

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D493/04

C09K 19/58



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97195878.5

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1103776C

[22] 申请日 1997.6.18 [21] 申请号 97195878.5
[30] 优先权
[32] 1996. 7. 1 [33] EP [31] 96110578.0
[86] 国际申请 PCT/EP97/03167 1997.6.18
[87] 国际公布 WO98/00428 英 1998.1.8
[85] 进入国家阶段日期 1998.12.25
[71] 专利权人 默克专利股份有限公司
地址 联邦德国达姆施塔特
[72] 发明人 O·帕里 P·诺兰 L·法兰德
A·梅
[56] 参考文献
J. OF PHYSICAL SCIENCE, VOL. 43 A ,NO. 12 1988 -
01 -01 V. VILL
J. OF PHYSICAL SCIENCE, VOL. 44 A ,NO. 7 1989 -01
-01 V. VILL
审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 陈季壮

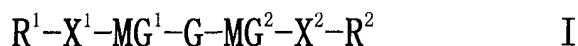
权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 手性掺杂剂和包含它的液晶材料和
聚合物膜

[57] 摘要

本发明涉及通式 (I) 的手性掺杂剂: $R^1 - X^1 -$
 $MG^1 - G - MG^2 - X^2 - R^2$ 。 本发明还涉及包括至少
一种通式 (I) 的手性掺杂剂和任选的至少一种可聚
合的内消旋化合物的液晶材料。 本发明进一步涉
此类液晶材料在制备具有手性液晶相的聚合物膜,
有源和无源光学元件或彩色过滤器以及液晶显示
器, 例如 STN、TN、AMD - TN, 温度补偿器, 宾主
型或相变型显示器, 或者不含聚合物或聚合物稳定
化的胆甾型织构 (PFCT, PSCT) 显示器等方面的用
途。 本发明还涉及包括该通式 (I) 的手性掺杂剂的
液晶材料的胆甾型液晶显示器, 和涉及具有手性液
晶相的聚合物膜材, 液晶相是通过将包括至少一种
通式 (I) 的手性掺杂剂和任选的至少一种可聚合的
化合物的液晶材料进行 (共) 聚合反应所获得的。

1、通式 I 的手性掺杂剂：

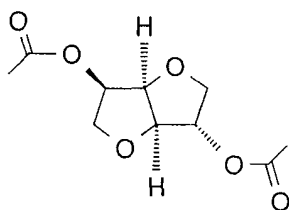


其中

R^1 和 R^2 各自独立的是具有至多 25 个碳原子的直链或支链烷基基团，它们可以是未取代的，由卤素或 CN 单或多取代的，一个或多个非相邻 CH_2 基团在每种情况下可以各自独立地被 $-O-$ ， $-S-$ ， $-NH-$ ， $-N(CH_3)-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ，或 $-C\equiv C-$ 以一种使氧原子不直接相连的方式所取代，

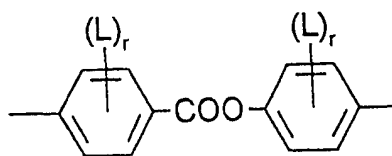
X^1 和 X^2 各自独立的是 $-O-$ ， $-S-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-OCO-O-$ ， $-S-CO-$ ， $-CO-S-$ ，或单键，

G 是以下手性二价结构基元

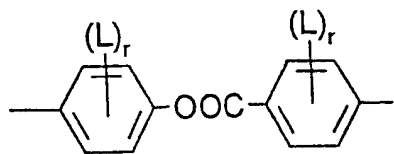


和

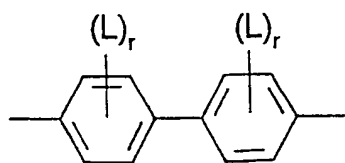
MG^1 和 MG^2 各自独立地选自以下结构式：



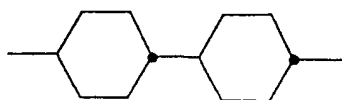
II a



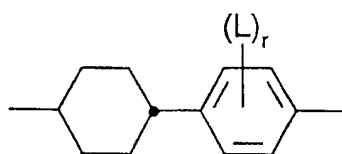
II b



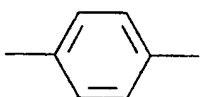
II c



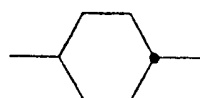
II d



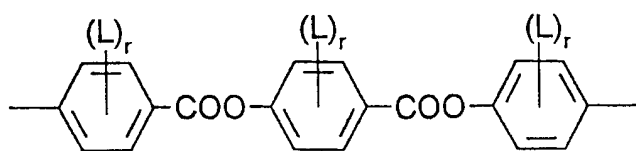
II e



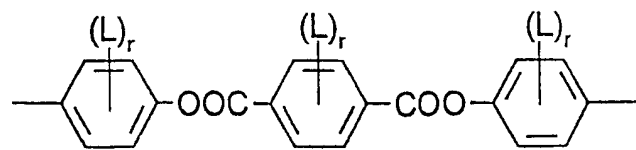
II f



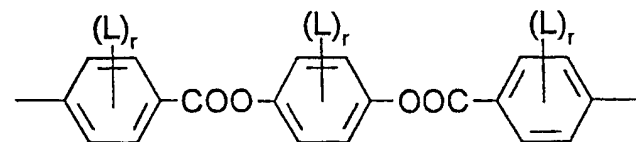
II g



II h



II i



II k

其中 L 各自独立地是卤素，氰基或硝基或具有 1-7 个碳原子的烷基，烷氧基或链烯基，其中后三种基团的一个或多个氢原子可以由 F 或 Cl 取代和 r 是 0, 1 或 2。

条件是式 1 中 MG^1 和 MG^2 不同时为 1, 4-亚苯基。

2、根据权利要求 1 的手性掺杂剂，其中 r 是 0 和 R^1 和 R^2 各自独立地是具有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基。

3、液晶材料，包括至少一种根据权利要求 1 或 2 的手性掺杂剂。

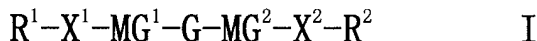
4、液晶材料，包括至少一种根据权利要求 1 或 2 的手性掺杂剂和至少一种具有至少一个可聚合官能团的可聚合内消旋化合物。

5、根据权利要求 3 或 4 的液晶材料，包括 0.001-15wt% 的至少一种根据权利要求 1 或 2 的手性掺杂剂。

6、具有手性液晶相的聚合物膜，其中液晶相包括至少一种根据权利要求 1 或 2 的手性掺杂剂。

手性掺杂剂和包含它的液晶材料和聚合物膜

本发明涉及通式(I)的手性掺杂剂:

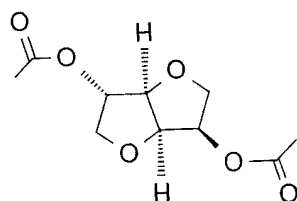


其中

R^1 和 R^2 各自独立的是具有至多 25 个碳原子的直链或支链烷基基团, 它们可以是未取代的或由卤素或 CN 单或多取代的, 一个或多个非相邻 CH_2 基团, 在每种情况下可以各自独立地被 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, 或 $-C\equiv C-$ 以一种使氧原子不直接相连的方式所取代,

X^1 和 X^2 各自独立的是 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, 或单键,

G 是以下手性二价结构基元



和

MG^1 和 MG^2 各自独立的是通式 II 的内消旋或内消旋性承载基团



其中

Z 是 $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-O-CH_2-$, $-CH_2O-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ 或单键,

A^1 和 A^2 各自独立的是 1,4-亚苯基, 其中一个或多个 CH 基团可以由 N 取代, 1,4-亚环己基, 其中一个或多个非相邻 CH_2 基团可以由 O 和/或 S 取代, 1,4-亚环己烯基, 1,4-亚二环(2,2,2)辛基, 哌啶-1,4-二基, 萘-2,6-二基, 十氢萘-2,6-二基, 或 1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基, 所有这些基团都

可以是未取代的，由卤素，氰基或硝基或具有 1-7 个碳原子的烷基，烷氧基或链烷酰基单或多取代的，其中后三种取代基中的一个或多个氢原子可以进一步由 F 或 Cl 取代，和

m 是 0, 1, 2 或 3。

本发明还涉及包括至少一种通式(I)的手性掺杂剂和任选的至少一种可聚合的内消旋化合物的液晶材料。

本发明进一步涉及此类液晶材料在制备具有手性液晶相的聚合物膜，有源和无源光学元件或彩色过滤器以及液晶显示器，例如 STN、TN、AMD-TN，温度补偿器，宾主型或相变型显示器，或者不含聚合物或聚合物稳定化的胆甾型结构(PFCT, PSCT)显示器等方面的用途。

本发明还涉及包括该通式(I)的手性掺杂剂的液晶材料的液晶显示器，和涉及具有手性液晶相的聚合物膜材，它是通过将包括至少一种通式(I)的手性掺杂剂和任选的至少一种可聚合的化合物的液晶材料进行(共)聚合反应所获得的。

手性掺杂剂被用来诱发或增大用于液晶显示器的液晶介质分子的螺旋扭矩。根据等式(1)，分子螺旋体的螺距(该螺距对于大部分实际应用是足够的)大致与手性掺杂剂在液晶基质混合物中的浓度成反比：

$$p = \frac{1}{HTP} \cdot \frac{1}{c} \quad (1)$$

比例系数是手性掺杂剂的螺旋扭转力(HTP)。

对许多应用来说，希望有显示出扭转的 LC 混合物。这些是例如相变型显示器，宾主型显示器，无源和有源基质型 TN 和 STN 显示器，如 AMD-TN，包括具有温度补偿特性的此类显示器，如通过合适选择单独使用或与其它手性掺杂剂一起使用的根据本发明的胆甾型掺杂剂。对这些应用来说，理想的是获得具有高 HTP 的手性掺杂剂，以为诱发所需螺距所需要的掺杂剂的量。

对许多应用来说，希望具有显示强螺旋形扭转性能和因此具有短螺距长度的 LC 混合物。例如在用于选择性反射胆甾型显示器的液晶混合物中，

所选择的螺距必须使得由胆甾型螺旋线反射的波长的最大值在可见光范围之内。另一可能的用途是用于光学元件的具有手性结晶相的聚合物膜，如胆甾型宽带偏光镜或手性液晶迟滞膜。

从等式(1)看出，短螺距可通过使用高用量的掺杂剂或通过使用高 HTP 的掺杂剂来获得。然而，现有技术的手性掺杂剂常常显示出低的 HTP，从而需要高用量的掺杂剂。这是不利的，因为，当手性掺杂剂仅仅作为纯对映体使用时，它们非常昂贵而且很难合成。

此外和甚至在许多更重要的情况下，当以高用量使用现有技术的手性掺杂剂时，它们常常负面影响液晶主体(host)混合物的性能，如介电的各向异性 $\Delta\epsilon$ ，粘度，驱动电压或转换时间。

因此，非常需求易于合成的高 HTP 的手性掺杂剂，它们能够少量使用，显示出胆甾型螺距的改进的温度稳定性(例如通过使用恒定的反射波长)，和不影响液晶主体(host)混合物的性能。

本发明的目的是提供具有这些性能的手性掺杂剂，但它们无以上所讨论现有技术中的掺杂剂的缺点。

已经发现，该目的可通过提供根据通式 I 的手性掺杂剂来获得。

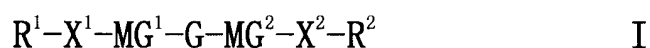
本发明的手性掺杂剂包含以 1,4:3,6-二脱水-D-山梨糖醇为基础的手性结构基元，它们从天然糖中可经济和方便地获得。

包括 1,4:3,6-二脱水-D-山梨糖醇作为结构元件的手性可聚合的内消旋化合物公开在 WO 95/16007 中。

在 Makromolekulare Chemie(高分子化学)，188(4)，731-40(1987)中 G. Wulff 等人描述了用作模板标记(template-imprinted)乙烯基或丙烯酸聚合物的手性交联剂的非-内消旋 1,4:3,6-二脱水-D-山梨糖醇-2,5-二甲基丙烯酸酯。

然而，在 WO 95/16007 中和由 G. Wulff 等人描述的化合物具有反应活性和因此，对多数应用来说不是足够稳定。

因此，本发明的目的是通式 I 的手性掺杂剂

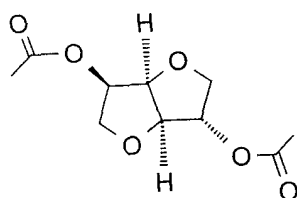


其中

R^1 和 R^2 各自独立的是具有至多 25 个碳原子的直链或支链烷基基团, 它们可以未取代的, 由卤素或 CN 单或多取代的, 一个或多个非相邻 CH_2 还可能被 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, 或 $-C\equiv C-$ (在每种情况下相互独立) 以一种使氧原子不直接相连的方式所取代,

X^1 和 X^2 各自独立的是 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, 或单键,

G 是以下手性二价结构基元



和

MG^1 和 MG^2 各自独立的是通式 II 的内消旋或内消旋承载基团



其中

Z 是 $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ 或单键,

A^1 和 A^2 各自独立的是 1,4-亚苯基, 其中一个或多个 CH 基团可以由 N 取代, 1,4-亚环己基, 其中一个或多个非相邻 CH_2 基团可以由 O 和/或 S 取代, 1,4-亚环己烯基, 1,4-亚二环(2,2,2)辛基, 哌啶-1,4-二基, 萘-2,6-二基, 十氢萘-2,6-二基, 或 1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基, 所有这些基团都可以是未取代, 由卤素, 氰基或硝基或具有 1-7 个碳原子的烷基, 烷氧基或链烷酰基单或多取代, 其中后三种取代基中的一个或多个氢原子可以由 F 或 Cl 取代, 和

m 是 0, 1, 2 或 3。

本发明的另一目的是包括至少一种通式(I)的手性掺杂剂和任选的至少一种可聚合的内消旋化合物的液晶材料。

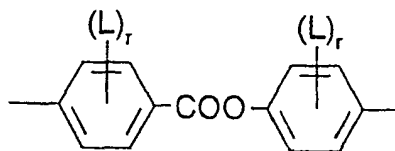
本发明进一步的目的是以上所述液晶材料在制备具有手性液晶相的聚

合物膜，有源和无源光学元件或彩色过滤器以及液晶显示器，例如 STN、TN、AMD-TN，温度补偿器，宾主型或相变型显示器，或者不含聚合物或聚合物稳定化的织构(PFCT, PSCT) 胆甾型显示器等方面的用途。

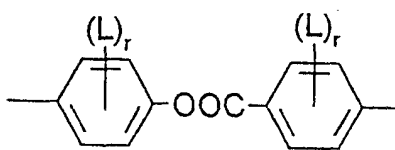
本发明的其它目的是包括至少一种通式(I)的手性掺杂剂的液晶材料的胆甾型液晶显示器。

本发明的另外一个目的是具有手性液晶相的聚合物膜材，它是通过将包括至少一种通式(I)的手性掺杂剂和任选的至少一种可聚合的内消旋化合物的液晶材料进行(共)聚合反应所获得的。

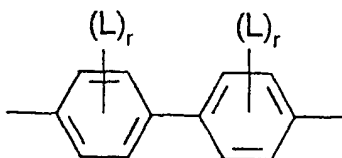
在通式 I 的手性掺杂剂中，特别优选的是其中 MG^1 和 MG^2 是根据以下通式来选择的那些：



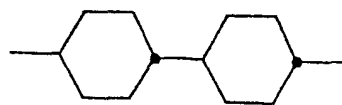
II a



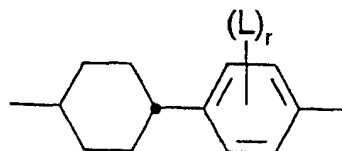
II b



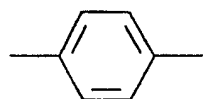
II c



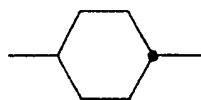
II d



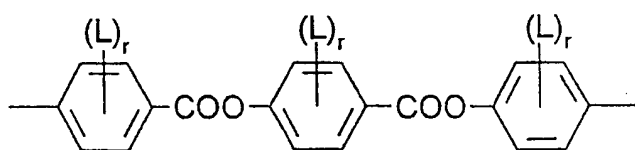
II e



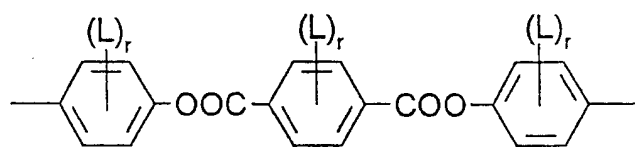
II f



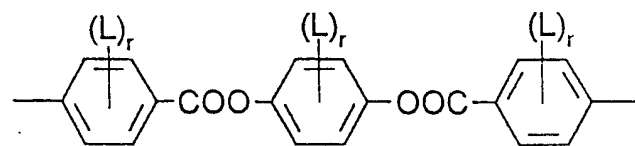
II g



II h

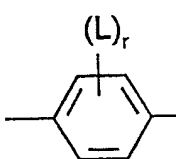
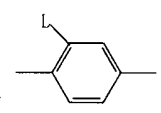
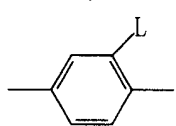
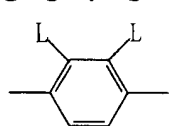
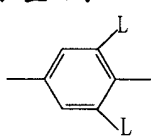


II i



II k

在通式 IIa - IIk 中, 在每种情况下 L 各自独立的是卤素, 氰基或硝基或具有 1-7 个碳原子的烷基, 烷氧基或链烷酰基, 其中后三种取代基中的一个或多个氢原子可以由 F 或 Cl 取代以及 r 是 0, 1 或 2。

在这些优选的通式中的基团  非常优选表示 ,  或  还有 , 其中 L 各自独立地具有以上所给出的意义中的一个。

在优选的化合物中，其中 MG^1 和 MG^2 选自通式 IIa, IIb, IIc, IIId 和 IIe 的那些是特别优选的。

在优选的化合物中，特别优选的是其中 MG^1 和 MG^2 选自通式 IIa 和 IIb 的那些。

在这些特别优选的化合物中， r 特别优选 0。进一步优选的是 MG^1 和 MG^2 是 IIa 和 IIb 的化合物，其中至少两个芳族环由 $(L)_r$ 取代， r 是 1 或至少一个环由 $(L)_r$ 取代， r 是 2， L 如以上所定义。

如果 R^1 和 R^2 是烷基或烷氧基，即，端部 CH_2 基团由 $-O-$ 取代，它可以是直链或支链，具有 2, 3, 4, 5, 6, 7, 或 8 个碳原子，因此优选是，例如，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，乙氧基，丙氧基，丁氧基，戊氧基，己氧基，庚氧基，或辛氧基，进一步优选甲基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，甲氧基，壬氧基，癸氧基，十一烷氧基，十二烷氧基，十三烷氧基或十四烷氧基。

氧杂烷基，即一个 CH_2 基团由 $-O-$ 取代，优选是直链 2-氧杂丙基(=甲氧基甲基)，2-(=乙氧基甲基)或 3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基)，2-, 3-或 4-氧杂戊基，2-, 3-, 4-或 5-氧杂己基，2-, 3-, 4-, 5-或 6-氧杂庚基，2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 或 7-氧杂辛基或 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-或 8-氧杂壬基或 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 或 9-氧杂癸基，例如。

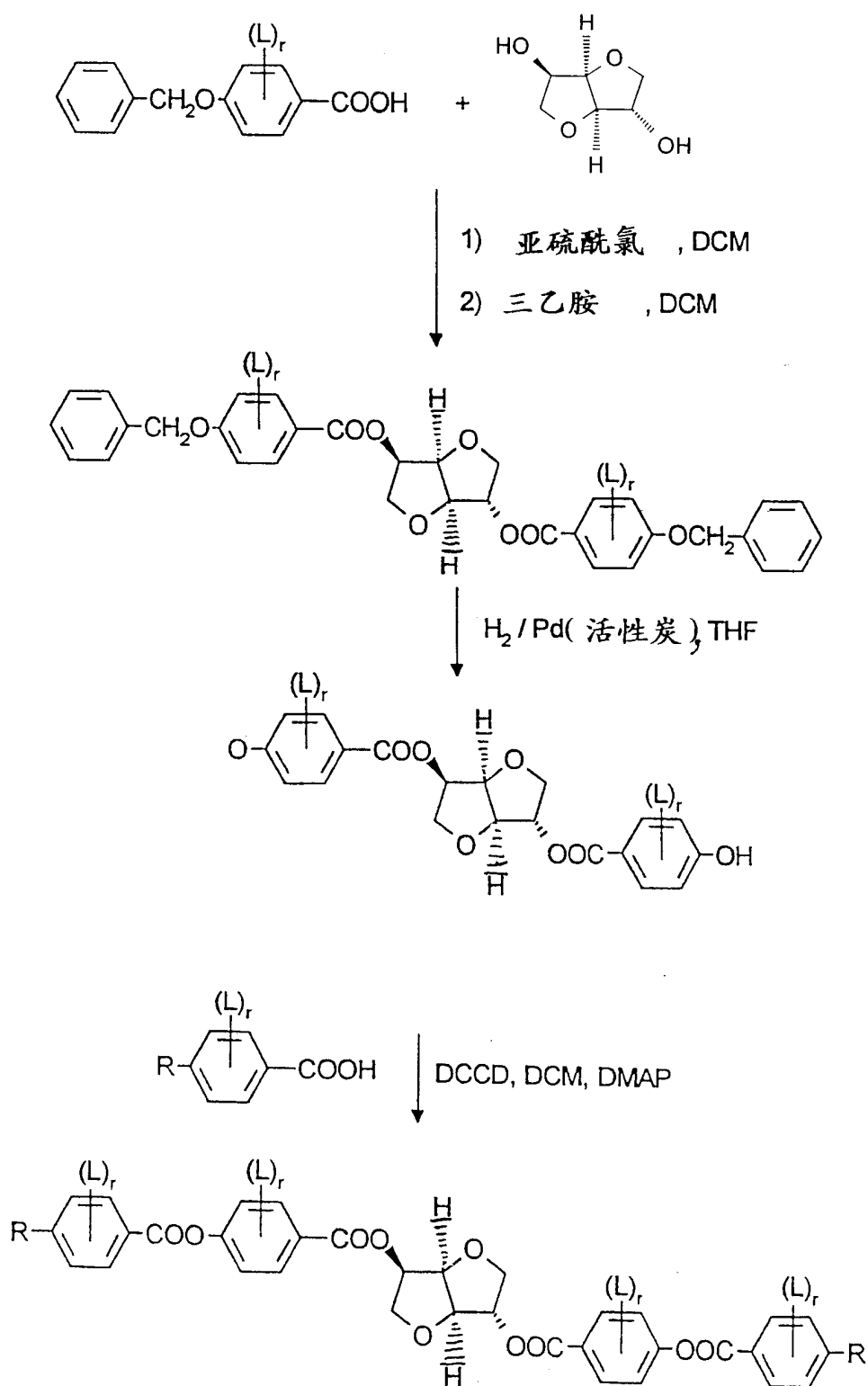
在优选的化合物中， R^1 和 R^2 优选具有 1-12 个碳原子的烷基或烷氧基。

在通式 I 中 X^1 和 X^2 是指 $-O-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-OCO-$ 或单键。

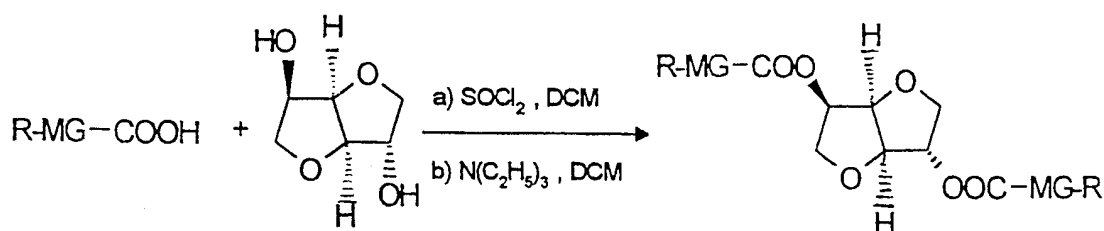
L 优选是 F, Cl, CN, NO_2 , CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , $COCH_3$, COC_2H_5 , CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$, OC_2F_5 ，特别优选 F, Cl, CN, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , $COCH_3$ ，和 OCF_3 ，最优选 F, CH_3 , OCH_3 和 $COCH_3$ 。

在通式 I 的化合物中， R^1 和 R^2 在二价手性基团 G 两端的 MG^1 和 MG^2 可以相同或不同。特别优选的是通式 I 的化合物，其中 R^1 和 R^2 以及 MG^1 和 MG^2 相同。

本发明手性掺杂剂可根据以下反应方案或以类似于以下的反应方案来合成：

反应方案 1:

反应方案 2



DCCD=二环己基碳化二亚胺，DMAP=二甲基氨基吡啶，

DCM=二氯甲烷

在反应方案 1 和 2 中，R 是指具有 1-12 个碳原子的烷基或烷氧基，L 和 r 具有上述给定的意义和 MG 具有通式 IIa-IIg 的各种意义中的一种。

本发明手性掺杂剂可以用于显示出液晶基质的扭转分子结构的显示器如超扭转或有源基质液晶显示器的液晶材料，或用于包括具有手性液晶相的液晶材料的显示器中，如铁电型显示器或胆甾型显示器的手性近晶态或手性向列型(胆甾型)材料。

因此，本发明的另一目的是包括至少一种通式(I)的手性掺杂剂的液晶材料。

本发明的另外一个目的是包括含有至少一种通式(I)的手性掺杂剂的胆甾型液晶材料的液晶显示器。

通式 I 的本发明手性掺杂剂显示出高的 HTP 值。因此，具有高螺旋扭矩，即短的胆甾间距的液晶材料可以通过使用本发明掺杂剂来制备，或当少量使用本发明掺杂剂时，可以获得具有中等螺旋扭矩的液晶材料。

本发明掺杂剂的高 HTP 值使得它们能够与其它掺杂剂一起用于具有液晶混合物特性如胆甾间距，和显示器的特性如临界电压的温度补偿器。

在本发明的优选实施方案中，手性掺杂剂在向列液晶混合物中显示出

了 HTP 的强温度依赖性。

本发明掺杂剂是更理想的，因为它们只在很小程度上影响液晶材料的物理性能。

因此，当例如通式 I 的手性掺杂剂与具有正介电各向异性的液晶材料（它们在液晶显示器中使用）混合时， $\Delta\epsilon$ 只是稍稍减小和液晶材料的粘度只在很少程度上提高。这将导致显示器有较低的电压和改进的转换时间，当与包括普通掺杂剂的显示器相比时。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，在向列液晶混合物中，手性掺杂剂显示出 HTP 的低温度依赖性。

根据本发明的液晶材料优选包括 0.001-15wt%，特别 0.01-7wt%，和特别优选 0.1-4wt% 的通式 I 的手性掺杂剂。

根据本发明的液晶材料优选包括 1-3 种，更优选 1 或 2 种，特别 1 种通式 I 的手性掺杂剂。

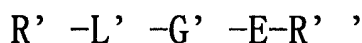
对以上所述的温度补偿器应用来说，液晶材料优选含有包含至少一种通式 I 的手性掺杂剂的手性组分。

在本发明的优选实施方案中，液晶材料由 2-25 种，优选 3-15 种化合物组成，其中至少一种是通式 I 的手性掺杂剂。其它化合物优选是选自向列或产生向列性物质的低分子量液晶化合物，例如是已知类型的氧化偶氮苯，苄叉苯胺，联苯，三联苯，苯甲酸苯基酯或环己基酯，环己烷羧酸苯基酯或环己基酯，环己基苯甲酸苯基酯或环己基酯，环己基环己烷羧酸苯基酯或环己基酯，苯甲酸环己基苯基酯，环己烷羧酸环己基苯基酯和环己基环己烷羧酸环己基苯基酯，苯基环己烷，环己基联苯，苯基环己基环己烷，环己基环己烷，环己基环己烯，环己基环己基环己烯，1,4-双-环己基苯，4,4'-双-环己基联苯，苯基-或环己基嘧啶，苯基-或环己基吡啶，苯基-或环己基吡嗪，苯基-或环己基二噁烷，苯基-或环己基-1,3-二噻烷，1,2-二苯基乙烷，1,2-二环己基乙烷，1-苯基-2-环己基乙烷，1-环己基-2-(4-苯基环己基)乙烷，1-环己基-2-二苯基乙烷，1-苯基-2-环己基苯基乙烷，任意性卤代的二苯乙烯，苄基苯基醚，二苯乙炔，取代的肉桂酸和其它类的向列性或产生向列性的物质。在这些化合物中 1,4-亚苯基也可以

是单-或二氟代的。

该优选实施方案的液晶材料是基于该类型的无手性化合物。

可能作为这些液晶材料的组分的最重要化合物可通过以下通式来表征



其中 L' 和 E 可以相同或不同, 在每种情况下各自独立地选自 $-\text{Phe}-$, $-\text{Cyc}-$, $-\text{Phe-Phe}-$, $-\text{Phe-Cyc}-$, $-\text{Cyc-Cyc}-$, $-\text{Pyr-Dio}-$, $-\text{B-Phe}-$ 和 $\text{B-Cyc}-$ 的二价基团和它们的镜面对映体, 其中 Phe 是未取代或氟取代的 1,4-亚苯基, Cyc 是反式-1,4-亚环己基或 1,4-亚环己烯基, Pyr 是嘧啶-2,5-二基或吡啶-2,5-二基, Dio 是 1,3-二噁烷-2,5-二基和 B 是 2-(反式-1,4-环己基)乙基, 嘧啶-2,5-二基, 吡啶-2,5-二基, 1,3-二噁烷-2,5-二基。

在这些化合物中, G' 选自以下二价基团: $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{N}(\text{O})\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CY}-$, $-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{COO-Phe-COO}-$ 或单键, 其中 Y 是卤素, 优选氯或 $-\text{CN}$ 。

R' 和 R'' 在每种情况下各自独立地选自具有 1-18, 优选 3-12 个碳原子的烷基, 链烯基, 烷氧基, 链烯氧基, 烷氧基羰基或烷氧基羰氧基, 或 R' 和 R'' 的一个是 $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NCS}$ 或 $-\text{CN}$ 。

在这些化合物的大多数中, R' 和 R'' 在每种情况下各自独立地选自具有不同链长度的烷基, 链烯基或烷氧基, 其中在向列性介质中碳原子的总数通常在 2-9, 优选 2-7 之间。

大部分这些化合物或其混合物是商业上可以获得的。所有这些化合物或者是已知的或者可以通过本身已知的方法来制备, 如在文献中所描述的 (例如在标准著作如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart), 在已知的或适合于该反应的反应条件下是准确的。这里也可以使用各种已知的变体, 但此处没有列举。

本发明的掺杂剂特别用于各向异性的聚合物凝胶和用于胆甾型液晶显示器如相变型显示器或者不含聚合物或聚合物稳定化的胆甾型织构显示器 (PFCT, PSCT) 的胆甾型液晶材料中。

根据本发明的手性掺杂剂的另外一个优点是包括这些掺杂剂的胆甾型

液晶材料显示出对反射波长 $d\lambda/dT$ (T =温度, λ =反射波长最大值)的低温度依赖性。

胆甾型显示器被描述在例如 W0 92/19695, W0 93/23496, US 5, 453, 863 或 US 5, 493, 430 中, 这些文件的全部内容被引入作为参考。

而且, 包括它们的各向异性聚合物凝胶和显示器被公开在例如 DE 195 04 224 和 GB 2 279 659 中。

已经发现, 包括本发明掺杂剂的 PSCT 显示器与包括常规掺杂剂的显示器如 R 811 或 CB 15 (它们可通过 Merck KGaA (Darmstadt, 德国) 购买) 相比, 减少了响应时间, 减低了电压和提高了对比度。例如, 由根据本发明的手性掺杂剂替代了常规掺杂剂的 PSCT 显示器显示出减少了高达 50% 的转换时间。

使用本发明掺杂剂制得的胆甾型膜意外地显示出改进的亮度, 导致在彩色平面织构体和几乎透明的聚焦锥形态 (conic state) (它利用黑色背板形成黑色) 之间有更好的对比度。

包括这些掺杂剂的本发明手性掺杂剂和液晶材料特别用于制备具有手性液晶相的取向聚合物膜, 如胆甾型或手性层列性聚合物膜。

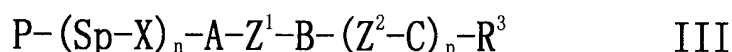
用作宽波段偏振化器的取向胆甾型聚合物膜的例子见于 EP 0 606 940, 而在 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203, 113-126 (1991) 中 I. Heynderickx 和 D. J. Broer 描述了由液晶二丙烯酸酯制备的且包含低分子量手性掺杂剂的交联型胆甾型聚合物膜。EP 0 562 681 A1 公开了具有包含手性低分子量化合物而且显示出压电作用的层列性结构体的聚合物网络。

已经发现, 通过使用本发明手性掺杂剂制得的胆甾型聚合物膜更亮, 与包括现有技术的掺杂剂的膜如以上提到的 R 811 或 CB 15 相比而言。

为了制备各向异性聚合物凝胶或取向聚合物膜, 除添加通式 I 的手性掺杂剂外, 液晶材料还应该包括至少一种可聚合的内消旋化合物。

因此, 本发明的又一个优选实施方案是包括至少一种通式 I 的手性掺杂剂和至少一种可聚合的内消旋化合物的液晶材料。

可聚合的内消旋化合物优选具有通式 III



其中

P 是 $\text{CH}_2=\text{CW}-\text{COO}-$, $\text{WCH}=\text{CH}-\text{O}$, $\text{WHC}-\text{CH}$ 或 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{苯基}-(\text{O})_K-$, 其中 W 是 H, CH_3 或 Cl 和 K 是 0 或 1。

Sp 是具有 1-20 个碳原子的间隔基,

X 选自 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$ 或单键,

n 是 0 或 1

Z^1 和 Z^2 分别为 $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 或单键,

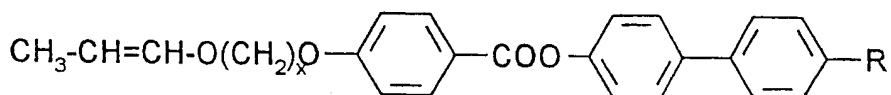
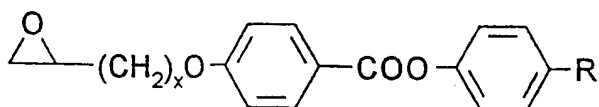
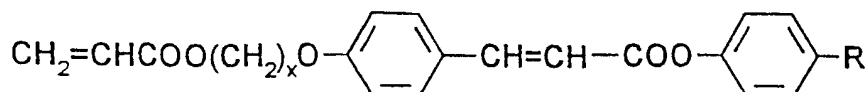
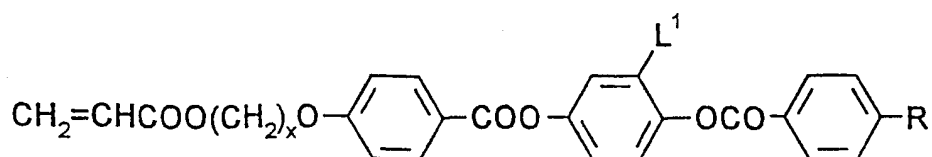
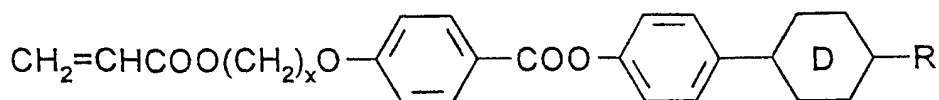
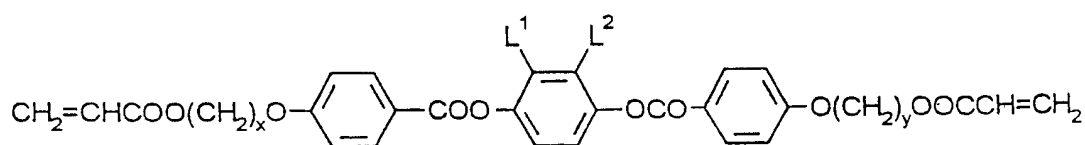
A, B 和 C 分别为 1,4-亚苯基, 其中, 一个或多个 CH 基团可以由 N, 1,4-亚环己基取代, 其中, 一个或多个非相邻 CH_2 基团可以由 O 和/或 S, 1,4-亚己烯基, 1,4-亚二环(2,2,2)辛基, 哌啶-1,4-二基, 萘-2,6-二基, 十氢化萘-2,6-二基, 1,2,3,4-四氢-萘-2,6-二基, 所有这些基团都可能是未取代的, 被卤素, 氰基或硝基基团或具有 1-7 个碳原子的烷基或烷氧基单或多取代, 其中后三种取代基中的一个或多个氢原子可以由 F 或 Cl 取代,

p 是 0, 1 或 2, 和

R^3 是具有至多 25 个碳原子的烷基基团, 它们可以是未取代的, 由卤素或 CN 单-或多取代的, 一个或多个非相邻 CH_2 基团也可能(在各种情况下各自独立)被 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}$ 以一种使氧原子不直接相连的方式所取代, 或 R 是卤素, 氰基或独立地具有对 $\text{P}-(\text{Sp}-\text{X})_n$ 给定的一个意义。

根据通式 III 的可聚合内消旋化合物被描述在例如 WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; DE 4,408,171 或 DE 4,405,316 中。然而, 在这些文件中所公开的化合物仅仅被认为是实施例, 它并不限制本发明的范围。

而且, 以下所列出的化合物给出了典型的代表可聚合内消旋化合物的例子, 然而, 它只是举例性质并无限意义, 而是用来解释本发明:



其中, x 和 y 分别独立地是 1-12, D 是 1,4-亚苯基或 1,4-亚环己基, R 是卤素, 氰基或具有 1-12 个碳原子的烷基或烷氧基和 L^1 和 L^2 各自独立地为 H , 卤素, CN , 或具有 1-7 个碳原子的烷基, 烷氧基, 链烷醇基,

通式 III 的可聚合内消旋化合物可以根据本身已知的和在以上引证的文件、例如标准有机化学著作如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart 中所述的方法来制备。

具有通式 III 的可聚合内消旋化合物能够是单活性或二活性, 即它们携带一个或两个可聚合官能团。

在本发明的优选实施方案中, 液晶材料包括至少一种手性掺杂剂, 通式 III 至少一种单活性化和至少一种二活性化合物。

在另一个优选的实施方案中, 液晶材料包括至少一种本发明的手性掺

杂剂和至少两种通式 III 的单活性化化合物。

包括通式 I 的手性掺杂剂和通式 III 的可聚合内消旋化合物的液晶材料另外包括一种聚合引发剂，当暴露在光化辐射如 UV 光下时，或当加热到一定温度以上时，该引发剂会分解。

本发明的另外一个目的是具有取向手性液晶相的聚合物膜材，它是通过将包括至少一种通式(I)的手性掺杂剂和至少一种优选具有通式 III 的可聚合内消旋化合物的液晶材料进行(共)聚合反应而获得的。

为了制备具有均匀取向的手性液晶相的聚合物膜材，本发明液晶材料例如可以被涂敷在基底上，通过将它们暴露在热或光化辐射下来现场重排(alignment)并聚合。重排和固化是在液晶材料的液晶相中进行的。

聚合反应可以例如通过使用 UV 光和在 UV 辐射下分解的光引发剂来实现。聚合反应也可以由加热到特定温度以上时分解的引发剂来引发。

作为基底，例如可以使用玻璃板或塑料膜。为了实现均匀重排，膜材例如可以借助刮刀修剪，或将可聚合材料放置在两片基底之间来修剪。有可能将电或磁场应用在带涂层的混合物中。

可聚合内消旋化合物的现场聚合反应的详细描述可以在 Makromolekulare Chemie 190 2255 (1989) 中 D. J. Broer 等人描述的文章中找到。

本发明的液晶材料另外包括一种或多种其它组分如，催化剂，增感剂，稳定剂，共反应单体或表面活性化合物。

例如，还有可能添加具有两个或多个可聚合官能团的非内消旋化合物来提高聚合物的交联度。二官能化非内消旋单体的典型例子是二丙烯酸烷二醇酯或二甲基丙烯酸烷二醇酯。具有两个以上可聚合基团的非内消旋单体的典型的例子是三甲基丙烯酸(三羟甲基丙烷)酯或四丙烯酸季戊四醇酯。

为了制备各向异性聚合物凝胶，液晶材料可以按照上述方法现场聚合，然而，在此情况下，没有必要进行可聚合材料的重排工作。

从以上描述中，现有技术熟练的人员可以容易地确定本发明的必要特征，而在不脱离本发明的精神和范围的前提下能够对本发明作各种变化和

改性以使之适应各种用途和条件。

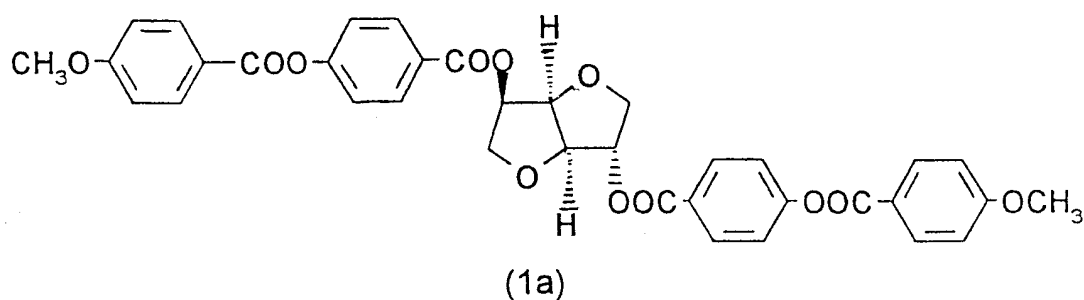
无需进一步解释，现有技术中熟练人员相信，使用前面的描述，可以充分使用本发明。因此，以下实施例只作为举例性的例子而没有以任何方式限制本公开物。

在前面叙述和下面的实施例中，除非另有说明，所有温度均指摄氏度(°C)和所有份数和百分数均以重量计。以下缩写被用于说明化合物的液晶相特性：

K=结晶；N=向列性；S=层列性；Ch=胆甾型；I=各向异性。这些符号之间的数值指相转变温度(°C)。

实施例 1

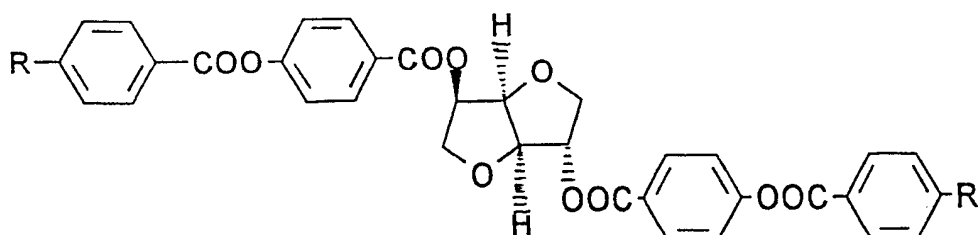
根据反应方案 1 制备化合物(1a)：



该化合物显示出相特性参数 K 139 I 和显示出非常高的 HTP 值 $75\mu\text{m}^{-1}$ ，根据在作为主体(host)混合物的商品向列型液晶混合物 E 063(购自 Merck Ltd., Poole, UK)中测得的结果，它具有以下性能：

清亮点	78.5 °C
双折射率	0.224
介电各向异性	+14.6
粘度(20 °C)	38 mm ² /s

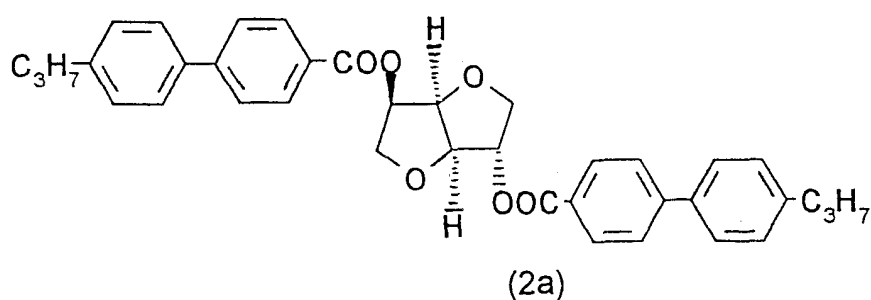
类似地制备下面化合物：



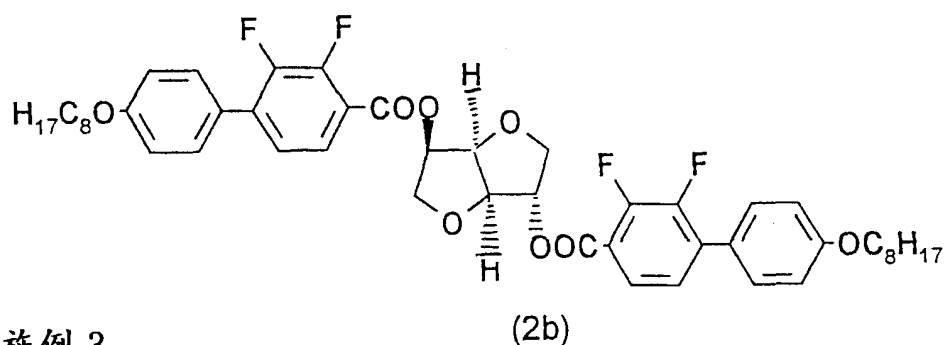
No.	R	相特性参数	HTP(在 E 063 中)
1b	C ₅ H ₁₁	K 126.1 I	56μm ⁻¹
1c	OC ₆ H ₁₃	K 139.8 I	
1d	C ₇ H ₁₅	K 133 I	

实施例 2

根据反应方案 2 制备化合物 (2a)。该化合物具有相特性参数 K 221.9 I

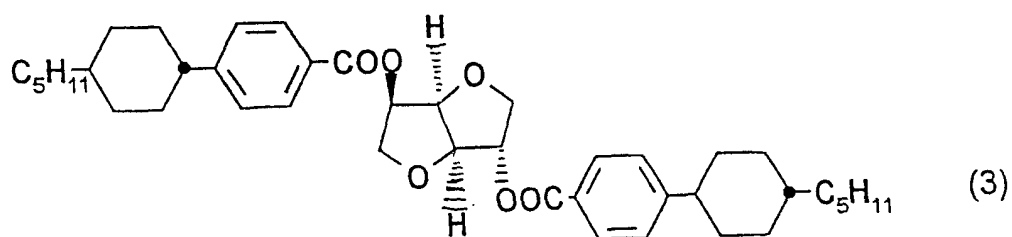


类似地制备化合物 (2b)，该化合物具有相特性参数 K 149.4 I



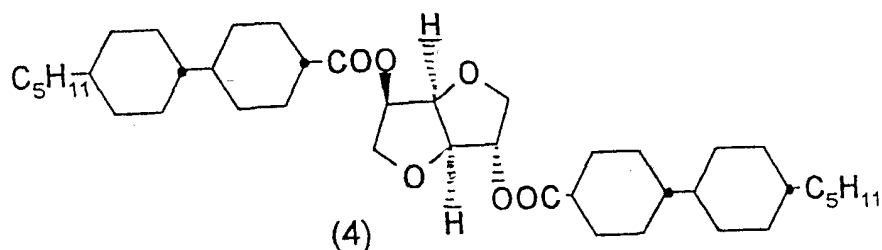
实施例 3

根据反应方案 2 制备化合物 (3)。根据在主体 (host) 混合物 E 063 中测量，该化合物具有相特性参数 K 177 I 和显示出 HTP 值 36μm⁻¹。



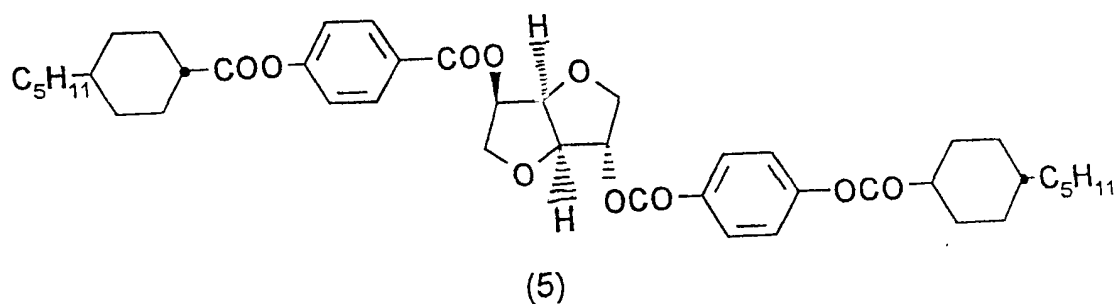
实施例 4

根据反应方案 2 制备化合物 (4) 和该化合物具有相特性参数 K 236 I。



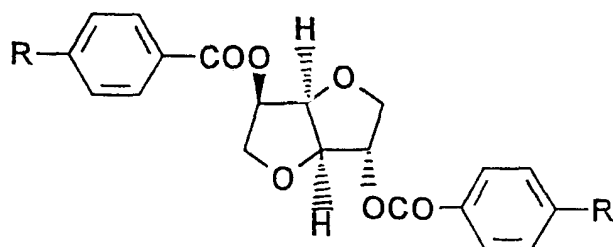
实施例 5

根据反应方案 1 制备化合物 (5) 和该化合物具有相特性参数 K 204 I。



实施例 6 (比较例)

根据反应方案 2 制备以下化合物。

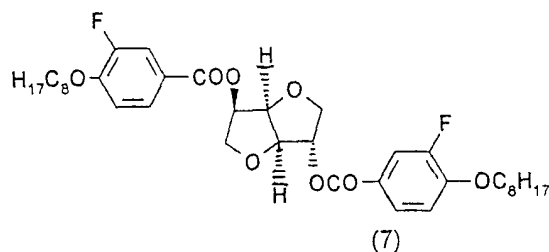


No.	R	相特性参数	HTP (在 E 063 中)
6a	OCH ₃	K 96.7 I	
6b	OC ₄ H ₉	K 102.3 I	

6c	OC_6H_{13}	K 89.4 I	$51\mu\text{m}^{-1}$
6d	C_5H_{11}	K 76.4 I	

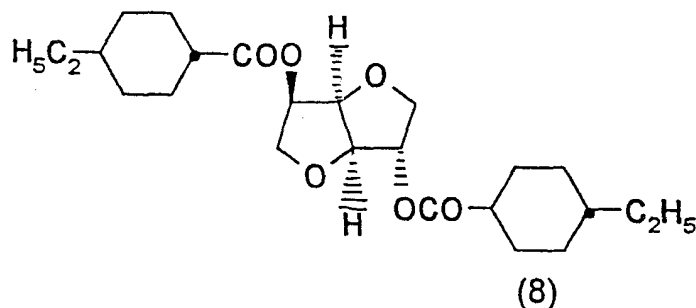
实施例 7

根据反应方案 2 制备化合物 (7) 和该化合物具有相特性参数 K 83.1 I。



实施例 8

根据反应方案 2 制备化合物 (8)。根据在主体 (host) 混合物 E 063 中测量, 该化合物具有相特性参数 K 114 I 和显示出 HTP 值 $28\mu\text{m}^{-1}$ 。



实施例 9

配制以下混合物:

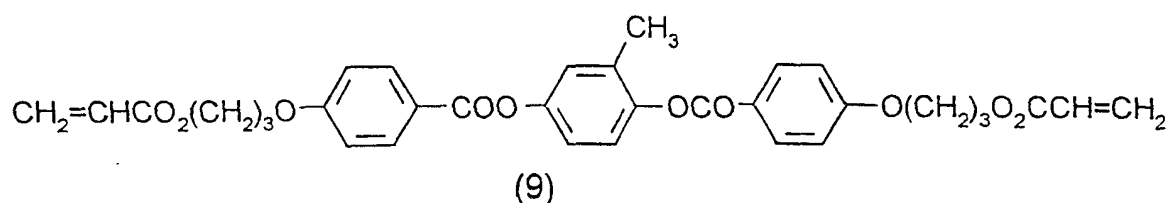
化合物 (9) 95.5%

化合物 (1a) 3.5%

Irgacure369 1.0%

Irgacure369 是从 Ciba Geigy AG (Basel, 瑞士) 购买的光引发剂。

化合物 (9) 是二反应活性可聚合化合物, 它被公开在如 EP-A2-0 331 233 中。



该化合物具有相特性参数 Ch 118 I。

该混合物以薄膜形式在两玻璃片之间于 80℃ 下用 UV 灯以 3mW/cm² 的辐射剂量进行固化，得到亮绿色的在 550nm 下具有反射波长最大值的胆甾型聚合物膜。该薄膜的亮度明显好于通过使用现有技术的手性掺杂剂如 R-811 或 CB15(购自 Merck, KGaA, Darmstadt) 所制备的膜的亮度。

实施例 10

向显示出以下性能的商品向列型液晶混合物 BL 106(购自 Merck Ltd., Poole, UK) 中添加 3.5wt% 的化合物 (1a)：

清亮点	73.7℃
双折射率	0.213
介电各向异性	+16.6

在添加手性掺杂剂 (1a) 之后，该混合物具有相特性参数 Ch 71 I，和显示出反射波长 λ 为 572nm。因此通过掺杂剂 (1a) 稍微改变了 BL 106 的清亮点。

实施例 11 (比较例)

向显示出以下性能的商品向列型液晶混合物 E44(购自 Merck Ltd., Poole, UK) 中添加 5.5wt% 的化合物 (6b)：

清亮点	100℃
双折射率	0.263
介电各向异性	+16.8

在添加手性掺杂剂 (6b) 之后，该混合物具有相特性参数 Ch 88.5 I，和显示出胆甾型反射波长 λ 为 550nm(25℃) 和 570nm(70℃)，具有较低温度依赖性 $d\lambda / dT$ 0.44nm/℃。

实施例 12 (比较例)

向显示出以下性能的商品向列型液晶混合物 E63 (购自 Merck Ltd., Poole, UK) 中添加 5.0wt% 的化合物 (6b)：

清亮点	88℃
双折射率	0.224

介电各向异性 +15.6

在添加手性掺杂剂(6b)之后,该混合物具有相特性参数 Ch 74.4 I,和显示出胆甾型反射波长 λ 为 583nm(25℃)和 604nm(70℃),具有较低温度依赖性 $d\lambda / dT$ 0.47nm/℃。

实施例 13 (比较例)

向显示出以下性能的商品向列型液晶混合物 MLC-6422(购自 Merck Darmstadt, 德国)中添加 6.0wt%的化合物(6b):

清亮点 93℃
双折射率 0.1978

在添加手性掺杂剂(6b)之后,该混合物具有相特性参数 Ch 78.5 I,和显示出胆甾型反射波长 λ 为 550nm(25℃)和 606nm(70℃),具有较低温度依赖性 $d\lambda / dT$ 1.24nm/℃。

实施例 14 (比较例)

在向列型液晶混合物 MLC-6422 中添加 7.0wt%的化合物(6d)。

在添加手性掺杂剂(6d)之后,该混合物具有相特性参数 Ch 72.9 I,和显示出胆甾型反射波长 λ 为 558 nm(25℃)和 644nm(70℃),具有较低温度依赖性 $d\lambda / dT$ 1.9nm/℃。

实施例 15 (比较例)

在向列型液晶混合物 MLC-6422 中添加化合物(6b) (7.0wt%)和化合物(6d) (4.0wt%)。

在添加手性掺杂剂之后,该混合物显示出胆甾型反射波长 λ 为 582 nm(25℃)和 668nm(70℃),具有较低温度依赖性 $d\lambda / dT$ 1.9nm/℃。

实施例 16 (比较例)

向显示出以下性能的商品向列型液晶混合物 BL 080 (购自 Merck Ltd., Poole, UK)中添加 4.5wt%的化合物(6c):

清亮点 87.2℃
双折射率 0.1546
介电各向异性 +14.5

在添加手性掺杂剂(6c)之后,该混合物显示出胆甾型反射波长 λ 为 630

nm(25℃)和 670nm(70℃)，具有较低温度依赖性 $d\lambda / dT$ 0.80nm/℃。

实施例 17

在商品向列型液晶混合物 BL 080 中添加 4.5wt%的化合物(1a)。在添加手性掺杂剂(1a)之后，该混合物具有相特性参数 Ch 83 I，和显示出了清亮点的稍微降低，和显示出胆甾型反射波长 λ 为 520nm(25℃)和 508 nm(70℃)，具有较低温度依赖性 $d\lambda / dT$ -0.24 nm/℃。

通过用本发明的一般性或特定描述的反应物和/或操作条件替代前面实施例中的那些反应物和条件，能够类似成功地重复进行前面的实施例。