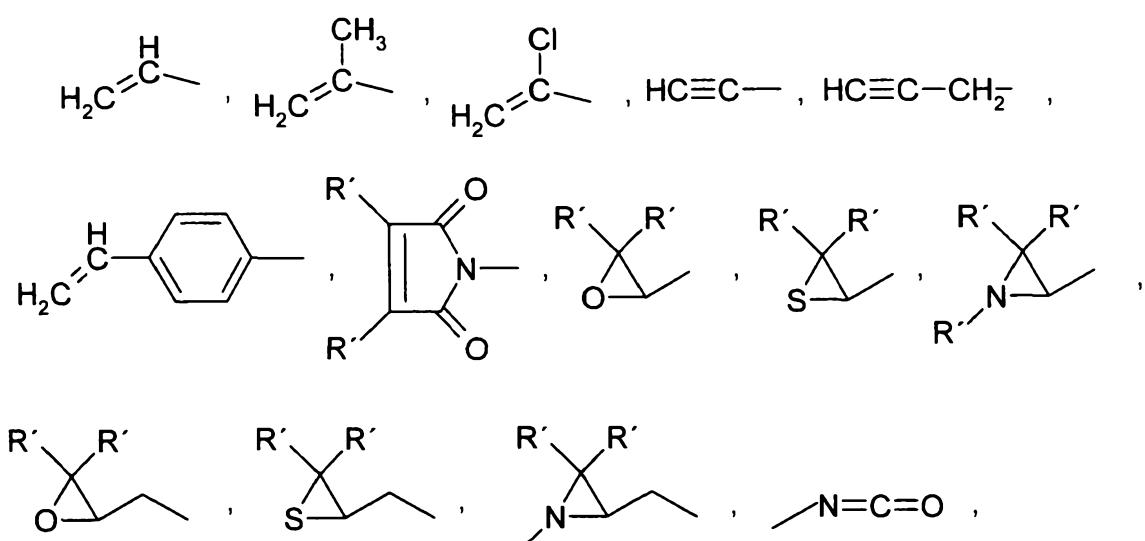
因此本發明之一目標為提供另外之對掌性化合物，其具有相當高之HTP、適用於在向列主體相與對掌性摻雜物之廣泛混合範圍內製備液晶組合物並另外形成穩定組合物，且因此不具有反混合或相分離之趨勢。

因此，吾人已發現本文開始所述之式I化合物。

對於式I中之變數 Z^1 及 Z^2 而言，C₁-C₂₀碳鏈可間雜有醚官能氧原子的C₁-C₂₀烷基可為(例如)甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、庚-3-基、辛基、2-乙基己基、異辛基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、3,5,5,7-四甲基壬基、異十三烷基(以上術語異辛基、異壬基、異癸基及異十三烷基為俗名且源於由羧氧化法獲得之醇(關於此主題，參考Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie，第4版，第7卷，第215至217頁以及第11卷，第

435及436頁))、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、甲氧基甲基、2-乙基己氧基甲基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丙氧基乙基、2-異丙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-或3-甲氧基丙基、2-或3-乙氧基丙基、2-或3-丙氧基丙基、2-或3-丁氧基丙基、2-或4-甲氧基丁基、2-或4-乙氧基丁基、2-或4-丙氧基丁基、2-或4-丁氧基丁基、3,6-二氧雜庚基、3,6-二氧雜辛基、4,8-二氧雜壬基、3,7-二氧雜辛基、3,7-二氧雜壬基、4,7-二氧雜辛基、4,7-二氧雜壬基、4,8-二氧雜癸基、3,6,8-三氧雜癸基、3,6,9-三氧雜十一烷基、3,6,9,12-四氧雜十三烷基或3,6,9,12-四氧雜十四烷基；C₁-C₂₀碳鏈可間雜有硫醚官能硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羧基的相應C₁-C₂₀烷基形式上可由上文所列之含氧基團衍生，例如藉由用硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羧基置換氧原子。

藉助其可引起聚合之合適反應性基團Z¹及Z²為，例如



$\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ， $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ， $-\text{C}\equiv\text{N}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$

應將聚合理解為意謂所有增加聚合物之分子量之反應，亦即如鏈反應之加成聚合反應、如階段反應之加成聚合反應及縮合聚合反應。

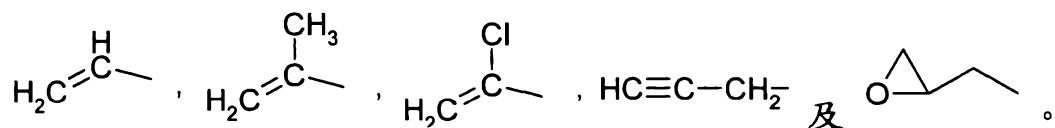
上文所示之反應性基團之變數 R' (例如)為氫或 C_1-C_4 烷基，亦即甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基或第三丁基，且可為相同或不同。

具有氰酸酯基團之化合物可自發三聚形成相應三聚氰酸酯，且具有氰基之彼等化合物，尤其在用酸(例如鹽酸)或鹼催化時，自發三聚形成相應三嗪。具有環氧化物、硫雜環丙烷、氮丙啶、異氰酸酯及異硫氰酸酯基團之化合物通常需要具有互補反應性基團之其他化合物以便聚合。舉例而言，異氰酸酯可與醇聚合得到胺基甲酸酯且與胺聚合得到脲衍生物。對於硫雜環丙烷及氮丙啶而言，情形類似。互補反應性基團可存在於與第一本發明化合物混合之第二本發明化合物中，或可藉由包含兩個或兩個以上此等互補基團之輔助化合物將其引入聚合混合物中。當在各情況下此等化合物包含此等反應性基團中之兩個時，從而形成具有卓越熱塑性特徵之線性聚合物。當該等化合物包含兩個以上反應性基團時，形成尤其機械穩定之交聯聚合物。馬來醯亞胺基團尤其適用於與諸如苯乙烯之烯烴化合物進行自由基共聚反應。

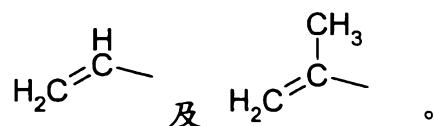
本發明化合物中較佳反應性基團 Z^1 及 Z^2 係選自由下列各

201011035

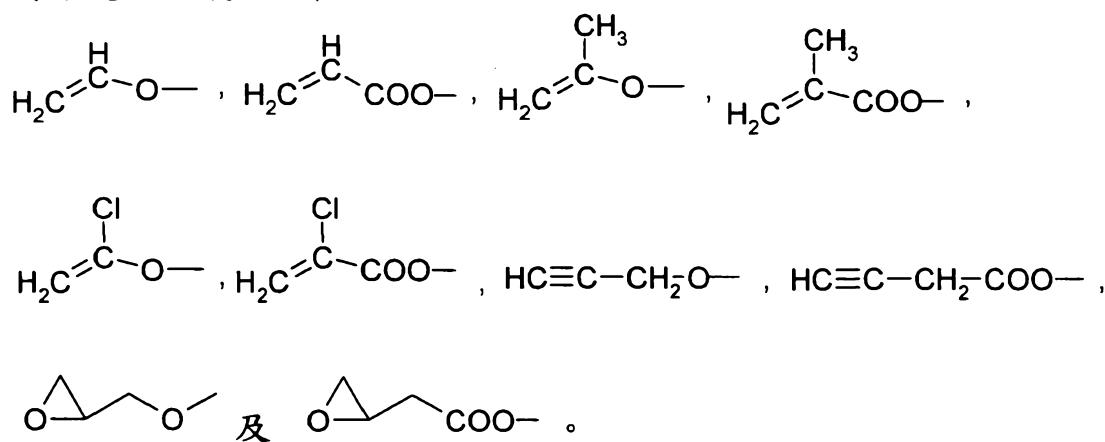
基組成之群：



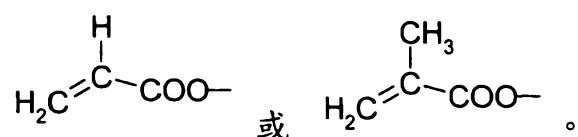
尤其較佳反應性基團 Z^1 及 Z^2 為



本發明化合物中較佳反應性部分 $Z^1\text{-Y}^1$ 及 $Z^2\text{-Y}^2$ 係選自由下列各基組成之群：



在此上下文中尤其較佳反應性部分 $Z^1\text{-Y}^1$ 及 $Z^2\text{-Y}^2$ 為：

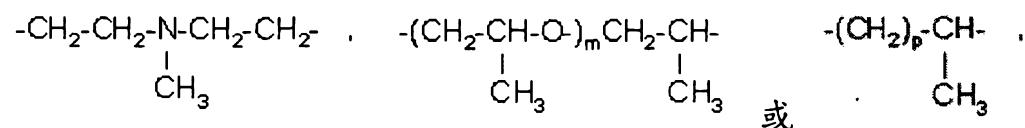
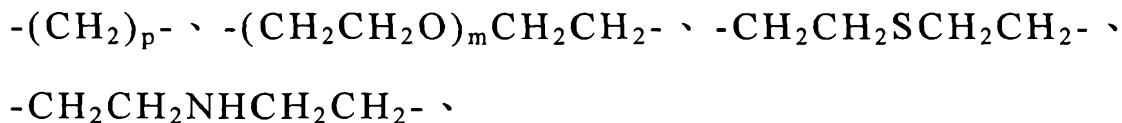


橋基 Y^1 至 Y^5 中出現之變數 R 除氫之外，亦為 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基，亦即甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基或第三丁基。

適用之間隔基 A^1 及 A^2 為出於此目的已知之所有基團。間隔基包含 1 至 30、較佳 3 至 12 個碳原子且主要由直鏈脂族基

團組成。其在鏈中可間雜有(例如)不相鄰氧原子或硫原子或亞胺基或C₁-C₄烷基亞胺基，諸如甲基亞胺基。間隔基鏈之可能取代基包括氟、氯、溴、氰基、甲基及乙基。

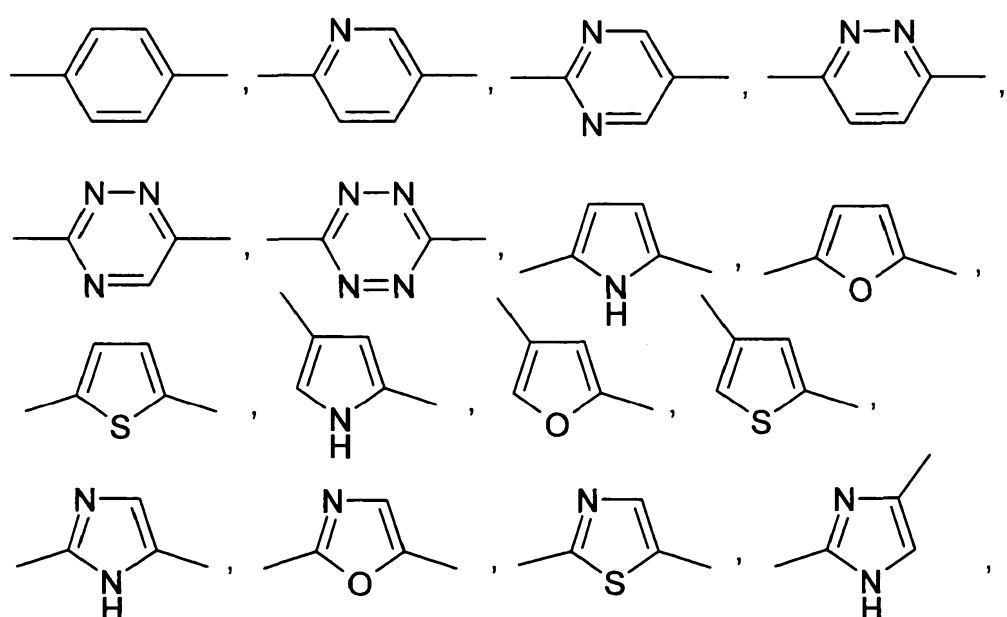
代表性間隔基A¹及A²為例如：



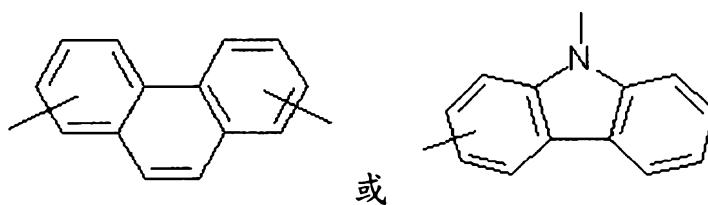
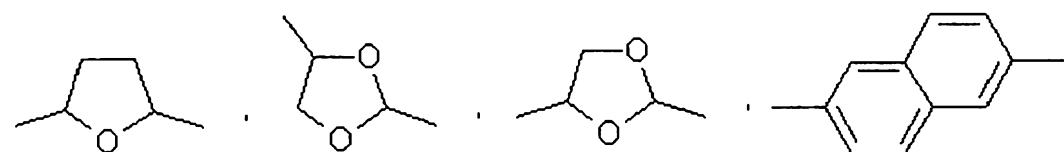
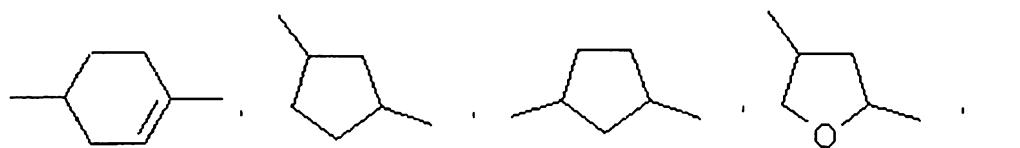
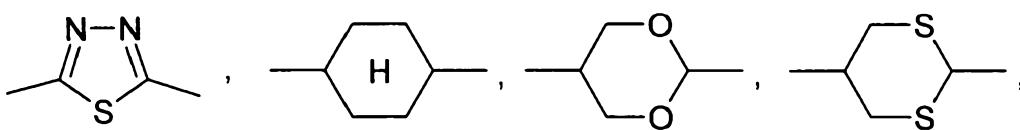
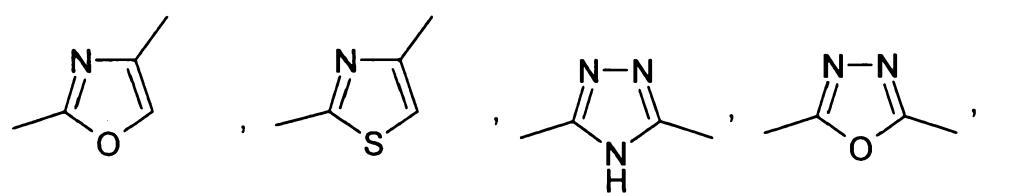
其中m為1至3且p為1至12。

T¹及T²基團為二價飽和或不飽和、等環或雜環基。此等基團可不僅由一個環組成，且亦可由複數個彼此稠合之環組成。舉例而言，T¹及T²亦包括二價喹啉、十氫萘或萘基。

較佳地，式I化合物中之T¹及T²基團為選自由下列各基組成之群之二價基團：

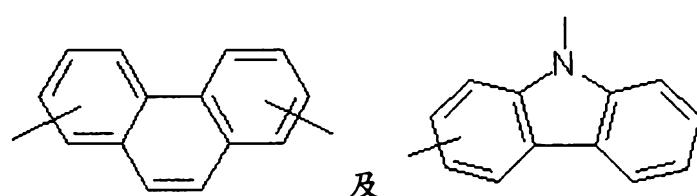
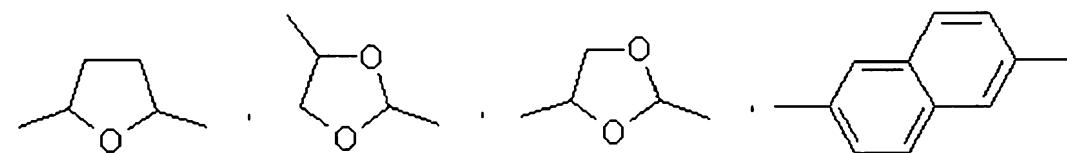
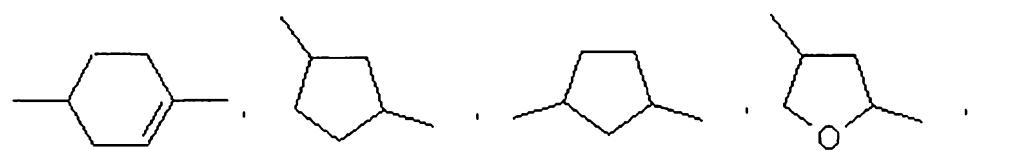
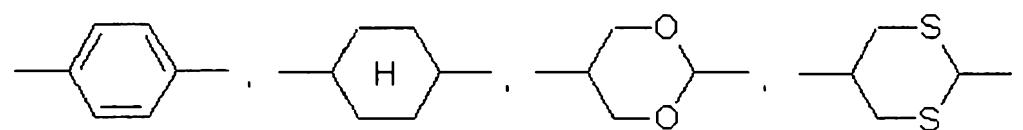


201011035



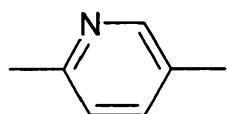
或

其中以下基團



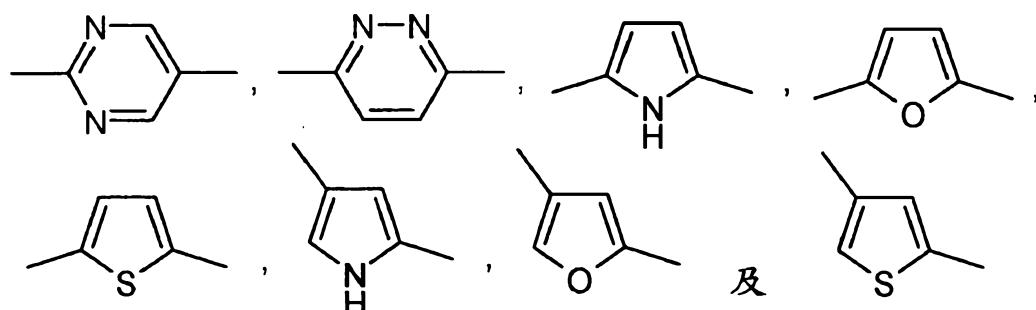
(不管式 I 中 2,6-萘基之 Q 取代基之特定選擇為何種)可經至多四個(q 等於 0、1、2、3 或 4)上文已給出一般定義之相同或不同的 Q 取代基取代，

基團



(不管式 I 中 2,6-萘基之 Q 取代基之特定選擇為何種)可經至多三個(q 等於 0、1、2 或 3)上文已給出一般定義之相同或不同的 Q 取代基取代，

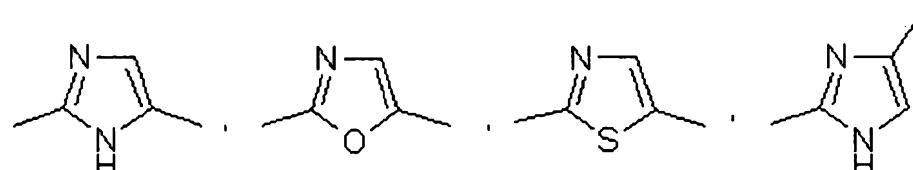
以下基團

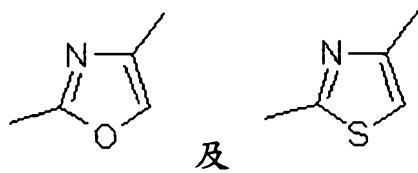


(不管式 I 中 2,6-萘基之 Q 取代基之特定選擇為何種)可經至多兩個(q 等於 0、1 或 2)上文已給出一般定義之相同或不同的 Q 取代基取代，

且

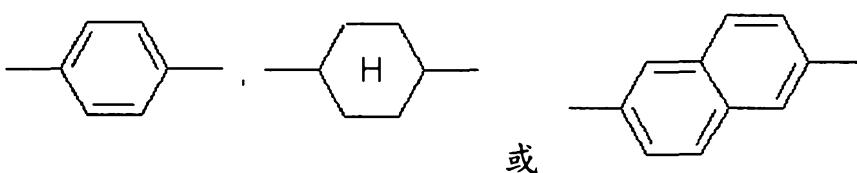
以下基團





(不管式I中2,6-萘基之Q取代基之特定選擇為何種)可經至多一個(q 等於0或1)上文已給出一般定義之Q取代基取代。

詳言之，式I化合物中之 T^1 及 T^2 基團為選自由下列各基組成之群之二價基團：



其中該等基團(不管式I中2,6-萘基之Q取代基之特定選擇為何種)可經至多四個(q 等於0、1、2、3或4)上文已給出一般定義之相同或不同的Q取代基取代。

在變數Q之定義中出現之變數 L^1 及 $L^{1'}$ (當定義為C₁-C₂₀碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羧基的C₁-C₂₀烷基時)之實例，以及變數 L^2 及 $L^{2'}$ (當定義為C₁-C₂₀烷基時)之實例已經由上文關於變數Z¹及Z²之實例列出。

在變數Q之定義中出現之變數 L^1 及 $L^{1'}$ (當定義為C₂-C₂₀碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羧基的C₂-C₂₀烯基時)之實例，以及變數 L^2 及 $L^{2'}$ (當定義為C₂-C₂₀烯基時)之實例尤其為C₂-C₂₀-烯-1-基。此等基團可由上文經由關於變數Z¹及Z²之實例所列出的合適基團藉由形式上用另一碳-碳鍵置換兩

個位於相鄰碳原子上之氫原子衍生。

在變數Q之定義中出現之變數L¹及L^{1'}(當定義為C₂-C₂₀碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羰基的C₂-C₂₀炔基時)之實例，以及變數L²及L^{2'}(當定義為C₂-C₂₀炔基時)之實例尤其為C₂-C₂₀-炔-1-基。此等基團可自上文經由關於變數Z¹及Z²之實例所列出的合適基團藉由形式上用另兩個碳-碳鍵置換四個位於相鄰碳原子上之氫原子衍生。

在變數Q之定義中出現之變數L¹及L^{1'}(當定義為C₁-C₂₀碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羰基的C₆-C₁₀芳基-C₁-C₂₀烷基、C₆-C₁₀芳基-C₂-C₂₀烯基、C₆-C₁₀芳基-C₂-C₂₀炔基、雜芳基-C₁-C₂₀烷基、雜芳基-C₂-C₂₀烯基及雜芳基-C₂-C₂₀炔基(各情況下雜芳基中具有2至12個碳原子)時)之實例，以及在C₆-C₁₀芳基-C₁-C₂₀烷基、C₆-C₁₀芳基-C₂-C₂₀烯基、C₆-C₁₀芳基-C₂-C₂₀炔基、雜芳基-C₁-C₂₀烷基、雜芳基-C₂-C₂₀烯基及雜芳基-C₂-C₂₀炔基(各情況下雜芳基中具有2至12個碳原子)定義中之變數L²及L^{2'}之實例尤其為彼等可自上文經由對於變數Z¹及Z²之實例所列出的基團藉由形式上用C₆-C₁₀芳基或具有2至12個碳原子之雜芳基置換末端氫原子所衍生的基團。

對於在變數Q之定義中出現之變數L¹及L^{1'}以及L²及L^{2'}，C₆-C₁₀芳基尤其為苯基及萘基。

對於在變數Q之定義中出現之變數L¹及L^{1'}以及L²及L^{2'}，

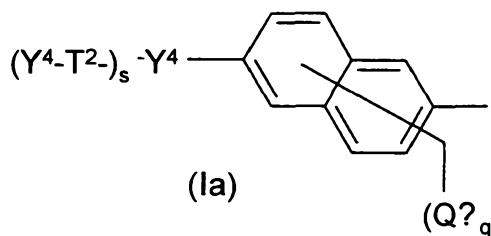
具有2至12個碳原子之雜芳基包括彼等(例如)自以下基團衍生之基團：吡咯、呋喃、噻吩、吡唑、異噁唑、異噻唑、咪唑、1H-1,2,3-三唑、1H-1,2,4-三唑、吡啶、吡嗪、噠嗪、1H-吖庚因、2H-吖庚因、噁唑、噻唑、1,2,3-、1,2,4-或1,3,4-噁二唑、1,2,3-、1,2,4-或1,3,4-噻二唑，以及(若適當)苯并稠環或二苯并稠環，例如喹啉、異喹啉、吲哚、苯并[b]呋喃(香豆酮)、苯并[b]噻吩(硫茚(thionaphthene))、呋唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、1H-吲唑、吲哚噁唑(indoxazole)、苯并[d]異噻唑、鄰苯甲內醯胺(anthraniil)、苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、喹啉、酞嗪、喹唑啉、喹喏啉或吩嗪。

在變數Q之定義中出現之變數L¹及L^{1'}之情況下，C₆-C₁₀芳基或具有2至12個碳原子之雜芳基可經一或多個以下取代基取代：鹵素、NO₂、NO、CN、CHO、L²、CO-L²、X²-CO-L²、X²-SO-L²、X²-SO₂-L²、X²-L^{2'}、CO-X²-L^{2'}、O-CO-X²-L^{2'}、SO-X²-L^{2'}及SO₂-X²-L^{2'}。

在變數Q之定義中出現之鹵素為氟、氯、溴或碘，尤其氟或氯。

在變數Q之定義中出現之變數X¹及X²各自獨立地為氧、硫或NL^{1'}或NL^{2'}。

此外，較佳者為式I之變數W中(Y⁴-T²-)_s對應於式Ia之部分的彼等化合物



其中：

Q' (不管式 I 中 2,6-萘基之 Q 取代基之特定選擇為何種) 為上文已給出一般定義之相同或不同的 Q 取代基，

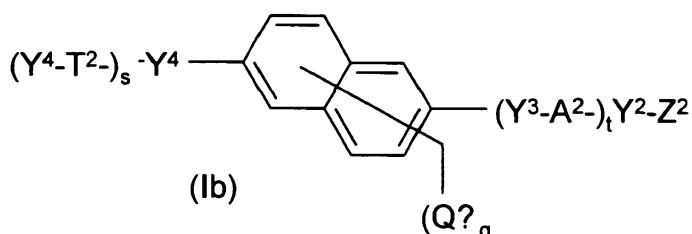
q' 為 0、1、2、3 或 4

且

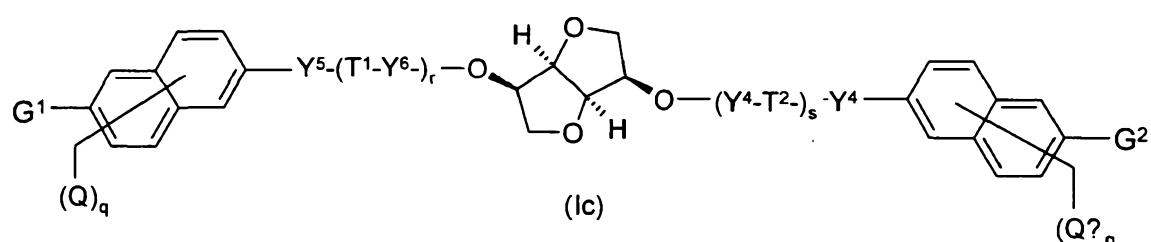
s' 為 0、1 或 2，

其中變數 Y^4 及 T^2 具有與上文已述相同之定義且 $s' > 0$ 時之變數 Y^4 與 $s' > 1$ 時之變數 T^2 可彼此相同或彼此不同。

在此等較佳化合物中，變數 W 因而對應於以下所示之式 I b :



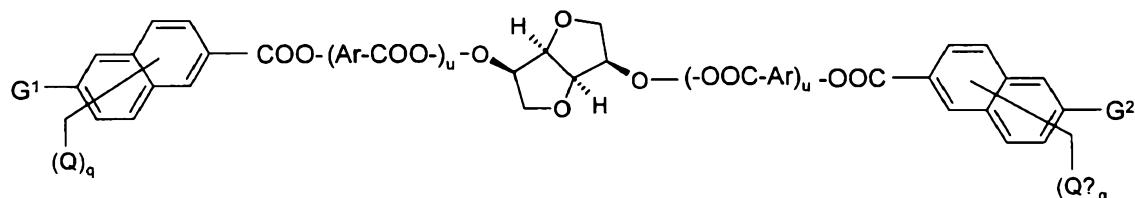
亦即此類型之較佳本發明化合物對應於以下所示之式 I c :



其中 G^1 及 G^2 分別表示 $Z^1-Y^1-A^1-O-COO-$ 及 $-(Y^3-A^2-)_t Y^2-Z^2$ 部分。

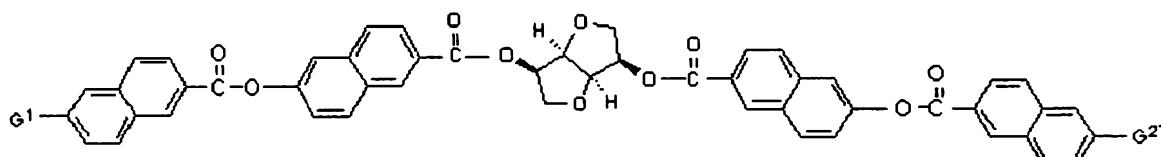
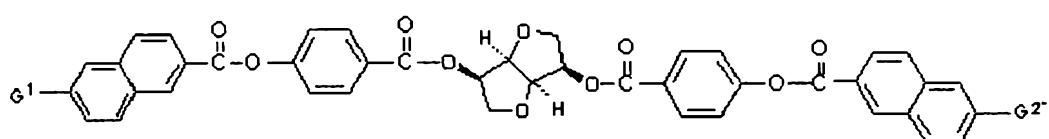
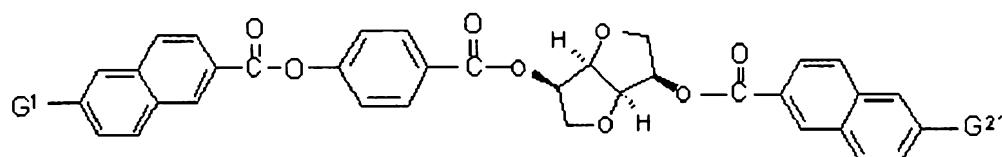
考慮上述偏好，尤其較佳者為上文所示式 I 及式 Ic 之化合物，其中 t 值採用 1 且 Y^3 對應於 $-O-COO-$ 基團。

考慮上述偏好，式 Ic 化合物為：

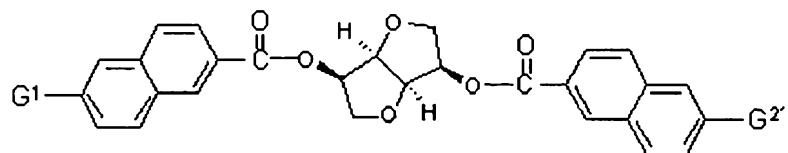


其中 G^1 及 G^2 分別為 $Z^1-Y^1-A^1-O-COO-$ 及 $-OOC-O-A^2-Y^2-Z^2$ 部分， u 及 u' 各自獨立地為 0 或 1， Ar 獨立地對應於視情況經 Q 取代基取代之二價 1,4-伸苯基或二價 2,6-萘基，且 Q 與 Q' 及 q 與 q' 各自如上文所定義。

本文之實例包括以下化合物：



及

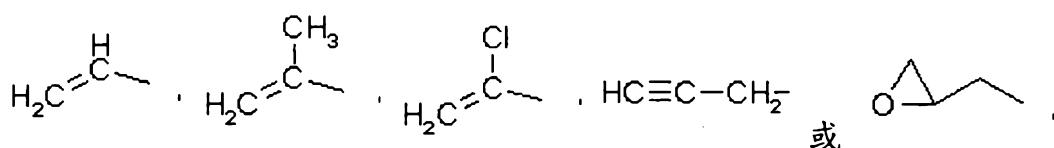


其中 G^1 及 $G^{2'}$ 分別為 $Z^1-Y^1-A^1-O-COO-$ 及 $-OOC-O-A^2-Y^2-Z^2$ 。

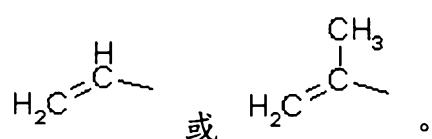
考慮上述偏好，在其他較佳化合物中， t 採用值 1 且 $Z^1-Y^1-A^1$ 及 $-A^2-Y^2-Z^2$ 部分相同。

考慮上述偏好，尤其較佳者為式 I 及式 Ic 之彼等化合物，其中 Z^1 及 Z^2 基團中之至少一者為反應性基團。

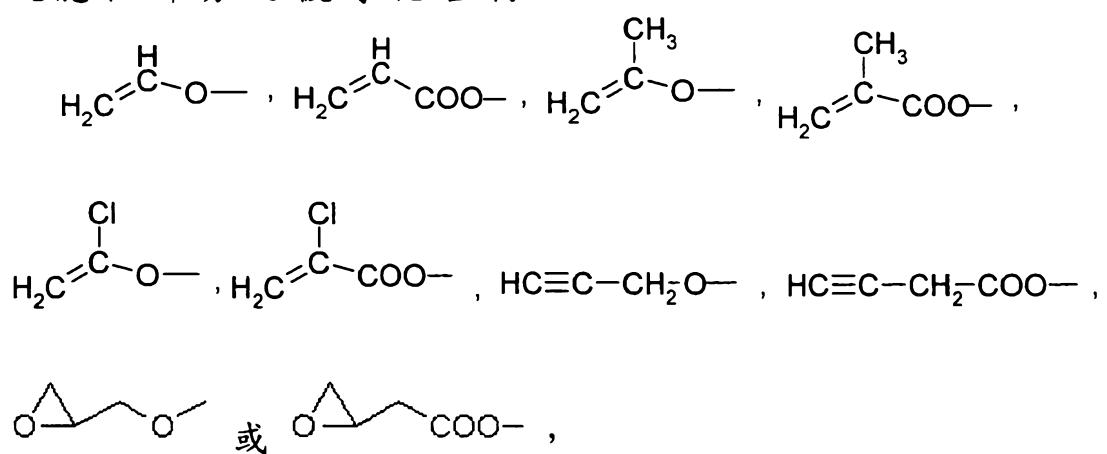
考慮上述偏好，本文中優先選擇反應性 Z^1 及 Z^2 基團中之至少一者為以下基團之彼等化合物：



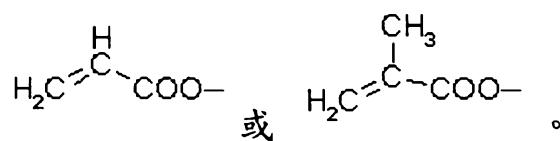
尤其為



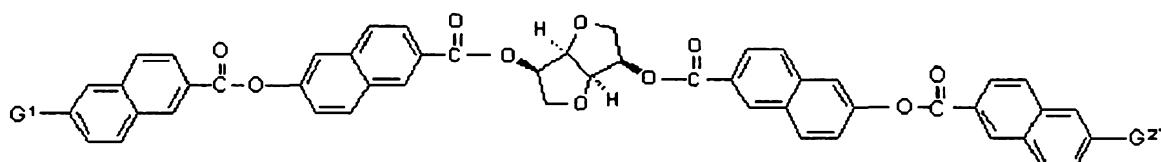
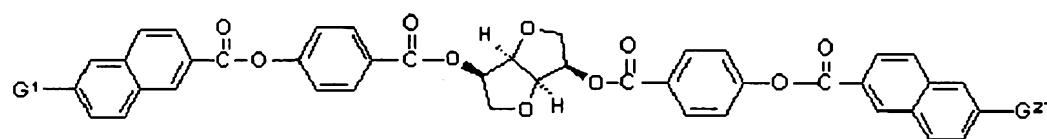
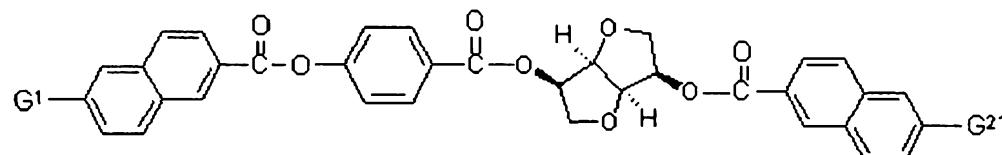
考慮上述偏好，另外較佳者為 Z^1-Y^1 及 Z^2-Y^2 為以下相同反應性部分之彼等化合物：



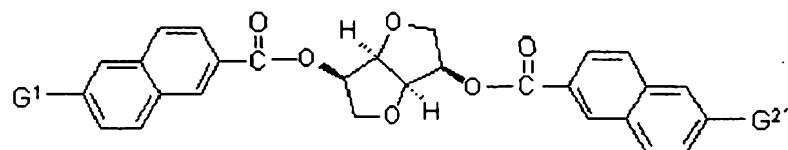
尤其為



考慮上述偏好，本文特別提及以下化合物：



及



其中 G¹ 及 G^{2'} 分別為

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-COO-A}^1-\text{O-COO-}$ 及 $-\text{OOC-O-A}^2-\text{OOC-CH=CH}_2$ 或 分
別為 $\text{H}_2\text{C}=\text{C(CH}_3\text{)-COO-A}^1-\text{O-COO-}$ 及 $-\text{OOC-O-A}^2-\text{OOC-C(CH}_3\text{)}$
 $=\text{CH}_2$ 。

本發明另外提供一種液晶組合物，其包含至少一種式 I 之化合物及上述偏好。

本發明液晶組合物可基本上為不可聚合或可聚合的。

通常應理解可聚合或不可聚合之本發明液晶組合物不僅

僅意謂一或多種組份本身(在所關注之溫度範圍中)已具有液晶性質之組合物；而是此亦應理解為意謂僅憑藉混合各成分或僅藉由添加本發明化合物而具有液晶特性之組合物(例如向液性系統)。此外，本發明之式I化合物及其較佳實施例可能自身已具有液晶特性，但不必需具有此性質。

不可聚合之本發明組合物尤其為在習用聚合條件下不能夠形成自支撐聚合或縮合產物之組合物。可(例如)藉由將合適之市售液晶材料(如(例如)顯示器技術中主動LC層所使用之液晶材料)與本發明之式I化合物或其較佳實施例中之一或多種混合來製備此組合物。當後者為包含一或兩個反應性基團 Z^1 及 Z^2 之化合物時，其以諸如不足以產生相應緻密交聯之自支撐聚合或縮合產物的濃度存在於本發明組合物中。

可聚合之本發明組合物尤其為至少一種組份能夠在習用聚合條件下形成聚合或縮合產物之組合物且該組合物可以原狀聚合且可聚合或縮合形成自支撐產物。

視可聚合液晶組合物之組份中反應性基團之數目而定，可確定在聚合或縮合完成時所要的聚合、交聯及/或縮合程度。可藉由將合適之材料與一或多種本發明化合物混合來容易地製備此組合物，此等材料自身為可聚合或不可聚合、液晶或非液晶的。

合適之可聚合、液晶材料為(例如)文獻WO 95/22586 A1、95/24454 A1、95/24455 A1、96/04351 A1、96/24647 A1、97/00600 A2、97/34862 A1、98/47979 A1及

2006/120220 A1中所述之化合物，以及文獻EP 1 134 270 A1及DE 198 35 730 A1中所述之化合物，且實質上對應於示意結構 P-Y-A-Y-M-Y-A-Y-P，其中變數P、Y及A係類似於式I中變數Z¹與Z²、Y¹、Y²、Y³及A¹與A²來定義，M表示液晶原基單元，且與液晶原基M單元接合之Y鍵聯基團係由本申請案之式I中之-O-COO-基團說明。

可將文獻DE 100 25 782 A1中作為其中所述之液晶物質混合物之成分B)而列出之反應性化合物添加至本發明液晶組合物中作為另外之單體。此等通常廉價之化合物自身一般不展示液晶特性，但其添加展現出降低本發明組合物中昂貴組份之比例而不顯著影響其液晶特性的可能性。此外，有可能藉助於該等反應性單體以受控方式調節組合物之性質，諸如交聯度、黏度、彈性等。若適當，則在進行初步實驗之後，可容易地由熟習此項技術者實現對合適反應性單體之選擇。本文中應指出在以上所討論之意義上，該等反應性化合物亦可作為(輔助)化合物。

將向列與本發明化合物混合得到具有特定光學性質(例如視視角而定之色彩效應、在光譜區之IR或UV波長範圍內之反射等)的對掌性向列或膽固醇本發明組合物。

本發明之液晶化合物亦可包含其他添加劑。適用之該等添加劑包括光引發劑、稀釋劑、增稠劑、消泡劑與去揮發劑、潤滑與調平助劑、熱固化或放射性固化助劑、基材濕潤助劑、濕潤與分散助劑、疏水劑、增黏劑與改良抗刮擦性之助劑、染料及顏料，以及選自光、熱及/或氧化穩定

劑之群之添加劑。在文獻 WO 00/47694 A1 中詳細闡明此等添加劑之化學及物理性質。

藉由使可聚合之本發明液晶組合物寡聚合或聚合，有可能製備詳言之亦可以膜(亦即均一厚度之自支撑層)之形式獲得的寡聚物或聚合物。可安置此膜於基材上以便合適措施能夠使膜容易地得到移除且轉移至另一基材用於永久性安置。舉例而言，該膜可用於膜塗層及層壓法領域中。

此外，可將性質已適應於特定最終用途之該等膜用於多種領域。舉例而言，該等膜可用於顯示視覺資訊之裝置中。該等裝置為例如視訊或高架式投影機；電泳顯示裝置；交通顯示器(traffic display)；用於電腦監視器、電視機、印表機或廚房用具中視覺顯示單元以及廣告板、照明及資訊板中之LCD；及另外之移動視覺顯示單元，例如行動電話、膝上型電腦、數位相機、車輛中之視覺顯示單元及公車及列車上之目的地顯示器。其可以多種功能存在於此等裝置中，例如作為產生波長選擇性或寬頻帶偏振光之彩色濾光片或色片。

另外有可能藉助於本發明之可聚合液晶組合物藉由將此組合物塗覆於基材且隨後使其聚合來塗布或印刷基材。

關於用液晶材料印刷或塗布基材之程序，可參考文獻 WO 96/02597 A2 但加以必要變更。此外，亦應認為藉助於該程序製造且部分或完全覆蓋原始基材表面之聚合層為一種基材，且因此亦可能製造經多重印刷及/或塗布之基材。

另外應注意本文中通常將「印刷」理解為意謂不完全覆蓋基材表面，且「塗布」意謂完全覆蓋基材表面。

例如用於手提袋(carrier bag)、雜誌、小冊子、禮品包裝及消費品、消費性產品及奢侈品之包裝材料的適用基材除紙及卡片產品之外，另外亦為膜(例如出於裝飾及非裝飾性包裝之目的)以及任何類型之紡織品及皮革。此外，適用之基材亦為彼等用於製造鈔票、證券、門票及其類似物之材料。

其他基材亦為用於(娛樂)電子器械之產品，例如錄音帶(MC)、SVHS及VHS錄影帶、小型磁碟(MD)、壓縮光碟(CD)、數位化通用光碟(DVD)及相應重現及/或記錄單元、電視機、無線電、電話/行動電話、電腦等；及來自休閒、運動、家庭及遊戲領域之產品，例如腳踏車、兒童車、滑雪橇、滑雪板及衝浪板、直排輪溜冰鞋、滑輪鞋及冰刀鞋以及家庭用具。此外，亦應將該等基材理解為意謂例如文具及眼鏡架。

其他基材亦為用於光學或電子光學組件或其製造中之極廣泛種類之膜。該等膜由(例如)聚乙稀醇(PVA)、三乙酸纖維素(triacetylcellulose, TAC)、聚醯亞胺(PI)、聚肉桂酸乙稀酯(PVC)或聚烯烴(例如聚降冰片烯)組成，且可例如為(寬頻帶)偏振器、LCD中用於背景照明之導光元件(稱為「光導」)、用於分布光之膜(稱為「BEF」，亦即「亮度增強膜」)及LCD中產生偏振光之膜(稱為「DBEF」，亦即「雙重亮度增強膜」)。在此上下文中其他基材亦可為

LCD之某些結構組，例如(若適當)亦具有例如氧化銦錫(ITO)之透明導電塗層之玻璃或聚合物薄片。

舉例而言，可藉由使用本發明之可聚合對掌性向列組合物塗布適當基材且隨後使該組合物聚合來製造光導或BEF。常常可用相同或不同組成之本發明組合物以不同程度重複塗布操作以便獲得相應光學組件，例如延遲膜、(寬頻帶)偏振器及光學濾光片。此舉允許製造LCD中光學組件之相應較緊密結構。

本發明另外提供本發明之液晶組合物或本發明之寡聚物或聚合物用於製造光學組件之用途。此等光學組件之實例包括LCD及其組件，例如(寬頻帶)偏振器、光學濾光片、延遲膜及BEF。

關於製造基於可聚合液晶材料之該等組件，例如可參考文獻WO 00/37585 A1但加以必要變更。

關於使用本發明之可聚合對掌性向列組合物製造(寬頻帶)偏振器，可參考以下文獻但加以必要變更：例如US 6,421,107、US 6,417,902、US 6,061,108、US 6,099,758、US 6,016,177、US 5,948,831、US 5,793,456、US 5,691,789及US 5,506,704。

本發明之液晶組合物亦可用作聚合物分散液晶(PDLC)中之分散液晶相。該等PDLC原則上可具有各向同性聚合物基質及宏觀各向同性與各向異性分散液晶相，或各向異性聚合物基質及宏觀各向同性與各向異性分散液晶相，該宏觀各向同性相係由微觀各向異性區域之隨機分布產生。

一般而言，該等PDLC係由(通常光學各向異性)聚合物膜起始製造，在該聚合物膜中液晶相以通常在微米或亞微米尺寸範圍內之超細包涵物之形式均一分散存在。聚合物膜之拉伸對聚合物基質與分散相皆施加各向異性光學特性。當使用本發明之可聚合液晶組合物時，分散相之各向異性狀態可藉由聚合作用而凍結，且因此(例如)可達成顯著較佳之熱/熱循環穩定性。本文使用之聚合物基質通常為聚乙稀醇。

此外，如文獻US 5,235,443及US 5,050,966中所述，例如亦可使用本發明之可聚合對掌性向列組合物製備光學組件。

其他可能之基材亦為在建築領域將遇到之表面，諸如建築牆體或窗玻璃。在後一種情況中，除裝飾作用外，亦可能需要功能作用。因此，有可能在窗材料上獲得個別層具有不同化學及物理特性的多個層。舉例而言，當使用本發明對掌性化合物及相應光學對映體時，塗覆具有相反扭轉之聚合液晶組合物之個別層，或者在添加不同濃度之本發明對掌性化合物下，塗覆具有相同旋轉方向但在各情況下具有不同間距且因此具有不同反射性質之聚合液晶組合物之個別層，有可能以受控方式來反射光譜之某些波長或波長範圍。以此方式，IR或UV反射窗塗層例如係可能的。

因此，可使用可聚合之本發明液晶組合物或可自其獲得之寡聚物或聚合物製造包含一或多個膽固醇層之熱絕緣塗層，該等熱絕緣塗層在紅外波長區內(大於750 nm，尤其

在 751 nm 至 約 2000 nm 之 波 長 範 圍 內) 反 射 入 射 輻 射 之 至 少 40% 、 尤 其 至 少 45% 。

關於可聚合本發明液晶組合物之此態樣，尤其關於熱絕緣塗層，亦參考文獻 WO 99/19267 A1 但加以必要變更。

本發明之液晶組合物另外亦可用作液晶著色劑或用於製造液晶著色劑。當該組合物本身已經著色時，其可能用作著色劑。此色彩可基於存在之對掌性向列相之干擾效應及/或存在之染料及/或顏料之吸收效應。此外，無論組合物是否經著色，其亦可用於製造著色劑。關於製備液晶著色劑及使用其印刷或塗布基材，參考文獻 WO 96/02597 A2 但加以必要變更。

本發明之組合物可另外用於製造較佳基於水之分散液及乳液。關於使用液晶材料製造該等分散液及乳液，在此上下文中參考文獻 WO 96/02597 A2 及 98/47979 A1。如上文以實例所述，此等分散液及乳液可同樣用於印刷及塗布基材。

本發明之組合物亦可另外用於製造顏料。在文獻 WO 99/11733 A1 中 已 知 且 例 如 全 面 描 述 該 等 顏 料 之 製 造 。 此 外， 亦 可 能 使 用 印 刷 技 術 或 藉 助 於 間 隙 中 安 置 該 可 聚 合 組 合 物 之 網 狀 物 製 造 形 狀 及 尺 寸 經 預 調 節 之 顏 料 。 隨 後 進 行 液 晶 組 合 物 之 聚 合 或 縮 合 ， 在 此 情 況 下 隨 後 將 其 自 基 材 或 網 狀 物 移 除 或 澤 濾 出 。 在 文 聲 WO 96/02597 A1 、 97/27251 A1 、 97/27252 A1 及 文 聲 EP 0 931 110 A1 中 詳 細 描 述 此 等 程 序 。

此等顏料可具有單層或具有多層結構。後一種顏料通常僅在使用依次獲得複數個依次累疊之層之塗布製程時可生產且最後使該等顏料經受機械粉碎。

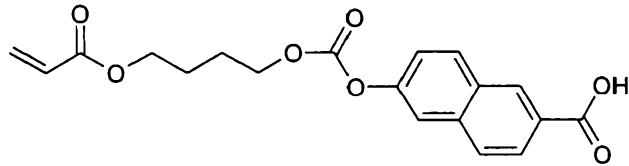
對於本發明液晶組合物用作液晶著色劑或用於製備液晶著色劑之上述用途，較佳使用可聚合組合物製備分散液及乳液以及製備顏料。

【實施方式】

實例：

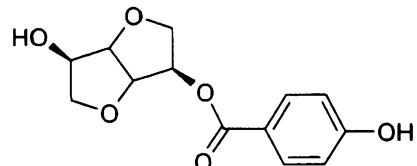
1) 合成單元：

1.1) 6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羰基氧基)-2-萘甲酸



係根據 WO 2006/120220 A1(第 30 頁，「A」)製備。

1.2) 製備化合物(1)

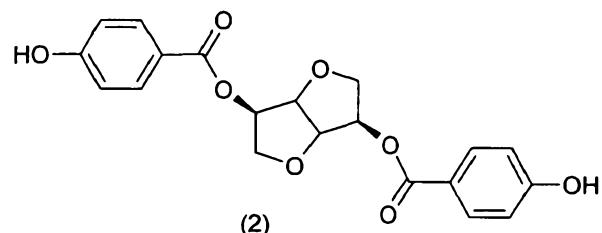


(1)

於 500 ml 二甲苯中初始裝入 175.4 g(1.2 mol)異甘露醇及 138.1 g(1.0 mol)4-羥基苯甲酸以及 8.2 g(0.04 mol)單水合對甲苯磺酸且將其加熱至 140°C。自此混合物中分離出反應形成之水。隨後，藉由緩慢添加 1 公升 1:1 之水/甲醇自反

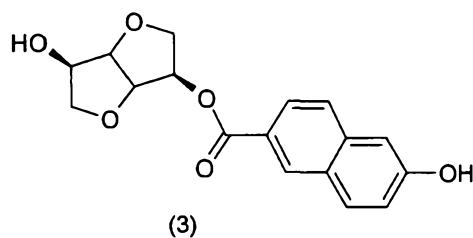
應混合物中移除二甲苯。此舉亦分離出約320 ml水/甲醇混合物。在水分離完成後，另外添加1000 ml水且在室溫下攪拌混合物隔夜。自反應溶液中沈澱出棕色固體，該固體中包含下文展示為副產物之化合物(2)，且將其經抽吸濾出。所要產物存在於濾液中，將其濃縮且靜置隔夜。沈澱出淺黃色固體，將其濾出，溶於熱水中，經矽膠過濾且在60°C在減壓下乾燥隔夜。獲得68.3 g上述化合物(1)。

1.3) 製備化合物(2)



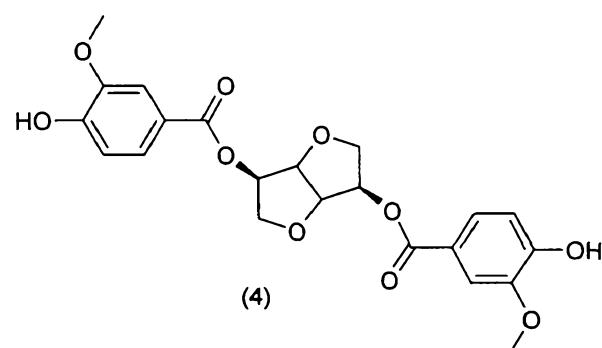
於400 g甲苯中初始裝入131.5 g(0.9 mol)異甘露醇及273.5 g(1.98 mol)4-羥基苯甲酸且將其加熱至85°C。在此溫度下，添加3.9 g(0.039 mol)98%之硫酸。隨後，進一步加熱混合物至回流且分離出反應形成之水。在分離水之後，計量添加溶於162 ml水中之10.2 g碳酸鈉且再將混合物攪拌10 min。其後，藉由緩慢添加400 ml熱水將溶劑換成水。在交換完成時，自90°C開始添加400 ml正丙醇。其後，將該混合物冷卻至室溫。自反應溶液中沈澱出沙狀固體。此固體用抽吸濾出，用300 ml水洗滌且乾燥。獲得201.5 g(58%)上述化合物(2)。

1.4) 製備化合物(3)



類似於化合物(1)製備化合物(3)。然而，使用6-羥基-2-萘甲酸而非4-羥基苯甲酸。

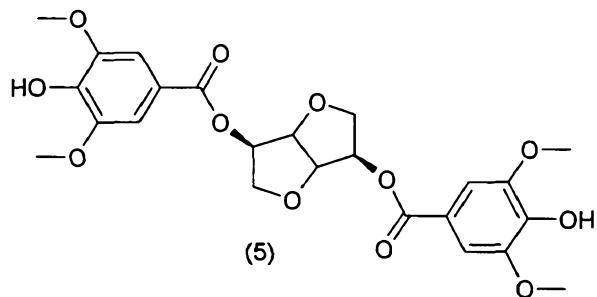
1.5) 製備化合物(4)



於 90 g 甲苯中初始裝入 7.3 g (50 mmol) 異甘露醇及 18.5 g (110 mmol) 4-羥基-3-甲氧基苯甲酸且將其加熱至 100°C。在此溫度下，添加 0.12 ml 濃硫酸。隨後，進一步加熱混合物至回流且分離出反應形成之水。在分離水之後，在 125°C 下計量添加 45 ml 甲醇且再將混合物攪拌 10 min。其後，計量添加溶於 9.1 ml 水中之 0.57 g 碳酸鈉且再將混合物攪拌 30 min。其後，添加另外 33 ml 甲醇及 50 ml 水且再將混合物攪拌 30 min。將反應溶液再次加熱至 65°C 且經矽膠過濾。將濾液與 4 g 活性碳混雜，在回流下蒸煮 1 小時且進行熱過濾。將濾液濃縮，用 200 ml 水沈澱且乾燥隔夜。將產物用抽吸濾出，且在減壓下乾燥隔夜後，獲得 5.7

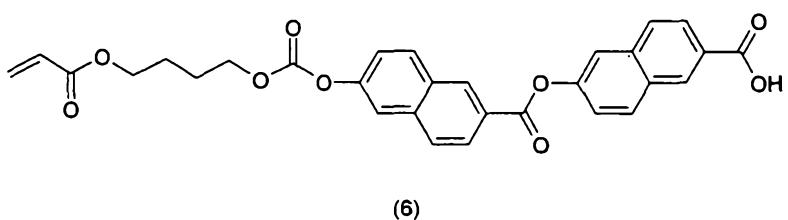
g(26%)所要化合物。

1.6) 製備化合物(5)



於 536.7 g 二甲苯中初始裝入 44.7 g(0.3 mol)異甘露醇及 130.8 g(0.66 mol)4-羥基-3,5-二甲氧基苯甲酸(丁香酸)且將其加熱至 100°C。在此溫度下，添加 0.73 ml 濃硫酸。隨後，進一步加熱混合物至回流且分離出反應形成之水。在分離水之後，在 125°C 下計量添加 271.5 ml 甲醇且再將混合物攪拌 10 min。其後，計量添加溶於 54.3 ml 水中之 3.4 g 碳酸鈉且再將混合物攪拌 30 min。隨後，添加 149.3 g 甲醇及 299 ml 水且再將混合物攪拌 30 min。接著使混合物在室溫下靜置隔夜。使產物沈澱出。用抽吸濾出此沈澱。在 65°C 下將濾出之物質溶於 1000 ml 甲醇中且經矽膠過濾。將濾液與 4 g 活性碳混合，在回流下蒸煮 2 小時且進行熱過濾。將固體自濾液中沈澱出。將此固體用抽吸濾出，且在減壓下乾燥後，獲得 54.5 g(36%)所要化合物。

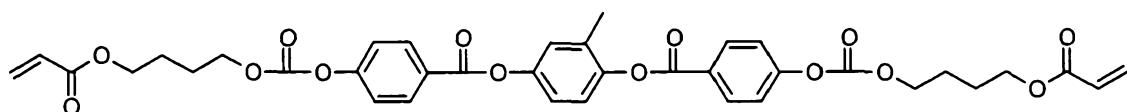
1.7) 製備化合物(6)



將 7.4 g(20 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羧基氧基)-2-萘甲酸在 30 ml 乙二醯氯中攪拌同時添加 7 mg Kerobit BHT 及 4 滴 DMF 歷時 1 小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於 40 ml 乙二醇二甲醚中且將其在 0-5°C 下逐滴添加至由 37.6 g(200 mmol)6-羥基-2-萘甲酸、8.6 g(66 mmol)N,N-二甲基環己基胺及 250 ml N,N-二甲基乙醯胺組成之溶液中。在 0-5°C 下再將混合物攪拌 1 小時且在室溫下攪拌整個週末。接著使混合物在 1 公升水中沈澱。將所得沈澱在 250 ml 甲醇中攪拌，用抽吸濾出且乾燥。獲得 6.7 g(62%) 所要化合物。

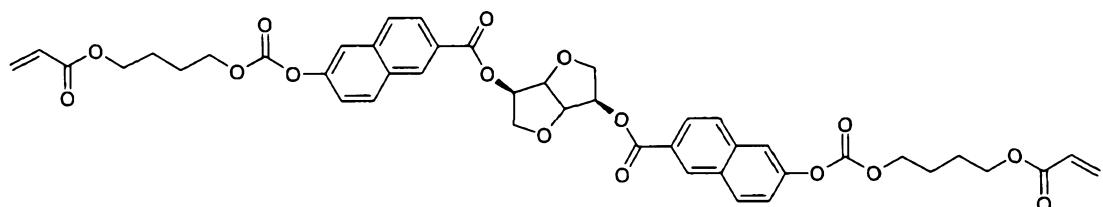
2) 本發明化合物

藉由 Cano 氏法測定本發明化合物與下文表明之化學式之下列化合物的混合物之 HTP 值：



(製備方法參見 WO 97/00600 A2，第 29/30 頁，實例 6)。

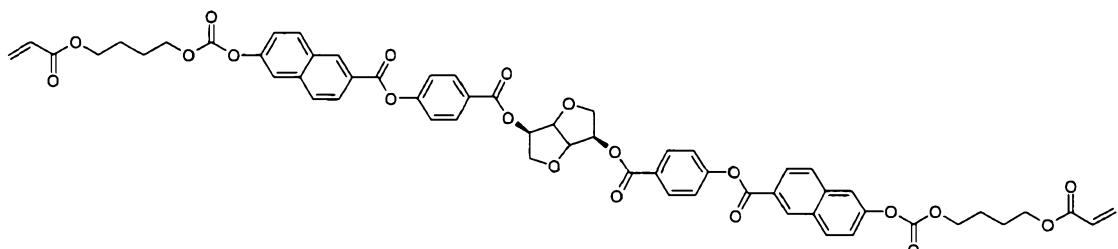
2.1) 製備以下化合物



將 12.2 g(33 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羧基氧基)-2-萘甲酸在 75 ml 乙二醯氯中攪拌，同時添加 10 mg

Kerobit BHT 及 5 滴 DMF 歷時 1 小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於 65 ml 乙二醇二甲醚中且將其在 0-5°C 下逐滴添加至由 2.2 g(15 mmol)異甘露醇、9.0 g(71 mmol) N,N-二甲基環己基胺及 50 ml N,N-二甲基乙醯胺組成之溶液中，且接著在 0-5°C 下再攪拌 30 min。接著在 40°C 下將反應混合物攪拌 3 小時。使混合物冷卻至室溫隔夜。次日早晨，使混合物在 400 g 冰/水及 15 ml 濃鹽酸中沈澱，攪拌 3 小時且接著用抽吸過濾。將濾出之所得物質在 400 ml 甲醇中攪拌，再攪拌 4 小時且接著藉助於管柱層析法 (SiO₂, 1:1 石油醚/乙酸乙酯) 純化。獲得 0.9 g(<10%) 所要化合物。

2.2) 製備以下化合物

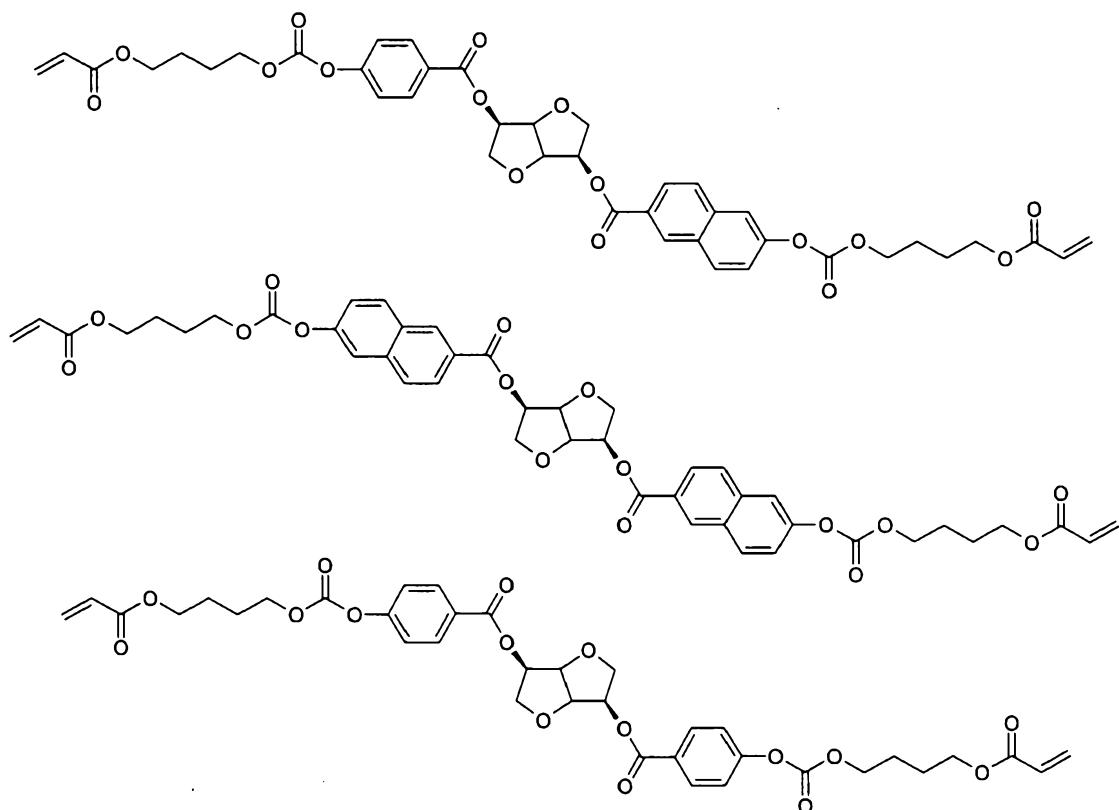


初始於 31.5 mg 乙二醇二甲醚中裝入 21.0 g(57 mmol) 6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羰基氧基)-2-萘甲酸及 21 mg 4-甲氧基苯酚且使其在 45°C 下溶解。接著在最大溫度 50°C 下添加 0.14 g DMF 且逐滴添加 7.6 g(59 mmol) 乙二醯氯。在 45-50°C 下連續攪拌 2 小時時間後，在 0-2°C 下將所製備之酸氯化物逐滴添加至由 9.7 g(25 mmol) 化合物(2)、2 mg 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧化物(羥基-TEMPO)及 15.2 g(119 mmol) N,N-二甲基環己基胺於 31.5 g N,N-二甲基乙醯胺中

組成之溶液中。在 0°C 下再將混合物攪拌 1 小時，接著加熱至 40°C 且在此溫度下攪拌 3 小時。冷卻至室溫後，添加 11.8 ml(74 mmol)20% 鹽酸及 150 ml 甲醇且再將混合物攪拌 4 小時。將沈澱產物用抽吸濾出，用 100 ml 水洗滌且乾燥。獲得 24.5 g(92%) 所要產物。

$$\text{HTP} = 34 \mu\text{m}^{-1}$$

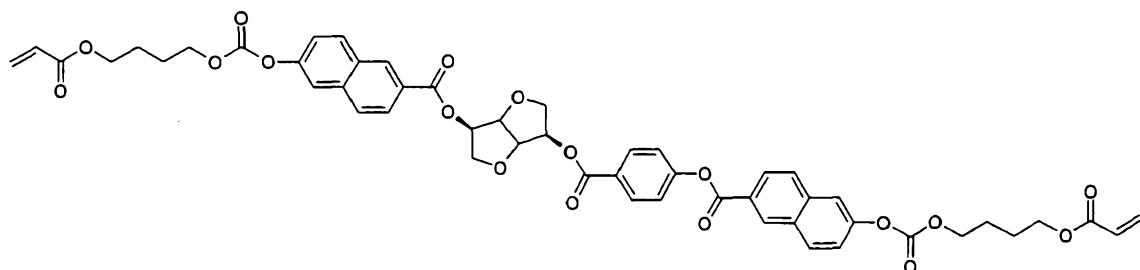
2.3) 製備以下化合物之混合物



將 13.8 g(37 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羰基氧基)-2-萘甲酸與 11.8 g(37 mmol)4-(4-丙烯醯基氧基丁基氧基羰基氧基)苯甲酸(根據 WO 97/00600 A2 製備)之混合物在 160 ml 乙二醯氯中攪拌，同時添加 24 mg Kerobit BHT 及 11 滴 DMF 歷時 1 小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於 100 ml 二氯甲烷中且將其在 0-5°C 下逐滴添加至由

4.7 g(32 mmol)異甘露醇、19 g(150 mmol) N,N-二甲基環己基胺及100 ml二氯甲烷組成之溶液中。在0-5°C下將混合物攪拌30 min且在室溫下攪拌隔夜。接著將反應混合物於40°C下攪拌5小時。冷卻至室溫後，首先用酸性水(pH值為3)且接著用水洗滌溶液。將有機相經硫酸鈉乾燥且部分濃縮。用100 ml甲醇過濾剩餘之濃縮溶液且攪拌隔夜。將所得產物用抽吸濾出，接著再次在150 ml 1:1甲醇/水中攪拌且接著過濾。將濾出之物質溶於100 ml二氯甲烷中，與10 g矽膠混雜且在短暫攪拌之後過濾。將濾液濃縮成一半，用150 ml正己烷沈澱且攪拌隔夜。將產物用抽吸濾出且在40°C下在減壓下乾燥隔夜。獲得3.4 g(14%)所要化合物。

2.4) 製備以下化合物

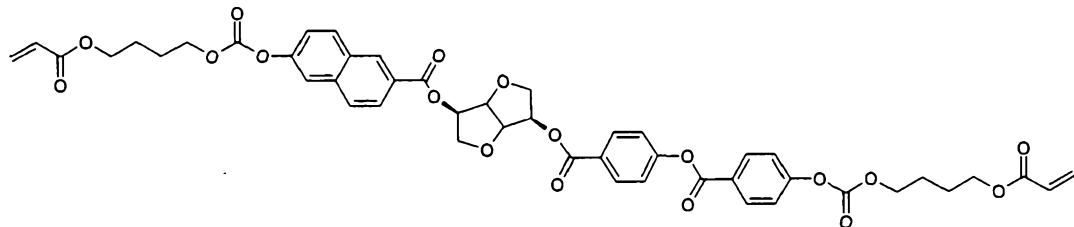


將17.0 g(46 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羰基氧基)-2-荼甲酸在65 ml乙二醯氯中攪拌，同時添加15 mg羥基-TEMPO及9滴DMF歷時1小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於90 ml二氯甲烷中且將其在0-5°C下逐滴添加至由5.3 g(20 mmol)化合物(1)、11.7 g(90 mmol)N,N-二甲基環己基胺及90 ml二氯甲烷組成之溶液中。在0-5°C下將混合物攪拌30 min且在室溫下攪拌隔夜。接著在

40°C 下攪拌反應混合物 6.5 小時。冷卻至室溫後，首先用 200 ml 酸性水 (pH 值為 3) 且接著用 200 ml 水洗滌該溶液。將有機相經硫酸鈉乾燥且過濾。濾液由於添加 300 ml 甲醇而結晶。將混合物攪拌隔夜且次日早晨用抽吸過濾。為進行純化，將濾出之物質溶於二氯甲烷中，經矽膠過濾且接著濃縮。將剩餘殘餘物與少許正己烷混雜，用甲醇沈澱且攪拌隔夜。將所得產物用抽吸濾出且在 40°C 下在減壓下乾燥隔夜。獲得 0.7 g (4%) 所要化合物。

$$\text{HTP} = 35 \mu\text{m}^{-1}$$

2.5) 製備以下化合物



合成分為兩個階段實現：

階段 1：

將 4.8 g (15 mmol) 4-(4-丙烯醯基氧基丁基氧基羰基氧基) 苯甲酸在 35 ml 乙二醯氯中攪拌，同時添加 5 mg 羥基-TEMPO 及 3 滴 DMF 歷時 1 小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於 45 ml 二氯甲烷中並將其在 0-5°C 下逐滴添加至由 4.4 g (17 mmol) 化合物 (1)、6.4 g (50 mmol) N,N-二甲基環己基胺及 45 ml 二氯甲烷組成之溶液中，且接著在 0-5°C 下將混合物攪拌 1.5 小時。首先用 125 ml 弱酸性水 (pH 值為 5) 且接著用 125 ml 水洗滌該混合物。將有機

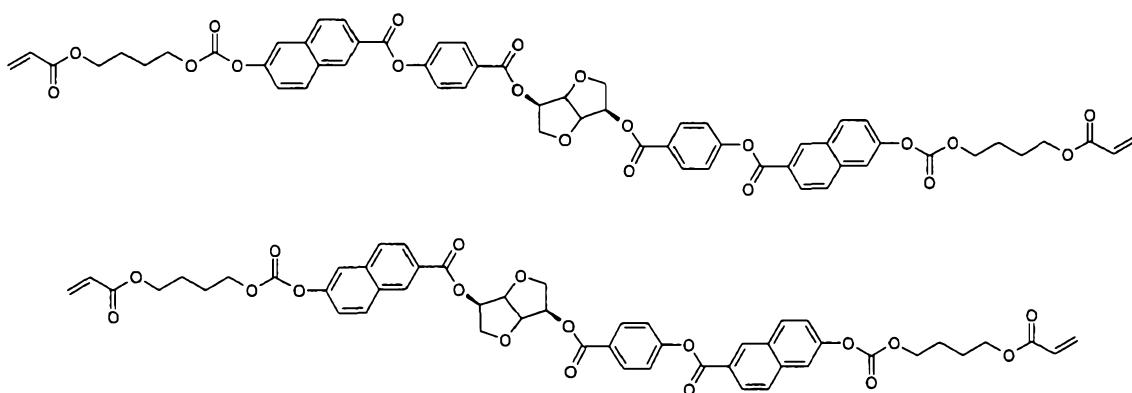
相經硫酸鈉乾燥且經矽膠過濾。將濾液轉移至燒瓶中且再次冷卻至0-5°C。

階段2：

將7.4 g(20 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羧基氧基)-2-荼甲酸在30 ml乙二醯氯中攪拌，同時添加7 mg羥基-TEMPO及4滴DMF歷時1小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於40 ml二氯甲烷中且將其在0-5°C下逐滴添加至與9.0 g(70 mmol)N,N-二甲基環己基胺混雜的來自階段1之已製備濾液中。在0-5°C下將混合物攪拌1小時且在室溫下攪拌隔夜。首先用125 ml弱酸性水(pH值為5)且接著用125 ml水洗滌該混合物。將有機相經硫酸鈉乾燥且經矽膠過濾。用100 ml甲醇沈澱濾液。將所得產物用抽吸濾出且乾燥。獲得1.4 g(10%)所要化合物。

$$\text{HTP} = 32 \mu\text{m}^{-1}$$

2.6) 製備以下化合物之混合物

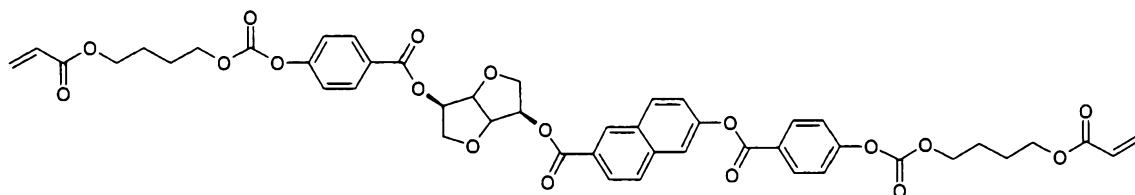


將17.0 g(46 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羧基氧基)-2-荼甲酸在90 ml乙二醯氯中攪拌，同時添加20 mg Kerobit BHT及9滴DMF歷時1小時。隨後，蒸餾出過量乙

二醯氯。將殘餘物溶解於90 ml二氯甲烷中且將其在0-5°C下逐滴添加至由3.9 g(10 mmol)化合物(2)、2.7 g(10 mmol)化合物(1)、11.5 g(90 mmol)N,N-二甲基環己基胺及90 ml二氯甲烷組成之溶液中，隨後在0-5°C下攪拌30 min且在室溫下攪拌隔夜。接著將反應混合物在40°C下攪拌5小時，接著經矽膠過濾且用450 ml甲醇沈澱。於室溫下將混合物攪拌歷時整個週末。用抽吸濾出所得產物。藉由溶解於100 ml二氯甲烷中且用200 ml甲醇進行再沈澱來實現純化。2小時之後，用抽吸濾出產物，接著再次於水中攪拌且再次用抽吸濾出。在40°C下在減壓下乾燥隔夜後，獲得9.1 g所要混合物。

$$\text{HTP} = 30 \mu\text{m}^{-1}$$

2.7) 製備以下化合物



合成分為兩個階段實現：

階段1：

將2.9 g(9 mmol)4-(4-丙烯醯基氧基丁基氧基羰基氧基)苯甲酸在20 ml乙二醯氯中攪拌同時添加3 mg Kerobit BHT及2滴DMF歷時1小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於26 ml二氯甲烷中且將其在0-5°C下逐滴添加至由3.2 g(10 mmol)化合物(3)、3.7 g(29 mmol)N,N-二甲基

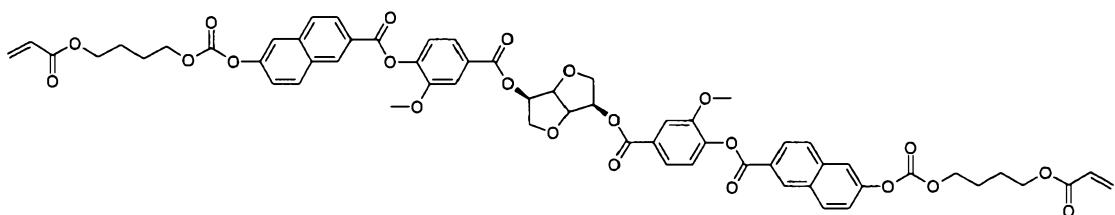
環己基胺及 26 ml二氯甲烷組成之溶液中，且接著在 0-5°C 下攪拌 2 小時。

階段 2：

將 5.8 g(18 mmol)4-(4-丙烯醯基氧基丁基氧基羧基氧基)苯甲酸在 40 ml乙二醯氯中攪拌同時添加 6 mg Kerobit BHT 及 4 滴 DMF 歷時 1 小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於 52 ml二氯甲烷中且將其在 0-5°C 下逐滴添加至與 7.7 g(60 mmol) N,N-二甲基環己基胺混雜的來自階段 1 之已製備溶液中。將混合物在 0-5°C 下攪拌 1 小時，且在室溫下攪拌隔夜。接著將混合物加熱至 40°C 且在此溫度下攪拌 5 小時。隨後，首先用 250 ml弱酸性水(pH 值為 5)且接著用 250 ml水洗滌該混合物。將有機相經硫酸鈉乾燥且經矽膠過濾。使濾液部分濃縮且接著用 150 ml甲醇沈澱。在室溫下將產物再攪拌 1 小時，接著用抽吸濾出且乾燥。獲得 1.8 g(9%)所要化合物。

$$\text{HTP} = 31 \mu\text{m}^{-1}$$

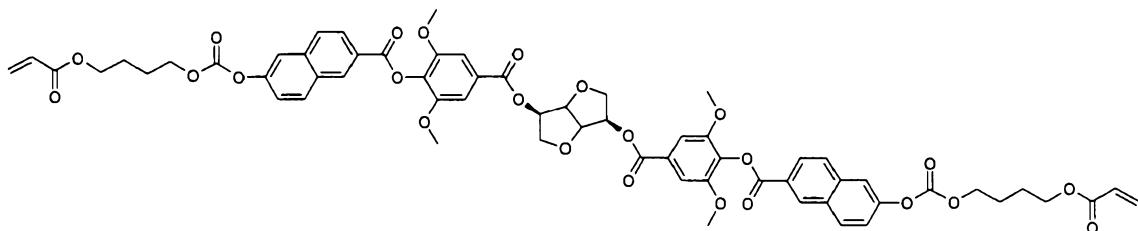
2.8) 製備以下化合物



將 11.1 g(31 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁基氧基羧基氧基)-2-萘甲酸在 45 ml乙二醯氯中攪拌，同時添加 150 mg 羥基-TEMPO 及 5 滴 TMF 歷時 1 小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯

氯。將殘餘物溶解於45 ml二氯甲烷中且將其在0-5°C下逐滴添加至由6.5 g(15 mmol)化合物(4)、4.9 g(39 mmol)N,N-二甲基環己基胺及45 ml二氯甲烷組成之溶液中。將混合物在0-5°C下攪拌2小時，且接著在室溫下攪拌隔夜。接著在40°C下將反應混合物攪拌6小時且在室溫下攪拌歷時整個週末。接著首先用500 ml酸性水(pH值為3)且接著用500 ml水洗滌該溶液。將有機相經30 g硫酸鈉乾燥且過濾。藉助於管柱層析法(SiO_2 ；3:1甲苯/乙酸乙酯)將濾液以濃縮形式純化。

2.9) 製備以下化合物

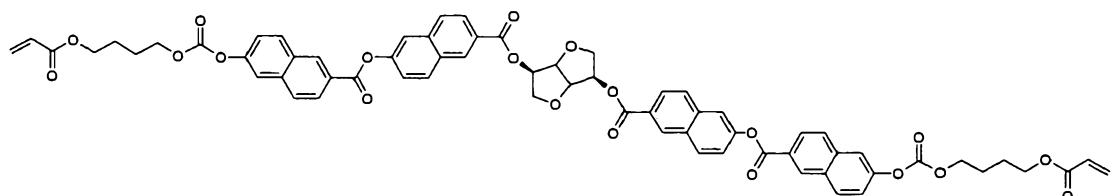


將17.1 g(48 mmol)6-(4-丙烯醯基氧基丁氧基羰基氧基)-2-荼甲酸在65 ml乙二醯氯中攪拌同時添加200 mg羥基-TEMPO及8滴DMF歷時1小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物溶解於70 ml二氯甲烷中且將其在0-5°C下逐滴添加至由10.0 g(20 mmol)化合物(5)、7.7 g(61 mmol)N,N-二甲基環己基胺及70 ml二氯甲烷組成之溶液中。在0-5°C下將混合物攪拌2小時且在室溫下攪拌隔夜。接著將反應混合物於40°C下攪拌6小時。冷卻至室溫後，首先用500 ml酸性水(pH值為3)且接著用500 ml水洗滌該溶液。將有機相經硫酸鈉乾燥且濃縮。藉助於管柱層析法(SiO_2 ，

1:2石油醚/乙酸乙酯至2:1石油醚/乙酸乙酯)將產物純化。
獲得1.0 g(4%)所要化合物。

$$\text{HTP} = 19 \mu\text{m}^{-1}$$

2.10) 製備以下化合物



將5.3 g(10 mmol)化合物(6)在45 ml乙二醯氯中攪拌，同時添加4 mg Kerobit BHT及4滴DMF歷時1小時。隨後，蒸餾出過量乙二醯氯。將殘餘物添加至180 ml二氯甲烷中且將其在0-5°C下逐滴添加至由0.63 g(4.3 mmol)異甘露醇、4.2 g(33 mmol) N,N-二甲基環己基胺及20 ml二氯甲烷組成之溶液中。在0-5°C下將混合物攪拌30 min且在室溫下攪拌整個週末。接著將反應混合物於40°C下攪拌5.5小時。冷卻至室溫後，首先用200 ml酸性水(pH值為3)且接著用200 ml水洗滌該溶液。將有機相經硫酸鈉乾燥，過濾並充分濃縮。將剩餘溶液用200 ml 1:1甲醇/水沈澱，用抽吸濾出並乾燥。獲得1.3 g(26%)所要化合物。

201011035

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98120174

※申請日： 98.6.16

※IPC 分類：C07D 493/04 (Z00800)

C09K 19/38 (Z00800)

19/38 (Z00800)

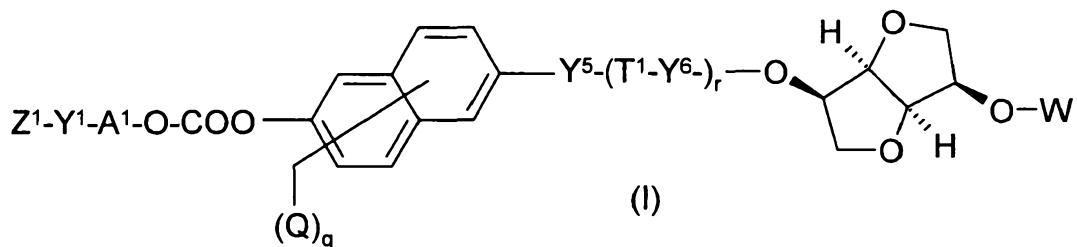
一、發明名稱：(中文/英文)

包含2,6-萘基及異甘露醇單元之可聚合對掌化合物及其作為對掌性摻雜物之用途

POLYMERIZABLE CHIRAL COMPOUNDS COMPRISING 2,6-NAPHTHYL AND ISOMANNITOL UNITS, AND USE THEREOF AS CHIRAL DOPANTS

二、中文發明摘要：

本發明係關於通式I之化合物：



其中變數各定義如下：

W 為 $(Y^4-T^2-)_s(Y^3-A^2-)_tY^2-Z^2$ 部分，

Z^1 、 Z^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之非反應性基團或可經其引起聚合之反應性基團，

A^1 、 A^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之間隔基，

Y^1 至 Y^5 為如說明書中更特定定義之連接單元，

Y^6 為化學單鍵或 $-CO-$ ，

T^1 、 T^2 各自獨立地為如說明書中更特定定義之二價飽和

或不飽和、視情況經取代且視情況稠合之等環或雜環基，

Q 為如說明書中更特定定義之取代基，

r、t 各自獨立地為0或1，

s 為0、1、2或3，

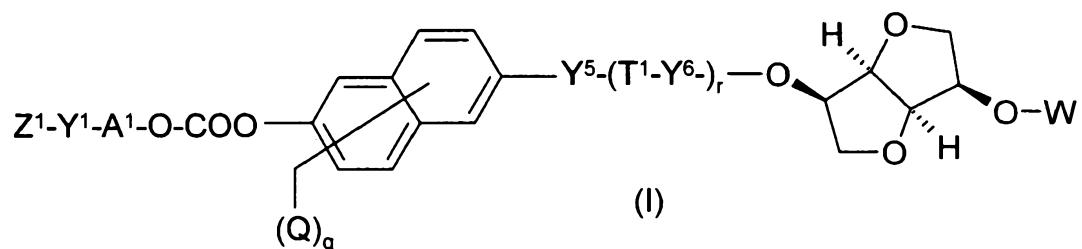
且

q 為0、1、2、3或4。

本發明另外係關於一種包含至少一種式I化合物之液晶組合物，且係關於該等式I化合物用作對掌性摻雜物之用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to compounds of the general formula I



in which the variables are each defined as follows:

W is a $(Y^4-T^2-)_s(Y^3-A^2-)_tY^2-Z^2$ moiety,

Z^1, Z^2 are each independently unreactive radicals as defined more specifically in the description or reactive radicals through which polymerization can be brought about,

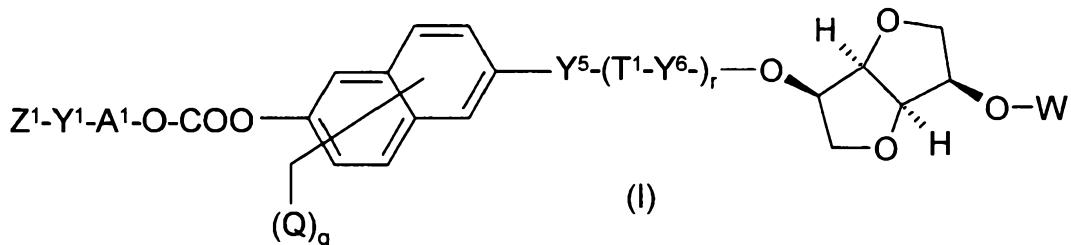
A^1, A^2 are each independently spacers as defined more

specifically in the description,
 Y^1 to Y^5 are linking units as defined more specifically in the description,
 Y^6 is a chemical single bond or $-CO-$,
 T^1 , T^2 are each independently, as defined more specifically in the description, divalent saturated or unsaturated, optionally substituted and optionally fused iso- or heterocyclic radicals,
Q is substituents as defined more specifically in the description,
r, t are each independently 0 or 1,
s is 0, 1, 2 or 3
and
q is 0, 1, 2, 3 or 4.

The invention further relates to a liquid-crystalline composition which comprises at least one compound of the formula I, and to the use of the compounds of the formula I as chiral dopants.

七、申請專利範圍：

1. 一種通式 I 之化合物，



其中變數各定義如下：

W 為 $(Y^4-T^2-s)(Y^3-A^2-t)Y^2-Z^2$ 部分，

Z^1 、 Z^2 各自獨立地為氫；視情況經取代之 C_1-C_{20} 烷基，其中碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子或間雜有不相鄰亞胺基或 C_1-C_4 烷基亞胺基；或可經其引起聚合之反應性基團，

A^1 、 A^2 各自獨立地為具有 1 至 30 個碳原子之間隔基，且其中碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子或間雜有不相鄰亞胺基或 C_1-C_4 烷基亞胺基，

Y^1 、 Y^2 各自獨立地為化學單鍵、氧、硫、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-NR-CO- 或 -CO-NR-，

Y^3 在 $s > 0$ 時：

獨立於 Y^1 及 Y^2 為如關於 Y^1 及 Y^2 所定義或
-O-COO-；

在 $s = 0$ 時：

為化學單鍵或 -CO-，

Y^4 為化學單鍵、氧、硫、-CO-、-O-CO-、-CO-O-

、 -S-CO- 、 -CO-S- 、 -NR-CO- 或 -CO-NR- ，其限制條件為當與異甘露醇單元之氧原子鍵結時 Y^4 為化學單鍵或 -CO- ，

Y^5 在 $r=1$ 時：

為化學單鍵、氧、硫、 -CO- 、
-O-CO- 、 -CO-O- 、 -S-CO- 、 -CO-S- 、 -NR-CO-
或 -CO-NR- ，

在 $r=0$ 時：

為化學單鍵或 -CO- ，

Y^6 為化學單鍵或 -CO- ，

R 為氫或 C_1-C_4 烷基，

T^1 、 T^2 各自獨立地為二價飽和或不飽和、視情況經取代且視情況稠合之等環或雜環基，

Q 為鹵素、 NO_2 、 NO 、 CN 、 CHO 、 L^1 、 $CO-L^1$ 、
 X^1-CO-L^1 、 X^1-SO-L^1 、 $X^1-SO_2-L^1$ 、 $X^1-L^{1'}$ 、
 $CO-X^1-L^{1'}$ 、 $O-CO-X^1-L^{1'}$ 、 $SO-X^1-L^{1'}$ 或 $SO_2-X^1-L^{1'}$ ，

其中

L^1 為 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炫基、 C_6-C_{10} 芳基、具有 2 至 12 個碳原子之雜芳基、 C_6-C_{10} 芳基 - C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基 - C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{10} 芳基 - C_2-C_{20} �炫基、雜芳基 - C_1-C_{20} 烷基、雜芳基 - C_1-C_{20} 烯基或雜芳基 - C_1-C_{20} �炫基，各情況下該雜芳基中具有 2 至 12 個

碳原子，其中該C₁-C₂₀碳鏈可間雜有醚官能氧原子、硫醚官能硫原子、不相鄰亞胺基、C₁-C₂₀烷基亞胺基及/或羧基，且該C₆-C₁₀芳基及該雜芳基皆可經一或多個選自由下列各基團組成之群之取代基取代：鹵素、NO₂、NO、CN、CHO、L²、CO-L²、X²-CO-L²、X²-SO-L²、X²-SO₂-L²、X²-L^{2'}、CO-X²-L^{2'}、O-CO-X²-L^{2'}、SO-X²-L^{2'}及SO₂-X²-L^{2'}，

L^{1'} 為氫或獨立於L¹為如關於L¹所定義，

L² 為C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₆-C₁₀芳基、具有2至12個碳原子之雜芳基、C₆-C₁₀芳基-C₁-C₂₀烷基、C₆-C₁₀芳基-C₂-C₂₀烯基、C₆-C₁₀芳基-C₂-C₂₀炔基、雜芳基-C₁-C₂₀烷基、雜芳基-C₂-C₂₀烯基或雜芳基-C₂-C₂₀炔基，在各情況下在該雜芳基中具有2至12個碳原子，

L^{2'} 為氫或獨立於L²為如關於L²所定義，

且

X¹、X²各自獨立地為氧、硫或NL^{1'}或NL^{2'}，

r、t 各自獨立地為0或1，

s 為0、1、2或3，

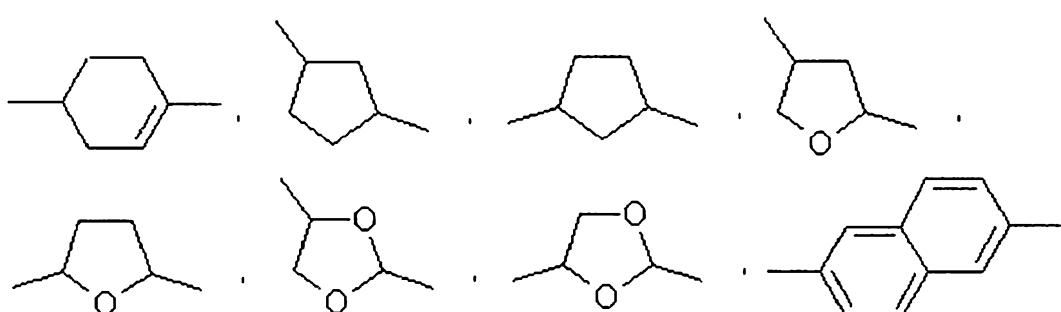
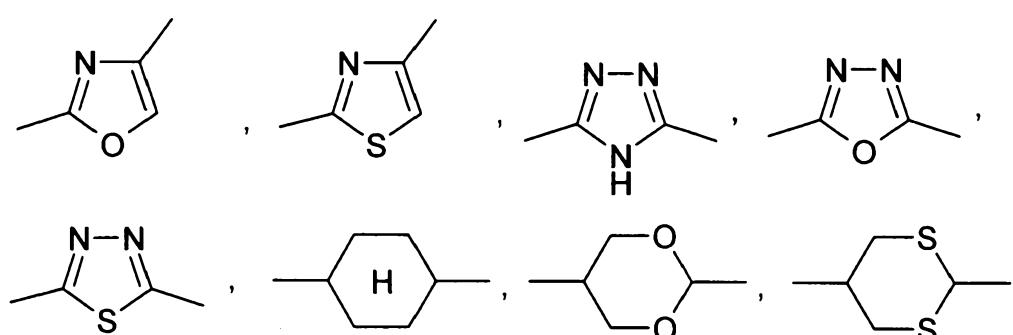
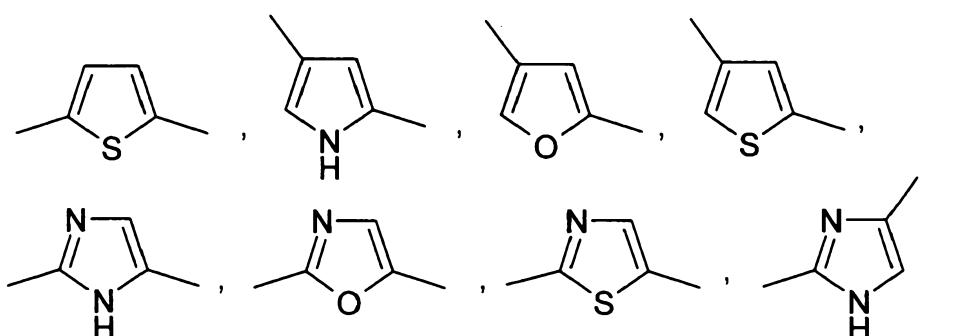
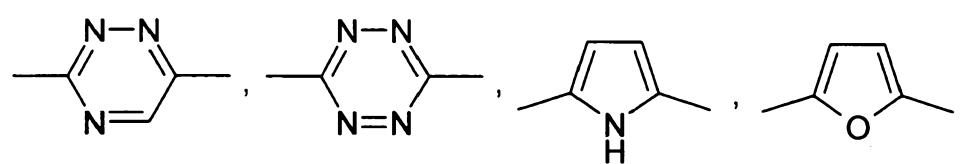
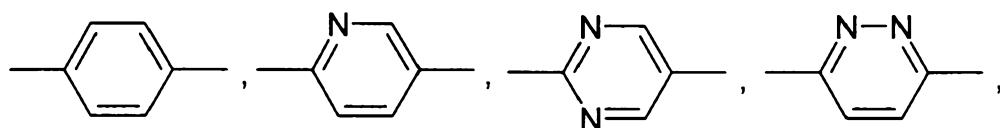
其中在s>1之情況下，該等特定變數T²及Y⁴可

彼此相同或彼此不同，

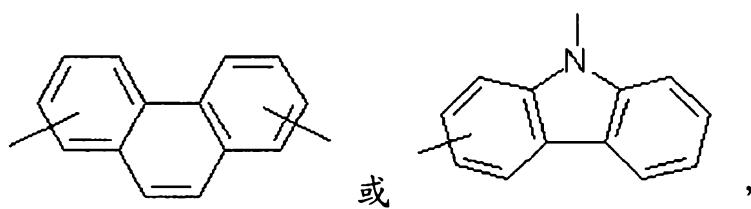
且

q 為 0、1、2、3 或 4。

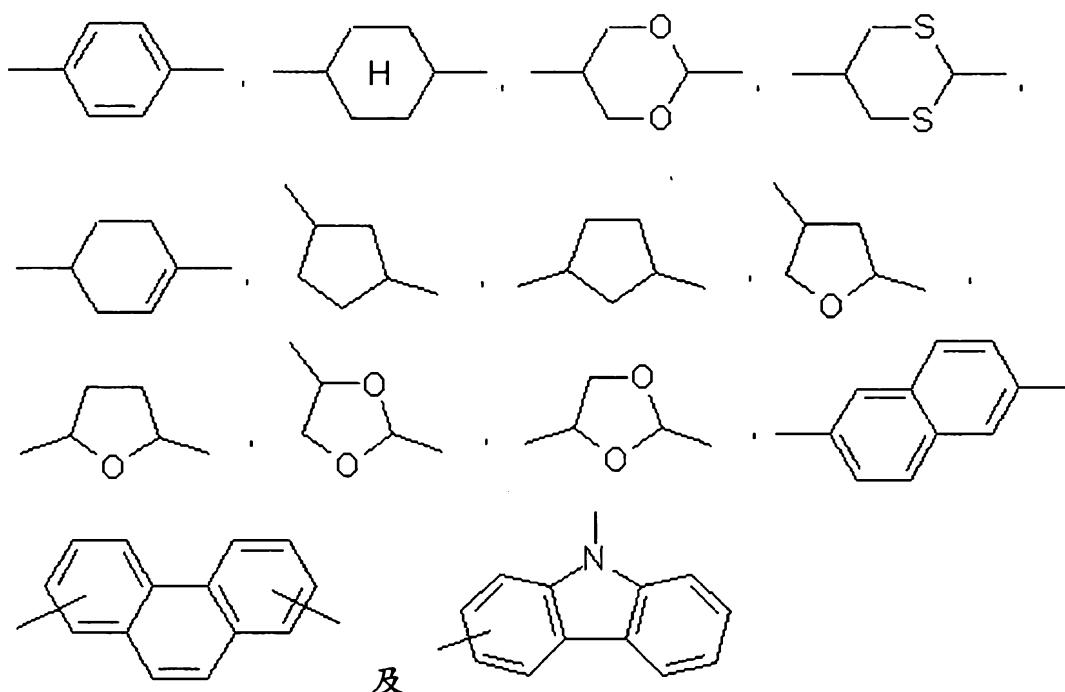
2. 如請求項 1 之化合物，其中該等變數 T^1 及 T^2 各自獨立地為



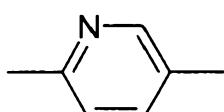
201011035



其中該等基團

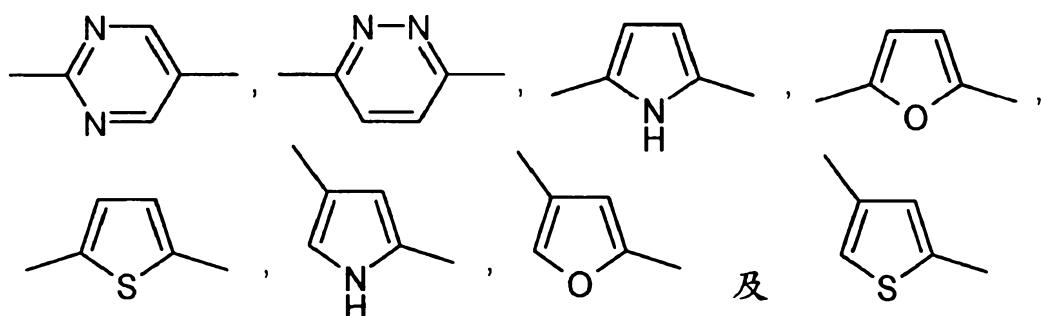


(不管如請求項1之式I中該2,6-萘基之該等Q取代基之特定選擇為何種)可經至多四個(q 等於0、1、2、3或4)如請求項1之一般定義之相同或不同的Q取代基取代，該基團



(不管如請求項1之式I中該2,6-萘基之該等Q取代基的特定選擇為何種)可經至多三個(q 等於0、1、2或3)如請求項1之一般定義之相同或不同的Q取代基取代，

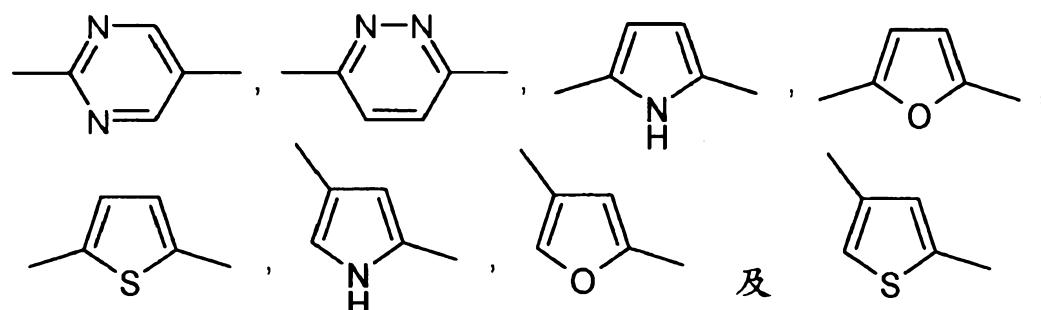
該等基團



(不管如請求項1之式I中該2,6-荼基之該等Q取代基的特定選擇為何種)可經至多兩個(q 等於0、1或2)如請求項1之一般定義之相同或不同的Q取代基取代，

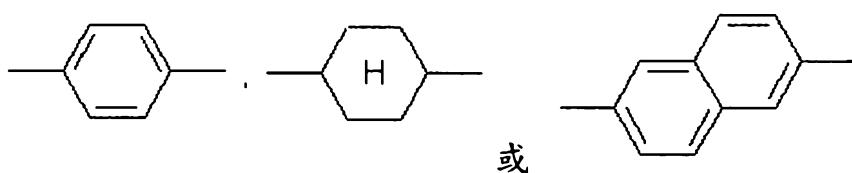
且

該等基團



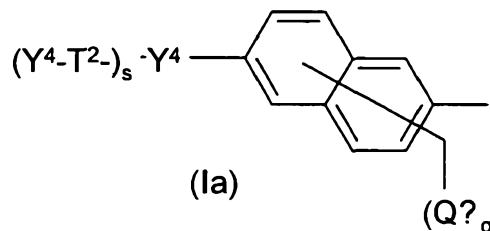
(不管如請求項1之式I中該2,6-荼基之該等Q取代基的特定選擇為何種)可經至多一個(q 等於0或1)如請求項1之一般定義之Q取代基取代。

3. 如請求項1之化合物，其中該等變數 T^1 及 T^2 各自獨立地為



其中該等基團(不管如請求項1之式I中該2,6-萘基之該等Q取代基的特定選擇為何種)可經至多四個(q 等於0、1、2、3或4)如請求項1之一般定義之相同或不同的Q取代基取代。

4. 如請求項1至3中一或多項之化合物，其中該式I之該變數W中之 $(Y^4-T^2)_s$ 對應於式Ia之部分



其中：

Q' (不管如請求項1之式I中該2,6-萘基之該等Q取代基的特定選擇為何種)為如請求項1之一般定義Q之相同或不同的取代基，

q' 為0、1、2、3或4

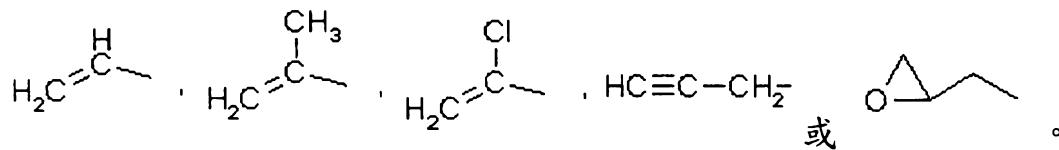
且

s' 為0、1或2，

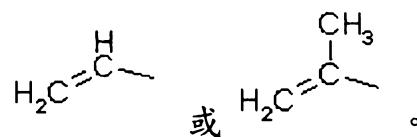
其中該等變數 Y^4 及 T^2 具有與前述請求項中相同之定義且當 $s'>0$ 時之該等變數 Y^4 與當 $s'>1$ 時之該等變數 T^2 可彼此相同或彼此不同。

5. 如請求項1至4中一或多項之化合物，其中t為1且 Y^3 對應於-O-COO-基團。
6. 如請求項1至5中一或多項之化合物，其中該等 Z^1 及 Z^2 基團中之至少一者為反應性基團。

7. 如請求項1至5中一或多項之化合物，其中該等 Z^1 及 Z^2 基團中之至少一者為以下反應性基團：

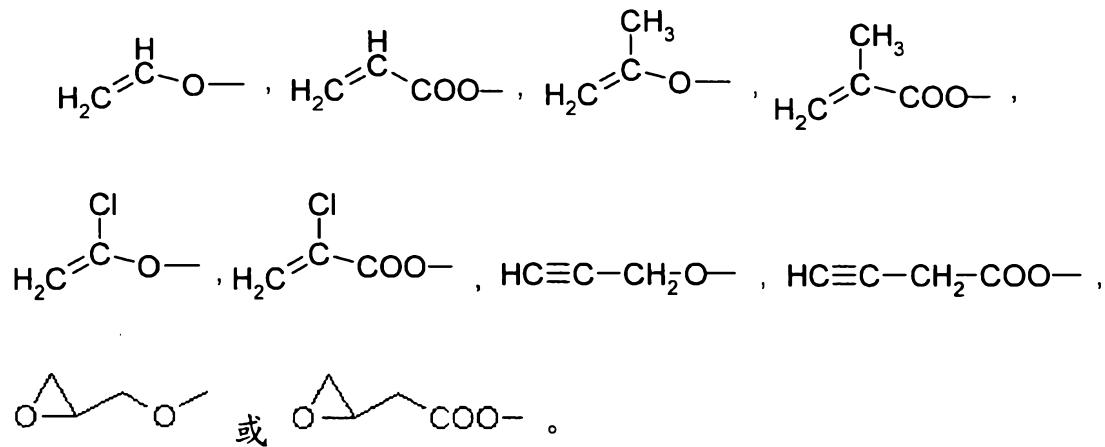


8. 如請求項1至5中一或多項之化合物，其中該等 Z^1 及 Z^2 基團中之至少一者為以下反應性基團：



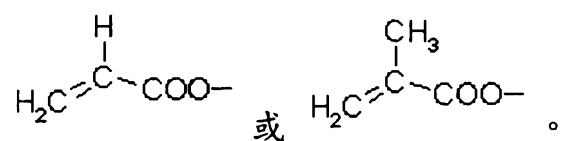
9. 如請求項1至5中一或多項之化合物，其中t為1且 $Z^1-\text{Y}^1-\text{A}^1-$ 與 $-\text{A}^2-\text{Y}^2-\text{Z}^2$ 部分為相同。

10. 如請求項1至5及請求項9中一或多項之化合物，其中 $Z^1-\text{Y}^1$ 與 $Z^2-\text{Y}^2$ 為相同反應性部分



11. 如請求項1至5及請求項9中一或多項之化合物，其中 $Z^1-\text{Y}^1$ 與 $Z^2-\text{Y}^2$ 為相同反應性部分

201011035



12. 一種液晶組合物，其包含至少一種如請求項1至11中一或多項之式I化合物。
13. 一種如請求項1至11中一或多項之式I化合物之用途，其係用作對掌性摻雜物。

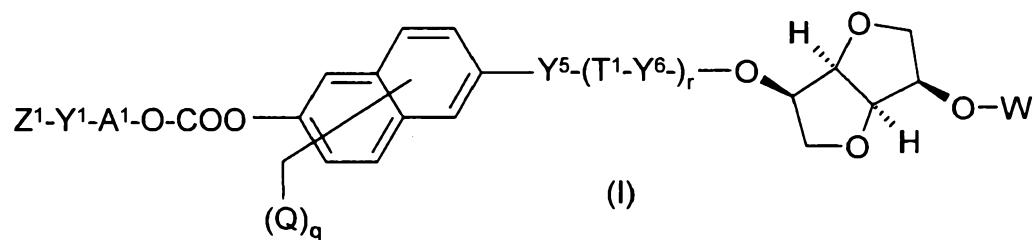
201011035

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)