

237047

本

申請日期	89.8.15
案 號	89108499
類 別 Int.-Cl	C09K 19/42, 19/20, 19/12, G08F 1/3

A4
C4

297047

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型	中 文	苯基苯甲酸酯衍生物及液晶組成物
	英 文	PHENYL BENZOATE DERIVATIVES AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION
二、發明 人 創 作	姓 名	1. 松井秋一 5. 後藤泰行 2. 近藤智之 6. 中川悅男 3. 宮澤和利 7. 澤田信一 (宮沢和利) 4. 大西德幸
	國 籍	1.-7. 皆屬日本
	住、居所	1. 千葉縣市原市辰巳台東2丁目17番地 2. 千葉縣市原市辰巳台東3丁目27番地2號 3. 千葉縣市原市ちはら台3-27-7 4. 千葉縣市原市辰巳台東2丁目17番地 5. 千葉縣市原市西廣462-2 6. 千葉縣市原市五井8890番地 7. 千葉縣市原市西廣316-1 168街區11
三、申請人	姓 名 (名稱)	窒素股份有限公司 (チッソ株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	大阪府大阪市北區中之島三丁目6番32號
	代 表 人 姓 名	後藤舜吉

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

207047

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
日本

1995年2月9日特願平7-46353

1995年6月27日特願平7-184933

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種新穎的液晶性化合物，其主要具有適合TN用液晶組成物之各物性，及一種液晶組成物，其係使用上述新穎的化合物且具適當的各種物性。

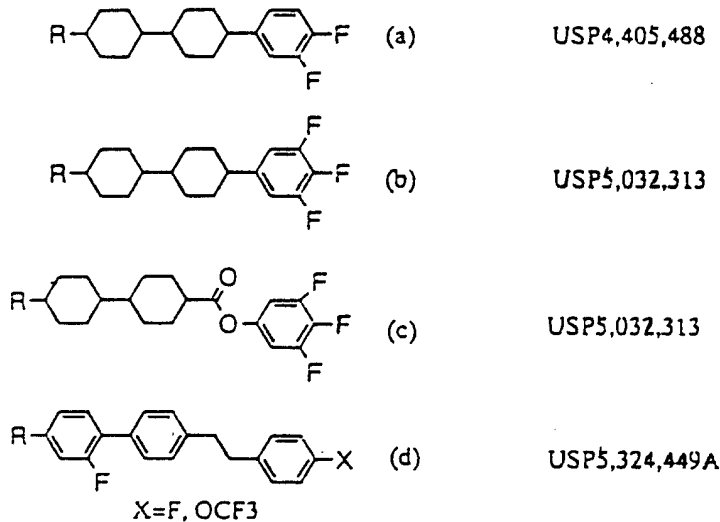
以往，液晶顯示元件係利用液晶物質所具有的光學異方性及介電係數異方性，其顯示方法有扭轉向列型(TN型)、超級扭轉向列型(STN型)、動態散射型(DS型)、賓主向列相型(G-H型)、畸變排列相型(DAP型)等。而且，此等之傳動方式有靜態傳動方式、時間劃分傳動方式、有效矩陣傳動方式、二周波傳動方式等，係為已知。使用此等液晶顯示元件之液晶物質的性質，視其之使用用途而有所不同，任何的液晶物質對水份，空氣，熱，光等外在環境因素而言都極為安定，且在以室溫為中心之儘可能廣泛的溫度範圍內呈現液晶相，具有低粘性及要求低的傳動電壓。此外，使用一般液晶顯示元件之液晶物質，為了調製適合各種顯示元件之介電係數異方性($\Delta \epsilon$)或折射率異方性(Δn)，必須由數種~二十數種的液晶性化合物所構成。因此，必須具有較佳的與其他液晶化合物之相溶性的效果，尤其是最近就使用的要求而言在不同的環境下其低溫相溶性亦需佳。

使具有在液晶化合物的末端以氟原子做為取代基之化合物，與具有以氧基做為取代基之化合物比較，一般呈現較小的介電係數異方性值($\Delta \epsilon$)及折射率異方性值(Δn)，但此作為特徵之經氟基取代的化合物具有較顯著優異的化學安定性且不會伴隨經時的變化而產生離子

五、發明說明 (2)

性雜質等。所以，目前盛行使用氟系化合物於以有效矩陣方式為首的各種模式。近年來該領域的開發傾向係有做為攜帶用 TV 之液晶元件的小型化，伴隨低電壓化的要求所產生的傳動電壓的降低作用，為了達成該目的廣大地進行開發具有大的介電係數異方性值 ($\Delta \epsilon$) 之化合物。

對氟系化合物而言，為了增加介電係數異方性值 ($\Delta \epsilon$)，可以增加氟原子的取代數目而達其效果，此係為該業者通常使用的方法。惟氟原子的取代數目與粘性成比例的關係，而且氟原子的取代數目與液晶相溫度範圍則成反比的關係，此係有經驗的該筆者所認知。因此，對於抑制粘性的上昇，且抑制液晶溫度範圍的下時，僅提高介電係數異方性 ($\Delta \epsilon$) 有所困難。經多氟原子取代的化合物例係如具下述構造之化合物。



比較化合物 (a), (b) 及 (c) 之介電係數異方性 ($\Delta \epsilon$) 的大小，結果可得 (c) > (b) > (a)。然而化合物 (c) 與其他的

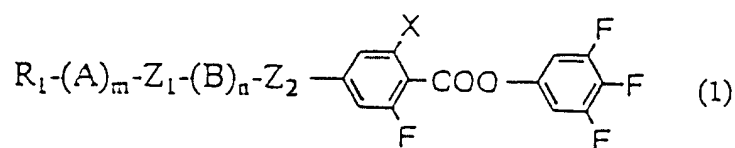
五、發明說明()

液晶化合物之相溶性，尤其是低溫相溶性不佳。另外，化合物(d)係為在分子架構之側方位上經氟原子取代的例子，惟該化合物之相溶性亦不佳。

本發明之目的係提供一種具有較低粘性，大介電係數異方性，及小折射率異方性，且與其他習知的液晶化合物(尤其是低溫相溶性)優異的新穎液晶性化合物及含有該物之液晶組成物。

本發明人等為了解決上述的問題，經過再三深入研究的結果，發現可做為具有高介電係數異方性之液晶性化合物的具苯基苯甲酸酯之部份構造，且酯羰基之鄰位經氟取代的化合物，檢討其物性可知酯羰基的鄰位經氟原子取代，可提高粘性且抑制液晶相溫度範圍降低，且比當初發明人等所預想的具更高的介電係數異方性，並可有效地改善與其他液晶化合物之相溶性(尤其是低溫相溶性)，發現該新穎液晶性物質，遂而完成本發明。

本發明之第一發明係為以一般式(1)所示之苯基苯甲酸酯衍生物。



(其中， R_1 係表示氫或碳數 1~10 之直鏈或支鏈烷基；該基中有 1 個或不相鄰接的 2 個 CH_2 基可被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基所取代； X 係表示氫或鹵素原子； A 、 B 各為獨立的 1,4-伸苯基或反式-1,4-伸環己基，該基亦可被

五、發明說明(4)

鹵素原子取代； Z_1 及 Z_2 互相為獨立的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4$ 或共價鍵； m 及 n 為互相獨立的 0 或 1)。

本發明第一發明之較佳型態之一係為具一般式(1)中 $m=n=0$ 、 Z_1 及 Z_2 共為共價鍵所示之苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第一發明之較佳型態之二係為具一般式(1)中 $m=1$ 、 $n=0$ 、 Z_1 、 Z_2 任一方為共價鍵，A 為反式-1,4-伸環己基之苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第一發明之較佳型態之三係為具一般式(1)中 $m=1$ 、 $n=0$ 、 Z_1 、 Z_2 任一方為共價鍵，A 為 1,4-伸苯基之苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第一發明之較佳型態之四係為具一般式(1)中 $m=1$ 、 $n=1$ 、且 A、B 各為反式-1,4-伸環己基之苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第一發明之較佳型態之五係為具一般式(1)中 $m=1$ 、 $n=1$ 、且 A 為反式-1,4-伸環己基，B 為 1,4-伸苯基之苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第一發明之較佳型態之六係為具一般式(1)中 $m=1$ 、 $n=1$ 、且 A 為 1,4-伸苯基，B 為反式-1,4-伸環己基之苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第一發明之較佳型態之七係為具一般式(1)中 $m=1$ 、 $n=1$ 、且 A、B 各為-1,4-伸苯基之苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第二發明係為一種至少由 2 種成份以上所成的液晶組成物，其特徵為至少含有一種以上本發明第一發明所記載的以一般式(1)所示之苯基苯甲酸酯衍生物。

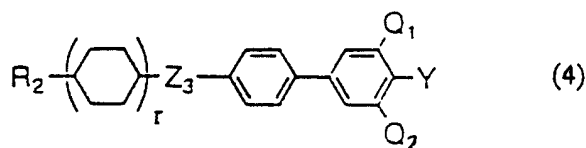
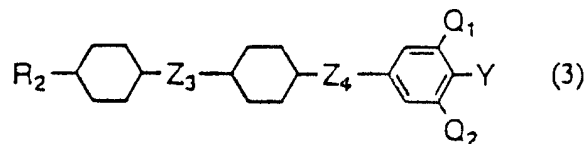
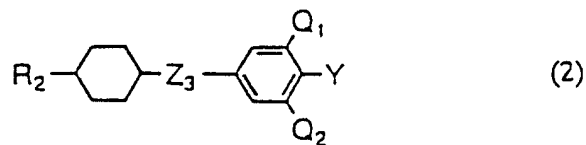
本發明第二發明之較佳型態之一，其特徵為含有第一成份為至少含有一種本發明第一發明所記載的以一般式(1)所示之苯基苯甲酸酯衍生物，且第二成份為一種或一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

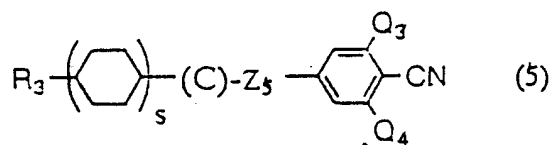
五、發明說明(5)

種以上選自以一般式(2)、(3)及(4)所成群之化合物。



(其中， R_2 係為碳數 1~10 之烷基； Y 係為 F 或 Cl； Q_1 及 Q_2 係各為獨立的 H 或 F； r 為 1 或 2； Z_3 及 Z_4 各為獨立的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或共價鍵)。

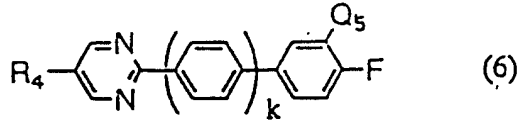
本發明第二發明之較佳形態之二，其特徵為含有做為第一成份之至少含有 1 種本發明第一發明所記載的以一般式(1)所示之苯基苯甲酸酯衍生物，做為第二成份之 1 種或 1 種以上選自以一般式(5)，(6)，(7)，(8)及(9)所成群的化合物



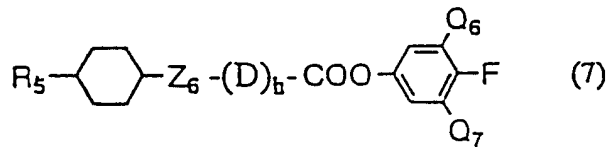
(其中， R_3 係表示碳數 1~10 之烷基或碳數 2~10 之烯基；其中任一亞甲基 ($-\text{CH}_2-$) 皆可被氧原子 ($-\text{O}-$) 所取代，惟不可連續的 2 個以上亞甲基被氧原子所取代， Z_5 係表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 或共價鍵； Q_3 及 Q_4 係表示 H

五、發明說明 (b)

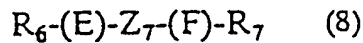
或 F ; C 係表示環己烷環，苯環或 1,3-二噁烷環 ; s 係表示 0 或 1)。



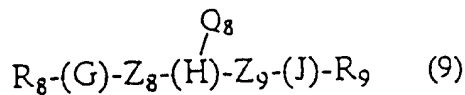
(其中，R₄ 係表示碳數 1~10 之烷基 ; Q₅ 係表示 H 或 F ; k 係表示 0 或 1)。



(其中，R₅ 係表示碳數 1~10 之烷基 ; D 係表示環己烷環或苯環 ; Q₆ 及 Q₇ 係各為獨立的 H 或 F ; Z₆ 係表示 -COO- 或共價鍵 ; h 係表示 0 或 1)



(其中，R₆ 及 R₇ 係各為獨立的碳數 1~10 之烷基，烷氧基或烷氧基甲基 ; E 係表示環己烷環、噁啉環或苯環 ; F 係表示環己烷環或苯環 ; Z₇ 係表示 -C≡C-、-COO-、-CH₂CH₂- 或共價鍵)



(其中，R₈ 係表示碳數 1~10 之烷基或烷氧基 ; R₉ 係表示碳數 1~10 之烷基、烷氧基或烷氧基甲基 ; G 係表示環己烷環或吡啉環 ; H 及 J 係各為獨立的環己烷環或苯環 ; Z₈ 係表示 -COO-、-CH₂CH₂- 或共價鍵 ; Z₉ 係表示

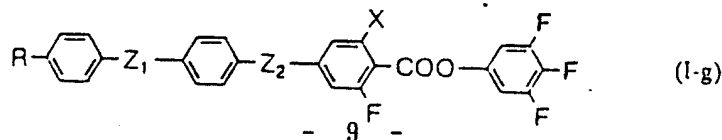
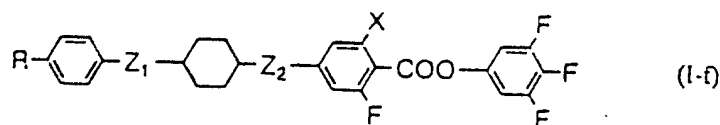
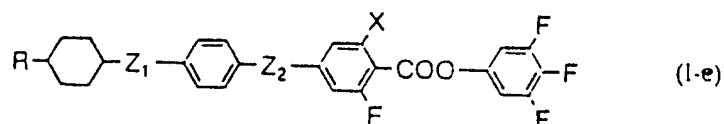
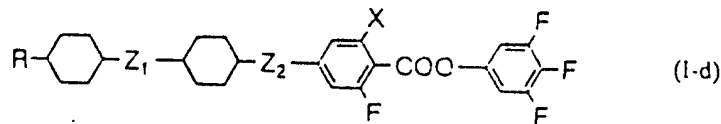
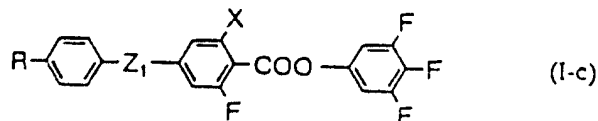
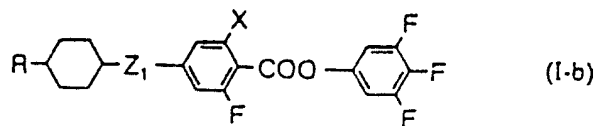
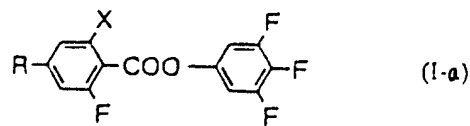
五、發明說明(7)

-C≡C-、-COO-或共價鍵；Q₈係表示H或F)。

本發明第三發明係為使用至少由2成份以上所成的液晶組成物之液晶顯示元件，其特徵為至少含有1種成份以上本發明第一發明所記載之以一般式(1)所示的苯基苯甲酸酯衍生物。

本發明第三發明所使用的液晶組成物之較佳形態，係為本發明第二發明所記載之任一形態的液晶組成物。

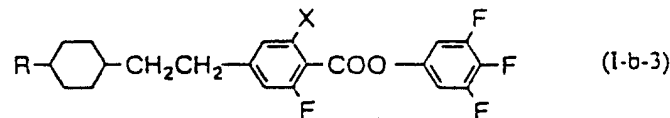
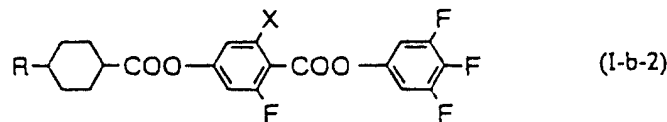
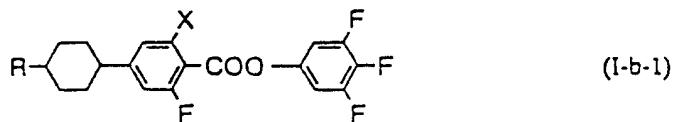
本發明第一發明之以一般式(1)所示的苯基苯甲酸酯衍生物之較佳形態，具體而言例如以下述(1-a)~(1-g)之一般式群所二的化合物。



五、發明說明 (8)

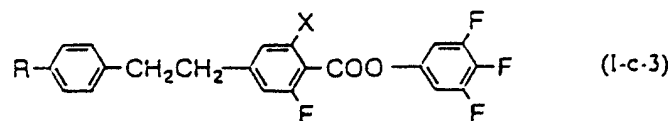
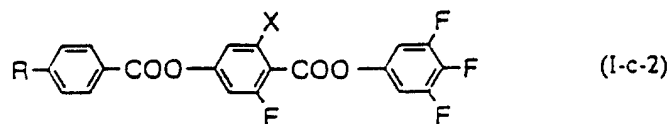
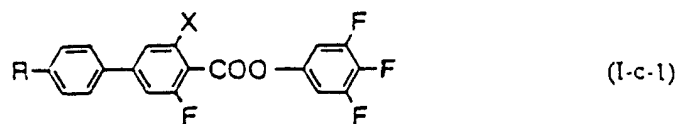
(其中，R 係表示氫或碳數 1~9 之直鏈或支鏈烷基，該基中 1 個或不相鄰接的 2 個 CH₂ 基可由氧原子或 -CH=CH- 基取代；X 係表示氫或鹵素原子；Z₁ 及 Z₂ 係表示互相獨立的 -CH₂CH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C- 或供價鍵)。

以一般式群 (1-b) 所示之較佳化合物的具體例係如下所示之化合物。

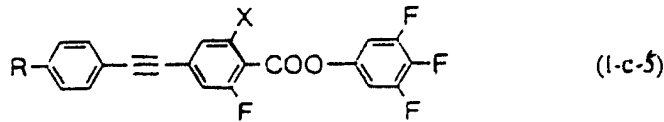
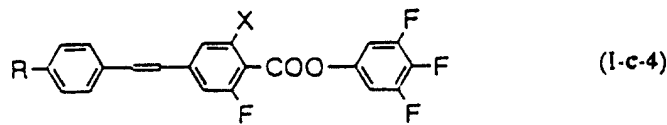


(其中，R 係表示氫或碳數 1~9 之直鏈或支鏈烷基，該基中 1 個或不相鄰接的 2 個 CH₂ 基可由氧原子或 -CH=CH- 基取代，X 係表示氫或鹵素原子)

以一般式群 (1-c) 所示之較佳化合物的具體例係如下述之化合物。

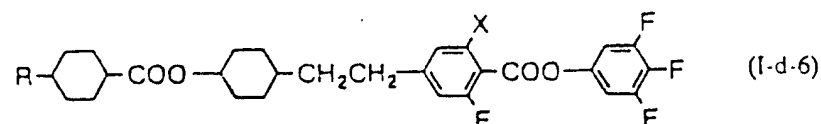
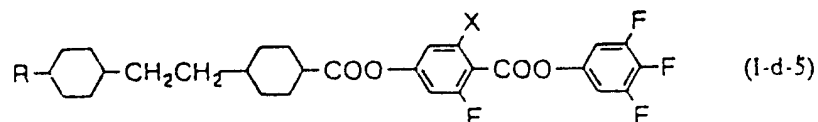
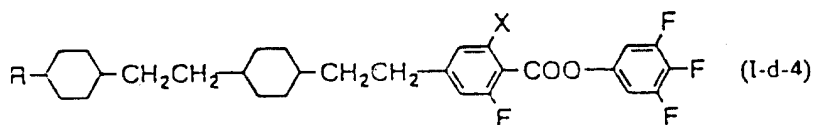
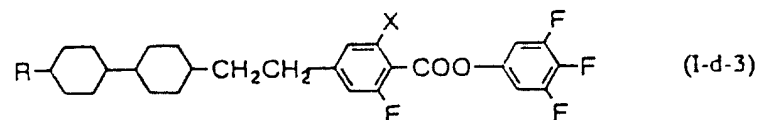
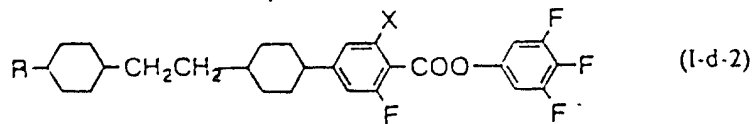
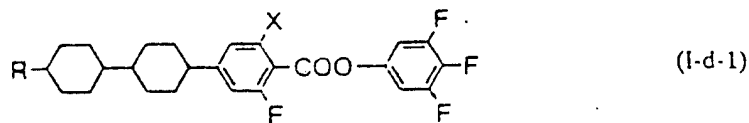


五、發明說明(9)



(其中，R 係表示氫或碳數 1~9 之直鏈或支鏈烷基；該基中 1 個或不相鄰接的 2 個 CH₂ 基可被氧原子或 -CH=CH- 基取代；X 係表示氫或鹵素原子)

以一般式群 (1-d) 所示之較佳化合物之具有例係如下述之化合物。



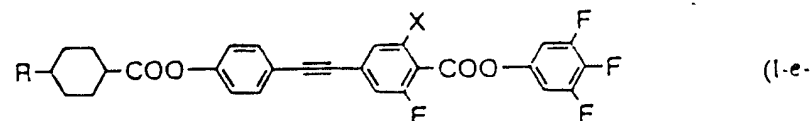
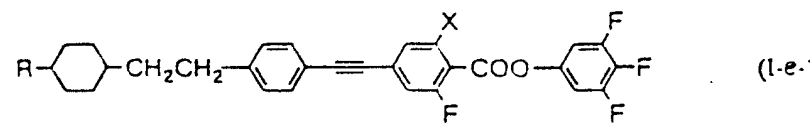
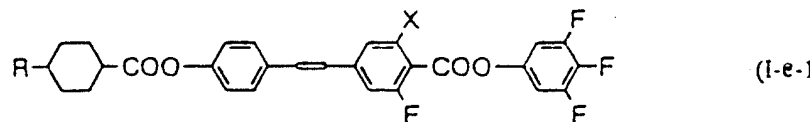
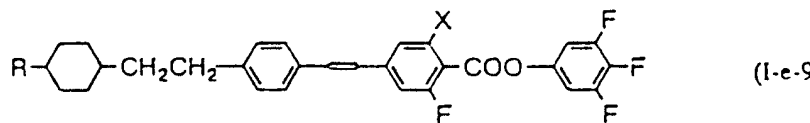
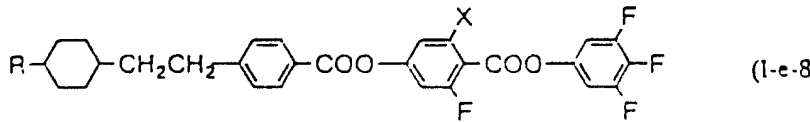
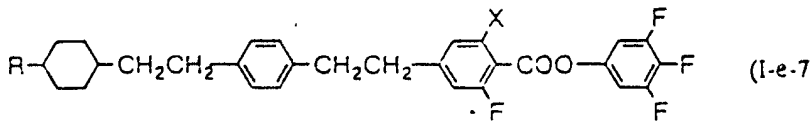
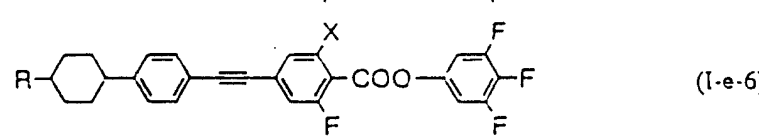
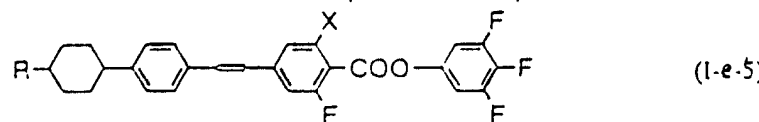
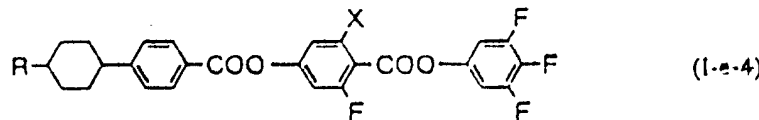
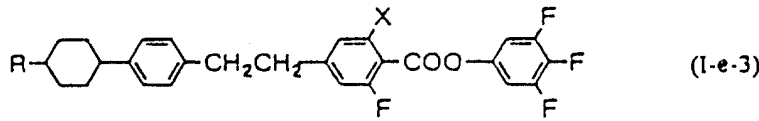
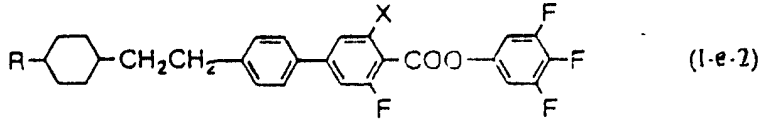
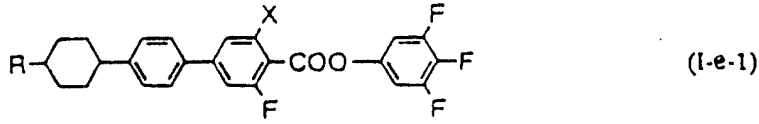
(其中，R 係表示氫或碳數 1~9 之直鏈或支鏈烷基，該基中 1 個或不相鄰接的 2 個 CH₂ 基可被氧原子或 -CH=CH- 基取代；X 係表示氫或鹵素原子)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

以一般式群 (1-e) 所示之較佳化合物之具體例係如下述之化合物。



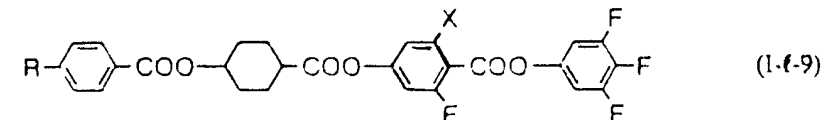
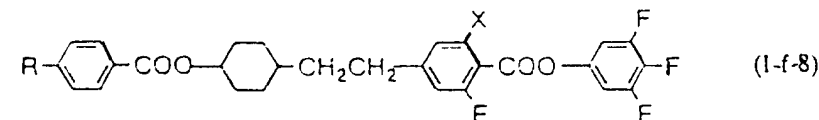
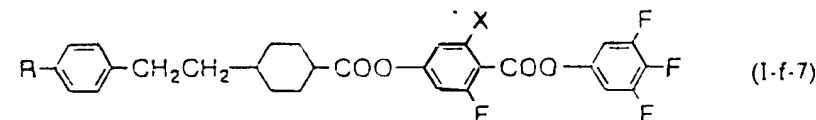
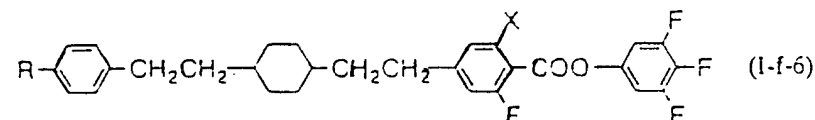
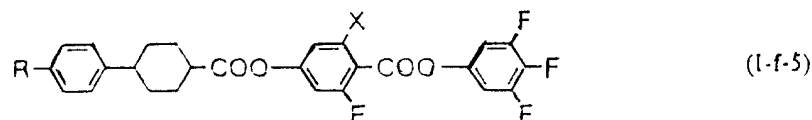
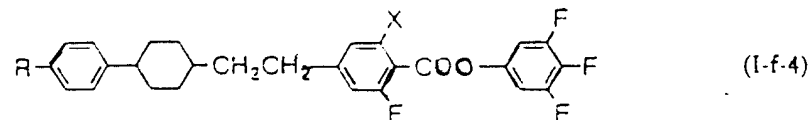
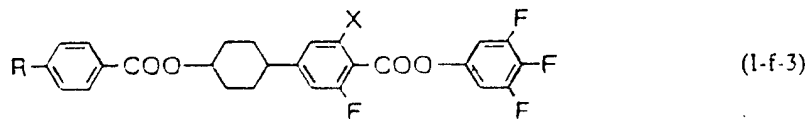
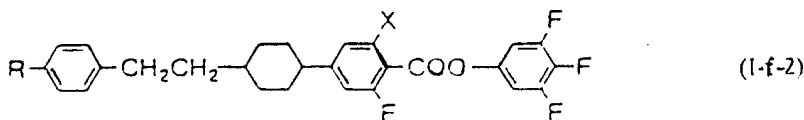
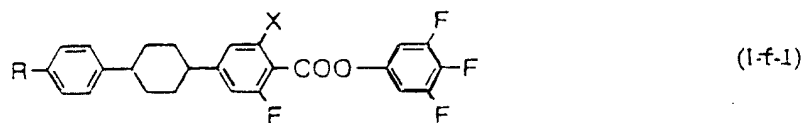
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

(其中，R 係表示氫或碳數 1~9 之直鏈或支鏈烷基，該基中 1 個或不相鄰接的 2 個 CH₂ 基可被氧原子或 -CH=CH- 基取代；X 係表示氫或鹵素原子)

以一般式群 (1-f) 所示之較佳化合物之具體例係如下述之化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

(其中，R 係表示氫或碳數 1~9 之直鏈或支鏈烷基，該基中 1 個或不相鄰接的 2 個 CH_2 基可被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代；X 係表示氫或鹵素原子)

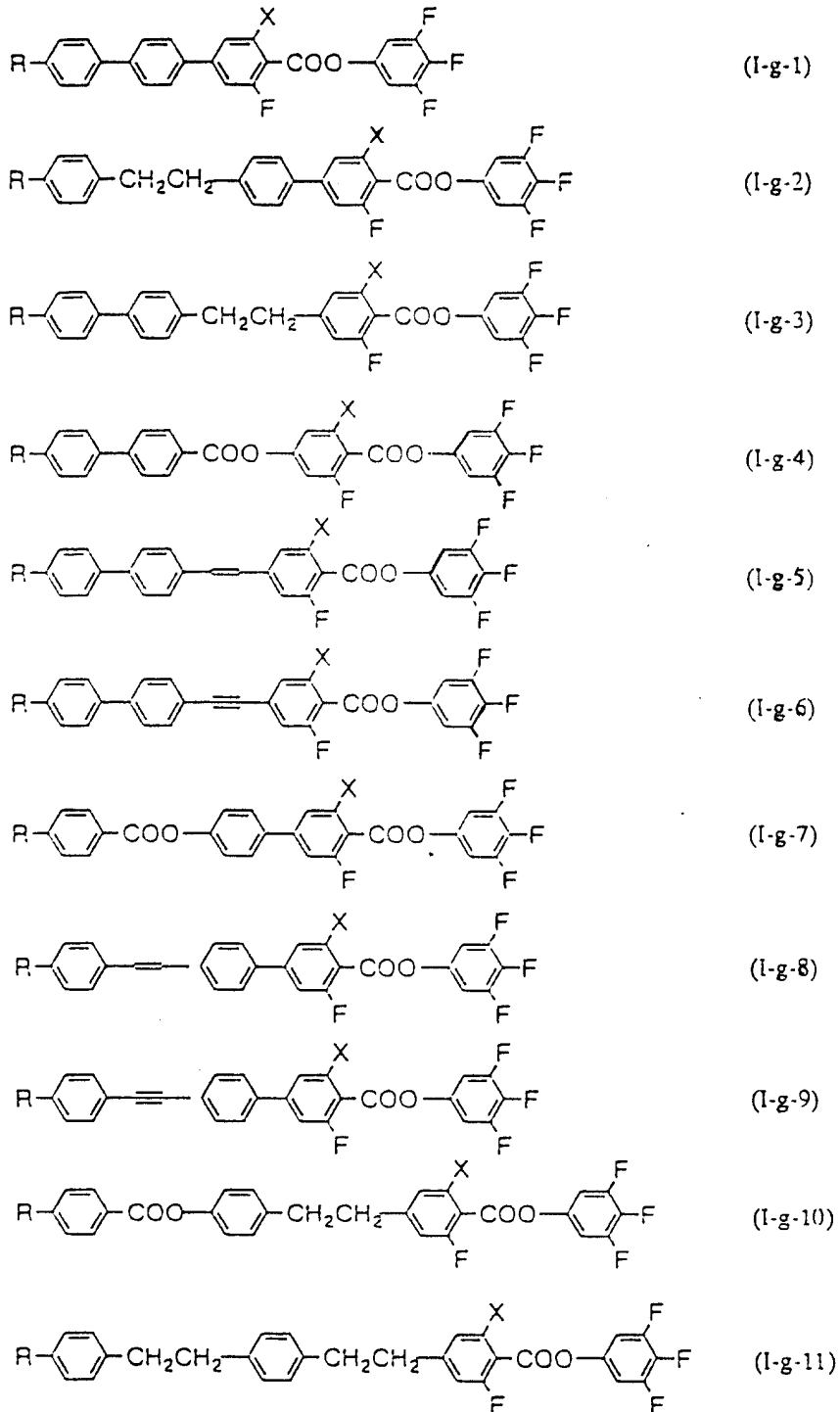
以一般式群 (1-g) 所示之較佳化合物的具體例係如下述之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

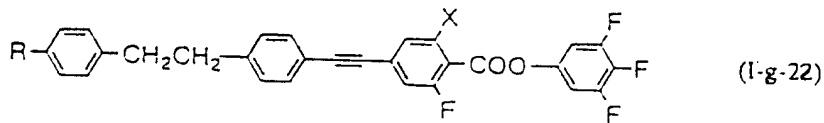
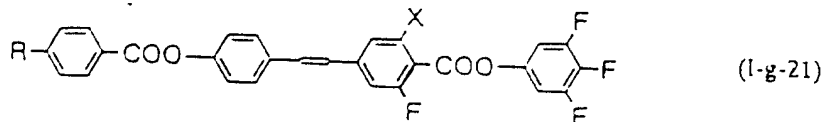
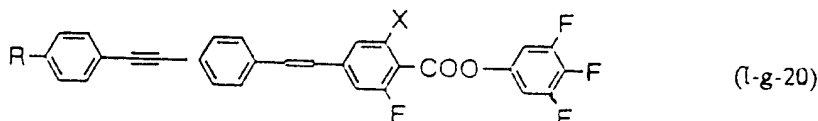
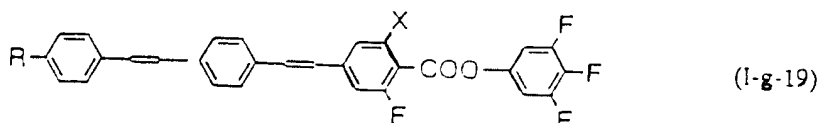
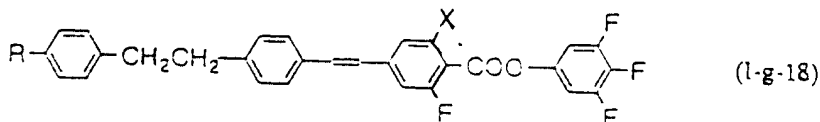
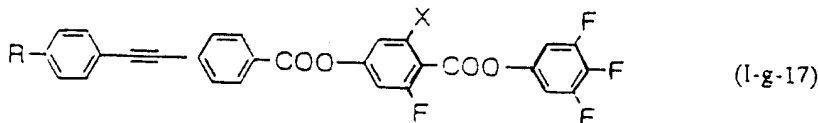
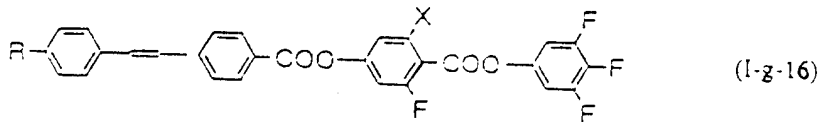
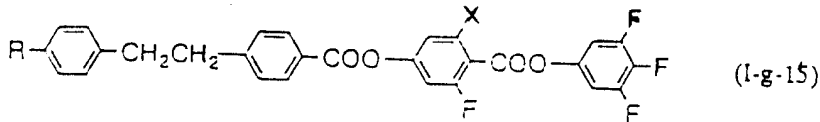
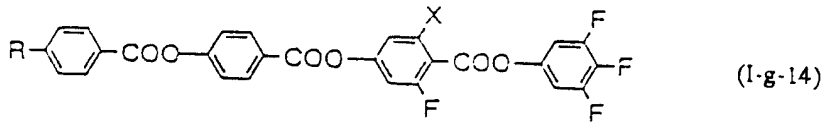
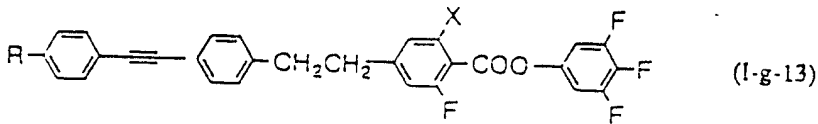
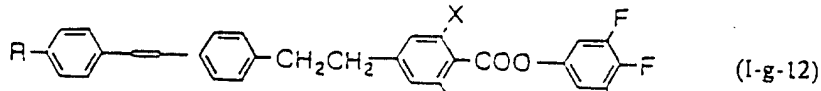
五、發明說明 (13)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

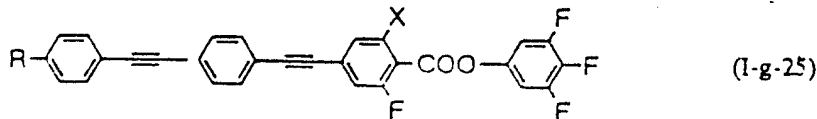
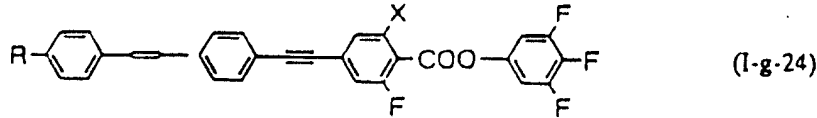
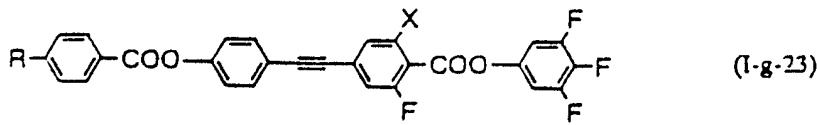
五、發明說明 (14)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)



(其中，R 係表示氫或碳數 1~9 之直鏈或支鏈烷基，該基中 1 個或不相鄰接的 2 個 CH₂ 基可被氧原子或 -CH=CH- 基取代；X 係表示氫或鹵素原子)

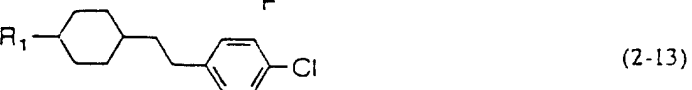
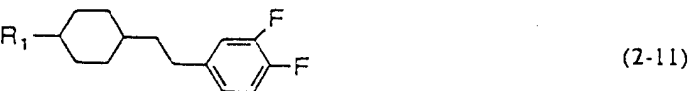
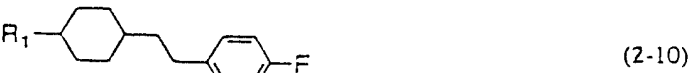
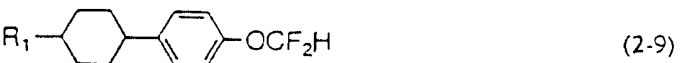
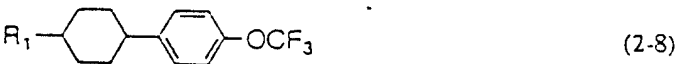
本發明第二發明之液晶組成物係含有 0.1~99 重量 % 1 種以上以一般式 (1) 所示之苯基苯甲酸酯衍生物，由於其具優良特性故為所企求。

更詳而言之，本發明所提供的液晶組成物，係在至少含有一種以一般式 (1) 所示之苯基苯甲酸酯衍生物的第一成份中，視液晶組成物之目的而定混合任意選自由一般式 (2)~(9) 所示之化合物群之化合物而完成。

本發明所使用的一般式 (2)~(4) 之化合物，較佳之例如下述化合物。

(R₁ 係表示烷基或烷氧基)

五、發明說明 (16)

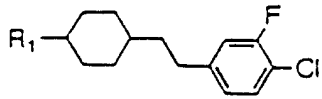


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

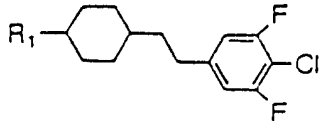
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(17)



(2-14)

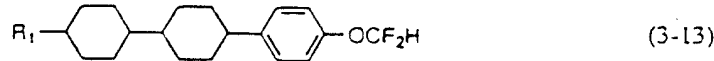
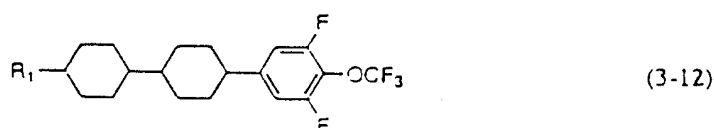
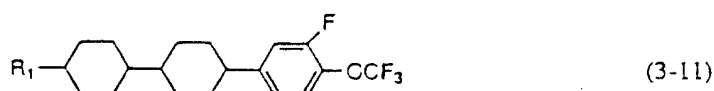
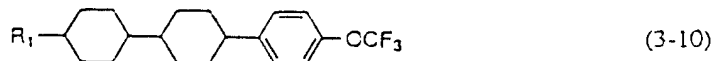
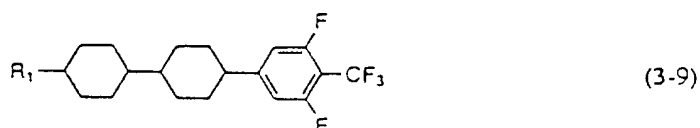
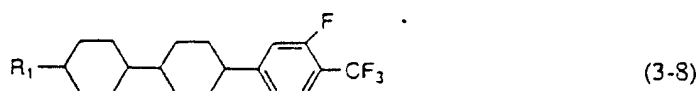
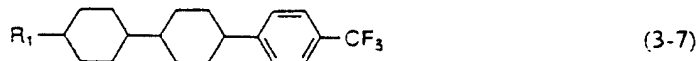
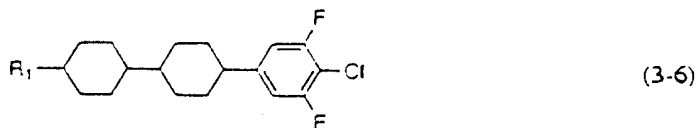
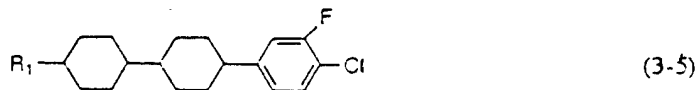
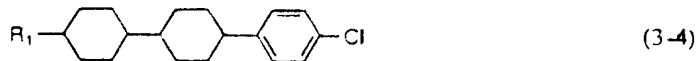
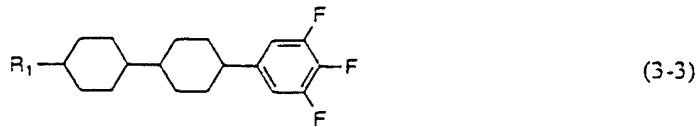
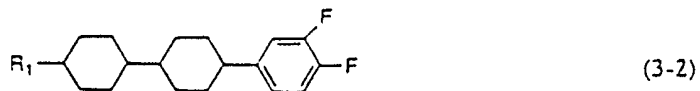
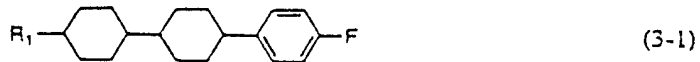


(2-15)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

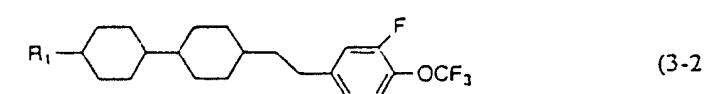
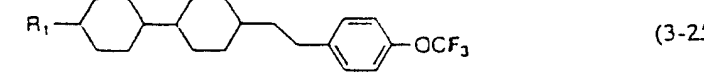
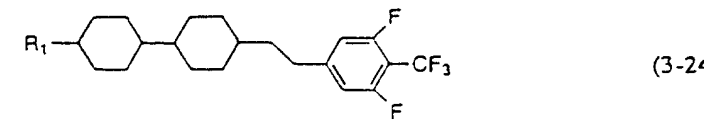
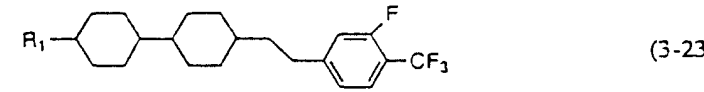
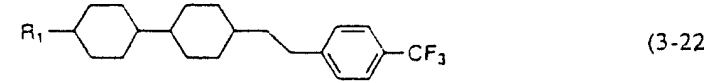
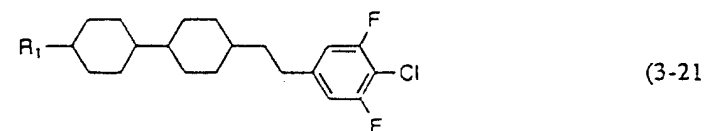
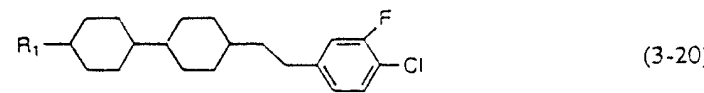
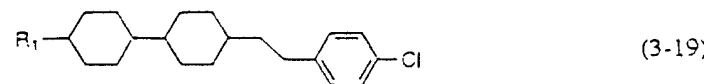
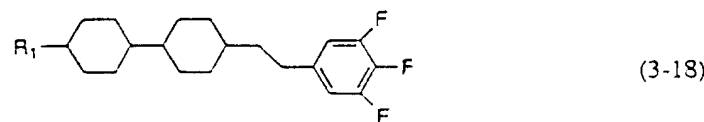
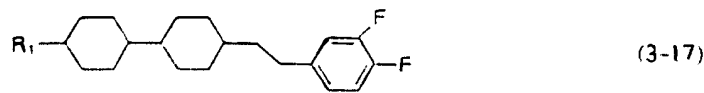
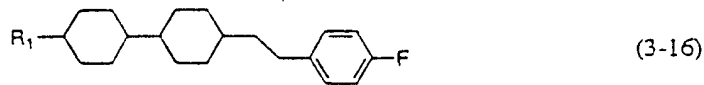
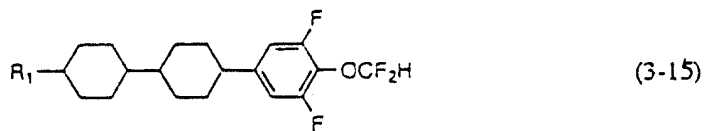
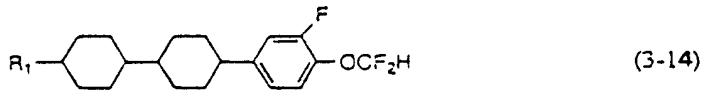
五、發明說明 (18)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

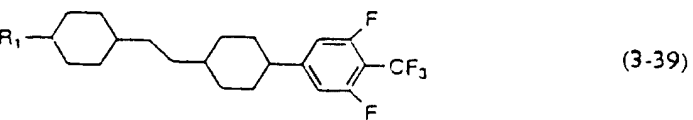
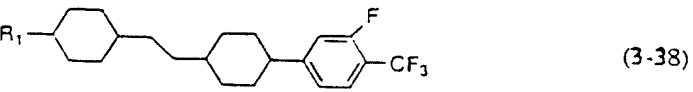
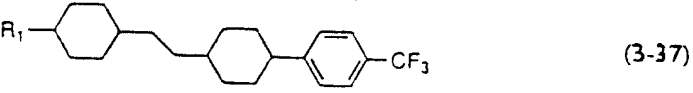
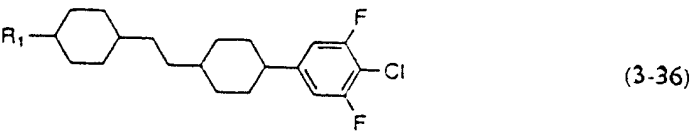
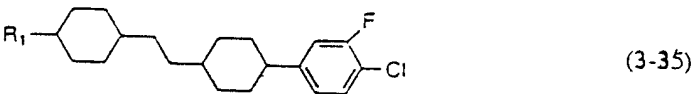
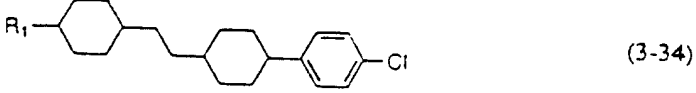
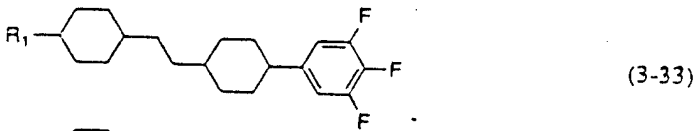
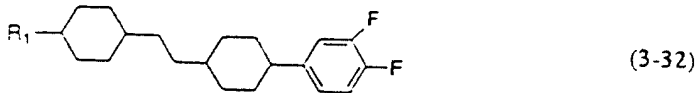
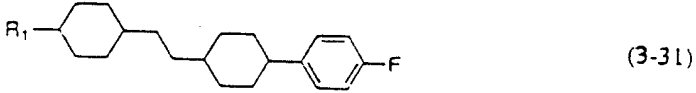
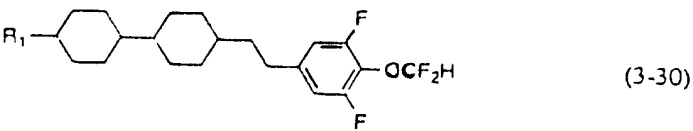
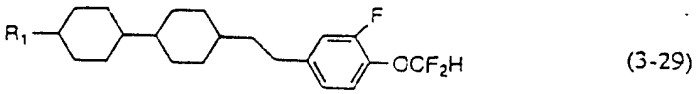
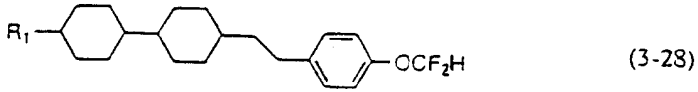
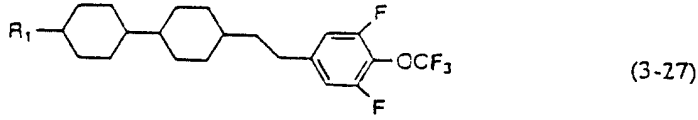
五、發明說明 (19)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (>)

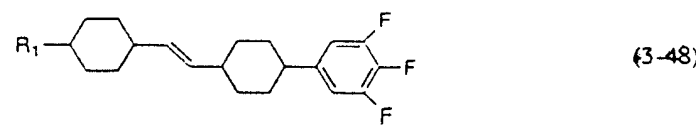
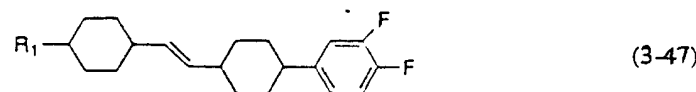
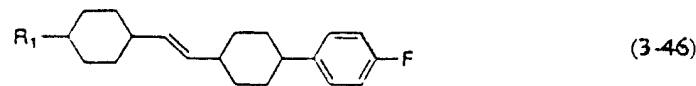
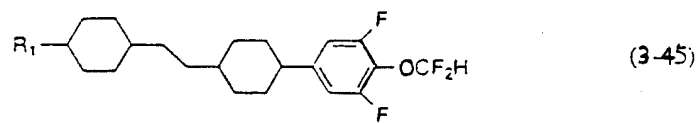
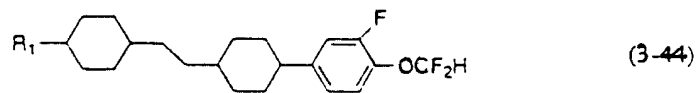
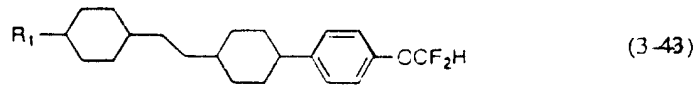
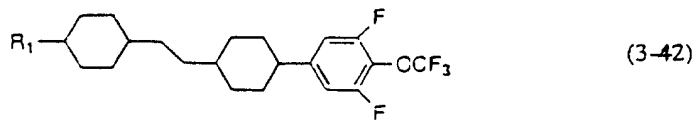
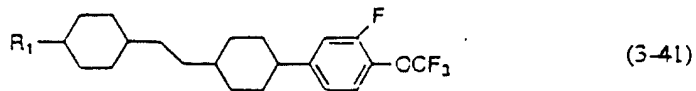
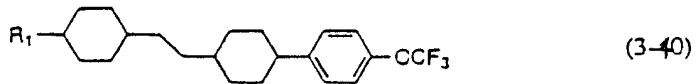


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

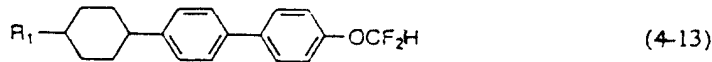
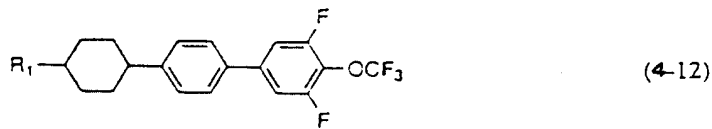
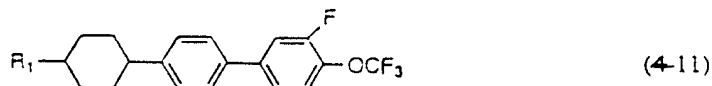
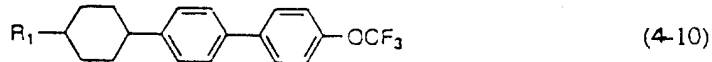
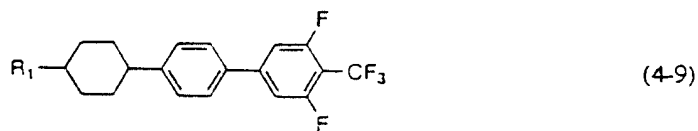
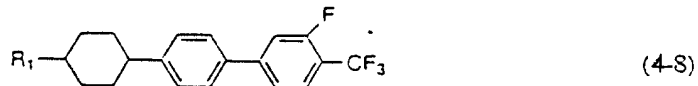
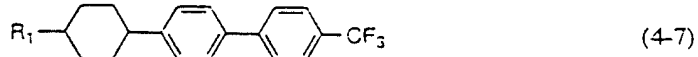
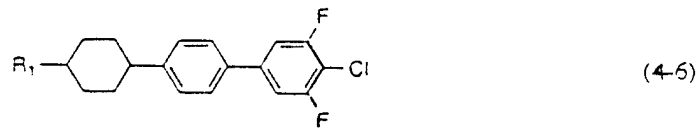
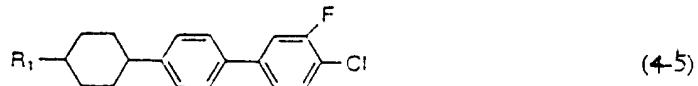
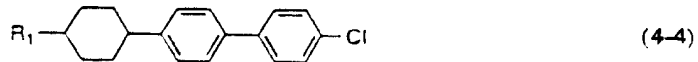
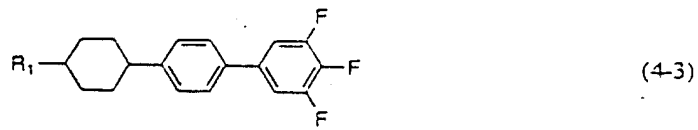
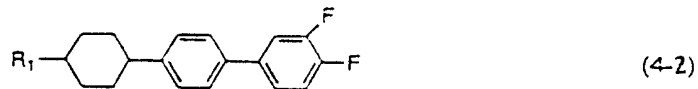
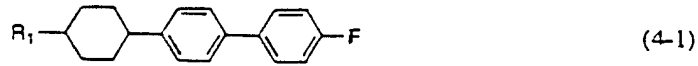
五、發明說明 (ㄨ)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

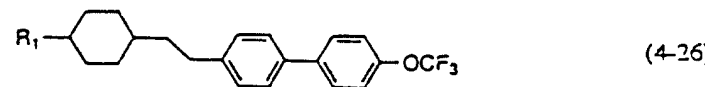
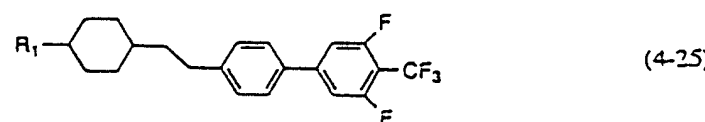
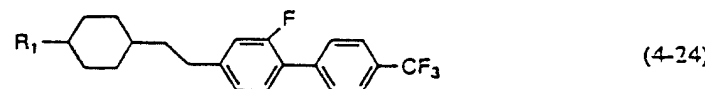
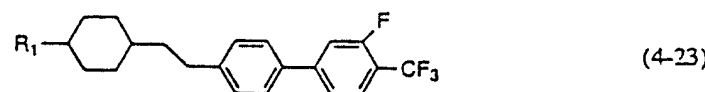
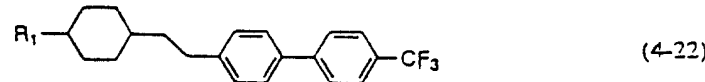
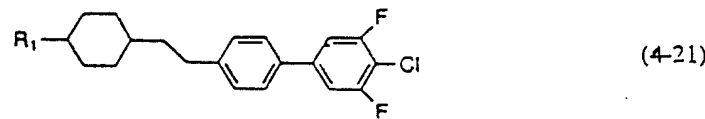
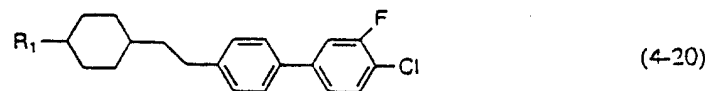
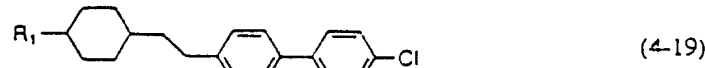
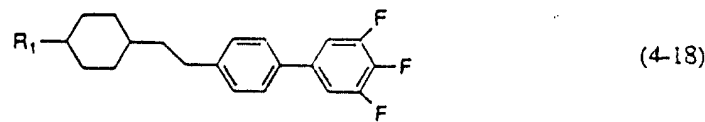
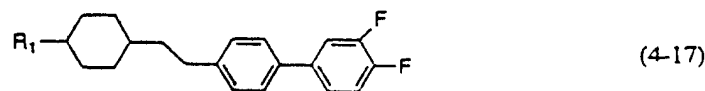
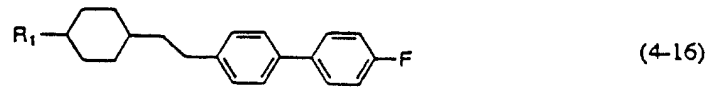
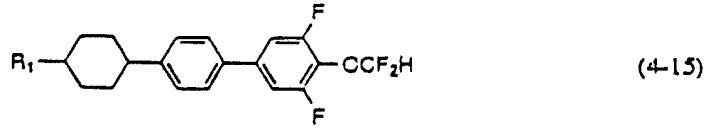
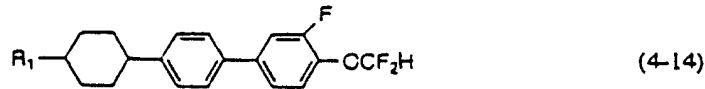
五、發明說明 (2)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不 訂

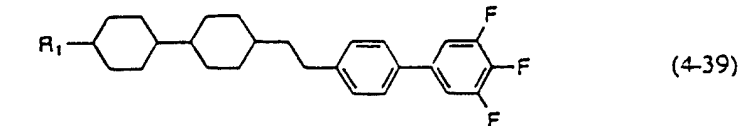
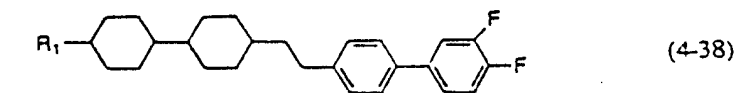
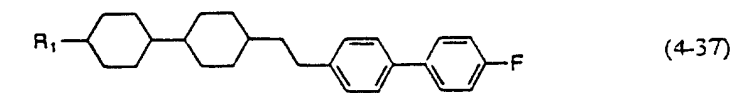
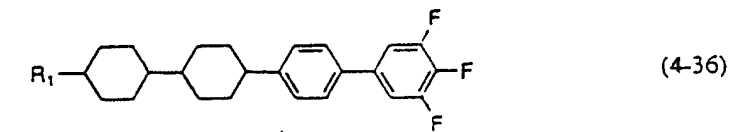
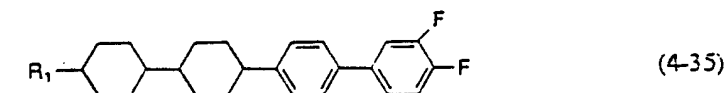
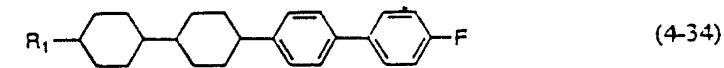
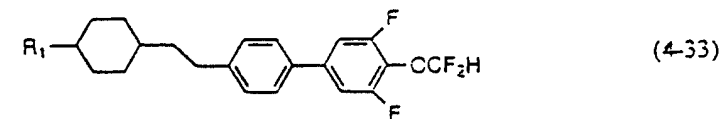
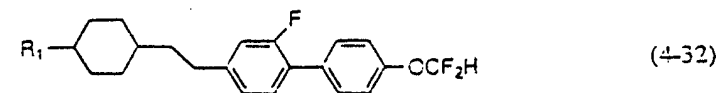
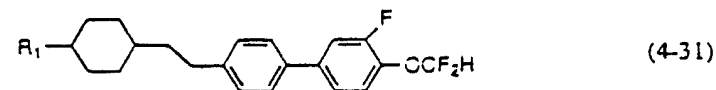
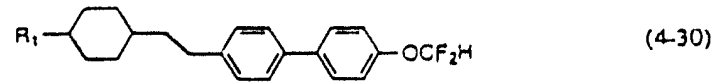
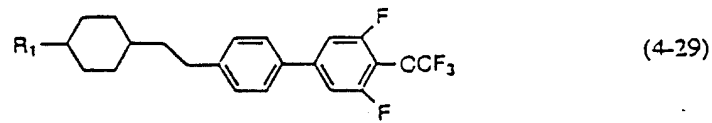
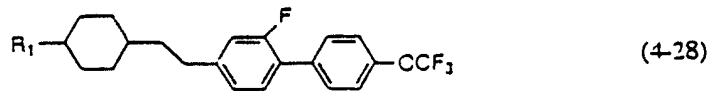
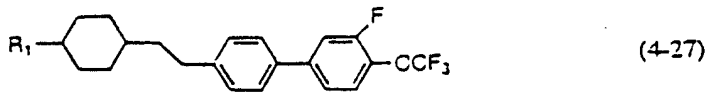
五、發明說明 (→)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

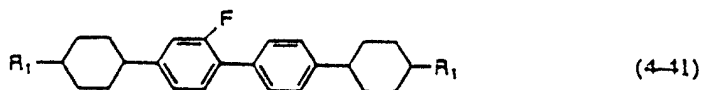
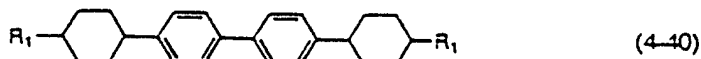
五、發明說明 (4)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (>5)



一般式 (2) ~ (4) 所示之化合物係為正介電係數異方性之化合物，具有非常優異的熱安定性及化學安定性，尤其電壓保持率高或比抵抗值大，係為調製要求高信賴性之 TFT (AU-LCD) 用液晶組成物時，不可缺的化合物。

一般式 (2) ~ (4) 所示之化合物的使用量，在調製 TFT 用液晶組成物時，對液晶組成物之總重而言，在 1 ~ 99 重量 % 範圍內任意使用，惟以 10 ~ 97 重量 % 較佳。更佳者為 40 ~ 95 重量 %。而且，此時亦可以一部份含有一般式 (5) ~ (9) 所示之化合物。調製 STN 顯示方式，或一般 TN 顯示方式用液晶組成物時，可使用一般式 (2) ~ (4) 所示之化合物。

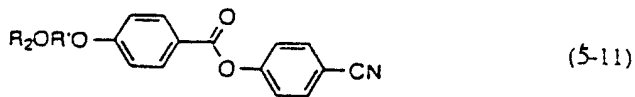
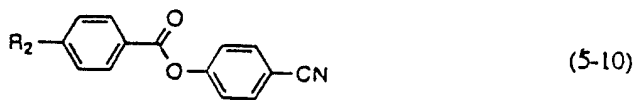
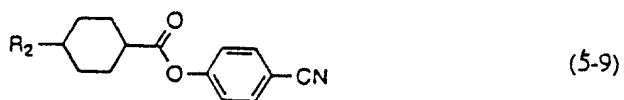
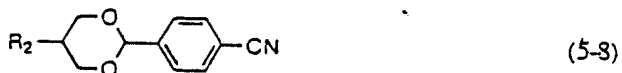
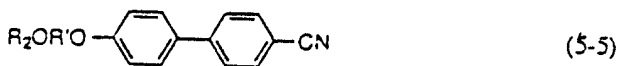
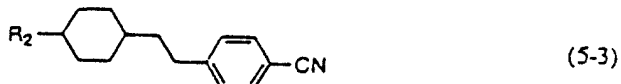
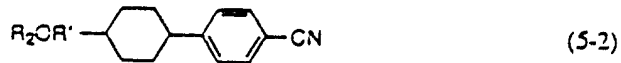
本發明之一般式 (5) ~ (7) 所示的化合物，較佳者係如下述之化合物。

(R₂, R₃ 及 R₄ 係表示烷基或烯基；R' 係表示，伸烷基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

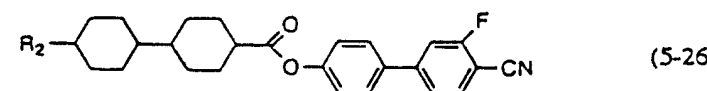
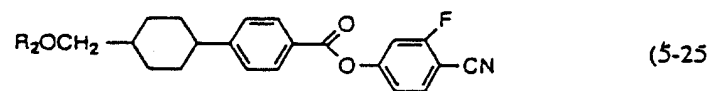
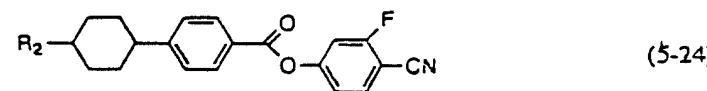
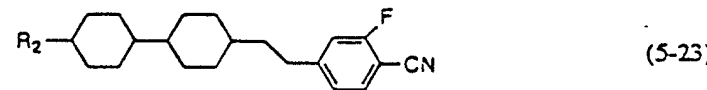
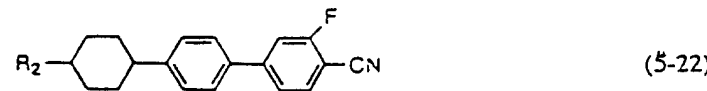
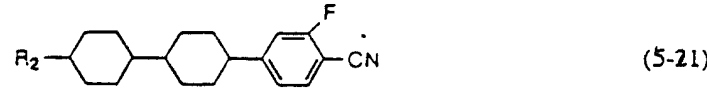
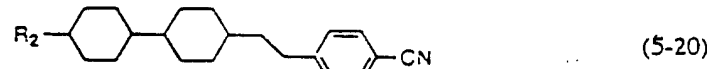
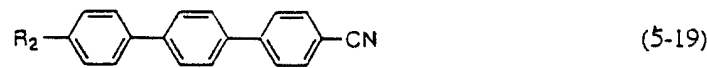
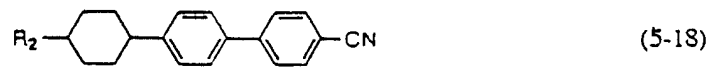
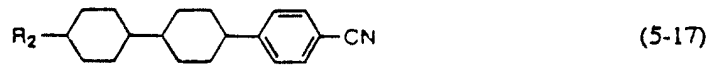
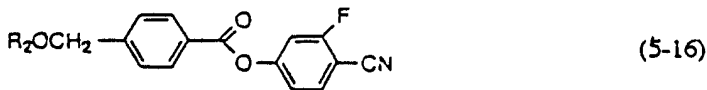
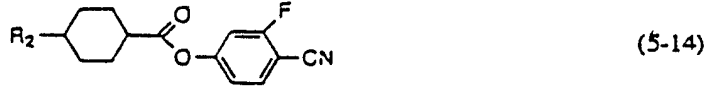
五、發明說明 (> b)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

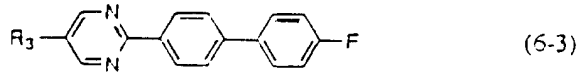
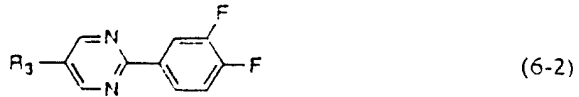
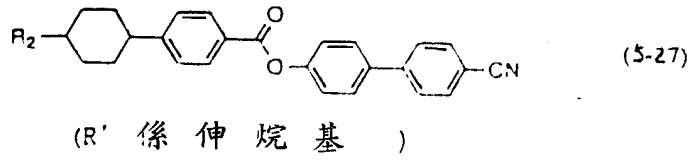
五、發明說明 (27)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

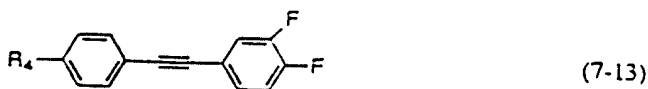
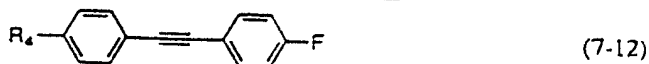
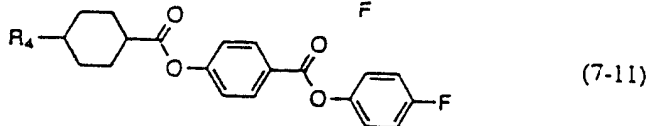
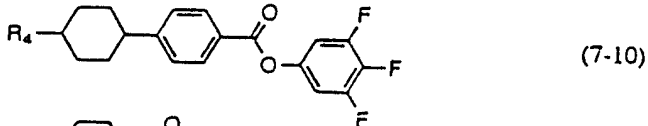
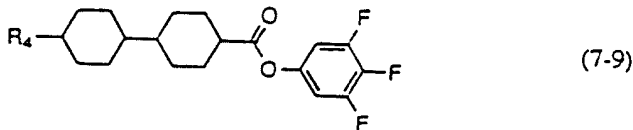
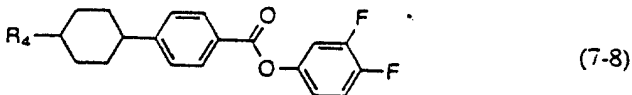
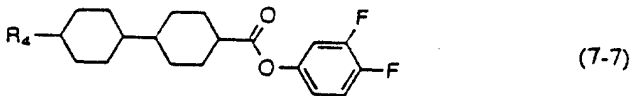
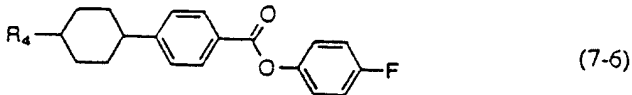
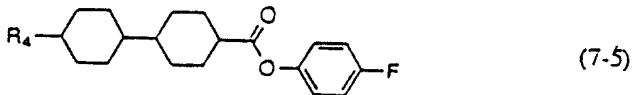
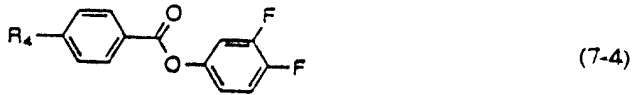
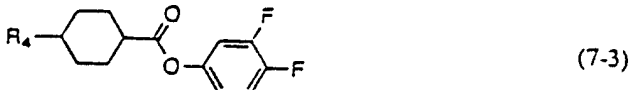
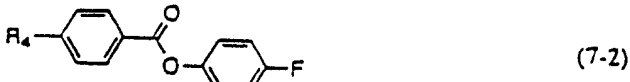
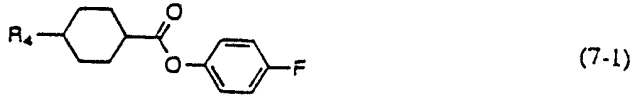
五、發明說明 (>8)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (>9)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

一般式 (5) ~ (7) 之化合物係為正介電係數異方性者，其值很大，尤其是可以使用於以臨界值電壓很小為目的者。而且亦可以使用於粘度調整、 Δn 調整、透明點高等的向列範圍為目的者。另外，亦可以使用於以改良急峻性為目的者。

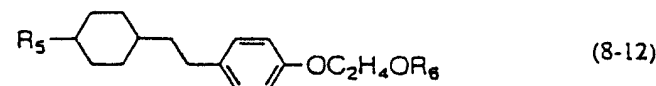
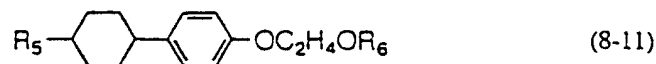
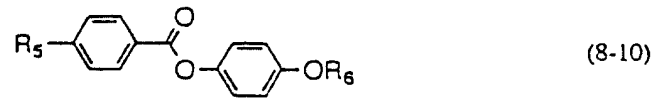
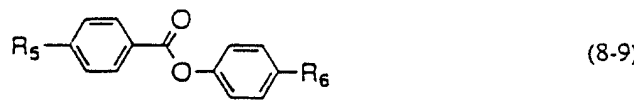
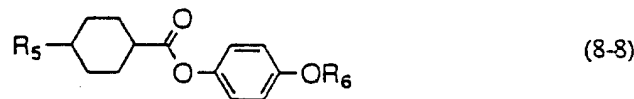
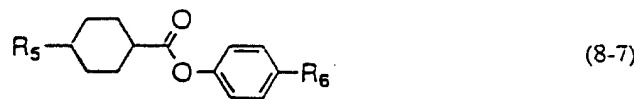
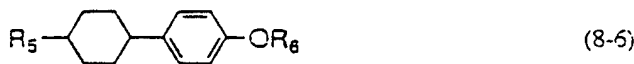
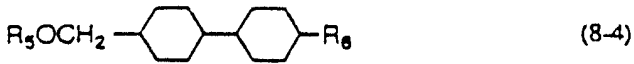
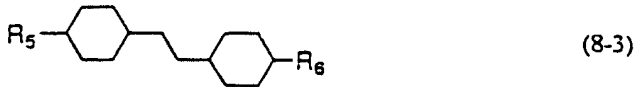
本發明之一般式 (8) 及 (9) 的化合物，較佳者係如下述之化合物。

(R_5 , R_6 , R_7 及 R_8 係表示烷基或烯基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

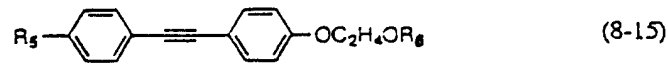
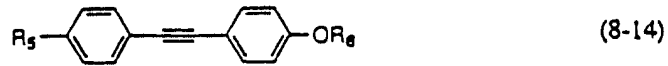
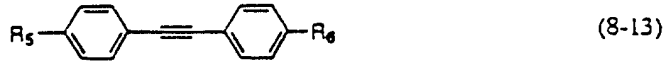
五、發明說明 (31)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

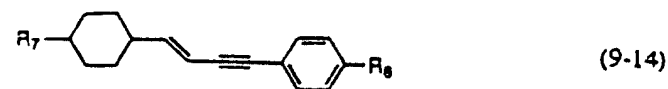
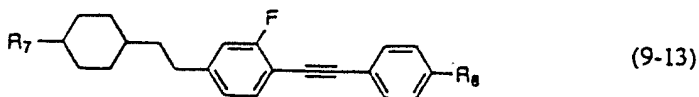
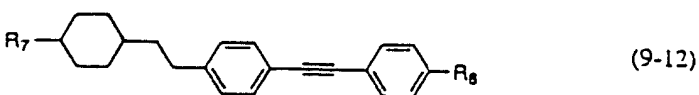
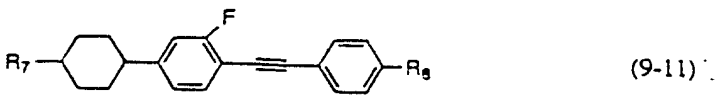
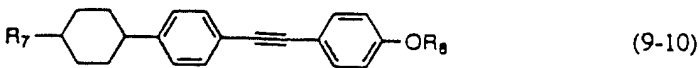
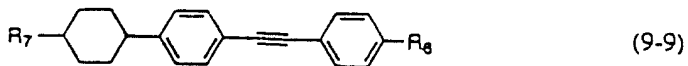
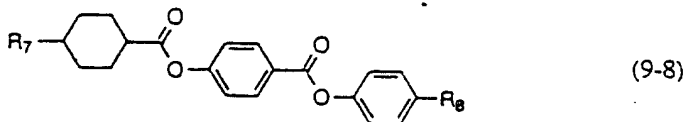
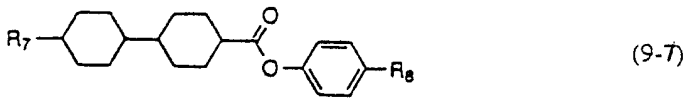
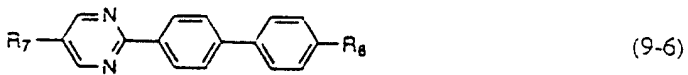
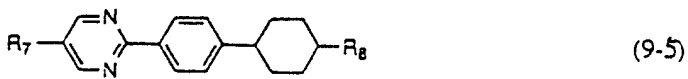
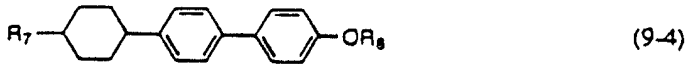
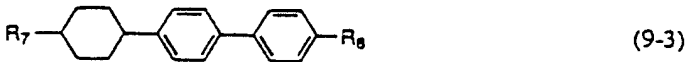
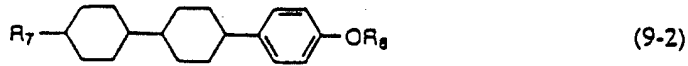
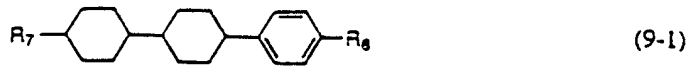
五、發明說明 (22)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (ㄉㄉ)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (>4)

一般式 (8) 及 (9) 之化合物係為介電係數異方性負或弱正性化合物。一般式 (8) 之化合物主要使用於以降低粘度及 / 或調整 Δn 為目的者。而且，一般式 (9) 之化合物係使用於以擴大可提高透明點等之向列範圍為目的者及 / 或以調整 Δn 為目的者。

一般式 (5) ~ (9) 之化合物，尤其是在調製 STN 顯示方式及一般的 TN 顯示方式用液晶組成物時，不可或缺的化合物。

一般式 (5) ~ (9) 之化合物的使用量，在調製一般的 TN 顯示方式及 STN 顯示方式用液晶組成物時，可在 1 ~ 99 重量 % 範圍內予以任意使用，惟以 10 ~ 97 重量 % 較佳。更佳者為 40 ~ 95 重量 %。另外，此時亦可一部份使用 (2) ~ (4) 之化合物。

藉由使用本發明之液晶組成物做為 TFT 液晶顯示元件，可以改善其急峻性、視野角。而且，由於 (1) 式之化合物為低粘性化合物，故可改善使用該物之液晶顯示元件的回應速度。

本發明所使用的液晶組成物，係可以本身慣用的方法予以調製。一般而言，使用在高溫下可以互相溶解的各種成份之方法。而且，本發明之液晶材料，藉由適當的添加物可改良所需的用途，使其最為適用。該添加物為該業者所熟知，在文獻中有詳細的記載。通常，為了由於導致液晶的螺旋構造，需調整扭轉角度，防止逆扭轉

五、發明說明 (35)

(reverse-twist), 故可添加對掌性摻合物材料 (chiral dopant) 等。

另外, 本發明所使用的液晶組成物, 亦可使用添加有份菁系、苯乙烯基系, 偶氮基系、甲亞胺系、氧化偶氮基系, 奎酞酮系 蔥 醌系及四嗪系等二色性色素, 以做為客主 (GH) 模式用之液晶組成物。或可使用為代表使向列液晶予以微膠化而作成 CAP 或在液晶中作成有三次方編織的高分子之聚合物網路液晶顯示元件 (PNLCD) 的聚合物分散型液晶顯示元件 (PDLCD) 用液晶組成物。其他亦可使用為控制複折射 (ECB) 模式或動態散射 (DS) 模式用液晶組成物。

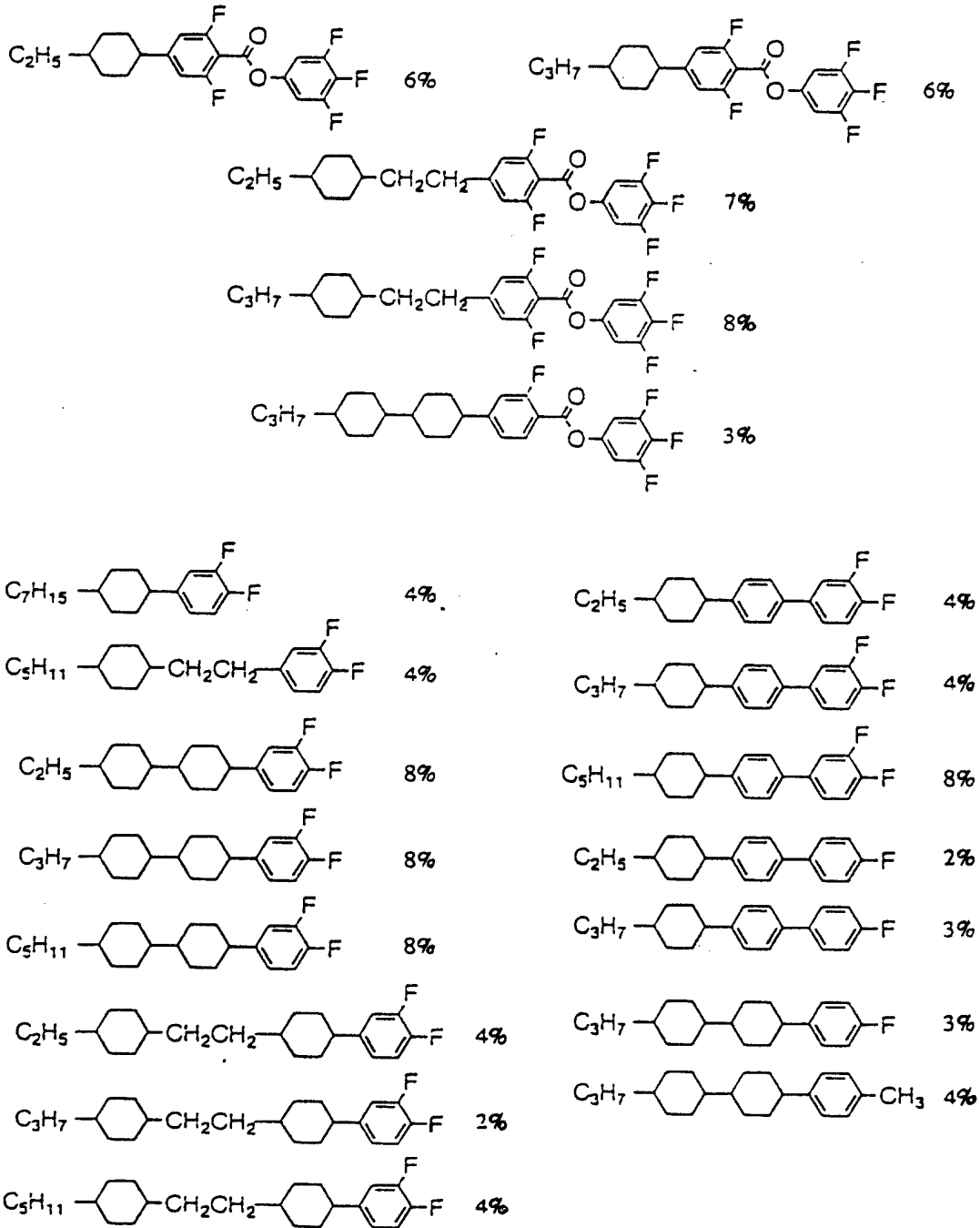
此外, 含有本發明之苯基苯甲酸酯衍生物的向列液晶組成物, 係如下述之組成例所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3b)

組成例 1



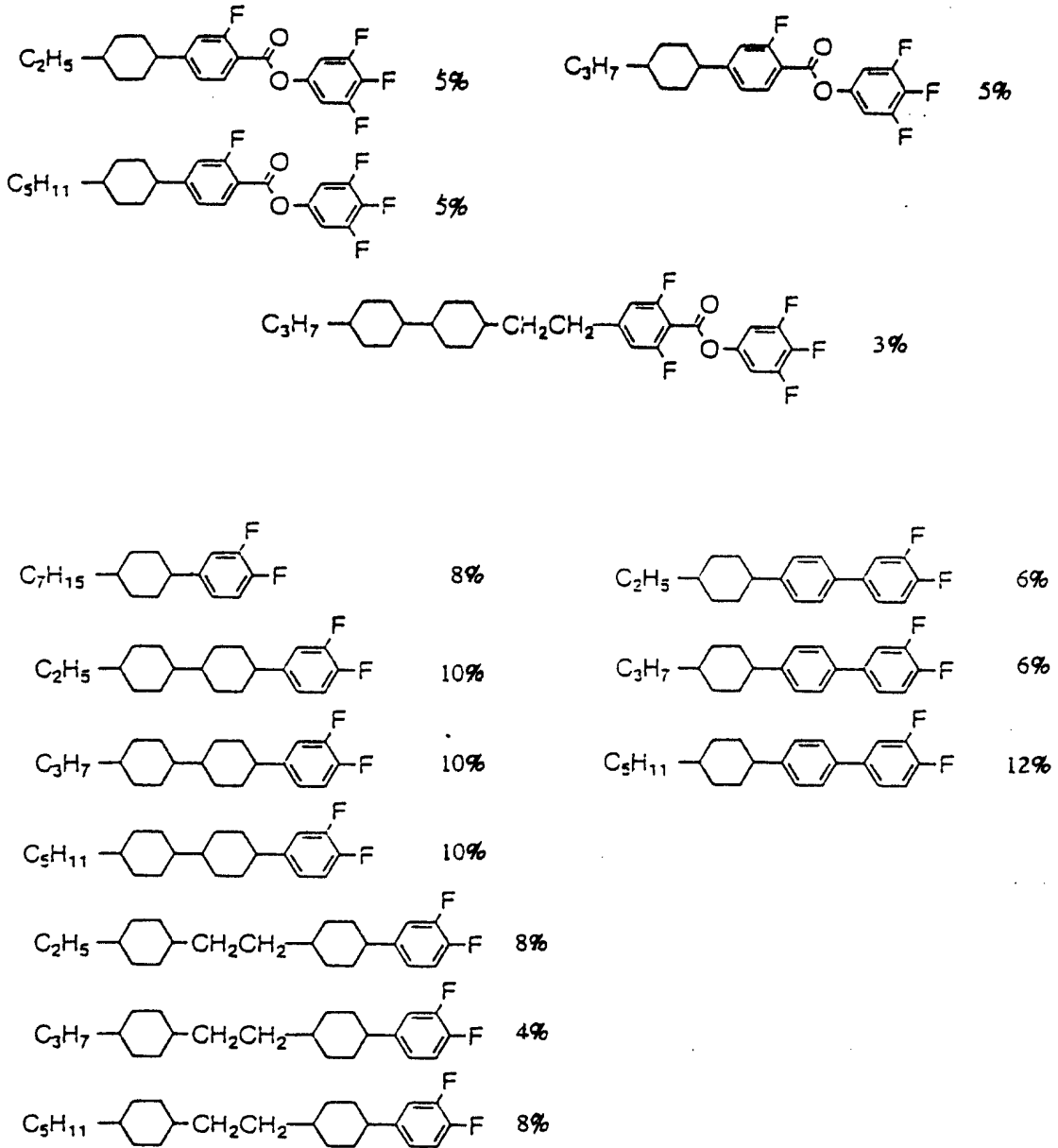
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (37)

組成例 2

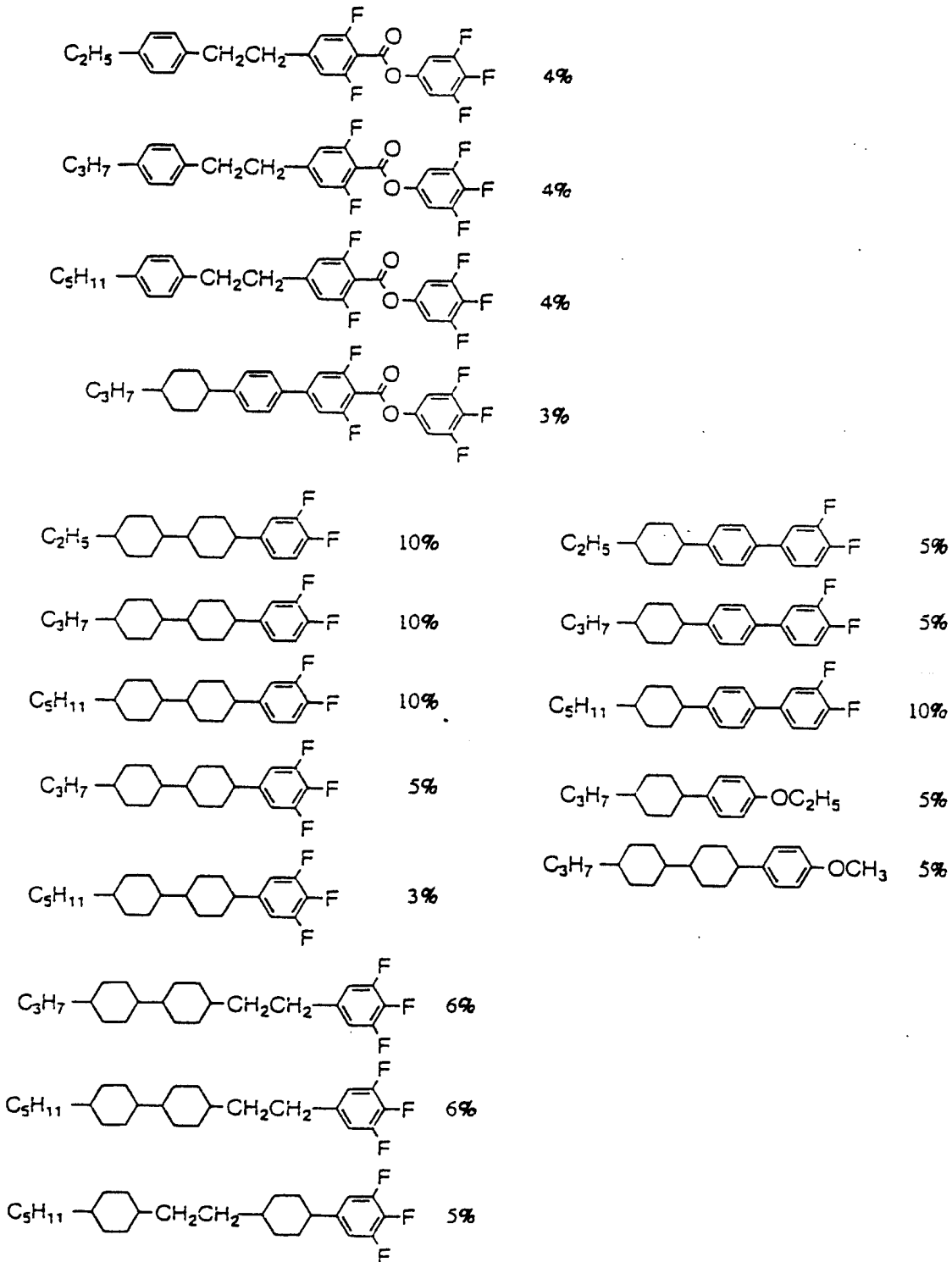


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

組成例 3



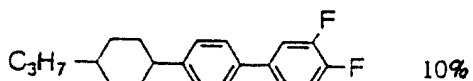
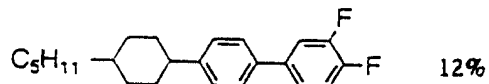
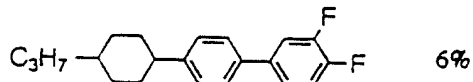
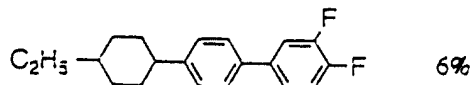
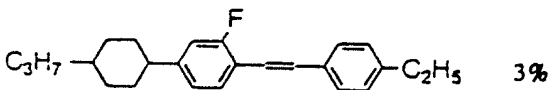
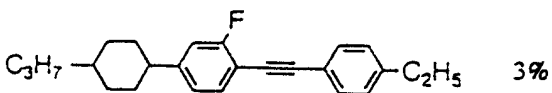
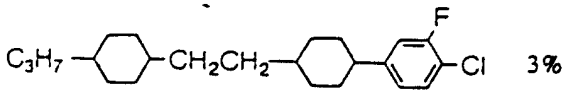
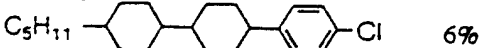
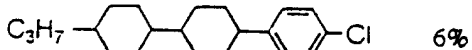
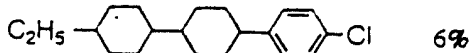
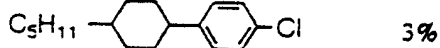
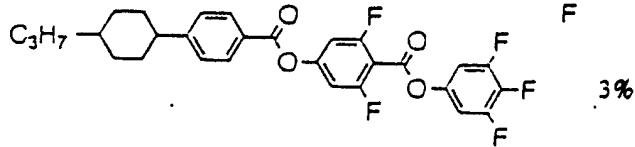
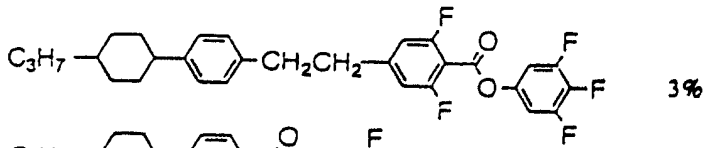
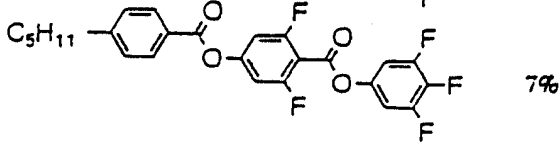
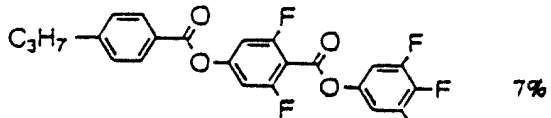
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

袋

訂

五、發明說明 (39)

組成例 4



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

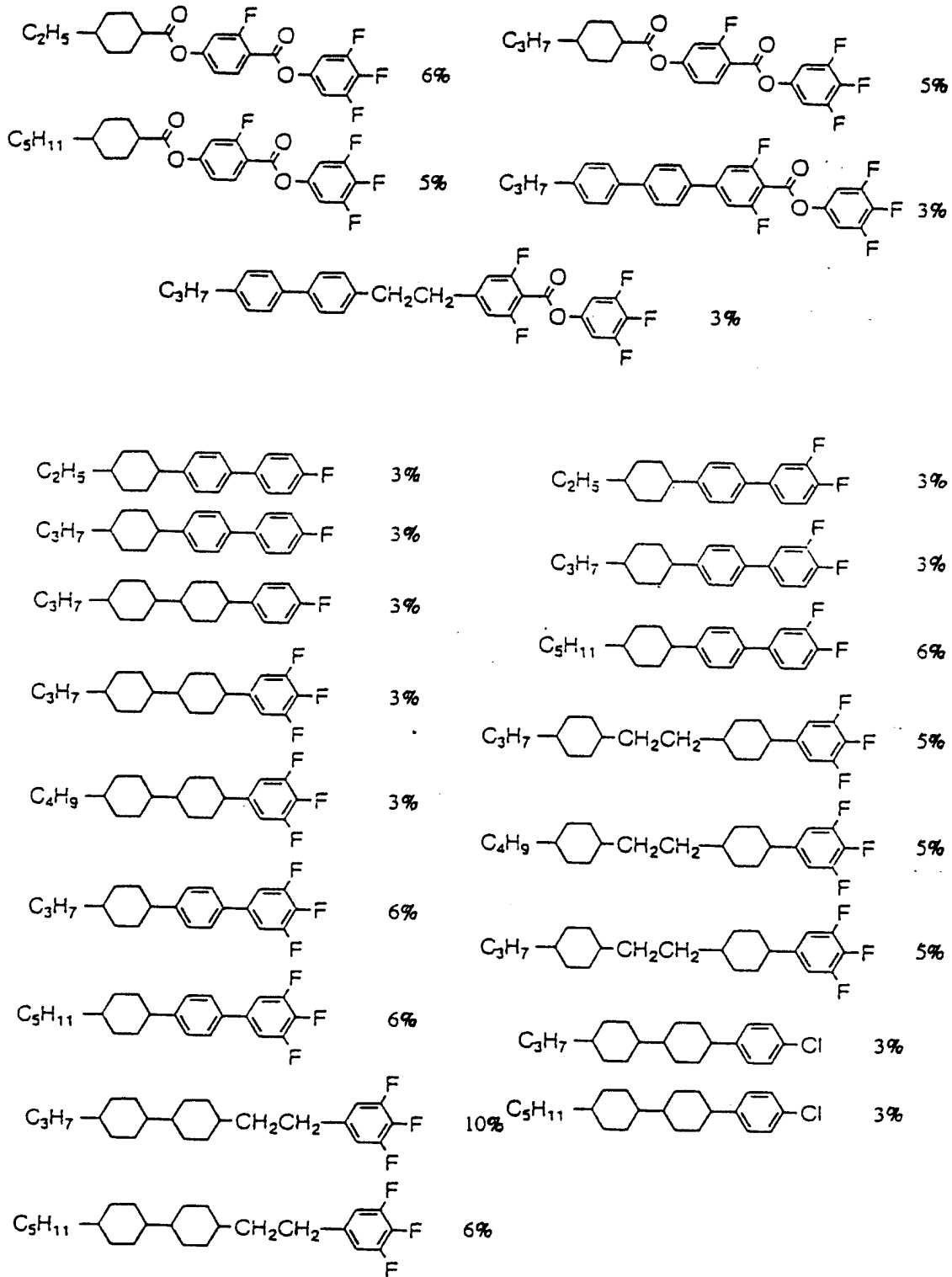
袋

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (40)

組成例 5



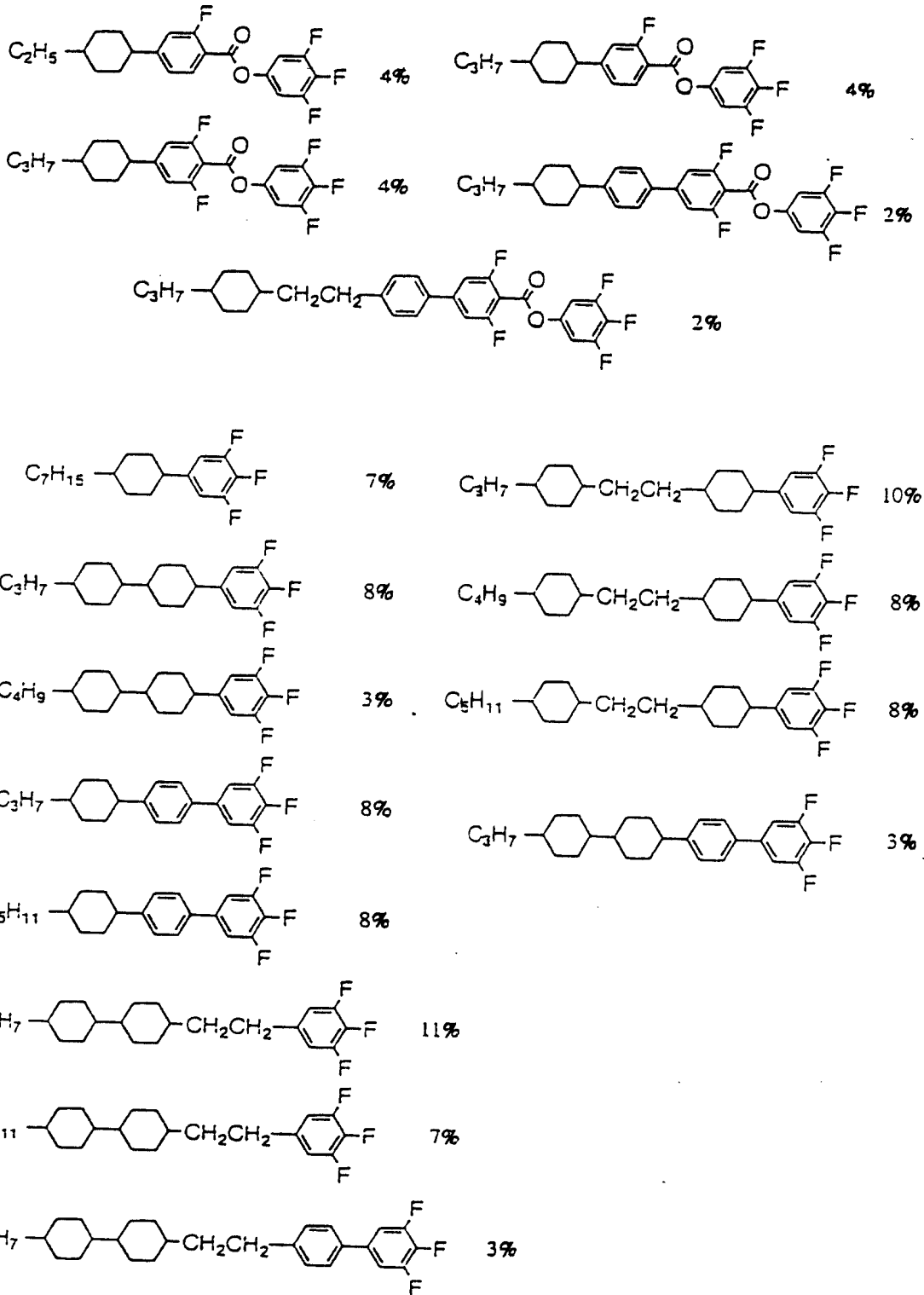
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

袋

訂

五、發明說明 (41)

組成例 6

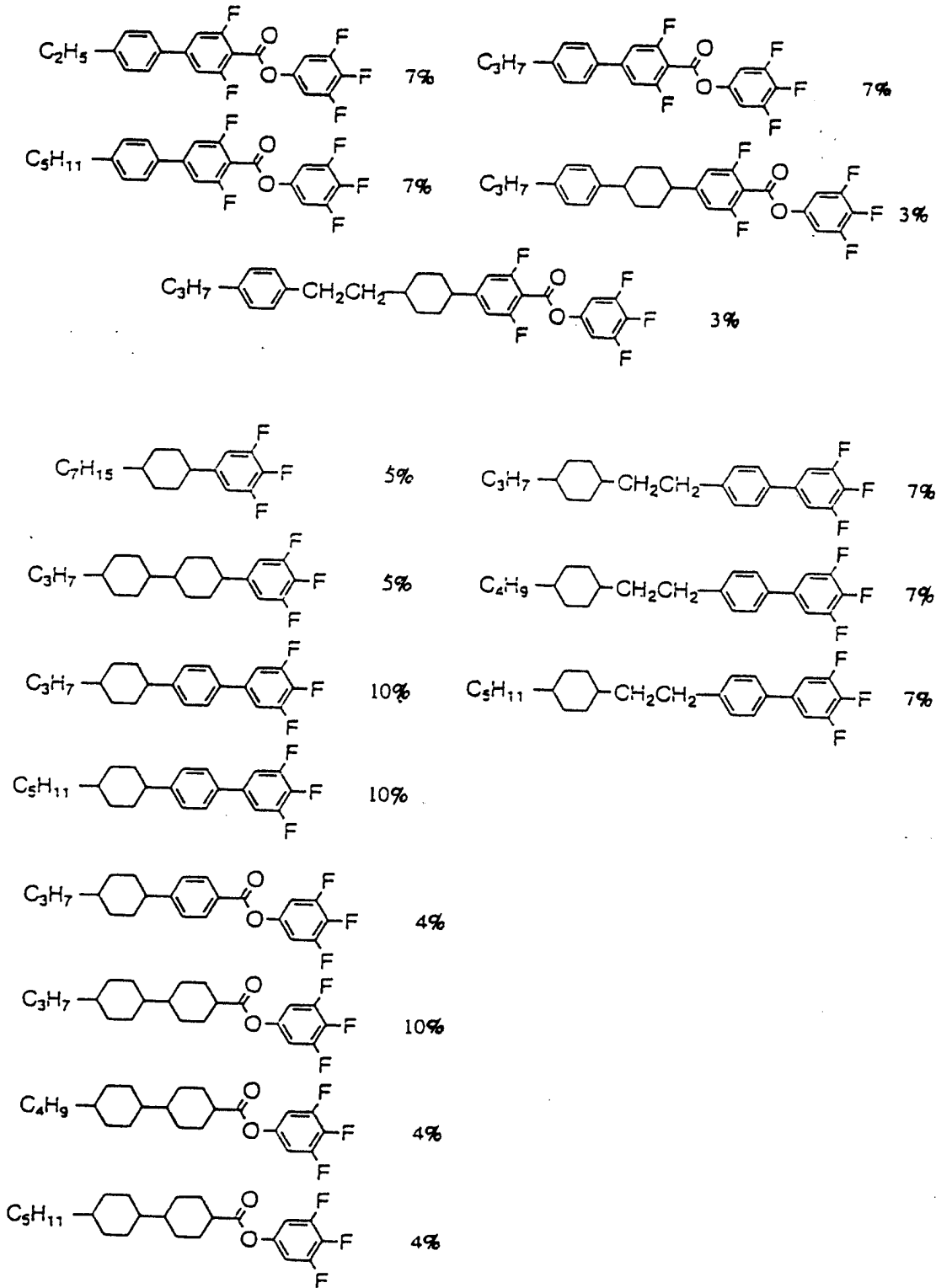


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

組成例 7



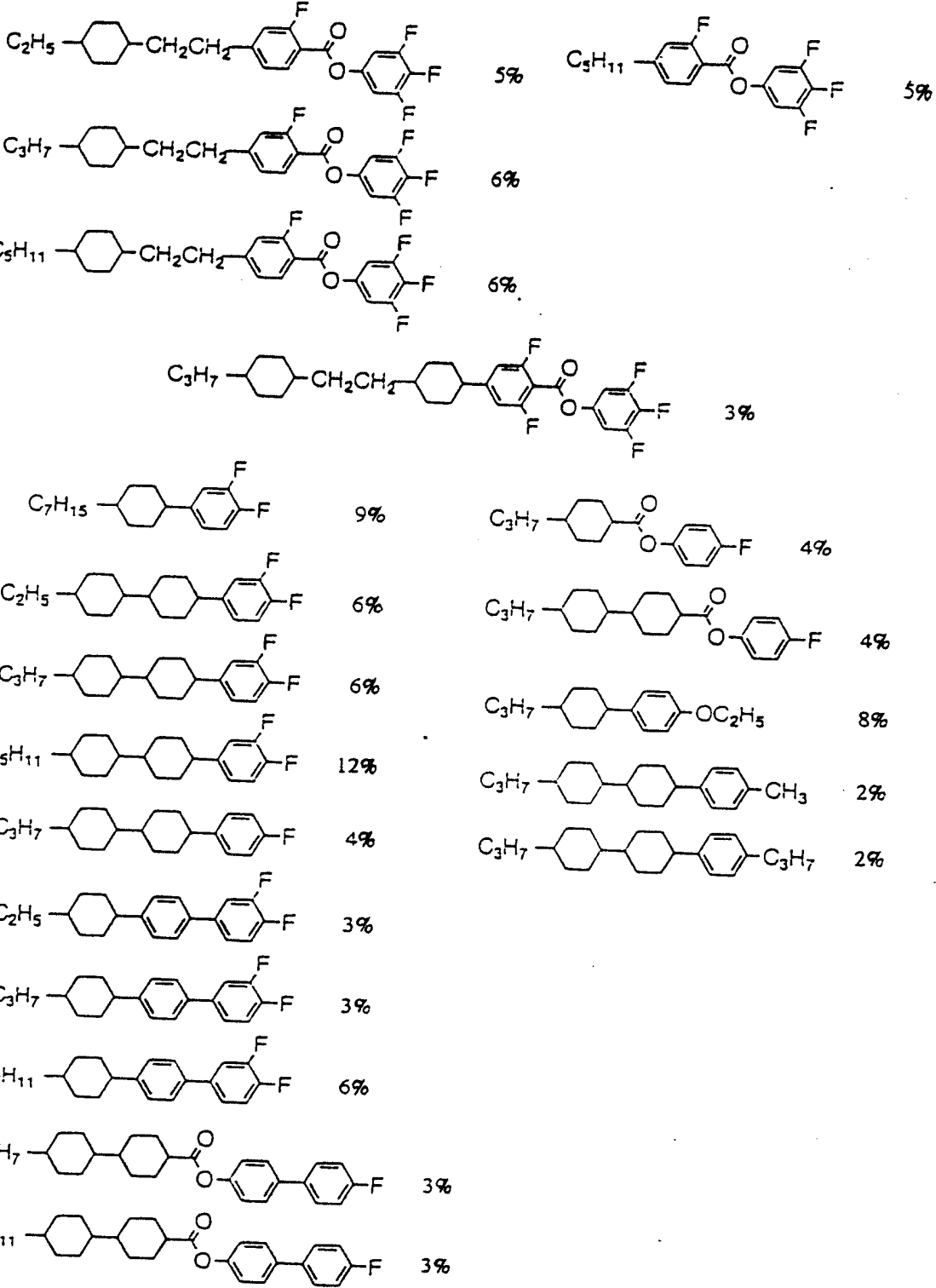
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (43)

組成例 8

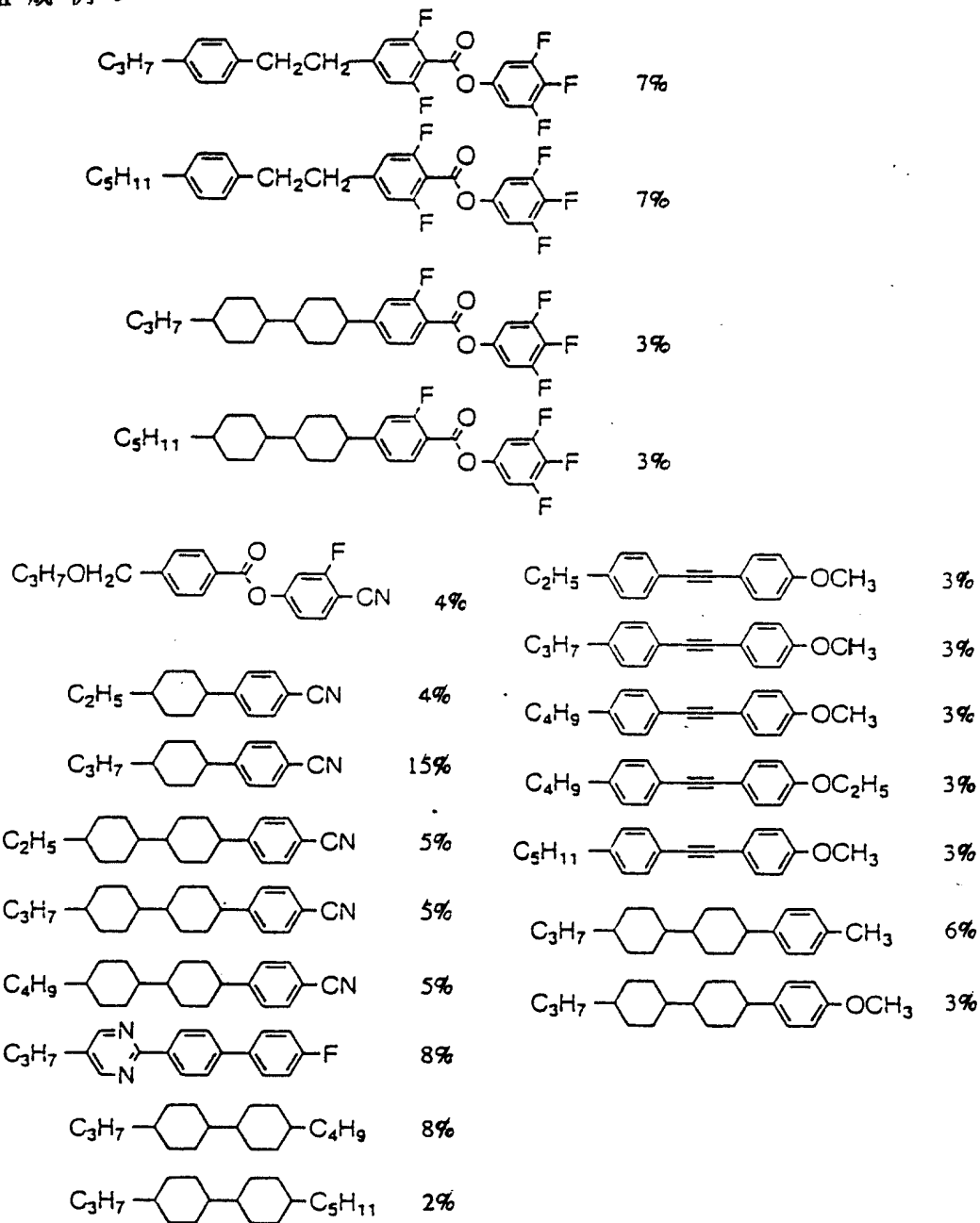


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

組成例 9

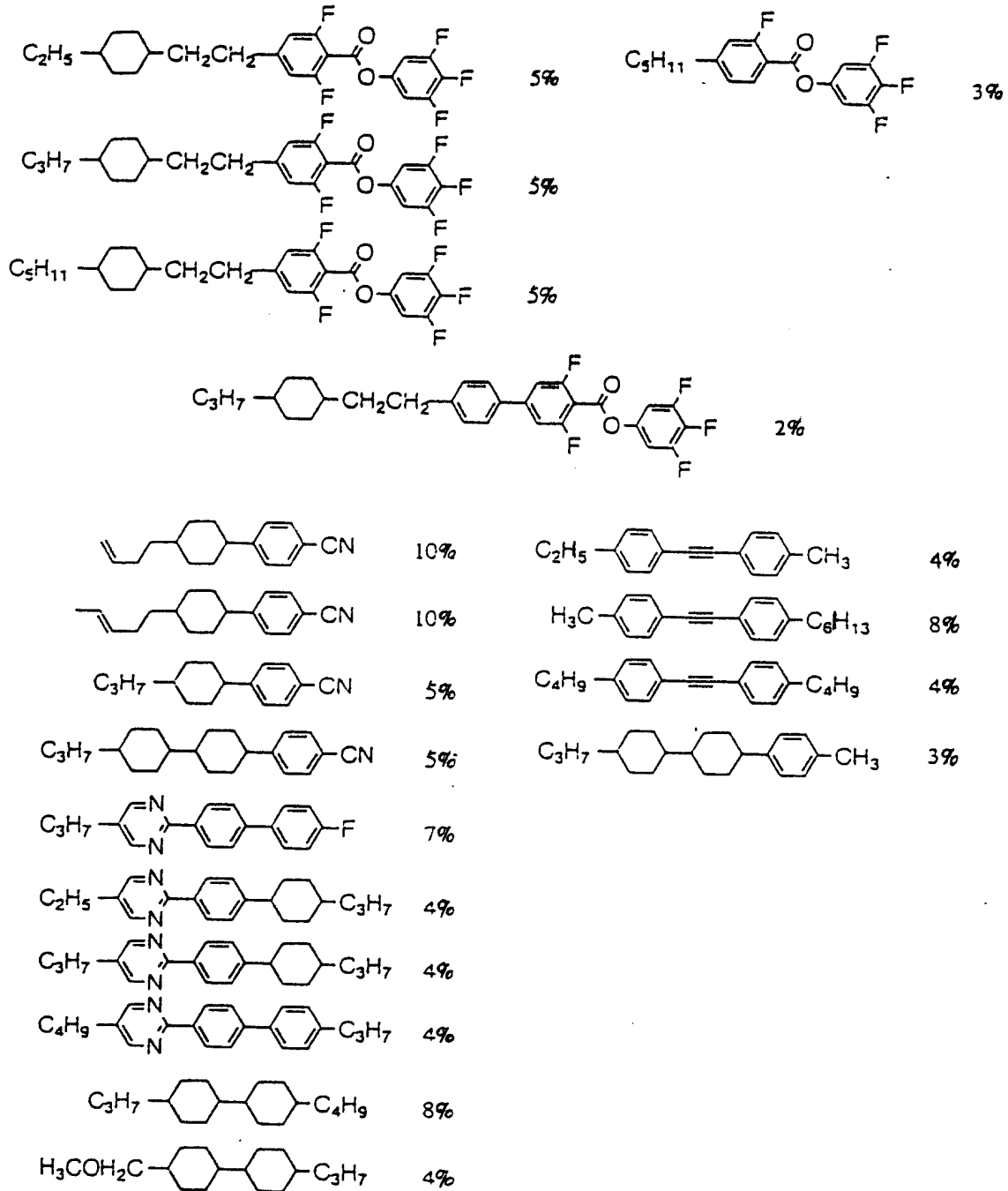


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (45)

組成例 10



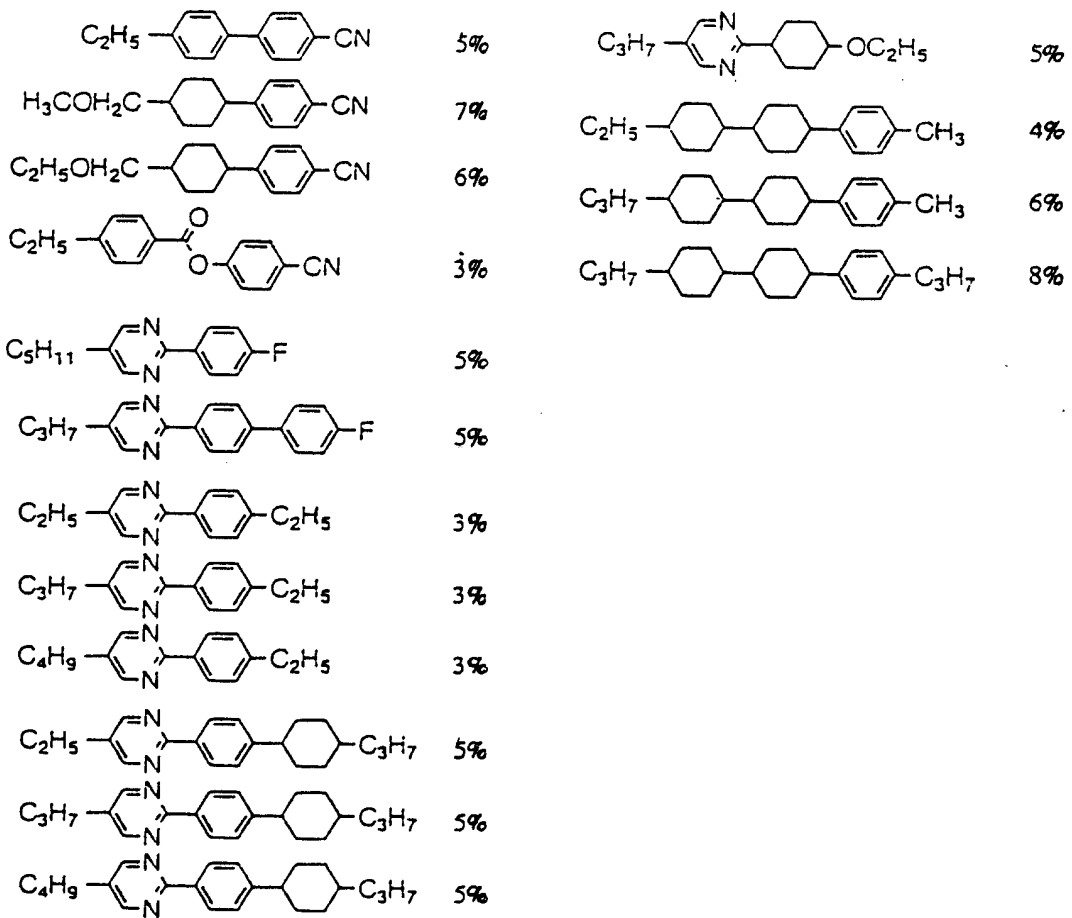
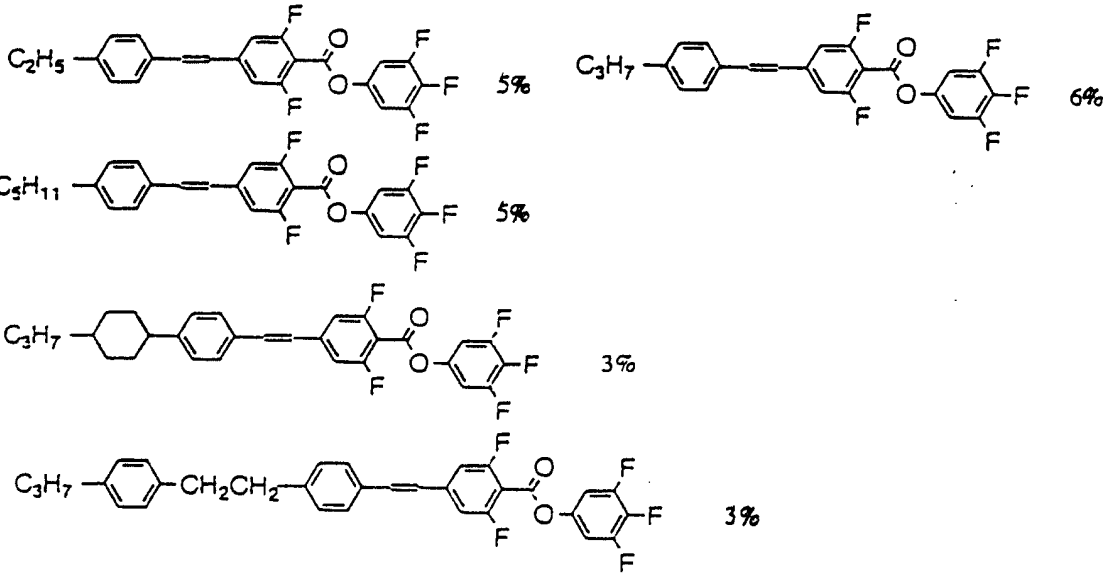
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4b)

組成例 11

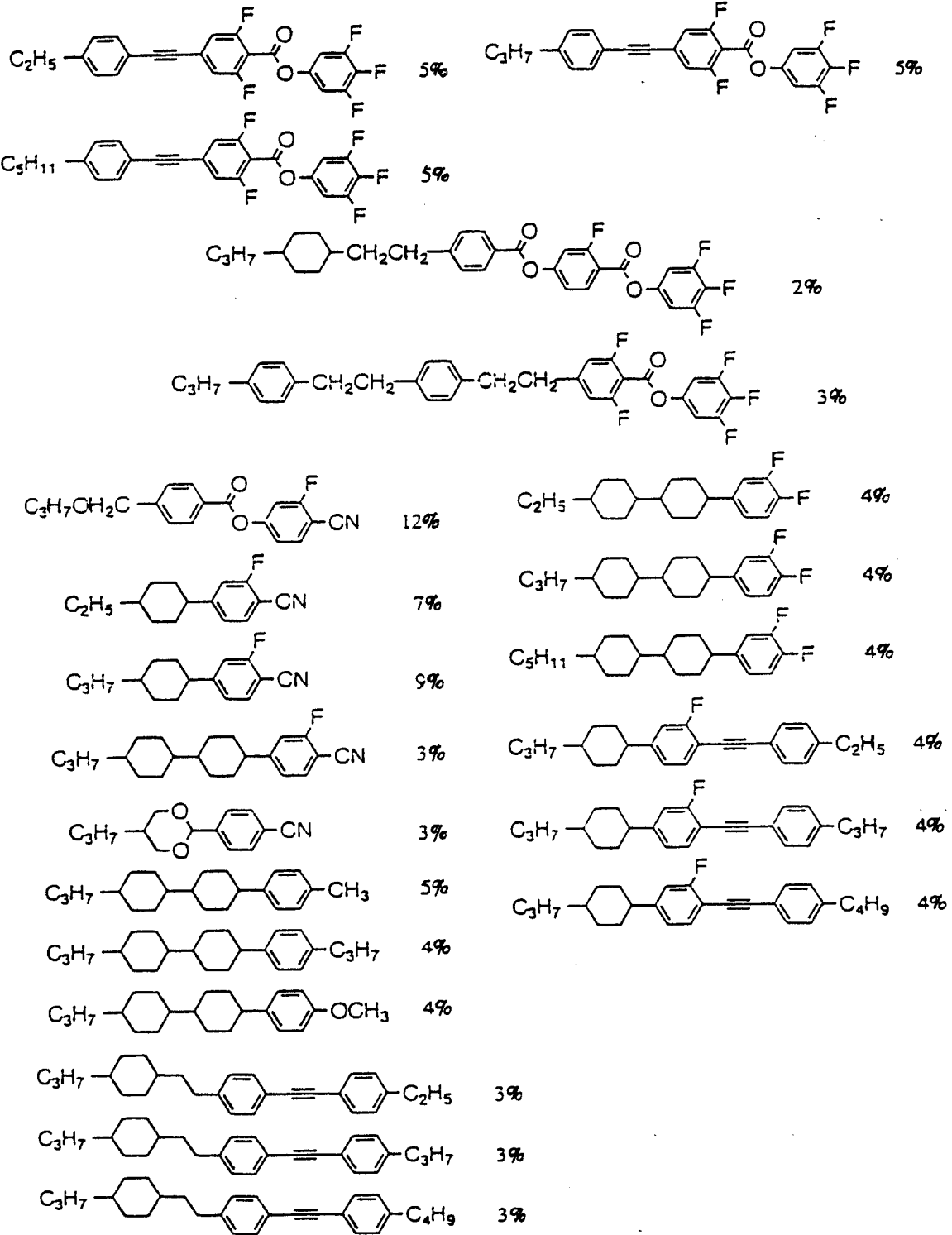


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (47)

組成例 12



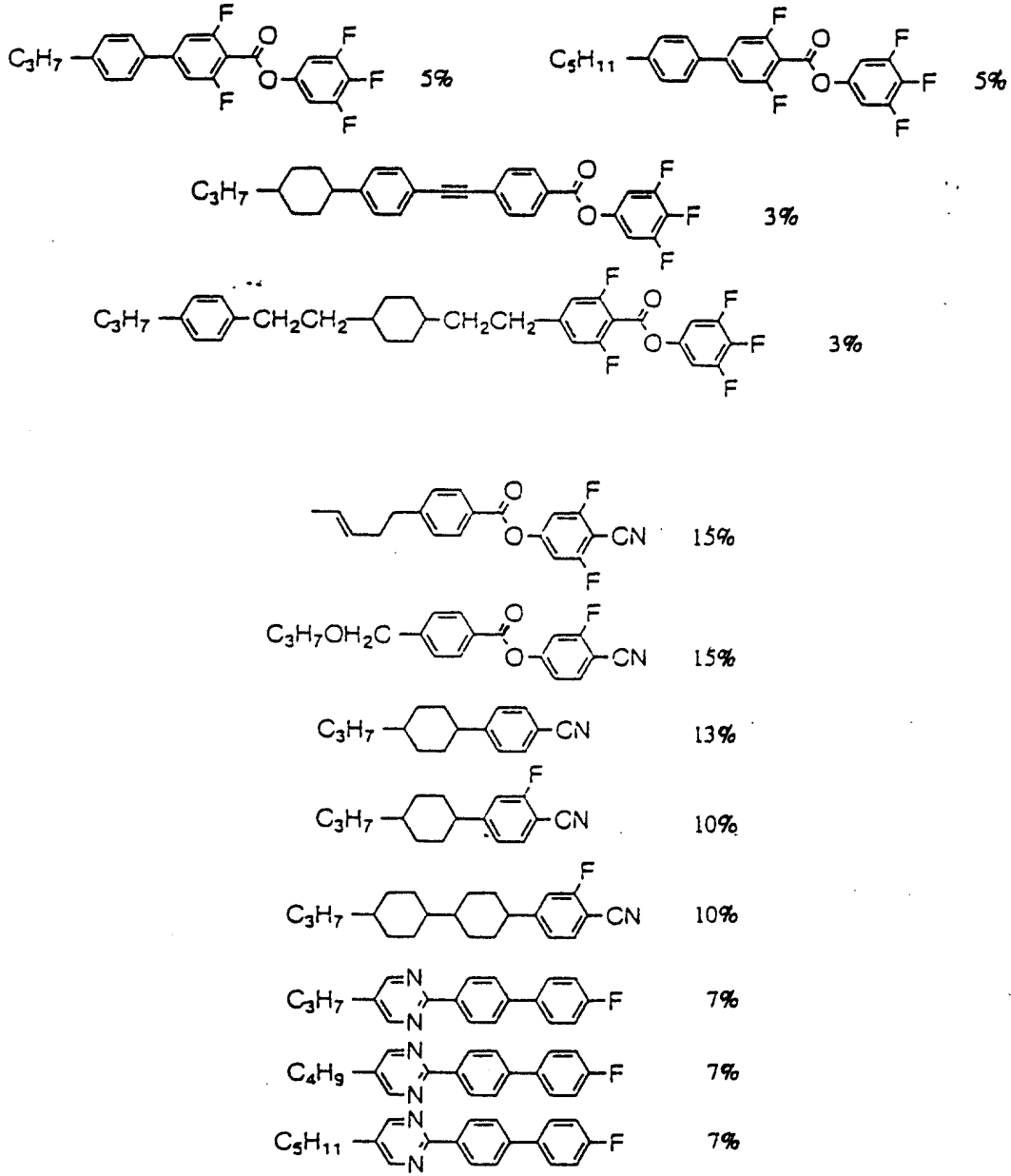
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

五、發明說明 (48)

組成例 13

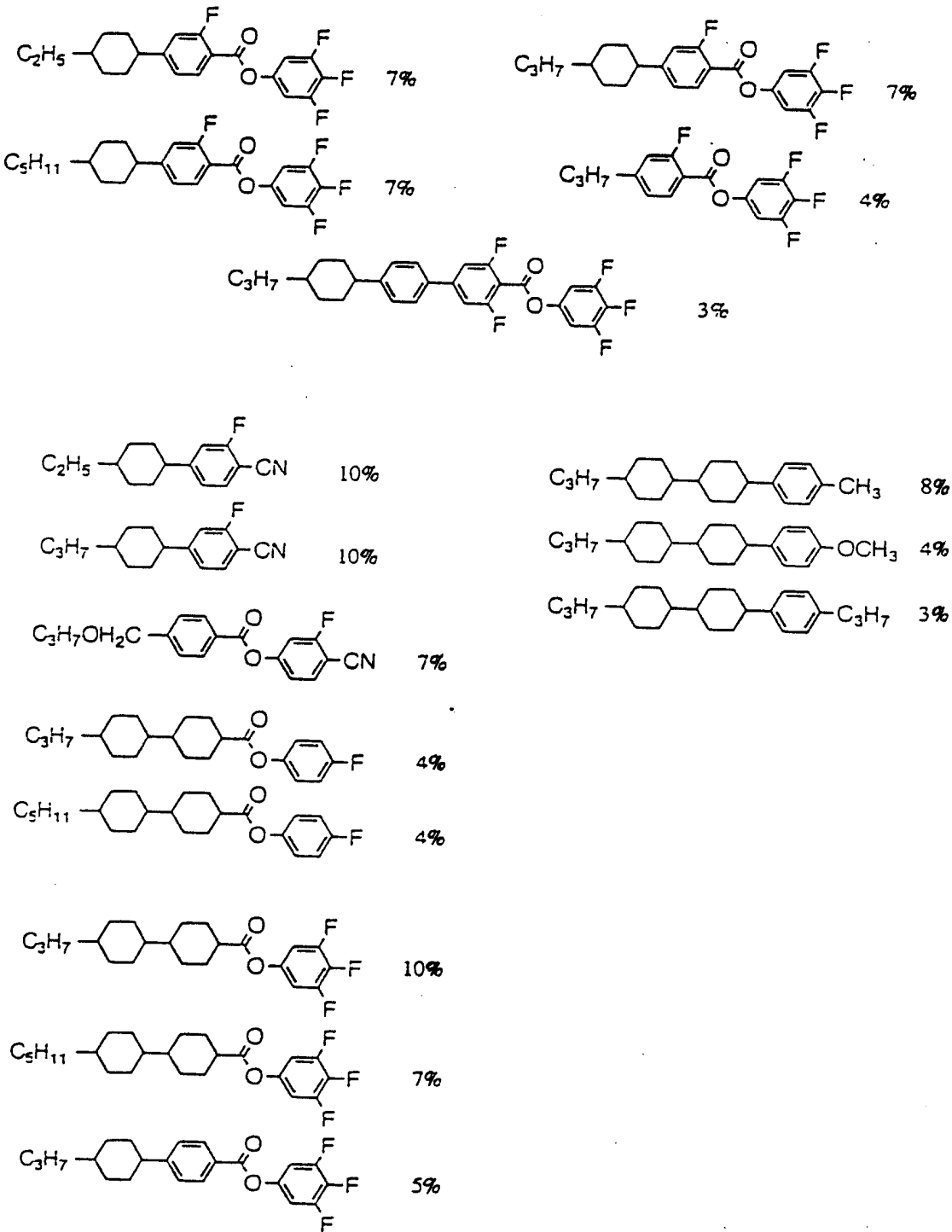


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (49)

組成例 14



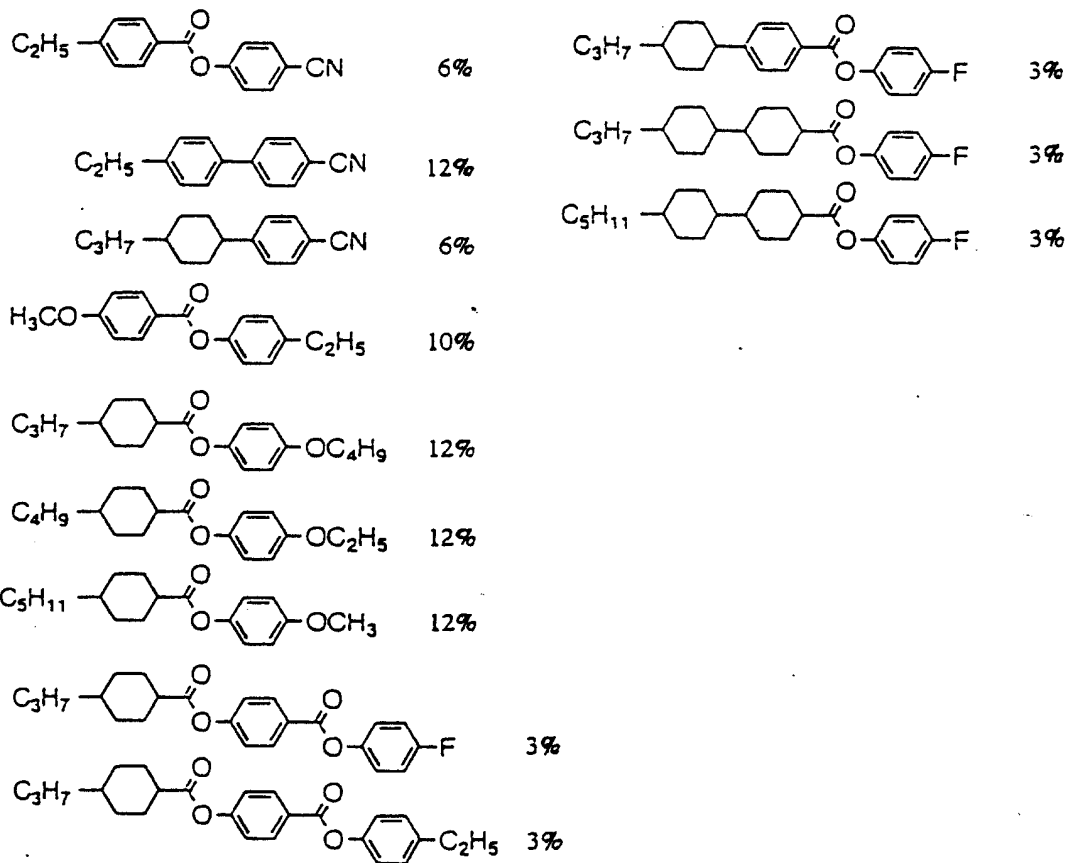
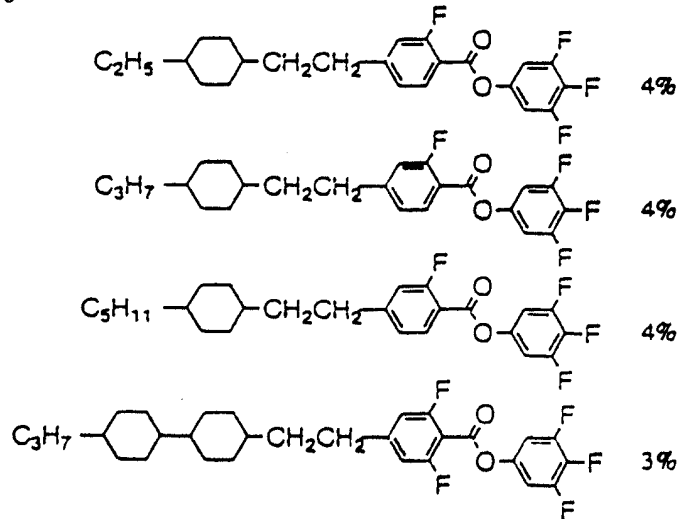
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

五、發明說明 (50)

組成例 15

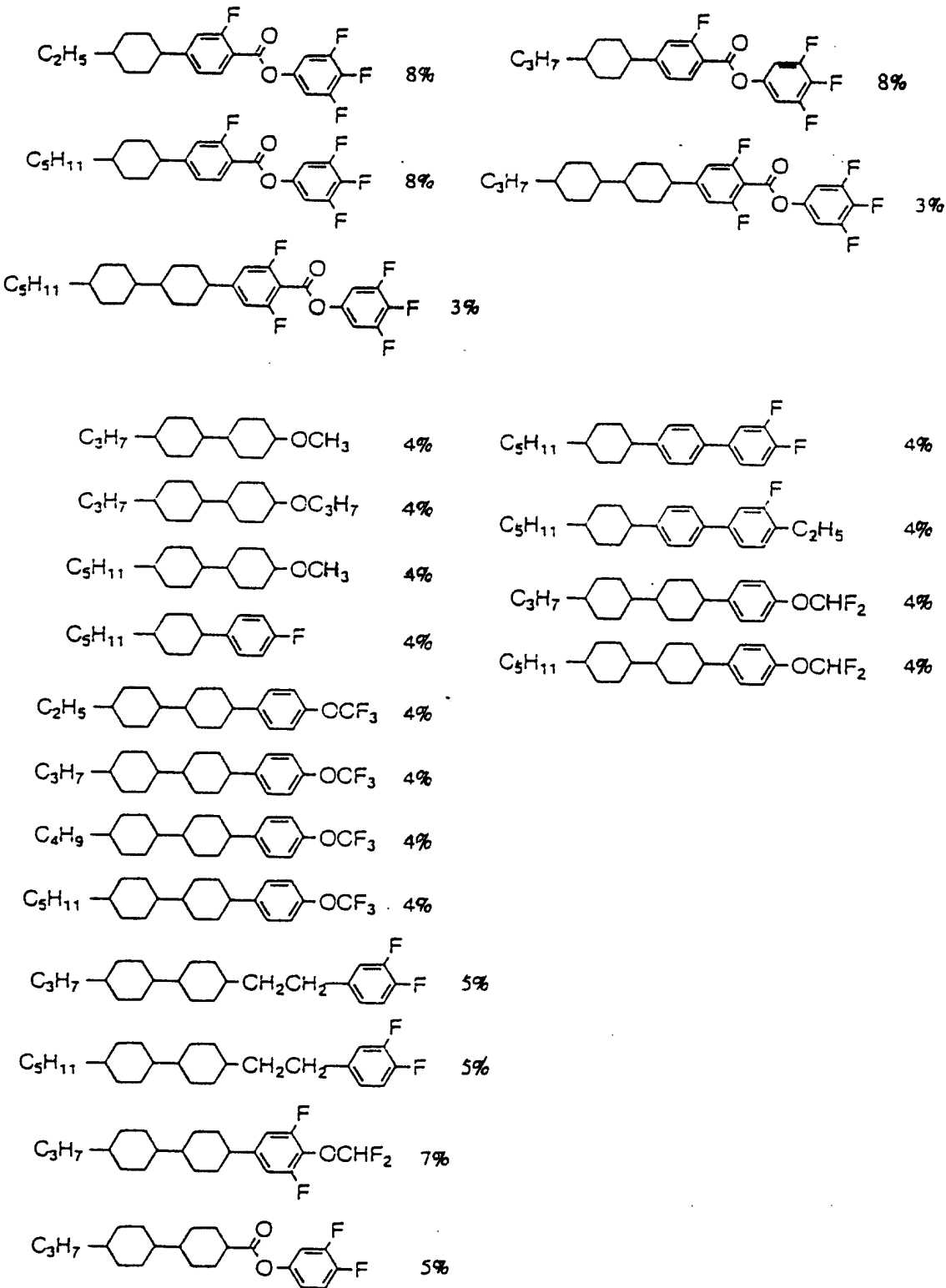


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (51)

組成例 16



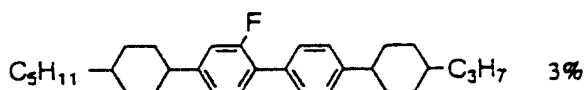
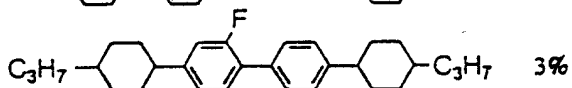
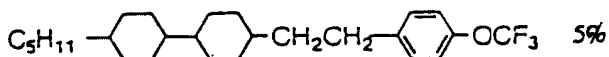
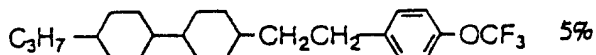
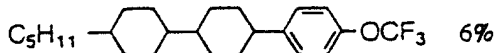
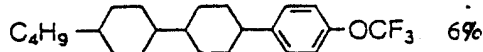
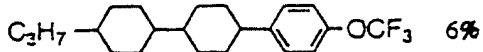
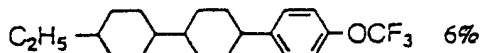
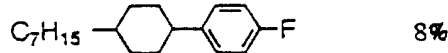
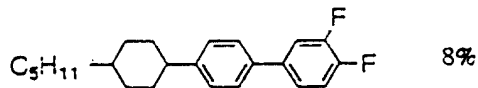
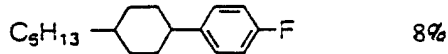
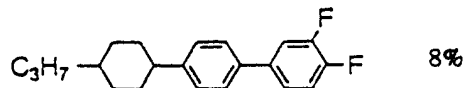
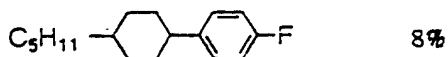
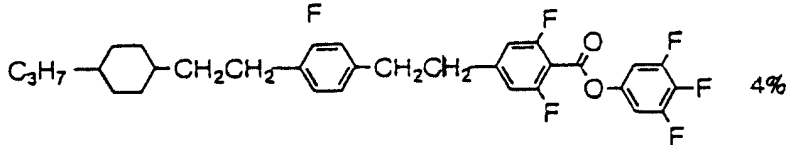
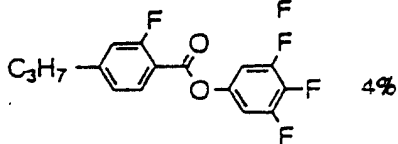
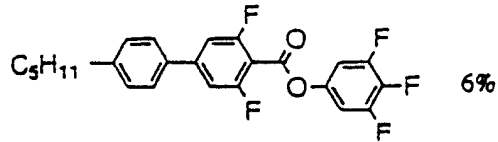
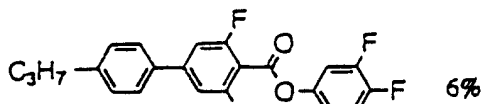
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

五、發明說明 (52)

組成例 17



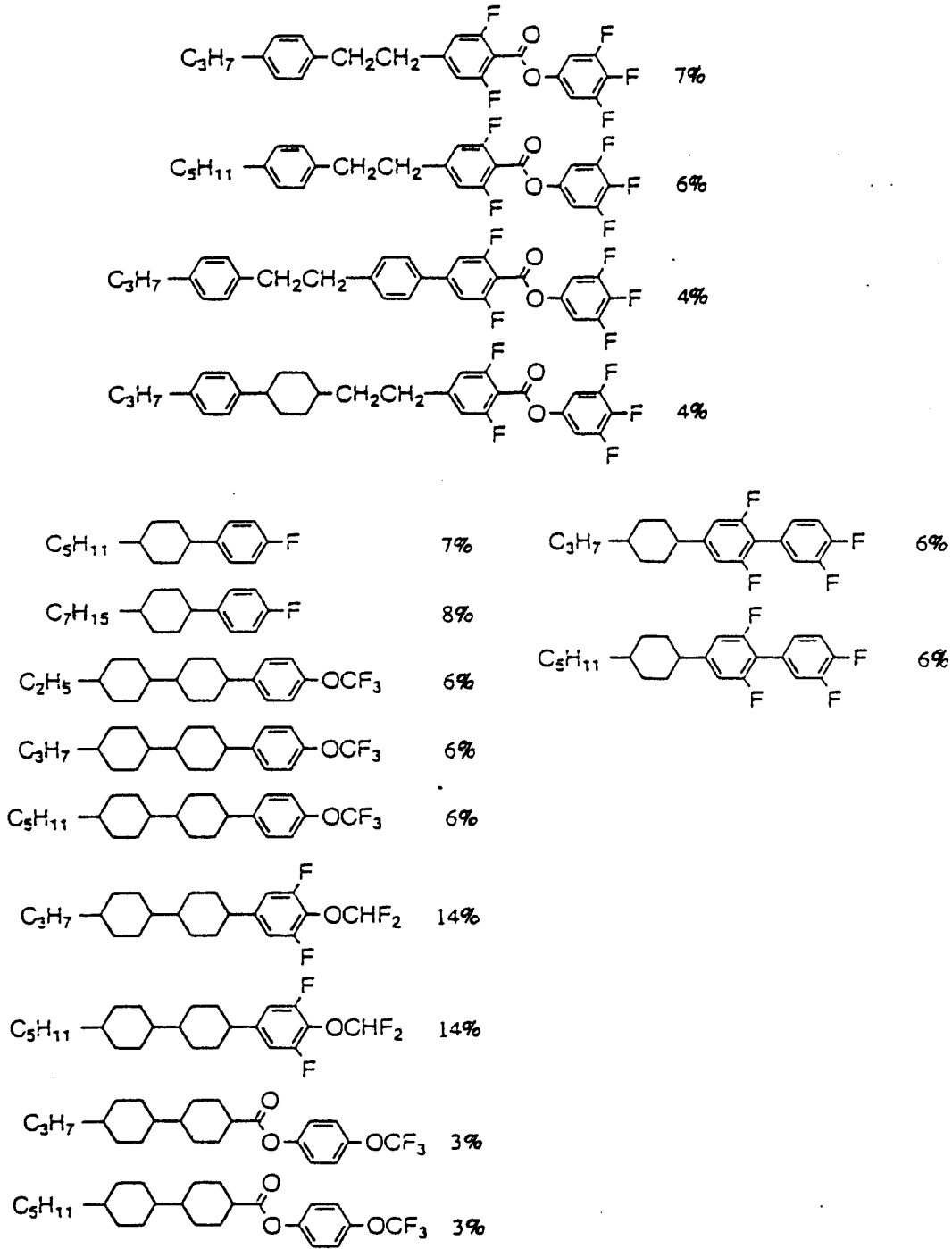
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (53)

組成例 18

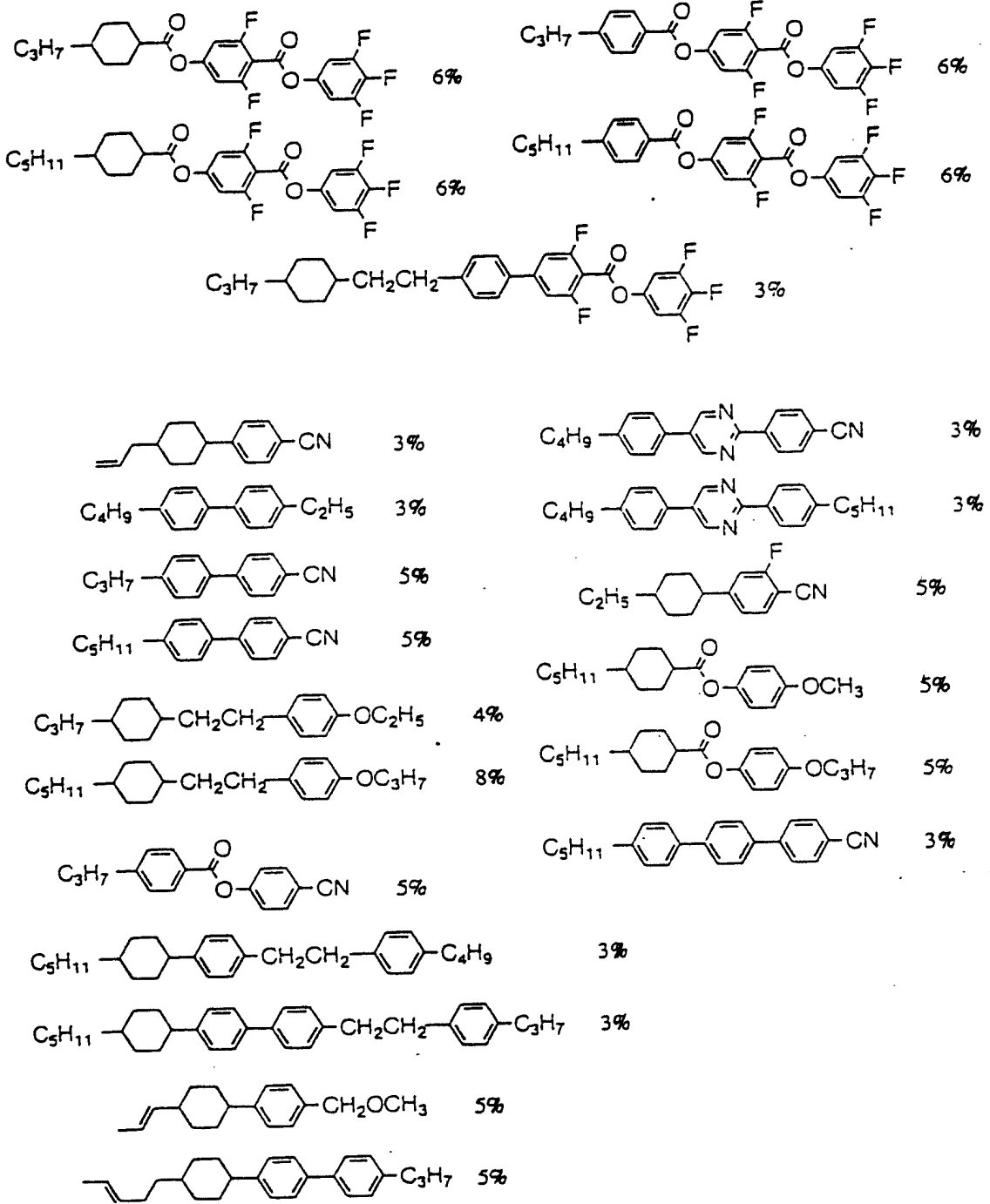


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (54)

組成例 19

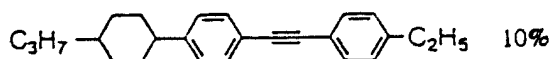
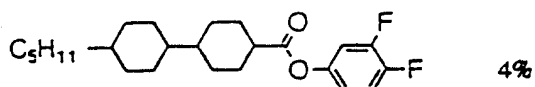
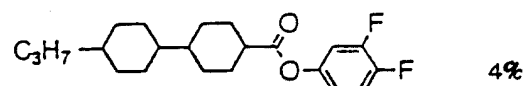
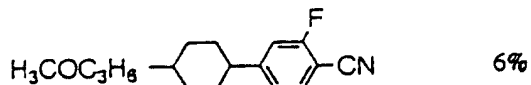
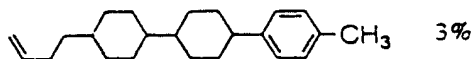
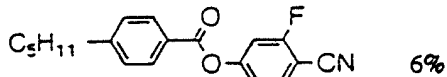
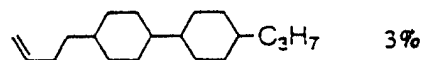
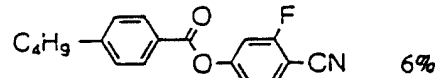
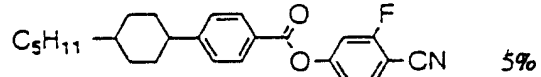
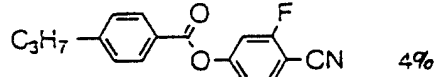
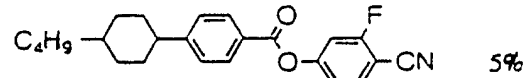
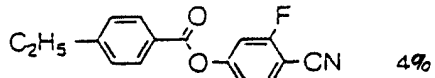
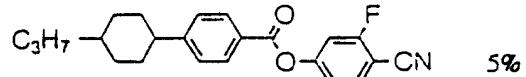
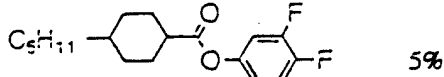
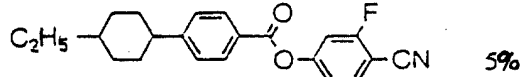
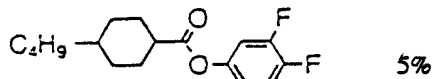
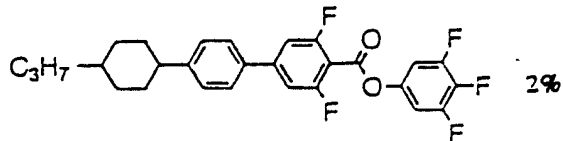
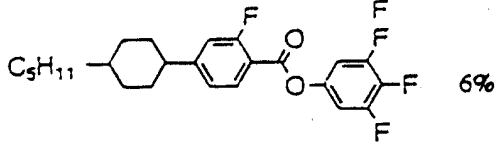
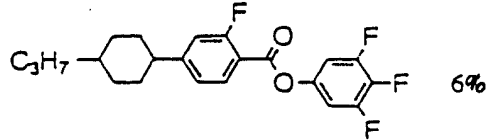
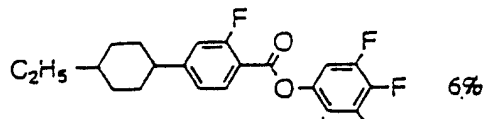


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(55)

組成例 20



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

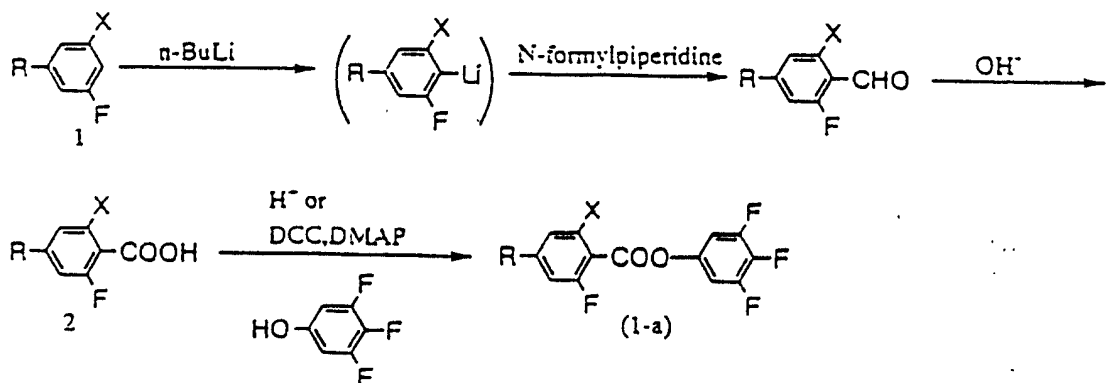
衣

訂

五、發明說明(5b)

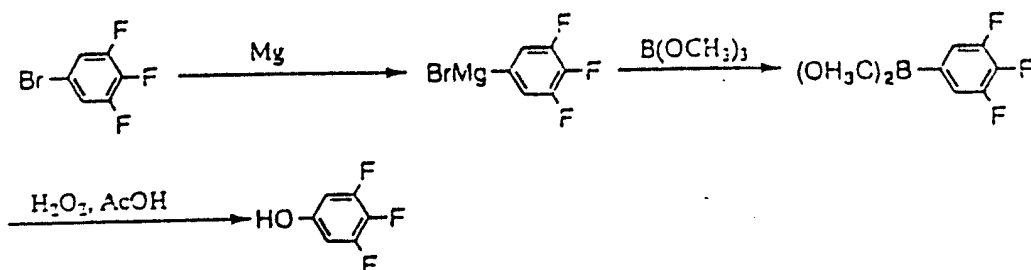
(本發明之苯基苯甲酸酯衍生物的製法)

本發明之苯基苯甲酸酯衍生物的製造方法，例如較佳的化合物係為以一般式群(1-a)所示的化合物，其以3-氟烷基苯1為合成原料，以烷基鋰等一般所知的鋰化劑予以作用，使其4位予以鋰化，然後以甲醯基哌啶，N,N-二甲基甲醯胺等，甲醯基化劑予以作用成醛類衍生物，藉由適當的氧化劑予以作用而製造羧酸衍生物2。另外，即使鋰化物使CO₂產生作用，仍可以製造2。而且，在佛里德爾-克拉夫茨反應時即使便草醯氯化物作用，仍可得2之酸氯化物衍生物。然後，羧酸衍生物2再以一般的酯化方法，使用如鹽酸，硫酸等無機酸，對一甲苯磺酸等之有機酸、苯酚甲醯等之非水性離子交換樹脂做為酸觸媒，或N,N'-二環己基羧醯亞胺(DCC)做為觸媒，與3,4,5-三氟苯酚作用以製造化合物(1-a)。而且，使2與氯化亞硫酸作用衍生成酸氯化物後，在有吡啶等鹼存在下，亦可與3,4,5-三氟苯酚作用以製得(1-a)。

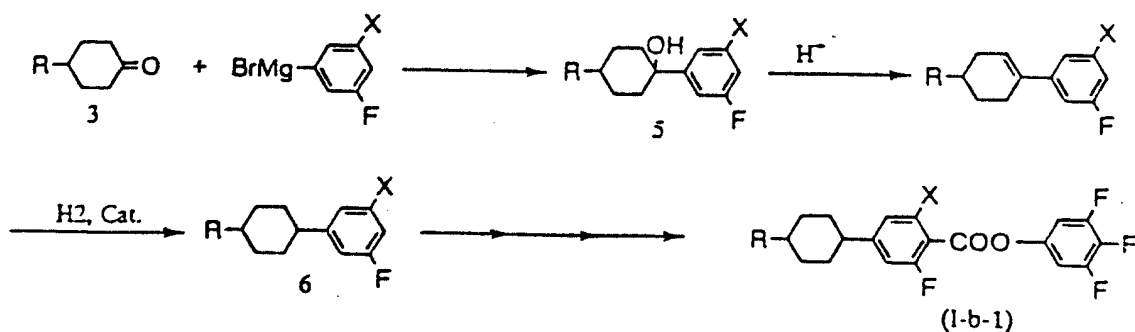


五、發明說明(57)

反應原料之一的 3,4,5-三氟苯酚係以 3,4,5-三氟溴苯做為啓始物質予以製造。換言之，係以 S.O.Lawesson 等人的方法 (J.Am.Chem.Soc., 81, 4230 (1959))，在由 3,4,5-三氟溴苯所調製的格利雅試劑與第三-丁基氫化過氧化物作用，或以 R.L.Kidwell 等人的方法 (Org.Synth., 48, 918 (1973))，以硼酸三烷基酯處理格利雅 (Grignard) 試劑，成為硼酸酯衍生物後，以過氧化氫水予以氧化處理而製得。



有關一般式群 (1-b) 所示之化合物係以下述之步驟予以製造。換言之，化合物 (1-b-1) 係將經烷基取代的環己酮 3 與由 3-氟溴苯衍生物 4 所調製的格利雅試劑作用，生成醇類衍生物 5 後，以鹽酸、硫酸等無機酸，對-甲苯磺酸等有機酸，苯酚甲醛等非水性離子交換樹脂做為酸觸媒進行脫水反應，再在 Pt.Rh.Pd 等重金屬觸媒存在下，以添加接觸氫製得 1-(4-烷基環己基)3-氟苯衍生物 6。6 係與製造上述化合物 (1-a) 時相同，經由亞硫酸酯化而成羧酸衍生物，再藉由 3,4,5-三氟苯酚之酯化作用而製得。

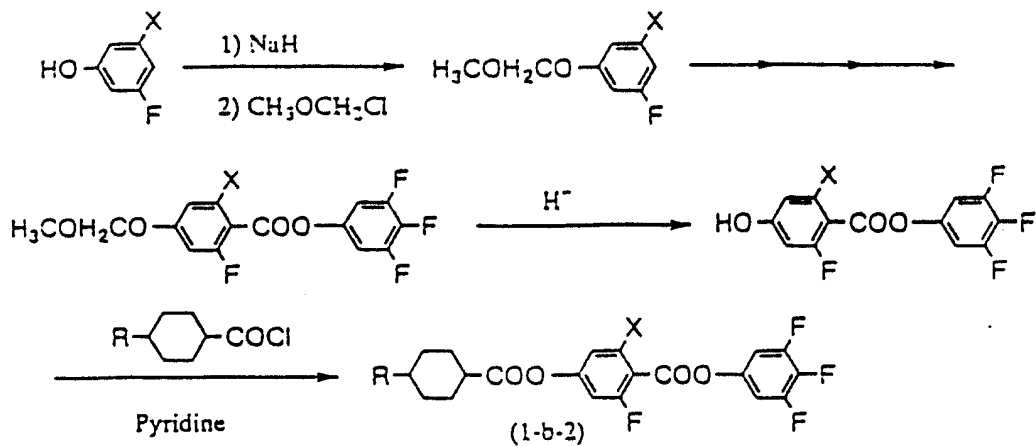


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (58)

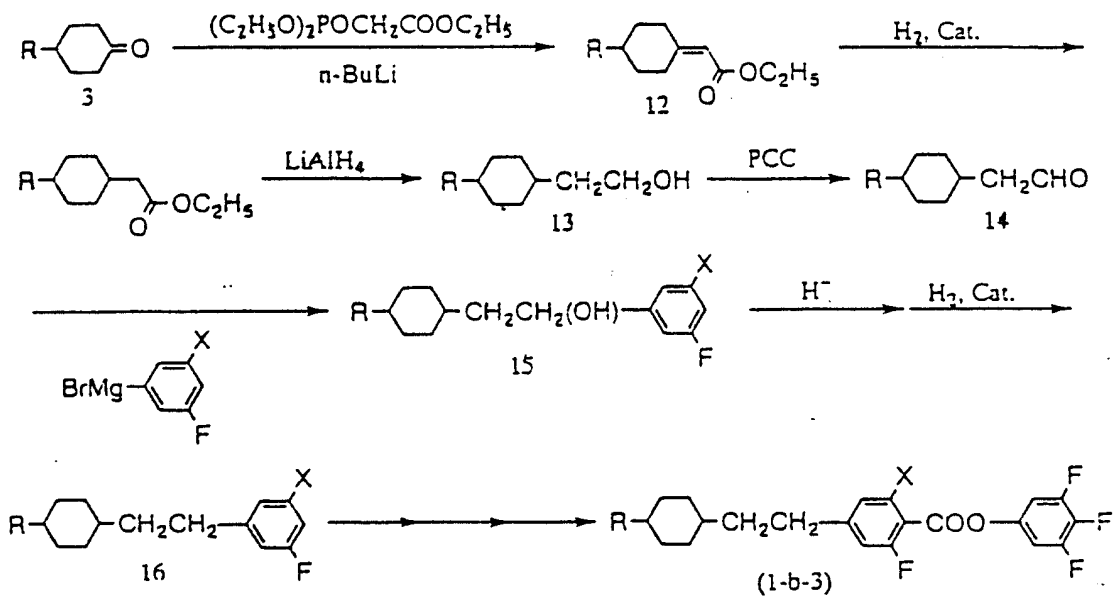
有關化合物 (1-b-2), 係以 3-氟苯酚衍生物 7 為啓始物質, 使 7 與氫化鈉作用, 再以氯甲基甲醚等保護酚羥基而得中間物 8。使 8 以與製造上述化合物 (1-a) 時相同的方法予以處理, 衍生成酯類中間物 9。使 9 在鹽酸, 硫酸等無機酸存在下予以脫保護後, 在吡啶存在下使烷基環己基羧酸 11 與由氯化亞硫酸所調製的酸氯化物作用而製得。



有關化合物 (1-b-3) 係使二乙基磷醋酸乙酯與烷基鋰, 醇化鈉, 鈣-第三-丁基氧化物等鹼作用, 將所調製的內鎊與經烷基取代的環己酮 3 反應製造碳數增為 2 碳之中間物 12 後, 在 Pt, Rh, Pd 等重金屬觸媒存在下, 添加接觸氫還原烯烴, 再使酯類以氫氧化鋁氫化物還原而得醇類衍生物 13。13 與吡啶氯化物 (PCC) 作用, 或以 DMSO 氧化 (Swern 氧化) 處理而得醛類衍生物 14。使 14 與由 4 所調製的格利雅試劑反應而得醇類 15, 再以鹽酸, 硫酸等無機酸, 對-甲苯磺酸等有機酸, 苯酚甲醛等非水性離

五、發明說明 (59)

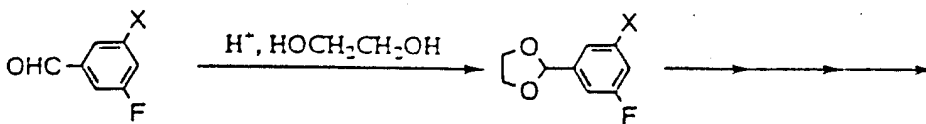
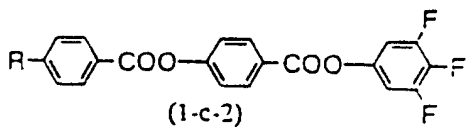
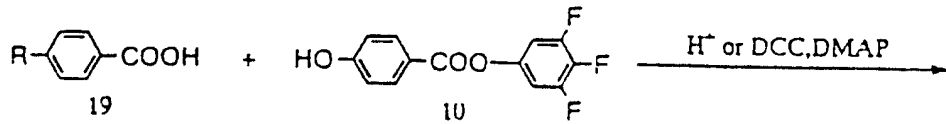
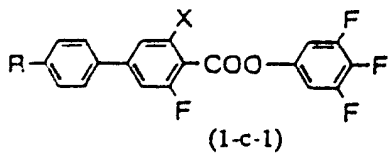
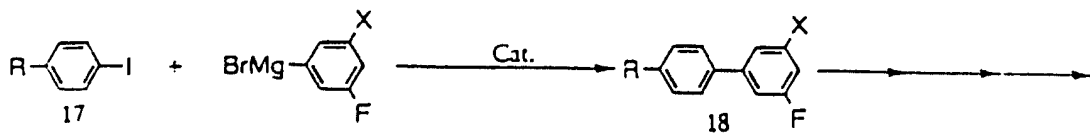
子交換樹脂做為酸觸媒進行脫水反應，然後在 Pt, Rh, Pd 等重金屬觸媒存在下添加接觸氫以製造 1-(4-烷基環己基)-2-(3-氟苯基)乙烷 16。使 16 以與製造上述化合物 (1-a) 時相同的方法予以處理，製造化合物 (1-b-3)。



有關以一般式群 (1-c) 所示之化合物係以下述之步驟予以製造。換言之，化合物 (1-c-1) 係以 4-烷基碘化苯 17 做為啓始原料，在氯化鈣等觸媒存在下與由 4 所調製的格利雅試劑作用製得雙苯衍生物 18。使 18 以與製造上述化合物 (1-a) 時相同的方法予以處理，製造化合物 (1-c-1)。而且，化合物 (1-c-2) 亦藉由使上述化合物 10 與 4-經烷基取代的苯甲酸衍生物 19 酯化予以製得。化合物 (1-c-3) 及 (1-c-4) 係以 3-氟苯甲醛 20 為啓始物質，在有酸觸媒存在下使 20 以乙二醇保護醛類後，以與製造化合物

五、發明說明 (60)

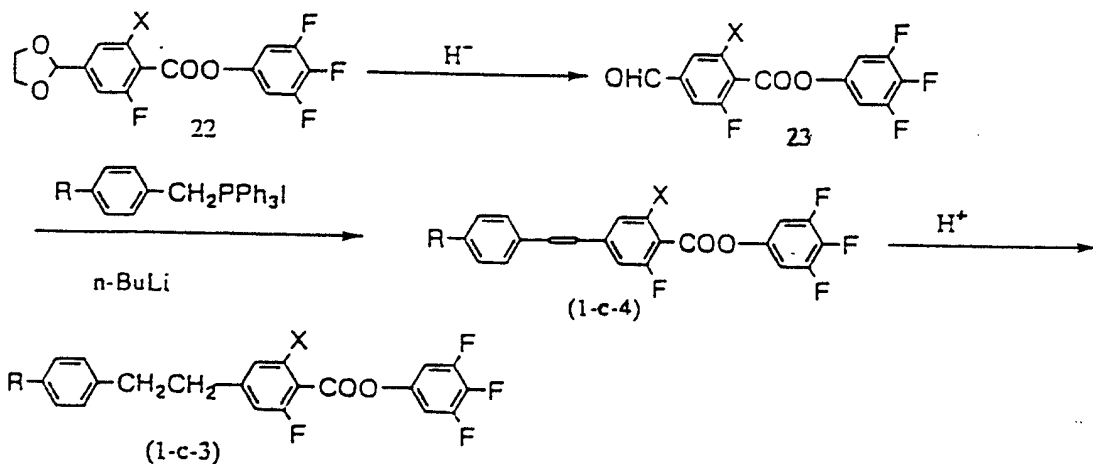
(1-a)時相同的方法予以處理，衍生成酯類 22。在有甲酸、乙酸等酸觸媒存在下使 22 脫保護而成 23、再使其由 4-烷基苯甲基碘化物所調製的 Wittig 試劑經偶合後製造 (1-c-4)。然後，在有 Pt, Rh, Pd 等重金屬觸媒存在下使 (1-c-4) 進行接觸氫的添加而製得 (1-c-3)。



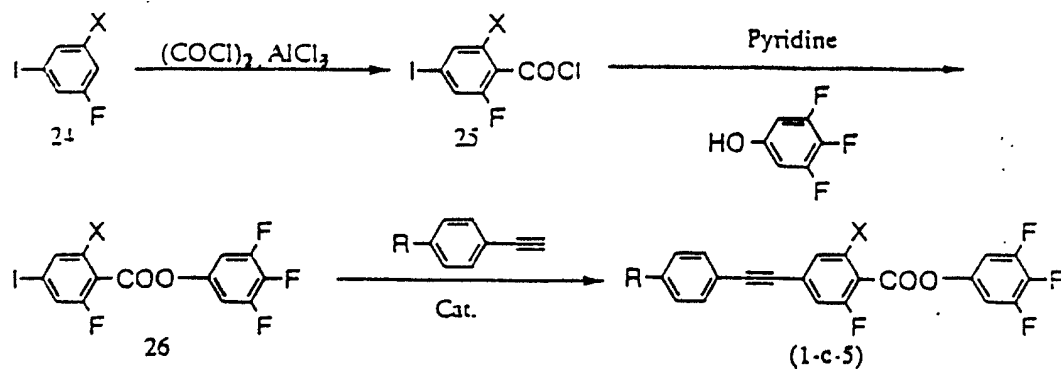
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (b1)



另外，化合物 (1-c-5) 係使 3-氟碘化苯衍生物 24 經弗里德爾-克拉夫茨反應後，與草酸氯化物作用而得酸氯化物 25 後，在有吡啶等鹼存在下與三氟苯酚作用，而成酯物 26。使 26 以習知的方法與 2-(4-烷基苯基) 乙烯 27 偶合而製造 (1-c-5)。



一般式群 (1-e) 所示之化合物係使用上述之反應操作予以製造，例如，化合物 (1-e-1) 及 (1-e-2) 係以與製造上述化合物 (1-c-1) 相同的反應步驟予以製造，使用 4-(4-烷基環己基) 碘苯 27 或 1-(4-烷基環己基)-2-(4-碘苯基) 乙烷 28 來取代起始原料 17 製得。此外，此等之外的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (62)

一般式群 (1-e) 所示之化合物亦相同。而且，一般式群 (1-f) 所示之化合物係藉由啓始物質的選擇，組合上述之反應操作及其他習知的反應操作之選擇予以製造。

[發明之效果]

本發明之苯基苯甲酸酯衍生物係為具有極大的介電係數異方性值 ($\Delta \epsilon$)，且具有小的折射率異方性值，具有 TN 傳動尤其做為是最小系之低電壓 TN 用液晶材料及低電壓 TFT 用液晶材料的優異特性之化合物。而且，本發明之苯基苯甲酸酯衍生物，與其他很多的液晶化合物 (如酯系，席夫鹼系，聯苯基系，苯基環己烷系，二環己烷系，雜環系，氟系之已知的液晶化合物之相溶性極佳，特別是低溫時之相溶性極為優異。另外，藉由添加本發明之化合物做為液晶組成物的成份，不僅可以提高粘性，且可抑制向列液晶相溫度範圍之降低，並使驅動電壓顯著下降。

[實施例]

下述中，藉由實施例更進一步說明本發明之苯基苯甲酸酯衍生物的製造方法及使用例，惟本發明不受此等之實施例所限制。而且，各實施例中 Cr 為結晶，N 為向列相 S 為蝶狀物，ISO 為等方性液，相轉移溫度之單位全部為 $^{\circ}\text{C}$ 。

實施例 1

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-丙基)苯甲酸酯 ((1) 式中 $R^1 = n-C_3H_7$ ， $m=n=0$ ， Z_1 及 Z_2 為共價鍵， $X=H$ 者) 之

五、發明說明 (b3)

製造例

製造工程分為 1) 經 理 化 之 苯 甲 酸 衍 生 物 之 製 造 ， 及 2) 酯 化 等 2 種 工 程 。 於 下 述 中 詳 細 說 明 各 製 造 工 程 。

1) 2-氟-4-丙基苯甲酸之製法

在 300ml 備 有 溫 度 計 ， 氮 氣 導 入 管 及 滴 入 漏 斗 之 三 口 燒 瓶 中 ， 將 25.0g (0.18mol) 3-氟丙基苯溶解於 100ml 四氫呋喃 (以下簡稱為 THF)、在氮氣氣氛下以磁力攪拌器予以攪拌，並在丙酮-乾冰冷媒浴中冷卻至 -50°C 以下後，在 30 分鐘內滴加溫度保持在 -50°C 以下之 133ml (0.21mol) 正丁基鋰己烷溶液 (1.62M soln.)。滴完後使其保持於同一溫度 2 小時並予以攪拌後，於 20 分鐘內滴入溫度保持於 -50°C 以下之 30ml THF 中溶解有 30.5g (0.27mol) 1-甲醯基吡啶之溶液。滴完後於 40 分鐘使其昇高至室溫，滴入 50ml 飽和氯化銨水溶液以使反應終了。以二乙醚 (100ml \times 3) 抽出反應物，水洗後 (200ml \times 3)，以無水硫酸鎂乾燥之。在減壓下使抽出液濃縮，可得 28.5g 反應物 (茶褐色油狀物)。以矽膠做為填充劑，以甲苯做為展開溶劑，以色層分析法處理反應物，可得 20.9 無色油狀物之 2-氟-4-丙基苯甲醯。在備有冷卻管、滴入漏斗及溫度計之三口燒瓶中，使 12.6g (0.126mol) 略酸溶解於 200ml 醋酸及 20ml 水之溶液，且在室溫下予以攪拌，在 15 分鐘內滴入在 20ml 醋酸中溶解有 20.9g 以上述操作所得的苯甲醯衍生物之溶液。滴完後加溫至 50°C ，且在同溫度下攪拌 5 小時。反應終了後將反應溶液添加於 200ml 冰水

五、發明說明 (64)

中，以二乙醚 (150 ml × 2) 予以抽出。將抽出溶液水洗 (150 ml × 3) 後，以無水硫酸鎂乾燥而得 24.5 g 褐色結晶物。所得之結晶物 2-氟-4-丙基苯甲酸。

2) 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-丙基)苯甲酸酯之製造

酯化係以公告的方法為基準予以進行。換言之，在 300 ml 備有溫度計，氮氣導入管，滴入漏斗及鹼液滴管之三口燒瓶中 100 ml、甲苯中溶解以 1) 之操作所得的 22.0 g 2-氟-4-丙基苯甲酸及 0.1 ml 吡啶並予以攪拌、在室溫下 10 分鐘內滴入 17.1 g 氯化亞硫酸。滴完後於水浴中加熱至 50°C 並予以攪拌。使反應溶液冷卻至室溫後，在水流吸氣器減壓下餾去濃縮未反應的氯化亞硫酸及甲苯後，進行減壓蒸餾可得 22.0 g 無色油狀物。該物為 2-氟-4-丙基苯甲酸氯化物。然後在 200 ml 備有溫度計、氮氣導入管、滴下漏斗及冷卻管之三口燒瓶中添加 23.1 g (0.156 mol) 3,4,5-三氟苯酚，50 ml 甲苯及 9.5 g (0.12 mol) 吡啶，在室溫下攪拌、且在 15 分鐘內滴入在 20 ml 甲苯溶解有 22.0 g 2-氟-4-丙基苯甲酸氯化物之溶液。滴完後在水浴上，50°C 下予以加熱保溫，且持續攪拌 3 小時予以熟成。冷卻至室溫後，在反應溶液添加 50 ml 水，將溶液移至分液漏斗使有機層分離後，再以甲苯 (100 ml) 抽出下層。使抽出層混合後，以 40 ml 1N 鹽酸水溶液、(100 ml × 2) 水，50 ml 飽和碳酸氫鈉水溶液及 (100 ml × 2) 水順序洗淨後，以無水硫酸鎂予以乾燥，在減壓下濃縮而得 29.1 g 淡黃色結晶物。以矽膠做為填充劑、以甲苯做為展開溶

五、發明說明 (65)

劑使反應物做色層處理，再使庚烷—醚系混合溶劑予以再結晶而得 18.6g 無色結晶。該物為 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-丙基)苯甲酸酯。

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的 3-氟烷基苯來取代 3-氟丙基苯來製造下述之 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-丙基)苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-甲基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-乙基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-丁基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-戊基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-庚基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-辛基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-壬基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-癸基)苯甲酸酯

另外，根據上述製造方法，使用 3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-烷基)苯來取代 3-氟丙基苯，以製造下述之 3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-烷基)苯甲酸酯：

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-甲基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-乙基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-丙基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-丁基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-戊基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-己基)苯甲酸酯

五、發明說明 (bb)

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-庚基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-辛基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-壬基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-癸基)苯甲酸酯

實施例 2

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸酯 ((1)式中 $R^1 = \text{正-C}_9\text{H}_7$, $m=1$ 、A 為伸環己基, $n=0$, Z_1 及 Z_2 為共價鍵, $X=H$ 者)之製造

反應工程係分為 1) 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸之製造及 2) 酯化等 2 種工程。於下述中詳細說明各製造工程。

1) 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸酯之製造

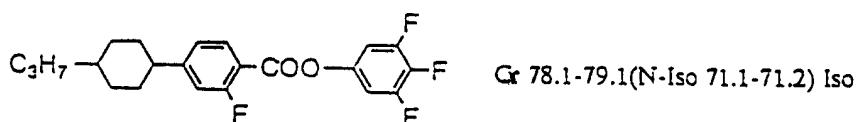
在 10 備有溫度計、冷卻管及攪拌機之三口燒瓶中添加 400ml 乙二醇, 40.0g (163.0mmol) 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲腈及溶解於等量水之氫氧化鈉 (19.6g, 489.1mmol) 水溶液, 加熱至 150°C 直接攪拌 10 小時。使反應溶液攪拌且冷卻至室溫後, 添加 200ml 水及 200ml 6N 鹽酸水溶液, 使系統內為酸性之際濾取所析出的不溶物。過濾物以水充分洗沖後, 減壓下予以乾燥, 以甲苯予以再結晶而得 30.5g 熔點無色結晶物。此係 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸。

2) 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸酯

在備有溫度計, 冷卻管, 滴入漏斗及鹼液滴管之三口

五、發明說明 (67)

燒瓶中 100ml、甲苯中溶解以 1) 之操作所得的 20g (75.7 mmol) 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸及 0.3ml 吡啶並予以攪拌、在室溫下 10 分鐘內滴入 13.5g (113.5 mmol) 氯化亞硫酸。滴完後加熱至 60°C 並予以攪拌 2 小時。使反應溶液冷卻至室溫後，在水流吸氣器減壓下進行減壓蒸餾取出 bp 158~160°C / 1.0 mmHg 之餾份而得 19.2g 無色油狀物。該物為 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸酯氯化物。然後在 200ml 備有溫度計、攪拌機滴下漏斗及冷卻管之三口燒瓶中添加 5.2g (35 mmol) 3,4,5-三氟苯酚，20ml 甲苯及 3.0g (38.0 mmol) 吡啶，在室溫下攪拌、且在 15 分鐘內滴入 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸氯化物之溶液。滴完後在水浴中加熱至 60°C，且持續攪拌 2 小時。使反應溶液冷卻至室溫後，添加 100ml 水使反應終了。將反應溶液分離甲苯層後，再以甲苯 (50ml × 2) 抽出水層。使有機層混合後，以 50ml 1N 鹽酸水溶液、(50ml × 2) 水，50ml 飽和碳酸氫鈉水溶液及 (50ml × 2) 水順序洗淨後，以無水硫酸鎂予以乾燥，在減壓下濃縮而得 23.1g 褐色結晶狀反應物。以矽膠做為填充劑、以甲苯做為展開溶劑使反應物做色層分析處理，再使庚烷予以再結晶而得 14.8g 無色結晶物。該物為 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸酯)。



以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的 2-氟-4-(反式-4-烷基環己基)苯甲腈來取代 2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲腈來製造 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (b8)

式 -4-烷基環己基)苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-甲基環己基)苯甲
酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-乙基環己基)苯甲
酸酯 Cr 79.3-79.6 Iso

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丁基環己基)苯甲
酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-戊基環己基)苯甲
酸酯 Cr 73.8-74.7 N 85.0-85.1 Iso

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-己基環己基)苯甲
酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-庚基環己基)苯甲
酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-辛基環己基)苯甲
酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-壬基環己基)苯甲
酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-癸基環己基)苯甲
酸酯

以上述製造方法為準，使用2,6-二氟-4-(反式-4-烷
基環己基)苯甲腈取代2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯
甲腈來製造3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-烷
基環己基)苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-甲基環己基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (b9)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-乙基環己基)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-丙基環己基)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-丁基環己基)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-戊基環己基)

苯甲酸酯 Cr 76.8-77.1(N 63.1-63.8) I

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-己基環己基)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-庚基環己基)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-辛基環己基)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-壬基環己基)

苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-癸基環己基)

苯甲酸酯

實施例 3

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(3-丁烯基)環己基))苯甲酸酯之製造 ((1)式中 $R^1 = C_4H_7$, $m=1$, $n=0$, A 為環己烯基、 Z_1 及 Z_2 為共價鍵, $X=H$ 者)之製造

在 300ml 備有攪拌機、溫度計及冷卻管之三口燒瓶中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(70)

將 5ml 使 10g (38.9mmol) 2-氟-4-(反式-4-(3-丁烯基)環己基)苯甲腈及 3.9g (97.1mmol) 氫氧化鈉溶解於等量水之水溶液加熱溶解於 100ml 乙二醇，且保持在 180°C 下攪拌 5 小時。冷卻至室溫後添加 50ml 水及 20ml 6N 鹽酸水溶液，過濾分離結晶物。使過濾物以水反覆洗淨後，予以乾燥再以甲苯予以再結晶而得 9.8g 無色結晶物。該物為 2-氟-4-(反式-4-(3-丁烯基)環己基)苯甲酸。然後，在 500ml 備有攪拌機、溫度計、滴下漏斗及氮氣導入管之三口燒瓶中在室溫下攪拌 9.8g (35.4mmol) 上述操作所得的 2-氟-4-(反式-4-(3-丁烯基)環己基)苯甲酸，8.0g (38.9mmol) 二環己基羧二醯胺及 0.13g (1.1mmol) 4-二甲基胺基吡啶，且使其懸浮於 200ml 二氯甲烷，在 5 分鐘內滴入 6.8g (46.0mmol) 3,4,5-三氟苯酚，滴完後在室溫下攪拌 10 小時。在反應溶液內添加 100ml 使反應終了後，過濾分離二氯甲烷不溶物後，使反應溶液分離二氯甲烷層後，再以 100ml 二氯甲烷抽出水層。使有機層混合後，水洗 (100ml × 3)，以無水硫酸鎂予以乾燥、且在減壓下濃縮而得 9.4g 淡黃色結晶狀反應物。以甲苯為展開溶劑，藉由矽膠色層分離法予以精製反應物，再以甲苯-庚烷混合溶劑予以再結晶而得 4.9g 無色結晶物。該物為 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(3-丁烯基)環己基)苯甲酸酯。

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長或烷基上烯烴位置不同的 2-氟-4-(反式-4-(E)-烯基)環己基)苯甲腈

五、發明說明(7)

取代 2-氟 -4-(反式 -4-(3-丁烯基)環己基)苯甲腈來製造
下述之 3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-烯基)
環己基)苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-1-丁烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-2-丁烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-1-戊烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-2-戊烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-3-戊烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-4-戊烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-1-己烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-2-己烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-3-己烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-4-己烯基)
環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟 -4-(反式 -4-((E)-5-己烯基)

五、發明說明 (72)

環己基) 苯 甲 酸 酯

另外，以上述製造方法為準，使用烷基鏈長不同或烷基鏈上烯烴位置不同的 2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-烯基)環己基)苯甲腈取代 2-氟-4-(反式-4-(3-丁烯基)環己基)苯甲腈來製造 3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-烯基)環己基)苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-1-丁烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-2-丁烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-1-戊烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-2-戊烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-3-戊烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-4-戊烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-1-己烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-2-己烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-3-己烯基)環己基)苯甲酸酯

五、發明說明(73)

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-4-己烯基)環己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-((E)-5-己烯基)環己基)苯甲酸酯

實施例 4

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-2-(反式-4-丙基伸環己基)乙基))苯甲酸酯之製造((1)式中 $R^1 = n-C_3H_7$, $m=1$ 、A為伸環己基、 $n=0$, $Z^1 = CH_2CH_2-$ 、 Z^2 為共價鍵, $X=H$ 者)之製造

製造工程分為 1) 2-氟-(2-(反式-4-丙基伸環己基)乙基)苯甲酸氯化物之製造及 2) 酯化以製造 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-丙基伸環己基)乙基)苯甲酸酯等 2 個工程。於下式中詳細說明各製造工程。

1) 2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲酸氯化物
在 300ml 備有攪拌機、溫度計、冷卻管之三口燒瓶中, 將 19.5g (71.0mmol) 2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲腈(特開昭)及 7.1g (177.0mmol) 溶解於等量水之氫氧化鈉之水溶液溶解於 100ml 乙二醇中, 且加熱至 150°C 並予以攪拌 8 小時。使反應溶液放冷至室溫後, 添加 100ml 水; 40ml 6N 鹽酸水溶液, 分別過濾所析出的不溶物。過濾物以 300ml 水洗淨後, 予以減壓乾燥, 然後以甲苯予以再結晶而得 16.6g 無色結晶物。該物為 2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲酸。然後, 在 300ml 備有溫度計, 及滴下漏斗之茄型燒瓶中, 使 16.6g

五、發明說明 (74)

(57.0mmol)上述操作所得的2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲酸及0.5g吡啶溶解於100ml甲苯中，且以磁力攪拌器攪拌並加熱至40°C後，保持於40°C下以10分鐘滴入10.2g(86.0mmol)氯化亞硫醯。滴完後，在同一溫度下予以攪拌1.5小時。使反應溶液在吸氣器減壓下，餾去未反應的氯化亞硫醯及甲苯，並濃縮。再以減壓蒸餾精製濃縮殘渣，而得15.7g無色油狀物。該物為2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲酸氯化物。

2) 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲酸酯之製造

在200ml備有攪拌機、氮氣導入管、溫度計及滴下漏斗之三口燒瓶中、在氮氣氣氛下使9.8g(66.3mmol)3,4,5-三氟苯基溶解於50ml甲苯中，添加5.8g(72.9mmol)吡啶後，在室溫下攪拌且在20分鐘內滴入15.7g(51.0mmol)1)所合成的2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲酸氯化物。滴完後在溫浴中保持於60°C且予以熱成2小時後，在反應溶液中添加100ml水以使反應終了。反應溶液分離甲苯層後，再以100ml甲苯抽出水層。使有機層混合後順序以100ml水，50ml飽和碳酸氫鈉水溶液及(100ml×2)水予以洗淨後，以無水硫酸鎂予以乾燥、濃縮而得19.9g反應物。以甲苯為展開溶劑，以矽膠色層分析來精製反應物，且以甲苯-庚烷混合溶劑予以再結晶而得12.9g無色結晶物。該物為3,4,5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲酸酯。

五、發明說明 (75)

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的 2-氟 - (2-(反式 -4-丙基環己基)乙基)苯甲腈來取代 2-氟 - (2-反式 -4-丙基環己基)乙基)苯甲腈以製造下述之 3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-烷基環己基)乙基)苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-甲基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-乙基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-丁基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-戊基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-己基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-庚基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-辛基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-壬基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基 - (2-氟 - (2-(反式 -4-癸基環己基)乙基))苯甲酸酯

另外，以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的 2,6-二氟 - (2-(反式 -4-烷基環己基)乙基)苯甲腈來取代

五、發明說明(7b)

2-氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯甲腈以製造3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-烷基環己基)乙基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-甲基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-乙基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-丁基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-戊基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-己基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-庚基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-辛基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-壬基環己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-癸基環己基)乙基))苯甲酸酯

實施例 5

五、發明說明 (77)

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-丙基苯基)羧酸酯((1)式中 $R^1 = n-C_3H_7$, $m=1$ 、 $n=0$, A 為 1,4-伸苯基、 Z^1 及 Z^2 為共價鍵, X=H者)之製造

在 300ml 茄型燒瓶中使 15g(58.1mmol)2-氟-4-(4-丙基苯基)苯甲酸溶解於 60ml 甲苯中, 且添加 0.2g 吡啶後, 攪拌且在室溫下於 10 分鐘內滴下 8.9g(75.5mmol)氯化亞硫酸。滴完後在溫浴中加熱至 60°C, 且保持於同溫度下予以反應 2 小時。使反應溶液在吸氣器減壓下餾去未反應的氯化亞硫酸及甲苯、濃縮後, 進行減壓蒸餾而得酸氯化物衍生物(無色油狀物 14.6g)。然後, 在 200ml 備有攪拌機, 氮氣導入管、溫度計及滴下漏斗之三口燒瓶中、在氮氣氣氛下使 10.2g(68.6mmol)3,4,5-三氟苯酚及 4.4g(55.4mmol)溶解於 50ml 甲苯中, 且予以攪拌於 20 分鐘內滴下 14.6g(52.8mmol)酸氯化物衍生物。滴完後在溫浴中保溫於 60°C。且予以熱成 2 小時後, 在反應溶液中添加 100ml 水以使反應終了。使反應溶液分離甲苯層後, 再以 100ml 甲苯抽出水層。使有機層混合後依序以 100ml 水, 50ml 飽和碳酸氫鈉水溶液及水(100ml×2)洗淨後, 以無水硫酸鎂乾燥, 濃縮而得 18.2g 反應物。以甲苯做為展開溶劑, 以矽膠色層分析予以精製反應物, 再以甲苯-庚烷混合溶劑予以再結晶而得 11.3g 無色結晶物。該物為 3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-丙基苯基)羧酸酯。

以上述製造方法為基準, 使用烷基鏈長不同的 2-氟-4-

五、發明說明 (78)

(4-烷基苯基)苯甲酸來取代2-氟-4-(4-丙基苯基)苯甲酸以製造下述之3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-烷基二苯基)羧酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-甲基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-乙基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-丁基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-戊基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-己基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-庚基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-辛基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-壬基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-癸基二苯基)羧酸酯

另外，以上述製造方法為基準，使用2,6-二氟-4-(4-烷基苯基)苯甲酸取代2-氟-4-(4-丙基苯基)苯甲酸以製造下述之3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-烷基二苯基)羧酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-甲基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-乙基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-丙基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-丁基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-戊基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-己基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-庚基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-辛基二苯基)羧酸酯

五、發明說明 (78A)

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-壬基二苯基)羧酸酯

3,4,5-三氟苯基-(3,5-二氟-4'-癸基二苯基)羧酸酯

苯甲酸酯

實施例 6

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-丙基苯基)乙基)苯甲酸酯 ((1)式中 $R^1 = n-C_9H_7$, $m=1$, $n=0$, A 為 1,4-亞苯基, $Z^1 = -CH_2CH_2-$, Z^2 為共價鍵, $X=H$ 者)之製造

在 300ml 茄型燒瓶中使 15g (52.4mmol) 2-氟-4-(2-(4-丙基苯基)乙基)苯甲酸溶解於 80ml 甲苯中, 且添加 0.2g 吡啶後, 攪拌且在室溫下於 10 分鐘內滴下 8.1g (68.1mmol) 氯化亞硫酸。滴完後在溫浴中加熱至 60°C, 且保持於同溫度下進行反應 2 小時。在吸氣器減壓下使反應溶液餾去未反應的氯化亞硫酸及甲苯、濃縮後, 進行減壓蒸餾而得酸氯化物衍生物 (無色油狀物 13.9g)。然後, 在 200ml 備有攪拌機, 氮氣導入管、溫度計及滴入漏斗之三口燒瓶中, 在氮氣氣氛下, 使 8.8g (59.3mmol) 3,4,5-三氟苯酚及 3.9g (50.2mmol) 吡啶溶解於 50ml 甲苯中, 且予以攪拌。在 15 分鐘內滴入 13.9g (45.6mmol) 酸氯化物衍生物。滴完後在溫浴中保溫為 60°C, 且予以熱成 2 小時後, 在反應溶液中添加 100ml 水以使反應終了。反應溶液分離甲苯層後, 再以 100ml 甲苯抽出水層。使有機層混合後依序以 100ml 水, 50ml 飽和碳酸氫鈉水溶液及 (100ml × 2) 水予以洗淨後, 以無水硫酸鎂予以乾燥, 濃縮而得 13.7g 反應物。以甲苯做為展開溶劑, 以矽膠色層分

五、發明說明 (80B)

析來精製反應物，且以甲苯-庚烷混合溶劑予以再結晶而得 8.6g 無色結晶物。該物為 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-丙基苯基)乙基))苯甲酸酯。

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的 2-氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基)苯甲酸取代 2-氟-4-(2-(4-丙基苯基)乙基)苯甲酸以製造下述之 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-甲基苯基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-乙基苯基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-丁基苯基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-戊基苯基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-己基苯基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-庚基苯基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-辛基苯基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-癸基苯基)乙基))苯甲酸酯

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的 2,6-二氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基)苯甲酸來取代 2-氟-4-(2-

五、發明說明(79)

4-丙基苯基)乙基)苯甲酸以製造3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-甲基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-乙基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-丙基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-丁基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-戊基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-己基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-庚基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-辛基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-壬基苯基)乙基))
苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(2-(4-癸基苯基)乙基))
苯甲酸酯

實施例7

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基))苯甲酸酯((1)式中 $R^1 = C_2H_5$, $m=n=1$,

五、發明說明(80)

A, B 同為 1,4-伸環己基、Z¹ 及 Z² 為共價鍵, X=H 者) 之製造

在 300ml 備有攪拌機、溫度計及冷卻管之三口燒瓶中, 使 5ml 溶解於等量水之 10g (31.9mmol) 2-氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基)苯甲腈及 3.2g (79.8mmol) 氫氧化鈉之水溶液加熱溶解於 100ml 乙二醇中, 且保持於 180°C 並予以攪拌 5 小時。冷卻至室溫後添加 50ml 水及 20ml 6N 鹽酸水溶液, 分別過濾所析出的結晶物。將過濾物以水反覆洗淨後, 乾燥再以甲苯予以再結晶而得 9.8g 無色結晶物。該物為 2-氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基)苯甲酸。

在 300ml 茄型燒瓶中使 9.8g (29.3mmol) 2-氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基)苯甲酸溶解於 100ml 甲苯中, 且添加 0.2g 吡啶後, 且予以攪拌, 在室溫下於 3 分鐘內滴入 4.5g (38.1mmol) 氯化亞硫酸。滴完後在溫浴中加熱至 60°C, 且保持於同溫度下進行反應 2 小時。在吸氣器減壓下使反應溶液餾去未反應的氯化亞硫酸及甲苯、濃縮後, 進行減壓蒸餾而得酸氯化物衍生物(無色結晶物 8.5g)。然後, 在 200ml 備有攪拌機, 氮氣導入管、溫度計及滴入漏斗中、在氮氣氣氛下使 4.3g (39.2mmol) 3,4,5-三氟苯酚及 2.1g (26.7mmol) 吡啶溶解於 50ml 甲苯中, 且予以攪拌, 在 10 分鐘內滴入 8.5g (24.3mmol) 酸氯化物衍生物。滴完後在溫浴中保溫為 60°C 下予以熱成 2 小時後, 在反應溶液中添加 100ml 水以使反應終了。

五、發明說明(81)

使反應溶液分離甲苯層後，以100ml二乙醚抽出水層。使有機層混合後依序以100ml水，50ml 2N氫氧化鈉水溶液及(100ml×2)水洗淨後，以無水硫酸鎂予以乾燥，濃縮而得9.7g反應物。以甲苯做為展開溶劑，以矽膠色層分析精製反應物，再以甲苯-庚烷混合溶劑予以再結晶而得5.7g無色結晶物。該物為3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基))苯甲酸酯。

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的2-氟-4-(反式-4-(反式-4-烷基環己基)環己基)苯甲腈來取代2-氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基)苯甲腈以製造下述之3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-烷基環己基)環己基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-甲基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-丙基環己基)環己基))苯甲酸酯 Cr 110.1-110.9 N 248.9-249.7 Iso

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-丁基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-戊基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-己基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-庚基環己基)環己基))苯甲酸酯

五、發明說明(8)

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-辛基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-壬基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-(反式-4-癸基環己基)環己基))苯甲酸酯

另外，以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-烷基環己基)環己基)苯甲腈來取代2-氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基)苯甲腈以製造下述之3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-烷基環己基)環己基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-甲基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-乙基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-丙基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-丁基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-戊基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-己基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-庚

五、發明說明(83)

基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-辛基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-壬基環己基)環己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(反式-4-(反式-4-癸基環己基)環己基))苯甲酸酯

實施例 8

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基))苯甲酸酯((1)式中 $R^1 = C_3H_7$, $m=n=1$, A 為 1,4-伸環己基、B 為 1,4-伸苯基、 Z^1 及 Z^2 為共價鍵, X=H 者)之製造

在 200ml 備有攪拌機、溫度計及冷卻管之三口燒瓶中, 使 5g (15.6mmol) 2-氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基)苯甲腈及 1.6g (38.9mmol) 氫氧化鈉加熱溶解於 50ml 乙二醇中, 保持於 180°C 並予以攪拌 5 小時。冷卻至室溫後添加 30ml 水及 15ml 6N 鹽酸水溶液, 分別過濾所析出的結晶物。以水反覆洗淨過濾物後, 乾燥且再以甲苯予以再結晶而得 4.1g 無色結晶物。該物為 2-氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基)苯甲酸。

在 200ml 茄型燒瓶中使 4.1g (11.9mmol) 2-氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基)苯甲酸溶解於 50ml 甲苯中, 添加 0.1g 吡啶後, 予以攪拌且在室溫下滴入 1.8g (15.5mmol) 氯化亞硫酸。滴完後在溫浴中加熱至 60°C, 保持於同一

五、發明說明(84)

溫度下進行反應 2 小時。在吸氣器減壓下餾去，濃縮反應溶液中未反應的氯化亞硫酸鹽及甲苯。然後，在 100ml 備有攪拌機，氮氣導入管、溫度計及滴下漏斗之三口燒瓶中、在氮氣氣氛下使 2.5g(16.7mmol)3,4,5-三氟苯酚及 1.1g(13.1mmol)吡啶溶解於 30ml 甲苯，且予以攪拌，在 5 分鐘內滴入以上述操作所得的濃縮物。滴完後在溫浴中保溫於 60°C 下熱成 2 小時後，在反應溶液中添加 50 ml 水以使反應終了。使反應溶液分離甲苯層後，以 100ml 二乙醚抽出水層。使有機層混合後依序以 100ml 水，500ml 2N 氫氧化鈉水溶液及 (100ml × 2) 水予以洗淨後，以無水硫酸鎂予以乾燥，濃縮而得 4.1g 反應物。以甲苯做為展開溶劑，以矽膠色層分析來精製反應物，以甲苯予以再結晶而得 3.0g 無色結晶物。該物為 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基))苯甲酸酯。

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的 2-氟-4-(4-(反式-4-烷基環己基)苯基)苯甲腈來取代 2-氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基)苯甲腈以製造下述之 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-烷基環己基)苯基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-甲基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-乙基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-丁基環己基)

五、發明說明 (85)

苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-戊基環己基)

苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-己基環己基)

苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-庚基環己基)

苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-辛基環己基)

苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-壬基環己基)

苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(反式-4-癸基環己基)

苯基))苯甲酸酯

另外，以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的2,6-二氟-4-(4-(反式-4-烷基環己基)苯基)苯甲腈來取代2-氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基)苯甲腈以製造下述之3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-烷基環己基)苯基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-甲基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-乙基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-丙基環己基)苯基))苯甲酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(8b)

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-丁基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-戊基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-己基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-庚基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-辛基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-壬基環己基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(反式-4-癸基環己基)苯基))苯甲酸酯

實施例 9

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基)苯甲酸酯((1)式中 $R^1 = C_3H_7$, $m=n=1$, A 為 1,4-伸環己基、B 為 1,4-伸苯基、 $Z^1 = CH_2CH_2-$ 、 Z^2 為共價鍵, X=H者)之製造

在 200ml 備有攪拌機、溫度計及冷卻管之三口燒瓶中, 使 8g (22.9mmol) 2-氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基)苯甲腈及 2.3g (57.3mmol) 氫氧化鈉加熱溶解於乙二醇, 且保持於 180°C 並予以攪拌 5 小時。冷卻至室溫後添加 30ml 水及 15ml 6N 鹽酸水溶液, 分別過濾所

五、發明說明(87)

析出的結晶物。以水反覆洗淨過濾物，予以乾燥，再以甲苯予以再結晶而得7.3g無色結晶物。該物為2-氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基)苯甲酸。

在200ml茄型燒瓶中使7.3g(19.9mmol)2-氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基)苯甲酸溶解於50ml甲苯中，且添加0.1g吡啶後，予以攪拌且在室溫下滴入3.1g(25.9mmol)氯化亞硫酸。滴完後在溫浴中加熱至60℃，且保持於同一溫度下予以反應2小時。在吸氣器減壓下餾去，濃縮反應溶液中未反應的氯化亞硫酸及甲苯。然後，在100ml備有攪拌機，氮氣導入管、溫度計及滴下漏斗之三口燒瓶中、在氮氣氣氛下使3.8g(25.9mmol)3,4,5-三氟苯酚及1.7g(21.9mmol)吡啶溶解於30ml甲苯中，予以攪拌，在5分鐘內滴入以上述操作所得的濃縮物。滴完後在溫浴中保溫於60℃下予以熱成2小時後，在反應溶液中添加50ml水以使反應終了。使反應液分離甲苯層後，以100ml二乙醚抽出水層。使有機層混合後依序以100ml水，50ml 2N氫氧化鈉及(100ml×2)水洗淨後，以無水硫酸鎂予以乾燥，濃縮而得6.7g反應物。以甲苯做為展開溶劑，以矽膠色層分析予以精製反應物，再以甲苯予以再結晶而得3.7g無色結晶物。該物為3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯。

以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的2-氟-4-(4-(2-(反式-4-烷基環己基)乙基)苯基)苯甲腈來取代2-

五、發明說明(88)

氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基)苯甲腈以製造下述之3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-烷基環己基)乙基)苯基))苯甲腈。

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-甲基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-乙基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-丁基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-戊基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-己基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-庚基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-辛基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-壬基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(4-(2-(反式-4-癸基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

另外，以上述製造方法為基準，使用烷基鏈長不同的2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-烷基環己基)乙基)苯基)苯甲腈來取代2-氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)

五、發明說明 (89)

苯基)苯甲腈以製造下述之3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-烷基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-甲基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-乙基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-丁基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-戊基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-己基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-庚基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-辛基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-壬基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-4-(4-(2-(反式-4-癸基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯

實施例 10 (使用例 1)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（90）

4-(反式-4-丙基環己基)苯甲腈 24% (重量, 以下皆相同)

4-(反式-4-苯甲基環己基)苯甲腈 36%

4-(反式-4-庚基環己基)苯甲腈 25%

4-(4-丙基苯基)苯甲腈 15%

所組成的液晶組成物的向列液晶之透明點(C_p)為 72.4°C 。封入有該液晶組成物, 晶胞厚度為 $9\mu\text{m}$ 之TN晶胞(扭轉向列晶胞)者之運轉臨界值電壓(V_{th})為 1.78V , 介電係數異方性值($\Delta\epsilon$)為 $+11.0$, 折射率異方性值(Δn)為 0.137 , 且 20°C 時之粘度(η_{20})為 27.0cp 。

在85份做為母液晶之該液晶組成物中混合15份實施例2所示3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)乙基)苯基))苯甲酸酯, 且測定其物性。所得結果, C_p : 70.3°C , V_{th} : 1.45V , $\Delta\epsilon$: 13.3 、 Δn : 0.133 、 η_{20} : 32.8cp 。而且, 該組成物在 -20°C 之冰箱中放置20天後沒有任何結晶析出。

實施例11(使用例2)

在85份以使用例1所示之組成物做為母液晶中混合15份實施例2所示3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-苯甲基環己基))苯甲酸酯, 且測定其物性。所得結果, C_p : 71.4°C , V_{th} : 1.47V , $\Delta\epsilon$: 12.9 、 Δn : 0.133 、 η_{20} : 32.5cp 。而且, 該組成物在 -20°C 之冰箱內放置20天後沒有任何結晶析出。

五、發明說明(9)

更且，作為含有本發明化合物之向列型液晶組成物，可表示如下所示之組成物實施例（實施例12-24），但組成例中之化合物係依下列所示之取決以略語表示之。亦即，左末端基係以s、sO、sOt、Vs及sVt表示；結合基為以Z、E、T及V表示；環構造為以B、B(F)、B(F, F)、H及Py表示；右末端基為以F、CL、C、OCF₃、OCF₂H、w、Ow、Eme、wV及wVx表示。


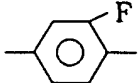
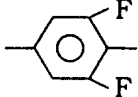

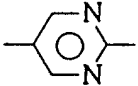
<u>左末端基</u>	<u>記號</u>
$C_s H_{2s+1} -$	s -
$C_s H_{2s+1} O -$	sO -
$C_s H_{2s+1} O C_t H_{2t} -$	sOt -
$H_2 C = C H C_s H_{2s} -$	Vs -
$C_s H_{2s+1} C H = C H C_t H_{2t} -$	sVt -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(42)

結合基	記號
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	2
$-\text{COO}-$	E
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	T
$-\text{C}=\text{C}-$	V

環構造	記號
	B
	B(F)
	B(F, F)
	H
	P y

右末端基	記號
$-\text{F}$	$-\text{F}$
$-\text{Cl}$	$-\text{Cl}$
$-\text{CN}$	$-\text{C}$
$-\text{OCF}_3$	$-\text{OCF}_3$
$-\text{OCF}_2\text{H}$	$-\text{OCF}_2\text{H}$
$-\text{C}_w\text{H}_{2w+1}$	$-\text{w}$
$-\text{OC}_w\text{H}_{2w+1}$	$-\text{Ow}$
$-\text{COOCH}_3$	$-\text{EMe}$
$-\text{C}_w\text{H}_{2w}\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{wV}$
$-\text{C}_w\text{H}_{2w}\text{CH}=\text{CHC}_x\text{H}_{2x+1}$	$-\text{wVx}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(93)

實施例 1 2

2-HB (F) EB (F, F) - F	7.0%
3-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
5-HB (F) EB (F, F) - F	8.0%
7-HB (F) - F	9.0%
2-HHB (F) - F	11.0%
3-HHB (F) - F	11.0%
5-HHB (F) - F	11.0%
2-H2HB (F) - F	7.0%
3-H2HB (F) - F	7.0%
5-H2HB (F) - F	14.0%
2-HBB (F) - F	4.0%
3-HBB (F) - F	2.0%
5-HBB (F) - F	4.0%

$$C_p = 74.2 [^{\circ}\text{C}]$$

$$\eta = 27.7 [\text{cP}]$$

$$\Delta n = 0.097$$

$$\Delta \varepsilon = 8.5$$

$$V_{TH} = 1.46 [\text{V}]$$

實施例 1 3

2-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
5-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
5-HB - CL	10.0%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(94)

2-HBB (F) - F	5.0%
3-HBB (F) - F	5.0%
5-HBB (F) - F	10.0%
4-H2BB (F) - F	5.0%
5-H2BB (F) - F	5.0%
2-HHB-CL	5.0%
4-HHB-CL	10.0%
5-HHB-CL	5.0%
3-HBB (F, F) - F	10.0%
5-HBB (F, F) - F	10.0%
3-HB (F) VB-2	5.0%
3-HB (F) VB-3	5.0%
$C_p = 103.4 [^{\circ}\text{C}]$	
$\eta = 29.3 [\text{cP}]$	
$\Delta n = 0.139$	
$\Delta \varepsilon = 7.1$	
$V_{th} = 2.05 [\text{V}]$	

實施例14

5-HB (F) EB (F, F) - F	8.0%
5-H2B (F) - F	10.0%
2-HHB (F) - F	10.0%
3-HHB (F) - F	10.0%
5-HHB (F) - F	10.0%
2-H2HB (F) - F	4.0%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明(75)

3-H2HB (F) - F	2.0%
5-H2HB (F) - F	4.0%
3-H2HB (F, F) - F	6.0%
4-H2HB (F, F) - F	5.0%
5-H2HB (F, F) - F	5.0%
3-HHB (F, F) - F	8.0%
3-HH2B (F, F) - F	8.0%
5-HH2B (F, F) - F	7.0%
101-HBBH-3	3.0%

$$C_p = 85.1 [^{\circ}\text{C}]$$

$$\eta = 24.2 [\text{cP}]$$

$$\Delta n = 0.078$$

$$\Delta \varepsilon = 7.2$$

$$V_{10} = 1.81 [\text{V}]$$

實施例15

5-HB (F, F) EB (F, F) - F	5.0%
2-HHB (F) - F	10.0%
3-HHB (F) - F	10.0%
5-HHB (F) - F	10.0%
2-HBB (F) - F	5.0%
3-HBB (F) - F	5.0%
5-HBB (F) - F	10.0%
3-HHB (F, F) - F	7.0%
5-HHB (F, F) - F	4.0%

五、發明說明 (96)

3-HH2B (F, F) - F	9.0%
5-HH2B (F, F) - F	9.0%
5-H2HB (F, F) - F	5.0%
5-HHEBB - F	3.0%
3-HB-O2	5.0%
3-HHB-O1	3.0%

$C_p = 98.6 [^{\circ}C]$

$\eta = 26.8 [cP]$

$\Delta n = 0.095$

$\Delta \epsilon = 7.3$

$V_{in} = 1.98 [V]$

實施例 16

3-HHB (F) EB (F, F) - F	5.0%
5-HEB - F	2.5%
7-HEB - F	2.5%
2-HHB (F) - F	8.0%
3-HHB (F) - F	8.0%
5-HHB (F) - F	8.0%
2-HBB (F) - F	5.0%
3-HBB (F) - F	5.0%
5-HBB (F) - F	10.0%
3-H2HB (F, F) - F	10.0%
3-HHB (F, F) - F	10.0%
3-HH2B (F, F) - F	12.0%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂

五、發明說明(97)

5-HH2B(F, F)-F 10.0%

3-HBB-F 4.0%

$C_p = 93.5 [^{\circ}\text{C}]$

$\eta = 27.8 [\text{cP}]$

$\Delta n = 0.095$

$\Delta \epsilon = 7.4$

$V_{10} = 1.50 [\text{V}]$

實施例17

3-HB(F)EB(F, F)-F 4.0%

5-HB(F)EB(F, F)-F 10.0%

3O1-BEB(F)-C 12.0%

5O1-BEB(F)-C 4.0%

1V2-BEB(F, F)-C 10.0%

5-HHEB-F 5.0%

3-HBEB-F 6.0%

3-HHB-F 3.0%

3-HB-O2 10.0%

3-HH-4 5.0%

3-HHB-1 8.0%

3-HHB-3 6.0%

3-HHB-O1 4.0%

3-H2BTB-2 4.0%

3-H2BTB-3 4.0%

3-HB(F)TB-2 5.0%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(98)

$$C_p = 93.7 [^{\circ}C]$$

$$\eta = 37.3 [cP]$$

$$\Delta n = 0.132$$

$$\Delta \epsilon = 22.4$$

$$V_{in} = 1.12 [V]$$

實施例18

2-HB(F)EB(F,F)-F	6.0%
3-HB(F)EB(F,F)-F	4.0%
V2-HB-C	12.0%
1V2-HB-C	12.0%
3-HB-C	7.0%
3-HHB-C	6.0%
3-PyBB-F	8.0%
2-PyBH-3	6.0%
3-PyBH-3	3.0%
4-PyBB-3	3.0%
3-HH-4	6.0%
1O1-HH-3	5.0%
2-BTB-1	3.8%
1-BTB-6	7.4%
4-BTB-4	3.8%
3-HHB-1	4.0%
3-HH-EMe	3.0%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(99)

$$C_p = 83.4 [^{\circ}C]$$

$$\eta = 24.5 [cP]$$

$$\Delta n = 0.152$$

$$\Delta \epsilon = 9.2$$

$$V_{th} = 1.71 [V]$$

實施例 19

2-HB(F)EB(F, F)-F 10.0%

V2-HB-C 11.0%

1V2-HB-C 10.0%

1O1-HB-C 10.0%

2-HB-C 5.0%

3-HB-C 5.0%

3-HH-4 12.0%

2-BTB-O1 4.0%

3-BTB-O1 4.0%

4-BTB-O1 4.0%

4-BTB-O2 4.0%

5-BTB-O1 4.0%

2-HHB-C 5.0%

3-HHB-C 5.0%

3-HHB-F 4.0%

3-HHB-1 3.0%

$$C_p = 67.1 [^{\circ}C]$$

$$\eta = 21.5 [cP]$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (100)

$$\Delta n = 0.139$$

$$\Delta \varepsilon = 10.2$$

$$V_{1.1} = 1.43 [V]$$

實施例 20

3-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
5-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
2-BB-C	12.0%
3-HB (F) - C	12.0%
5-HB (F) - C	8.0%
2-BEB-C	12.0%
2-HHB (F) - C	6.0%
3-HHB (F) - C	5.0%
2-HHB-C	3.0%
3-HHB-C	3.0%
3-PyB-2	4.0%
6-PyB-O4	4.0%
3-HB-O2	7.0%
3-HB (F) VB-2	7.0%
3-HB (F) VB-3	7.0%

$$C_p = 76.0 [^{\circ}C]$$

$$\eta = 42.1 [cP]$$

$$\Delta n = 0.158$$

$$\Delta \varepsilon = 16.1$$

$$V_{1.1} = 1.14 [V]$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(101)

實施例 2 1

5-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
3-DB-C	10.0%
4-DB-C	10.0%
2-BEB-C	12.0%
3-PyB (F) - F	6.0%
3-HEB-O4	6.0%
4-HEB-O2	4.6%
5-HEB-O1	4.6%
3-HEB-O2	3.8%
5-HEB-O2	3.0%
5-HEB-1	3.0%
10-BEB-2	3.0%
3-HHB-1	10.0%
3-HHEBB-C	3.0%
3-HBEBB-C	3.0%
5-PyB-F	3.0%
3-HEBEB-1	5.0%
3-HEBEB-F	5.0%

$$C_p = 79.5 [^{\circ}C]$$

$$\eta = 46.4 [cP]$$

$$\Delta n = 0.125$$

$$\Delta \epsilon = 12.4$$

$$V_{10} = 1.31 [V]$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (102)

實施例 2 2

2-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
5-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
7-HB - F	11.0%
3-HHB - OCF 3	12.0%
5-HHB - OCF 3	8.0%
2-H2HB - OCF 3	5.0%
5-H2HB - OCF 3	5.0%
3-HH2B (F) - F	10.0%
5-HH2B (F) - F	10.0%
3-H2HB (F, F) - F	6.0%
4-H2HB (F, F) - F	5.0%
5-H2HB (F, F) - F	5.0%
3-HBB (F, F) - F	8.0%
3-HH2B (F, F) - F	5.0%

$$C_p = 86.1. [^{\circ}C]$$

$$\eta = 20.6 [cP]$$

$$\Delta n = 0.084$$

$$\Delta \varepsilon = 7.3$$

$$V_{10} = 1.81 [V]$$

實施例 2 3

5-HB (F, F) EB (F, F) - F	5.0%
---------------------------	------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(103)

5-HB-F	6.0%
7-HB-F	6.0%
2-HHB-OCF3	8.0%
3-HHB-OCF3	7.0%
5-HHB-OCF3	5.0%
3-HHB-OCF2H	5.0%
5-HHB-OCF2H	4.0%
3-HHB(F, F)-OCF2H	7.0%
5-HHB(F, F)-OCF2H	11.0%
3-HH2B(F)-F	11.0%
5-HH2B(F)-F	11.0%
3-HHEB(F)-F	5.0%
3-HHEB(F)-F	5.0%
3-HB(F, F)B(F)-F	2.0%
3-HHEB-OCF3	2.0%

$$C_p = 100.9 [^{\circ}\text{C}]$$

$$\eta = 23.6 [\text{cP}]$$

$$\Delta n = 0.084$$

$$\Delta \varepsilon = 6.4$$

$$V_{10} = 2.20 [\text{V}]$$

實施例 24

5-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
3-HB(F)-C	5.0%
301-BEB(F)-C	10.0%

五、發明說明 (104)

V-HB-C	10.0%
1V-HB-C	10.0%
2-BTB-O1	10.0%
3-HB-O2	10.0%
V2-HH-3	5.0%
V-HH-4	5.0%
V-HHB-1	10.0%
1V2-HBB-2	10.0%
3-HHB-1	10.0%

$$C_p = 69.4 [^{\circ}\text{C}]$$

$$\eta = 17.2 [\text{cP}]$$

$$\Delta n = 0.130$$

$$\Delta \varepsilon = 8.8$$

$$V_{11} = 1.55 [\text{V}]$$

比較例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (105)

4-(反式-4-丙基環己基)苯甲腈 30% (重量, 以下皆相同)

4-(反式-4-戊基環己基)苯甲腈 40%

4-(反式-4-庚基環己基)苯甲腈 30%

所組成的液晶組成物的向列液晶之透明點 (C_p) 為 52.3°C 。封入有該液晶組成物的晶胞厚度為 $9\mu\text{m}$ 之 TN 晶胞 (扭轉向列晶胞) 者之運轉臨界值電壓 (V_{th}) 為 1.60V , 介電係數異方性值 ($\Delta\epsilon$) 為 10.7 , 折射率異方性值 (Δn) 為 0.119 , 且 20°C 時之粘度 (η_{20}) 為 21.7cp 。

在 85 份做為母液晶之該液晶組成物中混合 15 份 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丙基環己基)苯甲酸酯及 3,4,5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-苯甲基環己基))苯甲酸酯之等量混合物, 且調製成新的組成物。另外, 做為比較用, 在習知技術項所示之 (C) 式 (USP 5032313) 示之化合物中, 同樣地由與上述實施例所示之化合物具相同鏈長之化合物調製新的組成物, 且測定各組成物之物性, 並比較其結果。另外, 有關其相溶性係將所調製的組成物靜置於 -20°C 之冰箱中, 比較觀察其結晶析出的情形。物性之測定結果及相溶性之試驗結果如圖 1 所示。

由表 1 可知, 本發明之苯基苯甲酸酯衍生物與引例化合物比較, 具有與引例化合物相同粘性所示之臨界值電壓 (V_{th}) 之組成物較引例化合物具約低 10% 之值。而且, 有關其相溶性, 就由引例化合物所調製的組成物靜置 3 天後即有結晶析出而言, 本發明之化合物即使靜置 20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

五、發明說明 (106)

天以上仍沒有結晶析出。

由上述結果可知，本發明之苯基苯甲酸酯衍生物有較低的粘性，較大的介電係數異方性，且具較小的折射率異方性，且具與已知的液晶化合物之優異的相溶性，尤其是低溫相溶性優異的新穎液晶化合物，本發明化合物使用於液晶組成物時，在不提升其粘度的情形下具降低其臨界值電壓的效果，且具有經改良的特性。

圖面之簡單說明

(圖 1)

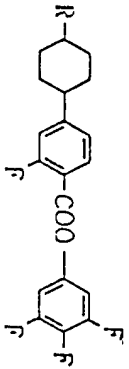
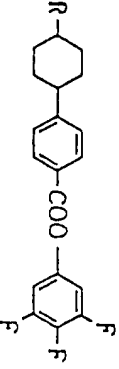
係為本發明苯基苯甲酸酯衍生物與習知之類似化合物比較物性的測定結果及相溶性之試驗結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

8410849φ

297047

化合物	$C_p(^{\circ}C)$	$\Delta \epsilon$	Δn	$V_{H}(V)$	$\eta_{20}(cP)$	相溶性(日數)*
母液晶	52.3	10.7	0.119	1.60	21.7	
	52.5	13.5	0.114	1.19	28.3	20
	54.6	13.1	0.116	1.28	28.1	3

* 將組成物靜置於20°C冷凍劑中，自靜置開始直至組成物中可確認結晶沉澱為止之日數

第1圖

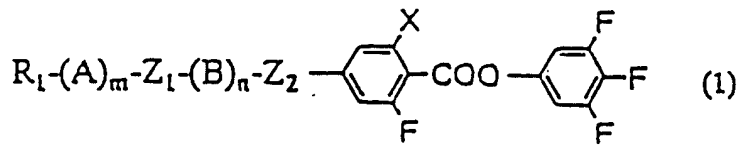
四、中文發明摘要(發明之名稱:

苯基苯甲酸酯衍生物及液晶組成物

修正
補充
85.10.11

本發明係提供一種具有較低粘性、大的介電係數異方性，以及小的折射率異方性、且與其他已知液晶化合物之相溶性(特別是低溫相溶性)優異的新穎液晶化合物及其含其之液晶組成物。

本發明係提供一種苯基苯甲酸酯衍生物，其特徵為以一般式(1)所示者；及使用上述衍生物及液晶組成物。



(其中， R_1 係表示氫或碳數 1~10 之烷基等， X 係表示氫或鹵素原子； A, B 係各為獨立的 1,4-伸苯基或反式-1,4-伸環己基等； Z_1 及 Z_2 為相互獨立的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，共價鍵； m 及 n 係為相互獨立的 0 或 1)。

本發明係提供一種具有較低粘性、大的介電係數異方性、以及小的折射率異方性、且使液晶顯示元件之低電壓傳動變為可能的化合物。更且，由於與其他已知液晶化合物之低溫相溶性良好，因此可提供一種改良的液晶材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

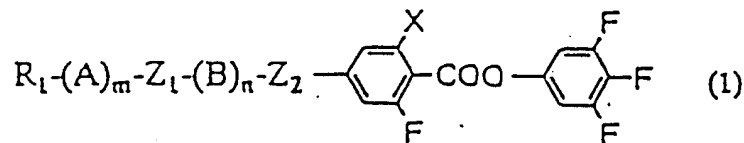
線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

PHENYL BENZOATE DERIVATIVES AND
LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

This invention provides a novel liquid crystal compound having a lower adhesiveness, a large dielectric constant anisotropy and small refractive index anisotropy, which has an excellent compatibility with the other known liquid crystal compound, especially an excellent compatibility at low temperature; and a liquid crystal composition comprising thereof.

This invention provides phenyl benzoate derivatives represented by the following general formula:



(wherein R_1 is hydrogen or C_{1-10} alkyl group etc.; X is hydrogen or halogen; A and B each represents independently 1, 4-phenylene or trans-1, 4-cyclohexylene etc.; Z_1 and Z_2 each represents independently $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, covalent bond etc.; m and n each represents independently 0 or 1).

This invention provides a compound having a lower adhesiveness, a large dielectric constant anisotropy and small refractive index anisotropy, which is probable for driving the liquid crystal element at low voltage. Further this invention provides an improved liquid crystal material due to the excellent compatibility with the other known liquid crystal compound at low temperature.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

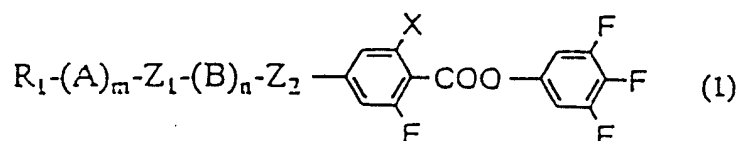
第 84108494 號「苯基苯甲酸酯衍生物及液晶組成物」

專利案

(85年 10月 11日 修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種苯基苯甲酸酯衍生物，其特徵為一般式 (1) 所示者：

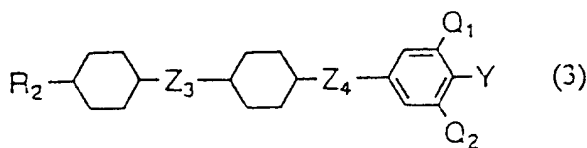
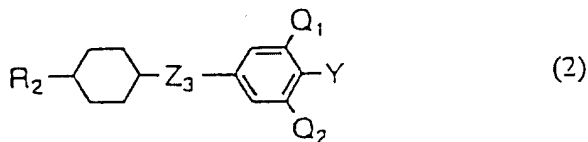


(式中， R_1 係表示氫或碳數 1~10 之直鏈或支鏈烷基，該基中有 1 個或不相鄰接的 2 個 CH_2 基可以氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 予以取代； X 係表示氫或鹵素原子； A, B 係各為獨立的 1,4-伸苯基或反式-1,4-伸環己基該基亦可以鹵素原子取代； Z_1 及 Z_2 為相互獨立的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或共價鍵； m 及 n 係為相互獨立的 0 或 1)。

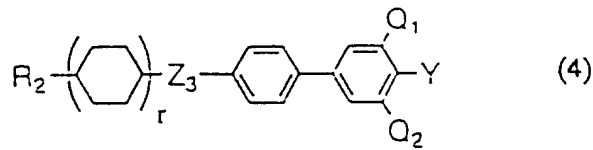
2. 如申請專利範圍第 1 項之苯基苯甲酸酯衍生物，其中一般式 (1) 中， $m=n=0$ ， Z_1 及 Z_2 為共價鍵。
3. 如申請專利範圍第 1 項之苯基苯甲酸酯衍生物，其中一般式 (1) 中， $m=1$ ， $n=0$ ， Z_1 ， Z_2 任一方為共價鍵， A 係反式-1,4-伸環己基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之苯基苯甲酸酯衍生物，其中一般式 (1) 中， $m=1$ ， $n=0$ ， Z_1 ， Z_2 任一方為共價鍵， A 係 1,4-伸苯基。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項之苯基苯甲酸酯衍生物，其中一般式(1)中， $m=1$ ， $n=1$ ，且A、B各為反式-1,4-伸環己基。
6. 如申請專利範圍第1項之苯基苯甲酸酯衍生物，其中一般式(1)中， $m=1$ ， $n=1$ ，且A為反式-1,4-伸環己基，B為1,4-伸苯基。
7. 如申請專利範圍第1項之苯基苯甲酸酯衍生物，其中一般式(1)中， $m=1$ ， $n=1$ ，且A為1,4-伸苯基，B為反式-1,4-伸環己基。
8. 如申請專利範圍第1項之苯基苯甲酸酯衍生物，其中一般式(1)中， $m=1$ ， $n=1$ ，且A、B各為1,4-伸苯基。
9. 一種至少由2種成份所成的液晶組成物，其特徵為至少含有一種成份以上之一般式(1)所示的苯基苯甲酸酯衍生物。
10. 一種液晶組成物，其特徵為含有做為第一成份之至少一種如申請專利範圍第1~8項所記載的苯基苯甲酸酯衍生物，及3-90重量%做為第二成份之一種或一種以上選自下列一般式(2)，(3)及(4)之化合物：

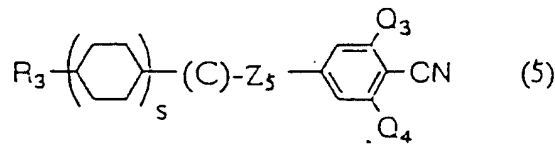


六、申請專利範圍

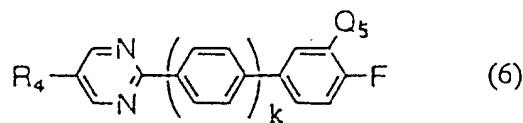


(式中， R_2 係表示碳數 1~10 之烷基； Y 係表示為 F 或 Cl； Q_1 及 Q_2 各為獨立的 H 或 F； r 係表示 1 或 2； Z_3 及 Z_4 各為獨立的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或共價鍵)。

11. 一種液晶組成物，其特徵為含有做為第一成份之至少一種如申請專利範圍第 1~8 項之苯基苯甲酸酯衍生物，及 5-95 重量% 做為第二成份之一種或一種以上選自以一般式 (5)，(6)，(7)，(8) 與 (9) 之化合物：

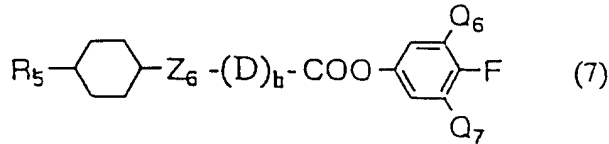


(式中， R_3 係表示碳數 1~10 之烷基或碳數 2~10 之烯基；任何一個基中任何的亞甲基 ($-\text{CH}_2-$) 皆可以氧原子 ($-\text{O}-$) 取代，惟 2 個以上連接之亞甲基不可以氧原子取代， Z_5 係表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 或共價鍵； Q_3 及 Q_4 係表示 H 或 F； C 係表示環己烷環，苯環或 1,3-二噁烷環； s 係表示 0 或 1)

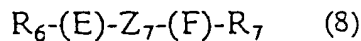


六、申請專利範圍

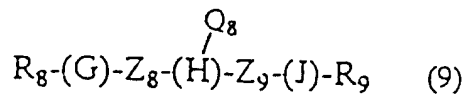
(式中， R_4 係表示碳數 1~10 之烷基； Q_5 係表示 H 或 F； k 係表示 0 或 1)，



(式中， R_5 係表示碳數 1~10 之烷基；D 係表示環己烷環或苯環； Q_6 及 Q_7 係各表示獨立的 H 或 F； Z_6 係表示 -COO- 或共價鍵； h 係表示 0 或 1)



(式中， R_6 及 R_7 係各為獨立的碳數 1~10 之烷基，烷氧基或烷氧基甲基；E 係表示環己烷環、吡啶環或苯環；F 係表示環己烷環或苯環； Z_7 係表示 -C≡C-、-COO-、-CH₂CH₂- 或共價鍵)



(式中， R_8 係表示碳數 1~10 之烷基或烷氧基； R_9 係表示碳數 1~10 之烷基、烷氧基或烷氧基甲基；G 係表示環己烷環或吡啶環；H 及 J 係各表示獨立的環己烷環或苯環； Z_8 係表示 -COO-、-CH₂CH₂- 或共價鍵； Z_9 係表示 -C≡C-、-COO- 或共價鍵； Q_8 係表示 H 或 F)。

六、申請專利範圍

12. 一種液晶顯示元件，其係使用由至少2種成份以上所成的液晶組成物，其特徵為至少含有一種成份以上之一般式(1)所示的苯基苯甲酸酯衍生物。
13. 如申請專利範圍第11項所述之液晶組成物，係使用於液晶顯示元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂