

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P7134258

B01F 3/12 (2006.01)

※ 申請日期：P7.1.5

※IPC 分類：B01F 9/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G09K 1/42 (2006.01)

用於製備勻相液態混合物之方法

G09K 1/38 (2006.01)

G02F 1/137 (2006.01)

PROCESS FOR THE PREPARATION OF A HOMOGENEOUS LIQUID MIXTURE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 霍斯曼

DR. HORSTMANN

2. 史奇尼

DR. SCHOEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STR. 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 10 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 麥可 格蘭德
GRUND, MICHAEL
2. 麥可 賀伯爾
HAEBERL, MICHAEL
3. 杰特 霍克
HAUKE, GUENTER
4. 漢斯 蒙特曼
MUNTERMANN, HANS
5. 尼爾絲 奧登堡
OLDENBURG, NILS
6. 麥可 羅伊馬
ROEMER, MICHAEL
7. 塞巴斯提 莫理
MARIE, SEBASTIEN
8. 魯道夫 雷恩
RHEIN, RUDOLF
9. 勒提札 格拉西亞 迪雅茲
DIEZ, LETICIA GARCIA
10. 馬丁 威威曼
WICHMANN, MARTIN

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY
5. 德國 GERMANY
6. 德國 GERMANY
7. 法國 FRANCE
8. 德國 GERMANY
9. 西班牙 SPAIN
10. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2007年09月07日；102007042514.9

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備至少兩種有機物質之勻相液態混合物之方法，其中所包括物質中之至少一者在室溫下呈固體形式。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the preparation of a homogeneous liquid mixture of at least two organic substances, where at least one of the substances involved is in solid form at room temperature.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備至少兩種有機物質之勻相液態混合物之方法，其中所包括物質中之至少一者在室溫下呈固體形式。

【先前技術】

本文中液態混合物意謂流體混合物，亦即液晶混合物以及各向同性液態混合物，較佳液晶混合物。

化學及製藥工業中需要儘可能快速但同時溫和且可靠地製備所包括之複數種起始物質的高度勻相液態混合物。

若待混合物質中之至少一些為固體，則已建立且在實施中證實之方法為藉由外部供熱在混合之前彼此獨立地將所包括之起始物質加熱，或者在混合操作開始時在混合容器中加熱起始物質直至所包括之所有固體均液化。可隨後使用機械或電磁操作之攪拌器使該等因此呈液體形式之物質混合直至獲得所包括呈液體形式之物質之所需勻相化。為簡化固體至液相之轉變，先前技術中亦時常添加另一溶劑，隨後須將其之後再次移除。

供應外部熱量(例如藉由藉助於加熱線圈或在烘箱中加熱混合容器)加速固體成為液相之轉變，該轉變為勻相液態混合所必需。尤其對於足夠熱穩定之起始物質或終產物而言，幾乎毫無例外均使用此類型對起始物質或預混合物質進行受控加熱之製備方法。

然而，已發現當進行此類型之製備方法時，只要所包括

起始物質或終產物中之一者在相關溫度範圍內具有顯著溫度依賴性或溫度依賴特性或溫度依賴性反應行為則必需進行溫度控制，此在一些情況下為複雜的。在該等情況下，須確保混合操作之前及期間，所包括物質之溫度在可允許溫度範圍之內，且外部供應之熱能不會造成對所包括物質之過度加熱。

若裝置安裝不可能在混合容器或待混合物質內排除局部溫度梯度之構件，則此尤其複雜且在一些情況下幾乎不可能以可靠方式進行。

此外，已發現混合操作期間待混合物質內之局部溫度差異以及混合操作期間之過度加熱，尤其在具有有機物之混合物的情況下，會導致混合物之所需勻相性僅在長混合持續時間之後才能建立或根本不能建立。此外，彼此相對移動之表面之磨損所致及來自不完全純化之雜質或來自純化之殘餘物的引入為一顯著問題。

在一些情況下使用溶劑會產生較佳混合結果。然而，認為額外時間消耗及因溶劑及後續複雜分離及自勻相液態混合物萃取出溶劑所產生之成本上升為不利因素，或在溶劑不完全移除的情況下，在勻相化混合物中產生雜質。

【發明內容】

本發明之目的在於發現一種製備勻相液態混合物之方法，其中起始物質主要或至少部分為固體形式，較佳為結晶形式，該方法不具有上述缺點。本文之目的係在於儘可能快速但亦可靠且經濟地製備所需勻相液態混合物。

現已意外發現一種混合方法，其中將起始物質(至少兩種物質)在低於至少一種固體形式物質之熔點的溫度下液化且同時勻相化。以合適方式進行的一或多種固體之混合在相對短的時間內在所包括之固體並未藉由供應外部能量或藉助於機械攪拌器轉化為液相的情況下產生勻相液態混合物。合適劇烈攪動混合容器使得物質彼此之相界面處之物質交換增加，使得與個別物質相比熔點降低，且因此轉變為液相。此外，發生之壁摩擦使液相勻相化。

本發明因此係關於一種製備至少兩種有機物質之勻相液態混合物之方法，其特徵在於所包括物質中之至少一者在室溫下為固體形式，且藉由在低於至少一種固體形式物質之熔點的溫度下劇烈混合將待混合之物質液化且勻相化。

在本發明之方法中有利之處在於其既無需供應外部熱量亦無需溶劑。可避免用於外部供應熱量或添加且隨後萃取溶劑之其他方法步驟及裝置需要，意謂一方面該混合方法對於待混合物質而言極溫和，且無溶劑意謂不將雜質引入混合物中，且另一方面該方法極廉價。此外，混合操作期間無需擔憂由溶劑或由局部熱量梯度導致勻相液態混合物之污染。以此方式，幾乎排除混合或(例如)烘焙個別物質或混合容器之經加熱壁上已混合液態混合物期間之局部不均相性。不存在來自移動表面摩擦之雜質。

在一較佳實施例中，混合容器為振動混合器，如塗料生產中通常所使用。合適振動混合器可在市面上購得且可用於(必要時在略微改良之後)所包括物質之必要混合。

已證實藉助於旋轉混合容器(例如旋轉混合鼓)將待混合物質混合尤其有利。合適混合容器(尤其混合鼓)尤其為彼等具有儘可能平滑內表面且因此可快速且可靠地填充且騰空之混合容器。此類型之混合鼓可快速且可靠地清理。在混合鼓中所混合之混合物中之雜質可以低清理強度去除，即使在多次使用混合鼓的情況下。因此可以廉價方式保證液態混合物之預定或所需純度。

取決於所用起始物質，混合鼓在壁上及/或在密封蓋上及/或在基底上具有向內凸出之形狀可能有利。合適向內凸出內件及/或流體阻斷器(諸如擋板或具有孔穴之表面元件)可產生額外渦流，其有利於混合及液態混合物之所得勻相化。

根據一尤其較佳實施例，規定將待混合之物質在混合容器中藉由雙軸渦旋或旋轉機械混合。本文中之合適混合容器可為上述混合鼓或者具有基本上為多邊形或複雜形狀之空心體。已發現使用圍繞各別旋轉軸之轉速在150轉/分鐘與350轉/分鐘範圍內的雙軸旋轉混合鼓時，與執行需要外部供應熱良及所包括固體之後續液化的已知習知方法時相比，預定勻相化可顯著更快速地達成。

上述機械混合及液態混合物勻相化方法之優勢尤其在至少兩種有機物質各自為液晶原基化合物時出現。

已發現使用所述製備方法尤其有利於製備本身可用於電光顯示器之液晶混合物。

液晶混合物通常由2-40種個別液晶原基物質組成。該等

個別物質在室溫下通常為晶體狀、非晶型固體狀(玻璃狀)、液晶狀(例如向列型或矩列型)、高度糊狀或液體狀。

液晶混合物通常藉由有利地在高溫下將所需量之以較少量使用之組份溶解於構成主成分之組份中來製備。亦可將該等組份之溶液混合於有機溶劑(例如丙酮、氯仿或甲醇)中，且在充分混合後再(例如)藉由蒸餾來移除溶劑。

藉由本發明之方法自2-40種、較佳5-20種個別物質藉由將所有個別物質及任何添加劑(諸如摻雜劑、二向色性染料及/或穩定劑)添加至混合容器(較佳混合鼓)中，且藉由混合鼓中之加強流，較佳藉由雙軸混合將有機物質溶解於彼此之中來製備液晶混合物。

在製備液晶混合物中與習知方法相比，個別物質之勻相化顯著較佳。密封容器中之物質保護、劇烈混合大體上抑制發泡體形成，產生較高處理可靠性，節省時間且因此節約成本且由於使雜質及分解過程顯著減少而產生較高純度之產物。

該方法較佳在不添加有機溶劑，亦不存在水的情況下進行。該方法較佳亦在不直接供應熱量，尤其不經由容器壁(例如藉由加熱套)提供對流熱的情況下進行。

術語固體含量意欲表示混合之前在混合溫度下呈固體形式之待混合組份之重量比例。在更窄意義上，固體用以意謂所有固體物質，諸如晶體及非晶型固體(玻璃)，以及高黏性或糊狀物質及彼等無可量測之流速的物質，諸如矩列液晶。該等固體較佳為晶體或微晶，且呈疏鬆物質(粉

末、顆粒)形式。

混合溫度為混合物之所有組份之平均溫度 T_M ，其在勻相化之前所有組份在容器中處於熱平衡時已建立。所有混合物組份在混合操作開始時較佳具有相同溫度，較佳為室溫(RT, 15-30°C, 較佳 23°C)，在 $T_M \pm 5^\circ\text{C}$ ，較佳 $T_M \pm 3^\circ\text{C}$ 之溫度範圍內。然而，亦可適當地使個別組份變冷或變溫以使其易於處理。在該方法結束時勻相化液態混合物之溫度通常不同於混合溫度 T_M ，此尤其取決於所包括物質之混合熵及溶解焓及所供應之機械功。

在混合溫度不對應於室溫的情況下，該方法之特徵為所包括物質中之至少一者在混合之前在混合溫度 T_M 下呈固體形式。

混合物成分之固體含量在痕量至100%之範圍內。上文及下文之百分比數據係關於重量比例。固體含量較佳為0.1至100%。大於或等於10%，尤其20%，且極尤其大於或等於40%之固體含量尤其較佳。在多種混合物之情況下，固體含量最初產生黏性或固體混合物，其可經勻相化而無本發明之問題。

固體含量較佳低於100%。若可因選擇混合物組份而允許，則在一些較佳情況下可藉由非結晶型混合物組份之含量使達成勻相化之混合持續時間降低。固體含量較佳小於或等於99%，尤其小於或等於90%，且極尤其小於或等於85%。剩餘組份為液體或液晶。

與習知程序中之小心熔融、攪拌及冷卻混合物組份所需

之時間相比，本發明方法之混合持續時間相對較短。此在數千規模或數千規模以上之相對大批量的情況下尤其明顯。因此總計大於或等於1 kg，尤其大於或等於5 kg且極尤其大於或等於10 kg之混合物批量較佳藉由該方法勻相化。

【實施方式】

下文更詳細說明圖1所示之操作實例。

該圖以圖解方式描述適合於執行製備勻相液晶混合物之方法的混合裝置1。該混合裝置1具有一容納裝置2，其具有兩個以可活動方式彼此分離安裝之固持板3。一個、兩個、四個或四個以上混合鼓4可在該等兩個固持板3之間排列且固定。各個別混合鼓4具有一可藉助於一蓋5密封之填充開口及視情況額外進口或出口閥6。

開始混合操作之前，將所包括之起始物質引入混合鼓4中。若需要，則可使混合鼓在饋以有機物質及視情況添加劑之前達到特定溫度。混合鼓4在容納裝置2中之固持板3之間排列且固定。

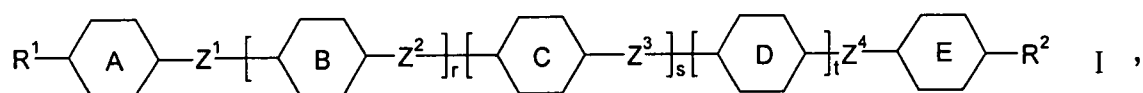
容納裝置2係以可圍繞兩個相互垂直之軸7、8旋轉驅動之方式安裝。所有平行於各混合鼓4之對稱軸以及與其垂直之混合鼓4之雙軸旋轉係藉由使容納裝置2圍繞雙軸7、8旋轉實現。此舉在混合鼓中產生物質之加強流。該剪切力作用確保最佳混合而不影響混合物特性。此在相對較大容器尺寸的情況下及在晶體及相對較高黏度有機物質的情況下尤其有利。已發現(例如)在製備包含2-40種，較佳5-20

種個別物質及視情況添加劑之液晶混合物中，在少於60分鐘以內，(例如)以平行於混合鼓4對稱軸之340轉/分鐘之旋轉速度或與其垂直之170轉/分鐘之旋轉速度下獲得充分勻相混合物。

該混合裝置可裝備有(例如)具有50 g至15 kg容量之混合鼓。與習知方法相比可尤其有利地進行相對較大量之混合，且該混合僅受混合裝置之尺寸限制。

液態混合物之特性及尤其其勻相性可有利地藉助於感應器記錄且視情況用於控制混合裝置1或控制混合操作。

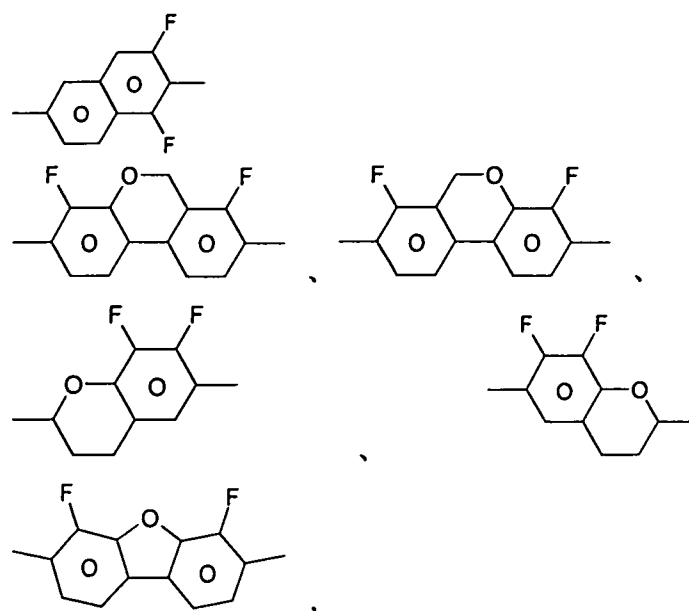
若至少兩種有機物質各自為選自式I化合物之液晶原基物質，較佳液晶物質，則上述方法可尤其有利且溫和地進行：



其中：

R^1 及 R^2 各自彼此獨立地表示 H、具有至多 15 個 C 原子之未經取代、經 CN 或 CF_3 單取代或至少經鹵素單取代之烷基，其中，此外，該等基團中之一或多個 CH_2 基團可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $\text{—}\diamond\text{—}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{OC}-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{CO}-$ 以使得 O 原子不彼此直接鍵聯之方式置換，且基團 R^1 及 R^2 中之一者亦表示 F、Cl、CN、 SF_5 、NCS、SCN、OCN，

環 A、B、C、D 及 E 各自彼此獨立地表示：



r 、 s 及 t 各自彼此獨立地表示 0、1、2 或 3，其中
 $r+s+t \leq 3$ ，

Z^{1-4} 各自彼此獨立地表示 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、
 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、
 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、
 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或一單鍵，

L^1 與 L^2 各自彼此獨立地表示 H 或 F。

在 $r+s+t=0$ 的情況下， Z^1 及 Z^4 較佳以使得在其不表示一單鍵之情況下其不經由兩個 O 原子彼此鍵聯之方式選擇。

該方法係用於製備由有機化合物組成之混合物，該等有機化合物中之一或多者較佳本身為液晶原基化合物，較佳為液晶化合物。液晶原基化合物較佳包括一或多種液晶化合物。該方法之產物較佳為勻相液晶混合物。在更廣泛意義上，該方法亦涵蓋製備由呈勻相液相之有機物質組成且包含不溶於其中之添加劑(例如小粒子)之混合物。因此該

方法亦可用於製備基於連續勻相有機相之懸浮液樣或乳液樣混合物。然而，此類型之方法變體通常不太佳。

藉助於合適添加劑，本發明之液晶相可以使其可用於迄今為止已揭示之任何類型之LCD顯示器中之方式改質，該等LCD顯示器例如ECB、VAN、IPS、FFS、TN、TN-TFT、STN、OCB、GH、PS-VA或ASM-VA顯示器。

液晶混合物亦可包含熟習此項技術者已知及文獻中所述之其他添加劑，諸如UV穩定劑(諸如Ciba之Tinuvin[®])、抗氧化劑、自由基淨化劑、奈米粒子、微粒、一或多種摻雜劑等。舉例而言，可添加0-15%之多色性染料，此外可添加導電鹽，較佳4-己氧基苯甲酸乙基二甲基十二烷基銨、四苯基氫硼化四丁基銨或冠醚之錯合鹽(參看(例如)Haller等人，Mol. Cryst. Liq. Cryst.第24卷，第249-258頁(1973))以改良導電性，或可添加物質以改變向列相之介電各向異性、黏度及/或對準。此類型之物質描述於(例如)DE-A 22 09 127、22 40 864、23 21 632、23 38 281、24 50 088、26 37 430及28 53 728中。

合適穩定劑及摻雜劑於下表C及D中給出。

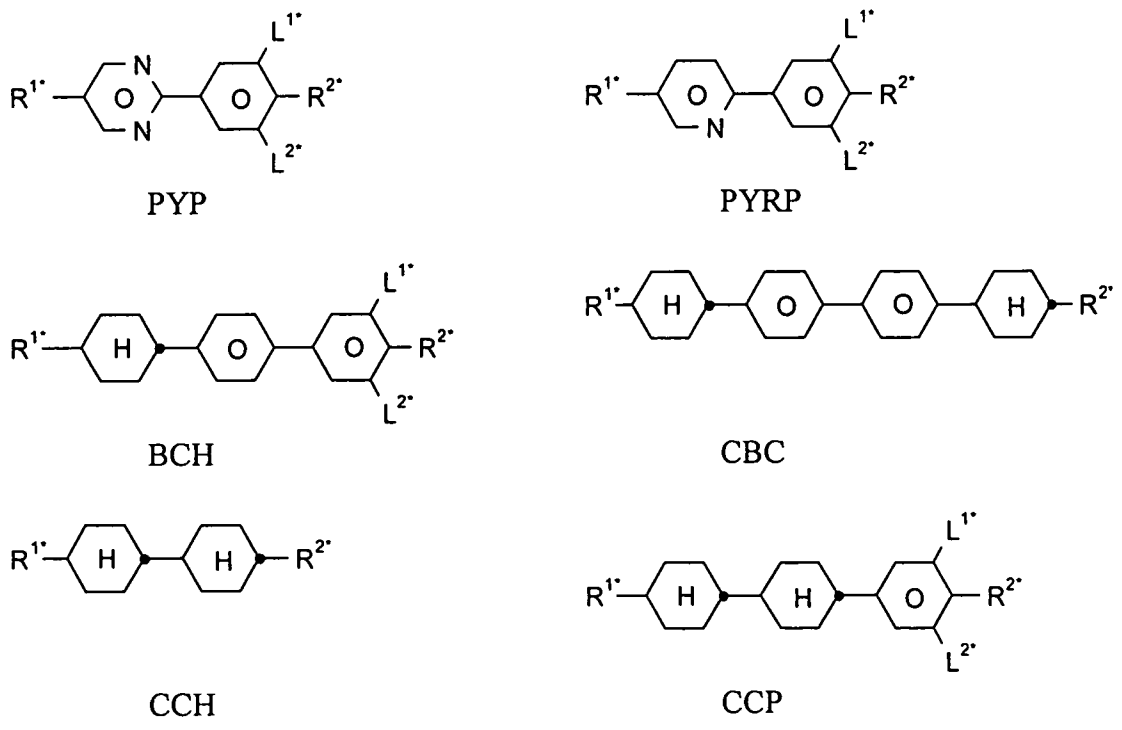
在本申請案及下列實例中，液晶化合物之結構藉助於縮寫字表明，其中根據下表A及B進行化學式之轉換。所有基團 C_nH_{2n+1} 及 C_mH_{2m+1} 分別為具有n及m個C原子之直鏈烷基；n、m、k及z為整數且較佳表示0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12。術語“(O) C_mH_{2m+1} ”意謂 OC_mH_{2m+1} 或 C_mH_{2m+1} 。表B中之編碼係不證自明的。

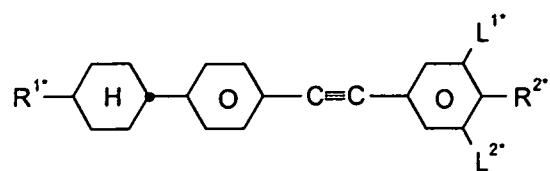
在表 A 中，僅表明母體結構之縮寫字。在個別情況下，母體結構縮寫字之後為用破折號與母體結構縮寫字分開之取代基 R^{1*} 、 R^{2*} 、 L^{1*} 及 L^{2*} 之編碼。

R^{1*} 、 R^{2*} 、 L^{1*} 、 L^{2*} 、 L^{3*} 之編碼	R^{1*}	R^{2*}	L^{1*}	L^{2*}
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	H
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	F	H
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₃ .F	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	F	H
n-Vm	C_nH_{2n+1}	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H

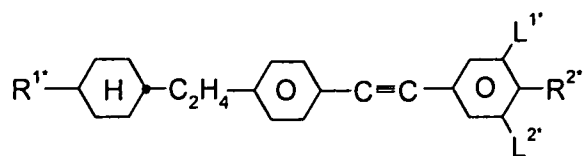
適合於製備液晶混合物且可用於本發明方法的較佳液晶原基或液晶物質尤其列於表 A 及 B 中：

表 A

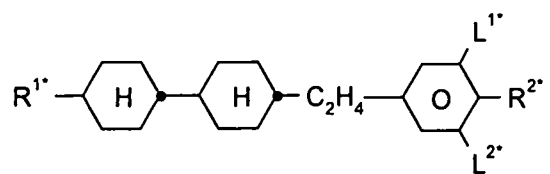




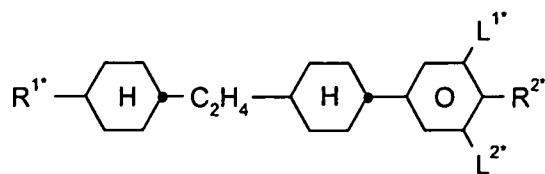
CPTP



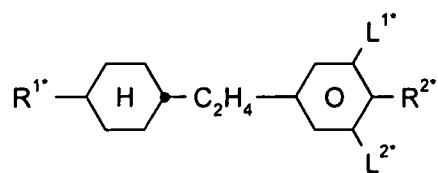
CEPTP



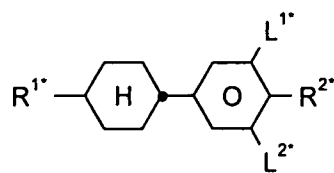
ECCP



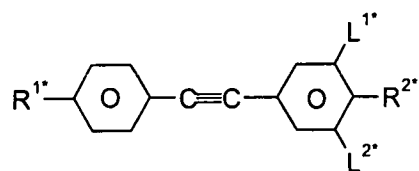
CECP



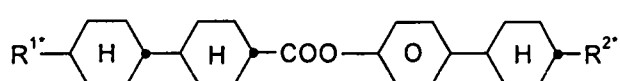
EPCH



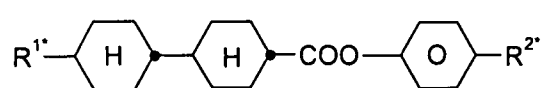
PCH



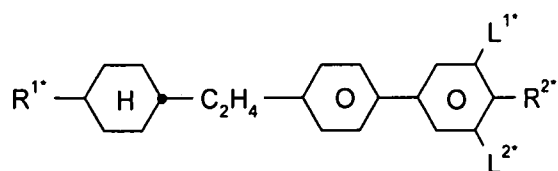
PTP



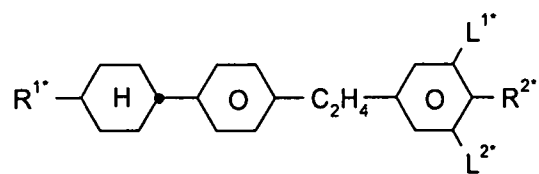
CCPC



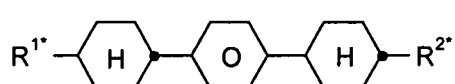
CP



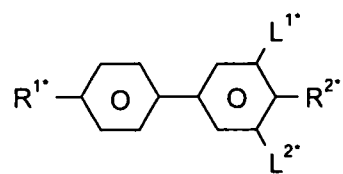
BECH



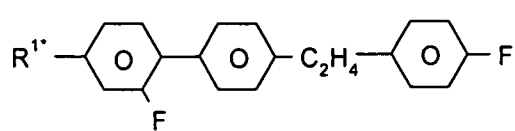
EBCH



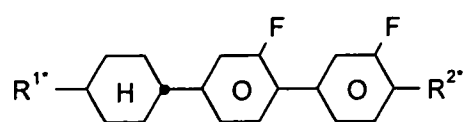
CPC



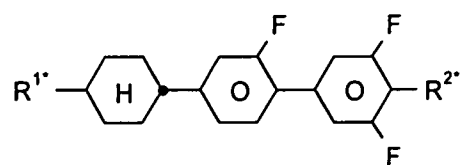
B



FET-nF

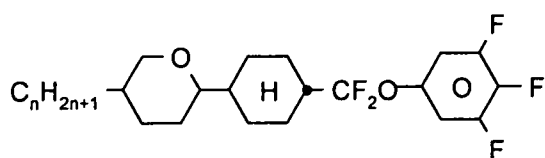


CGG

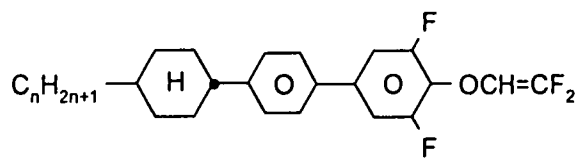


CGU

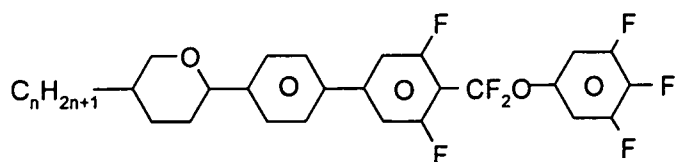
表 B



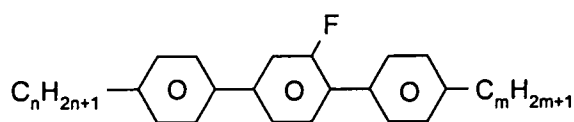
ACQU-n-F



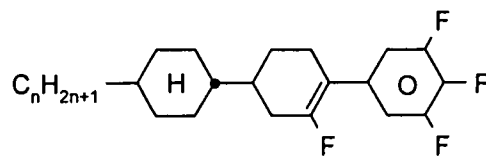
CPU-n-OXF



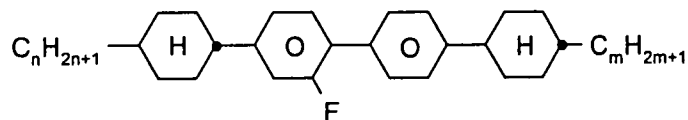
APUQU-n-F



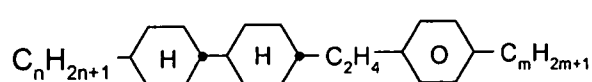
PGP-n-m



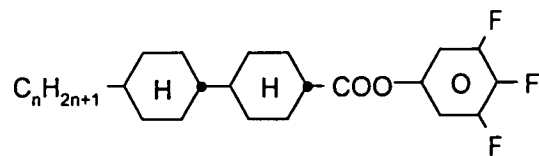
CFU-n-F



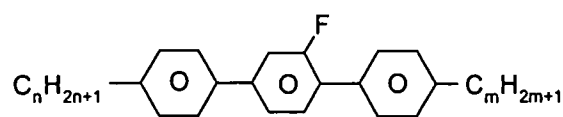
CBC-nmF



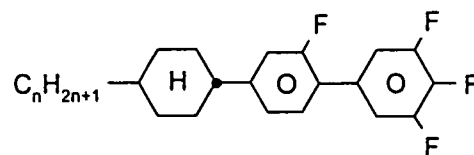
ECCP-nm



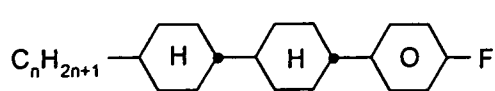
CCZU-n-F



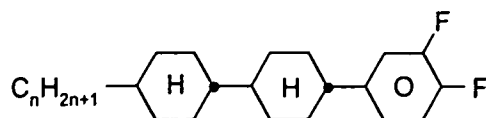
PGP-n-m



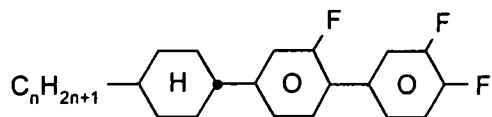
CGU-n-F



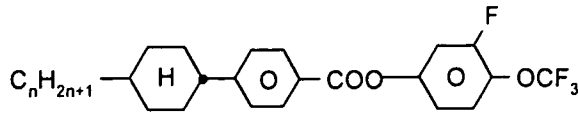
CCP-nF



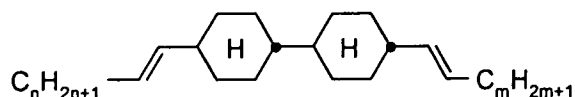
CCP-nF.F



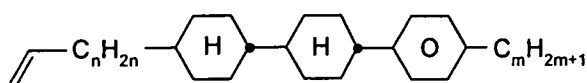
CGG-n-F



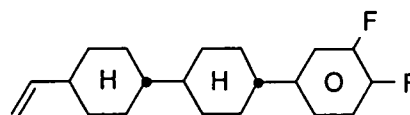
CPZG-n-OT



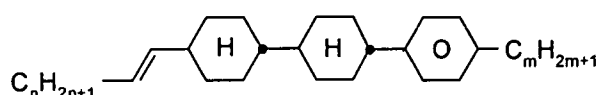
CC-nV-Vm



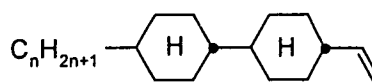
CCP-Vn-m



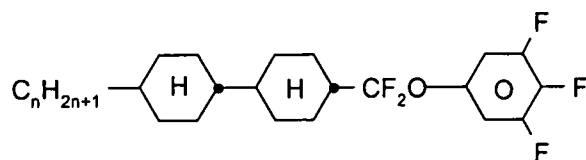
CCG-V-F



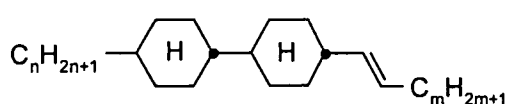
CCP-nV-m



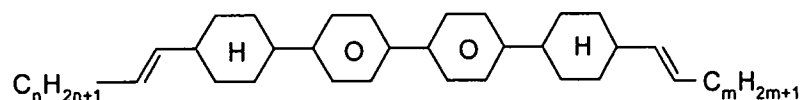
CC-n-V



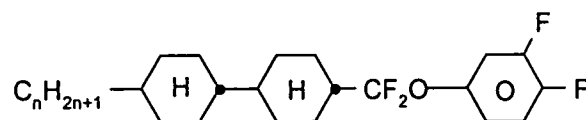
CCQU-n-F



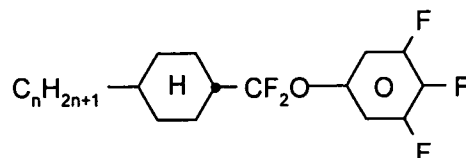
CC-n-Vm



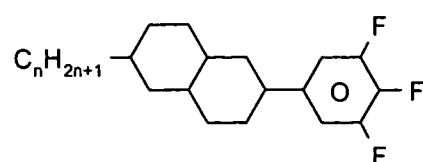
CPPC-nV-Vm



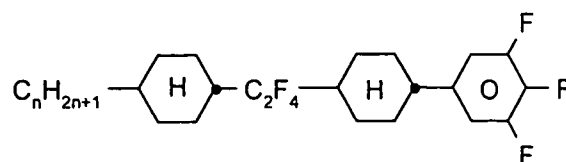
CCQG-n-F



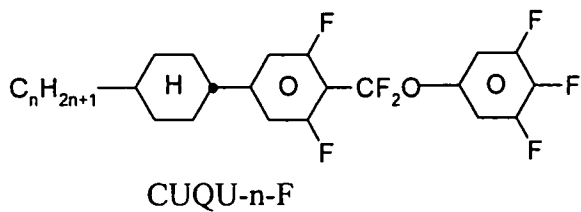
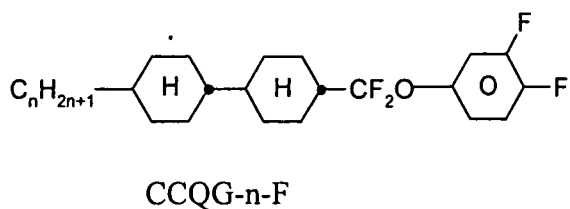
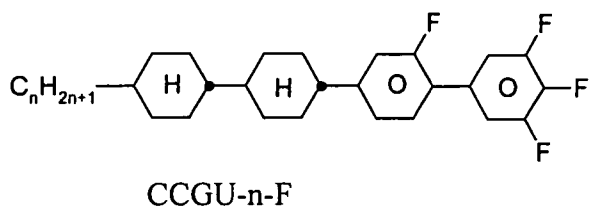
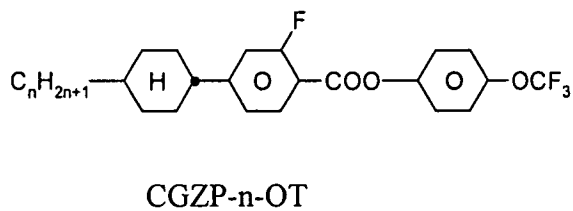
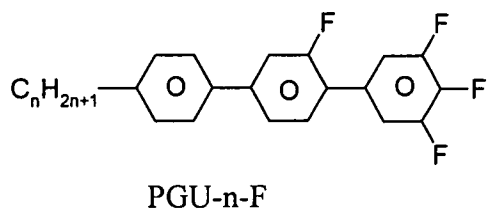
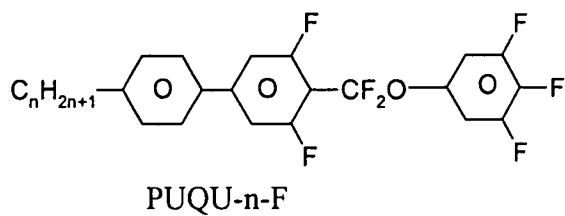
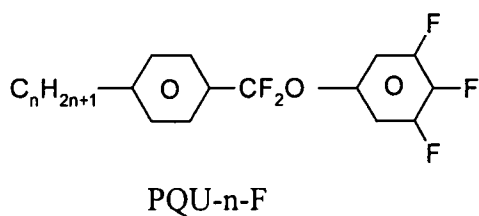
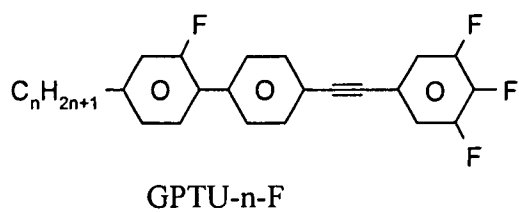
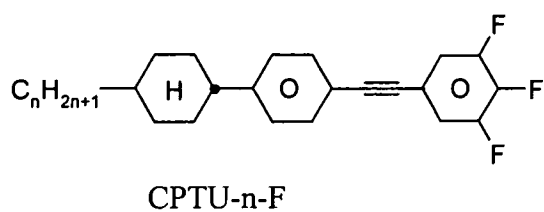
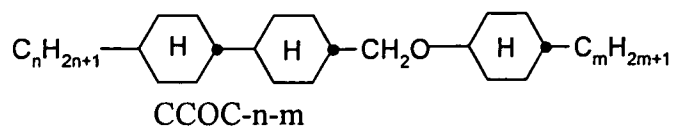
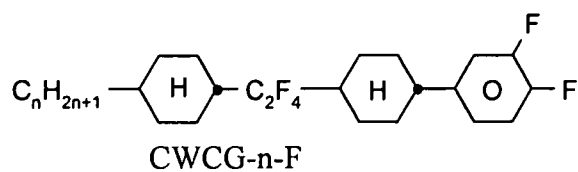
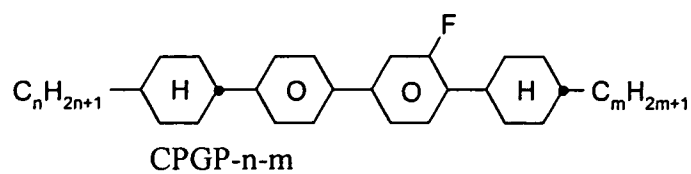
CQU-n-F

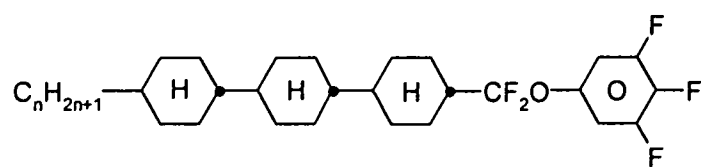


Dec-U-n-F

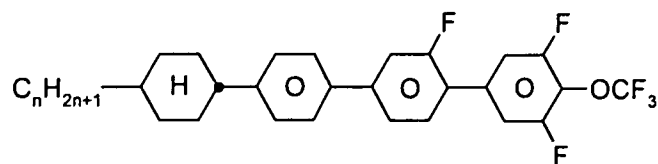


CWCU-n-F

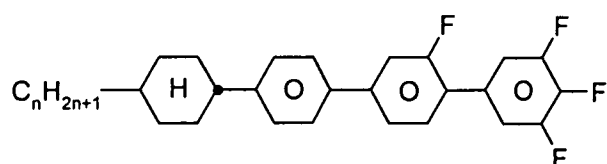




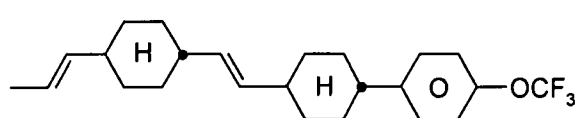
CCCQU-n-F



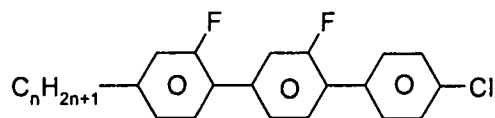
CPGU-n-OT



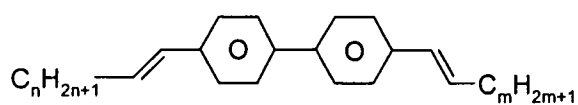
CPGU-n-F



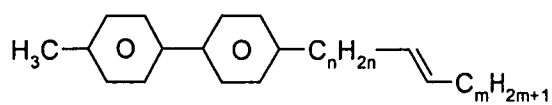
CVCV-1V-OT



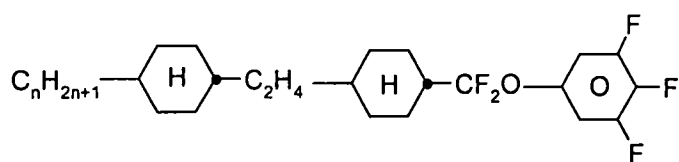
GGP-n-Cl



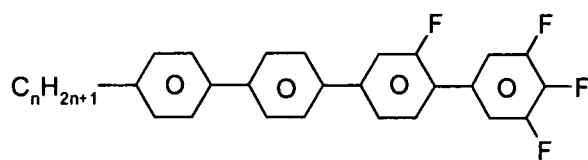
PP-nV-Vm



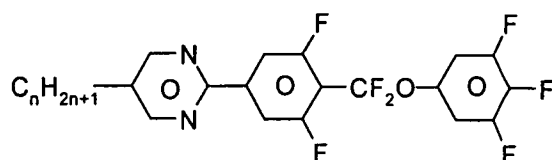
PP-1-nVm



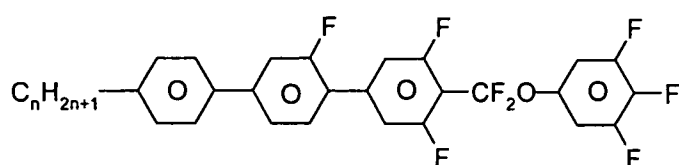
CWCQU-n-F



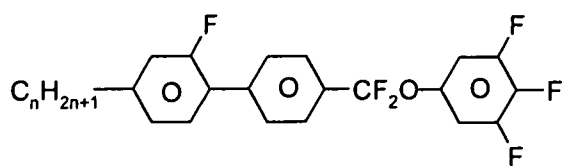
PPGU-n-F



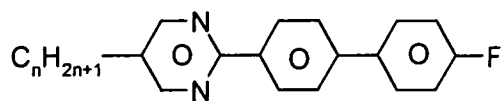
MUQU-n-F



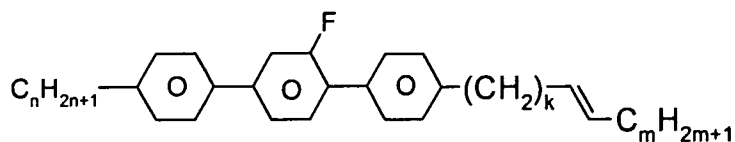
PGUQU-n-F



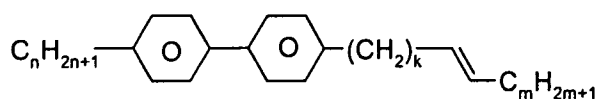
GPQU-n-F



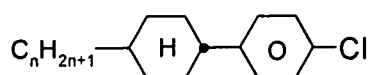
MPP-n-F



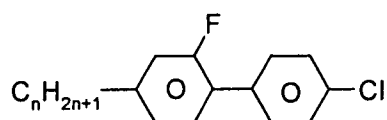
PGP-n-kVm



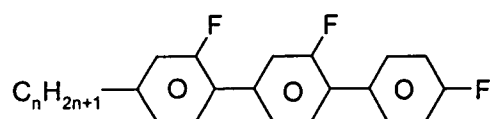
PP-n-kVm



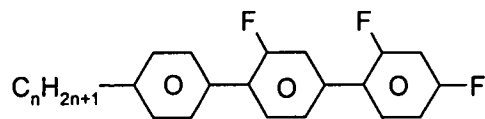
PCH-nCl



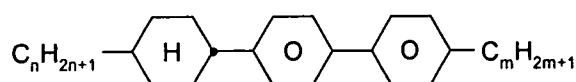
GP-n-Cl



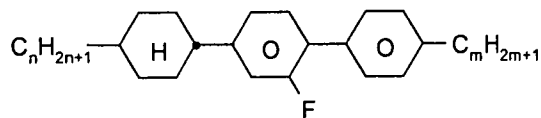
GGP-n-F



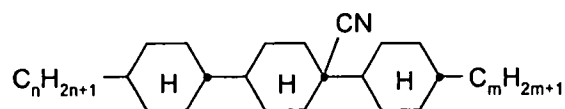
PGIGI-n-F



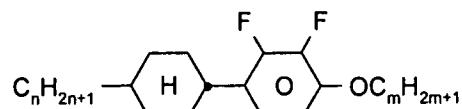
BCH-nm



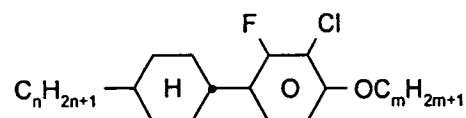
BCH-nmF



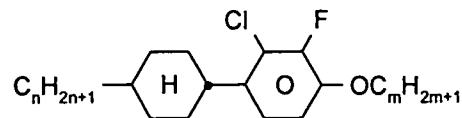
BCN-nm



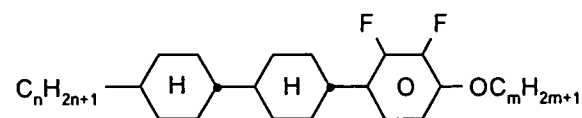
CY-n-Om



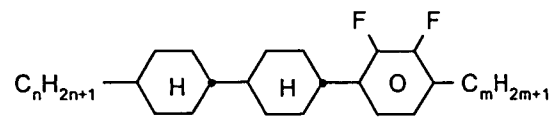
CP(F,Cl)-n-Om



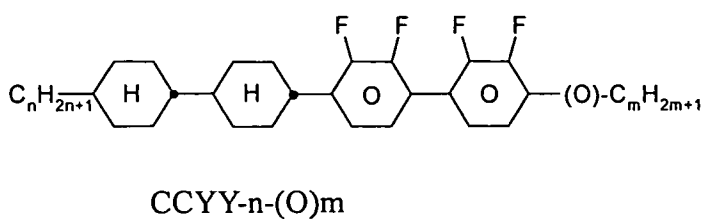
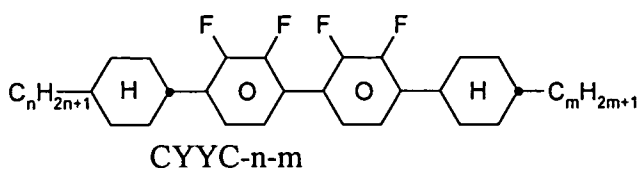
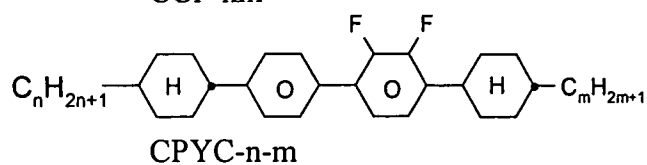
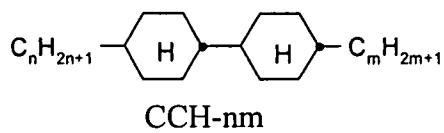
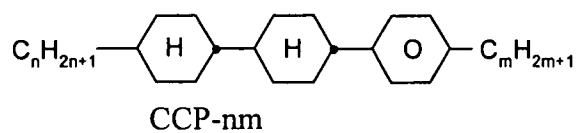
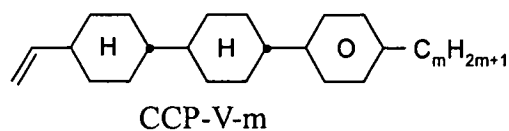
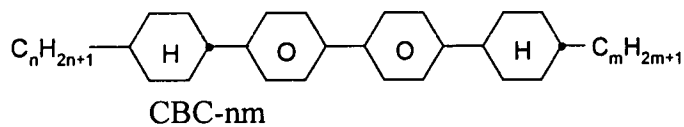
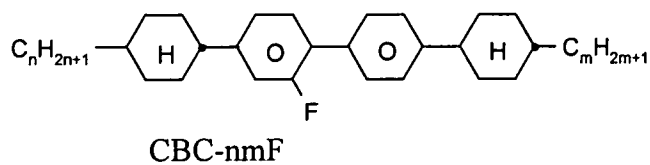
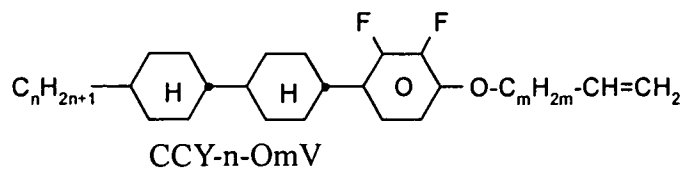
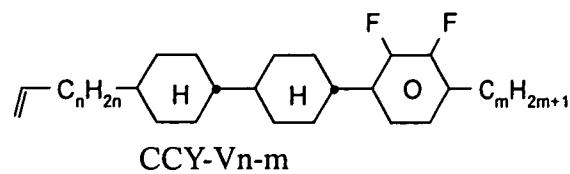
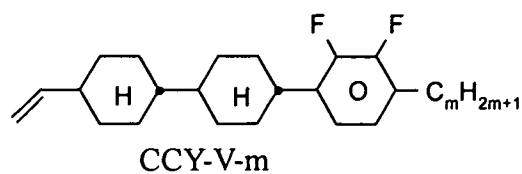
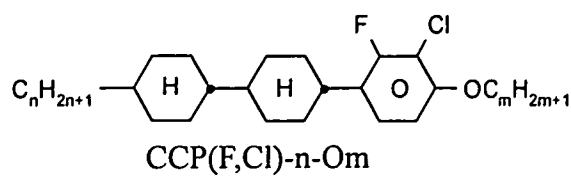
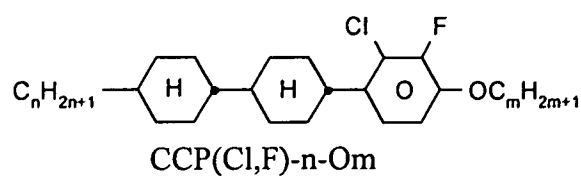
CP(Cl,F)-n-Om

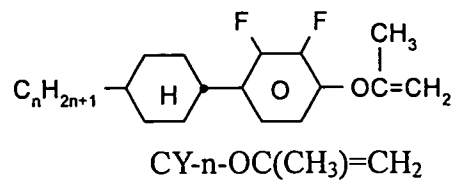
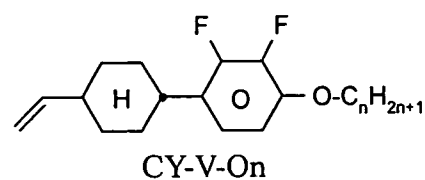
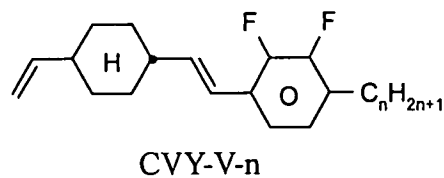
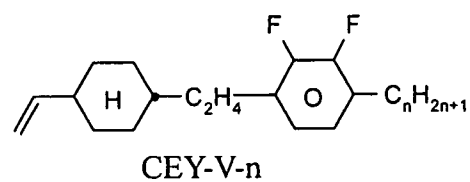
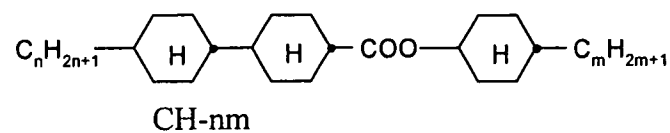
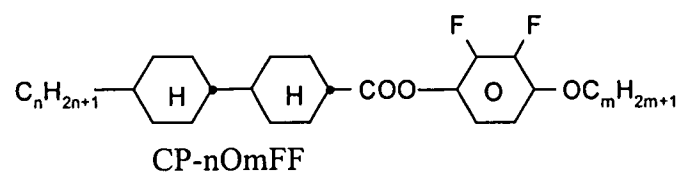
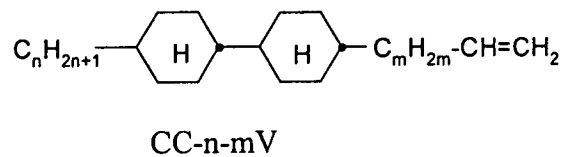
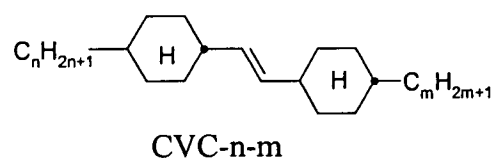
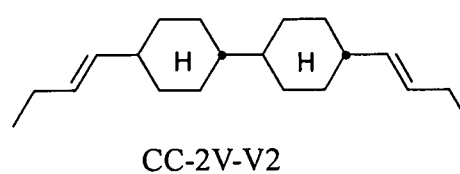
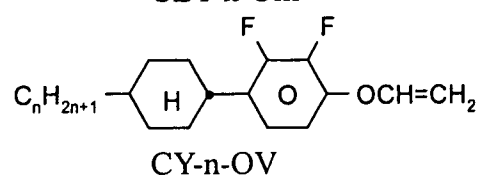
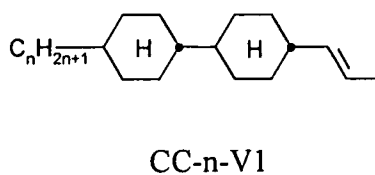
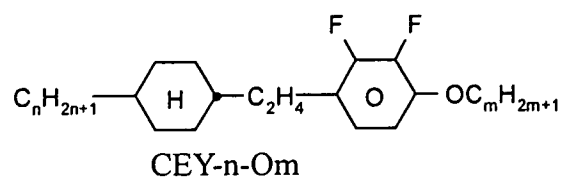
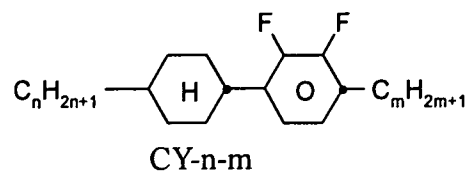
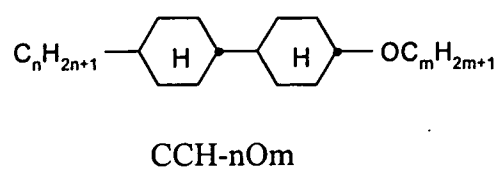
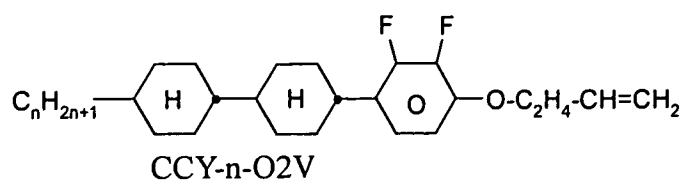


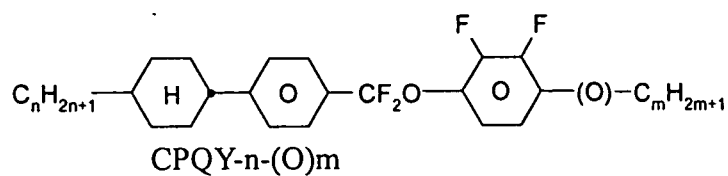
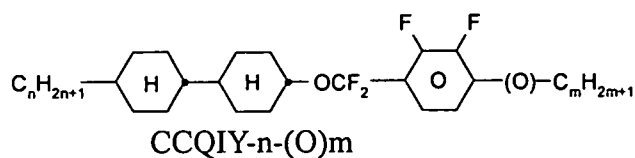
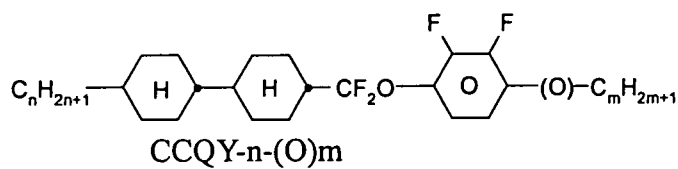
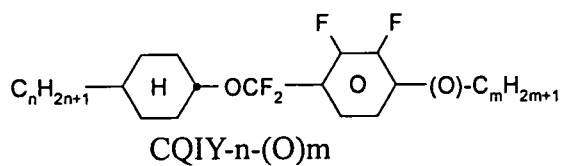
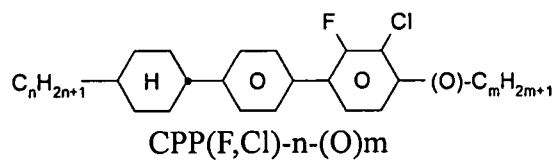
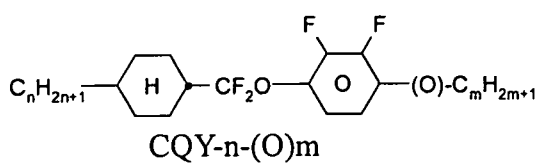
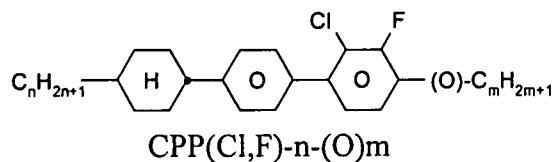
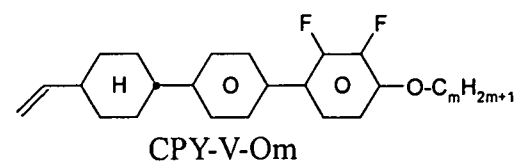
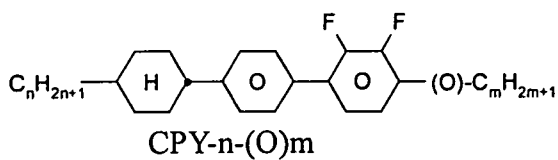
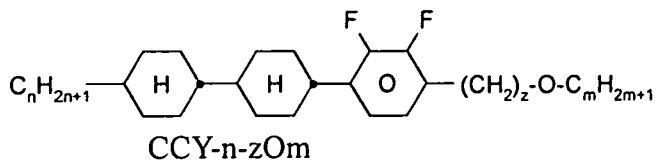
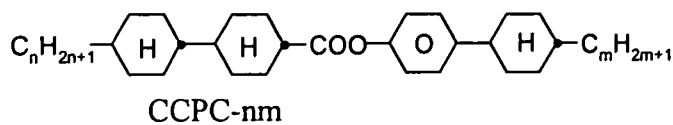
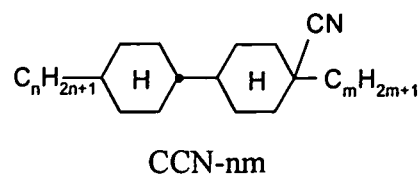
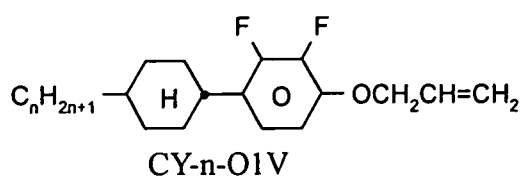
CCY-n-Om

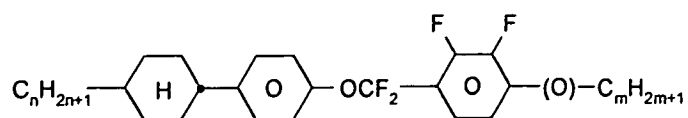


CCY-n-m

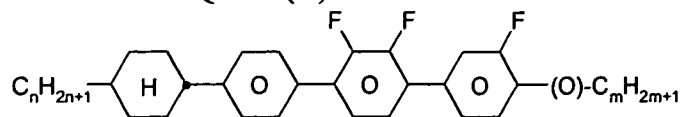




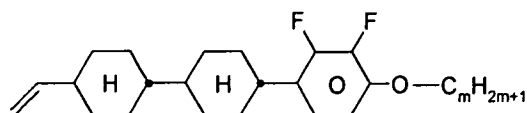




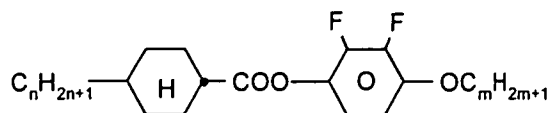
CPQIY-n-(O)m



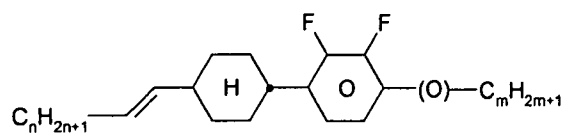
CPYG-n-(O)m



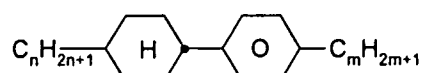
CCY-V-Om



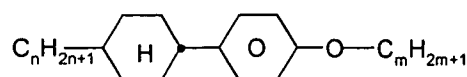
D-nOmFF



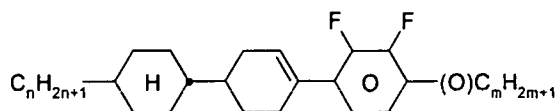
CY-nV-(O)m



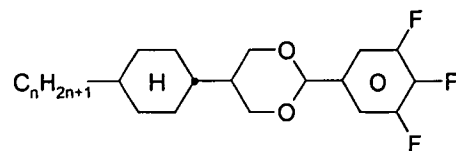
PCH-nm



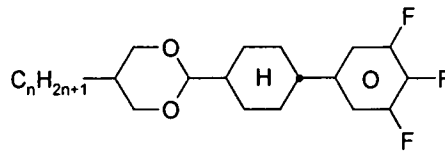
PCH-nOm



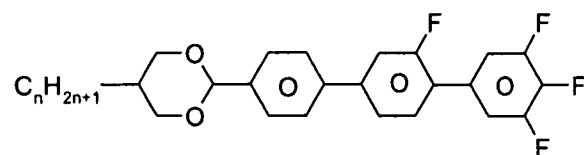
CLY-n-(O)m



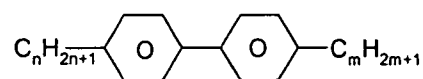
CDU-n-F



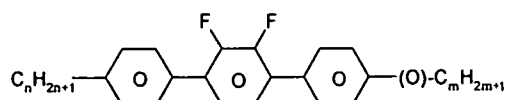
DCU-n-F



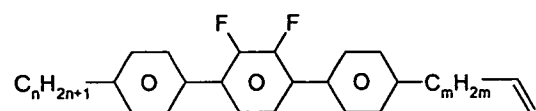
DPGU-n-F



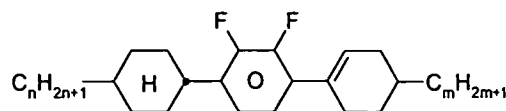
PP-n-m



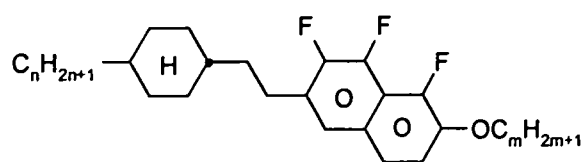
PYP-n-(O)m



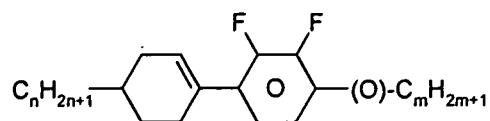
PYP-n-mV



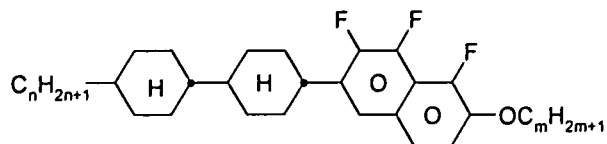
CYLI-n-m



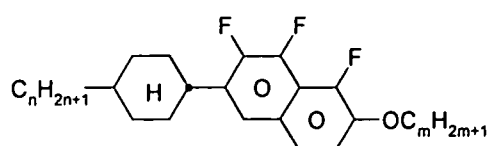
CENap-n-Om



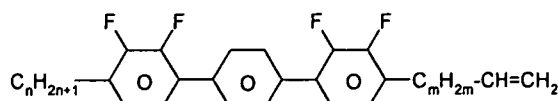
LY-n-(O)m



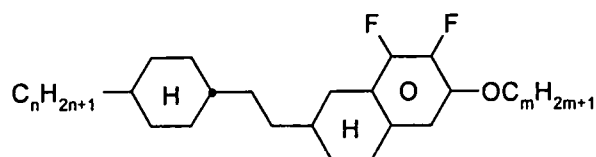
CCNap-n-Om



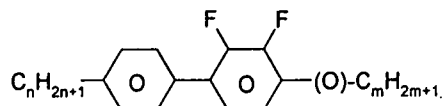
CNap-n-Om



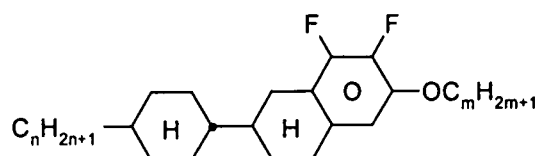
YPY-n-mV



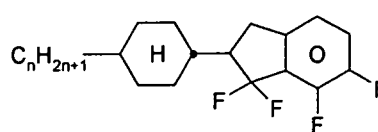
CETNap-n-Om



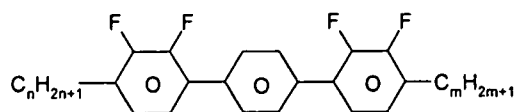
PY-n-(O)m



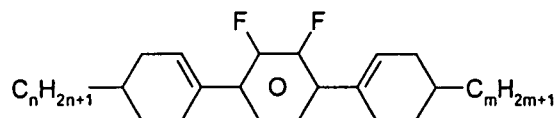
CTNap-n-Om



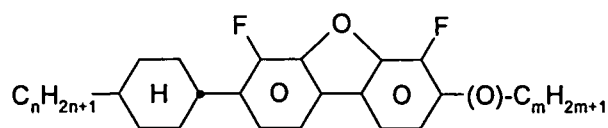
CK-n-F



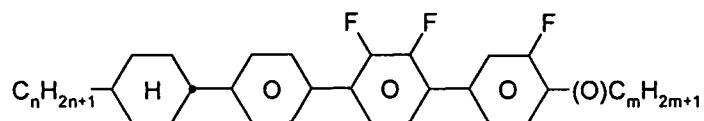
YPY-n-m



LYLI-n-m



C-DFDBF-n-(O)m



CPYG-n-(O)m

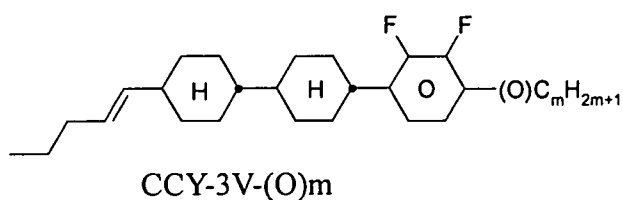
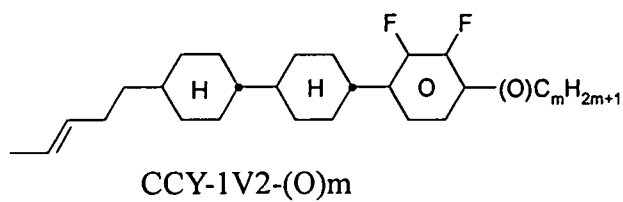
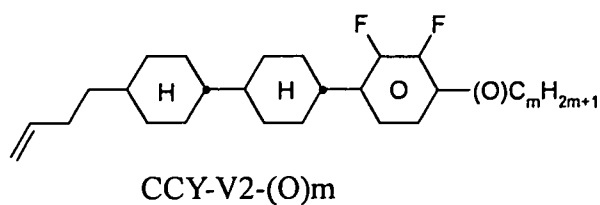
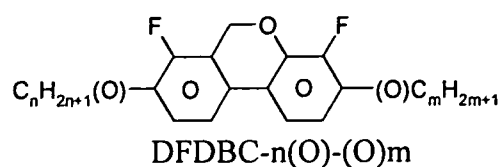
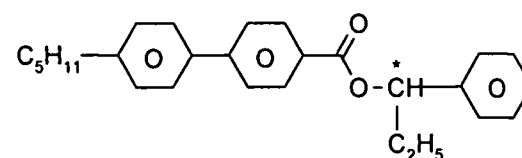
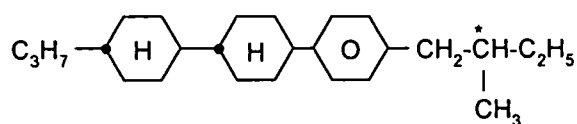
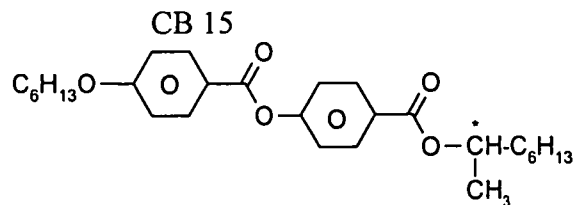
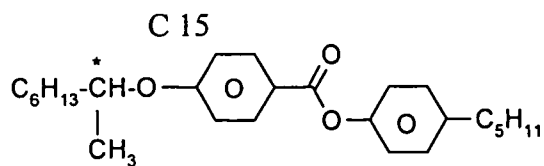
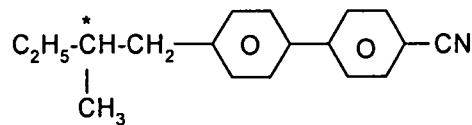
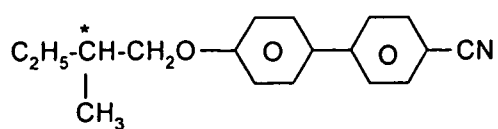
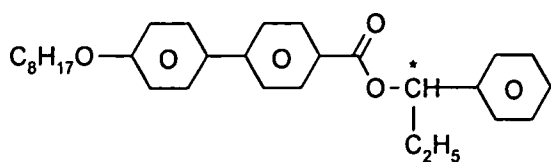


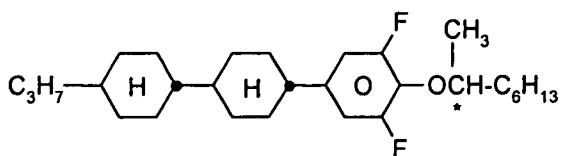
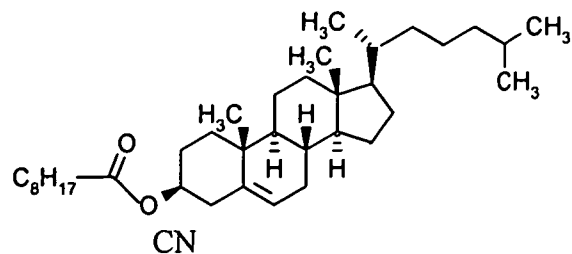
表 C

表 C 指示通常與個別液晶原基物質混合之可能摻雜劑。
該等混合物較佳包含 0-10 重量%，尤其 0.01-5 重量%且尤其
較佳 0.01-3 重量%之一或多種摻雜劑。

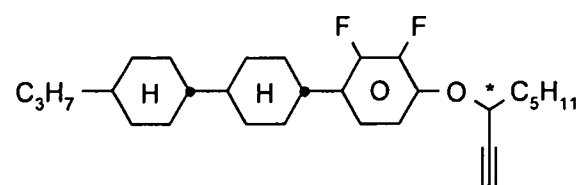




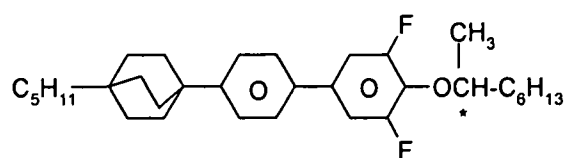
CM 47



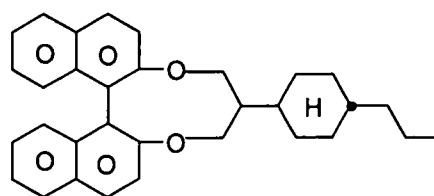
R/S-2011



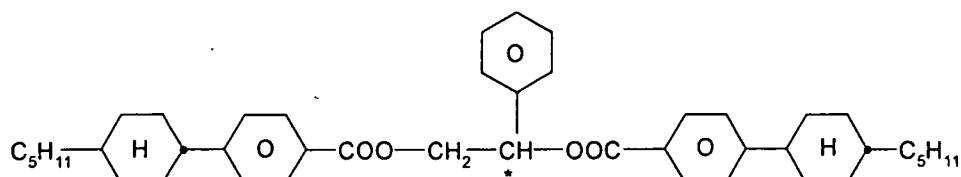
R/S-3011



R/S-4011



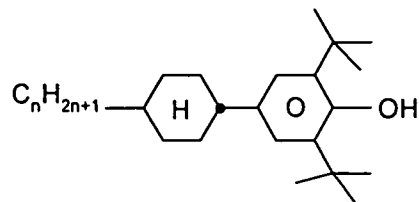
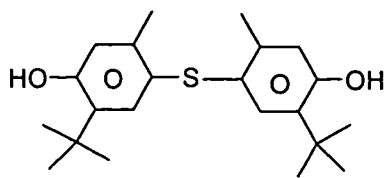
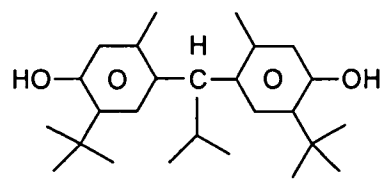
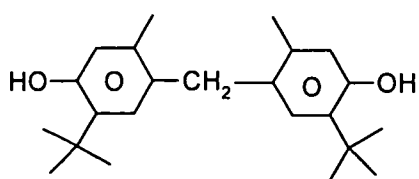
R/S-5011

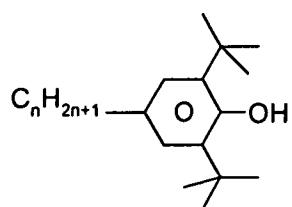


R/S-1011

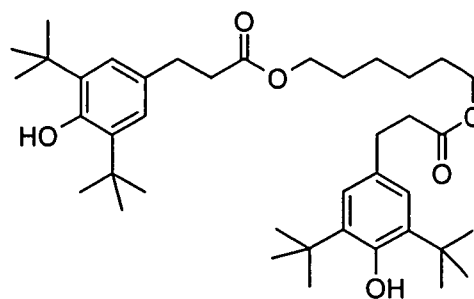
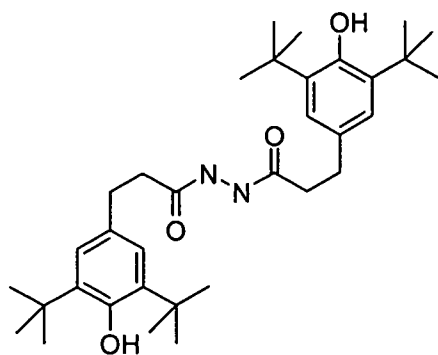
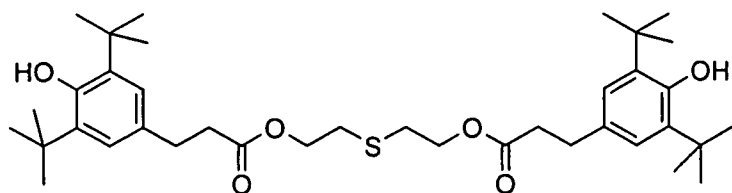
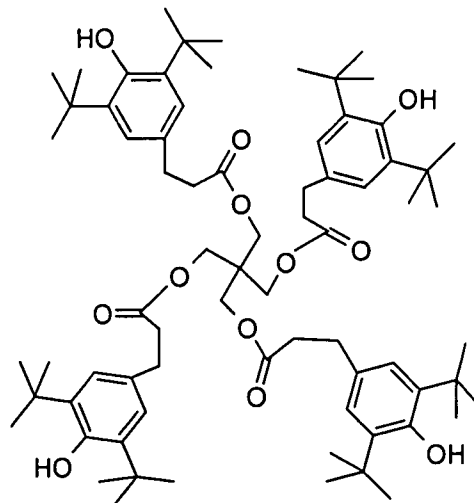
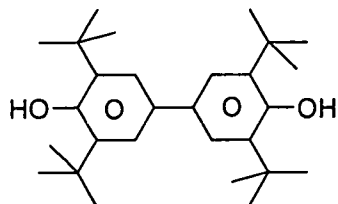
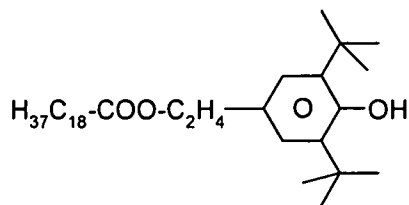
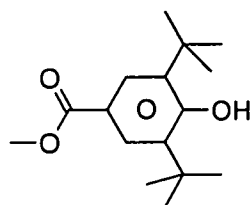
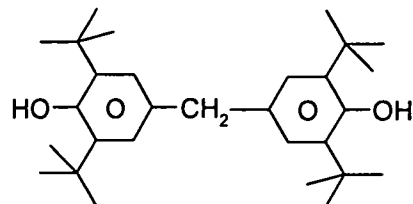
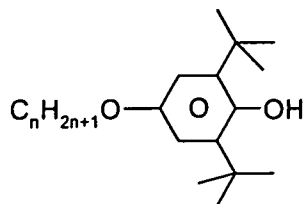
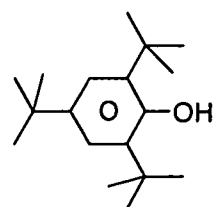
表 D

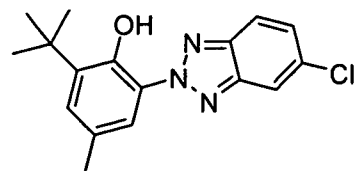
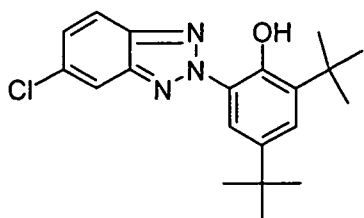
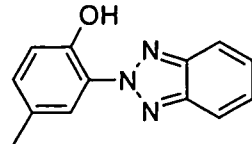
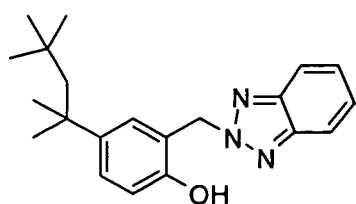
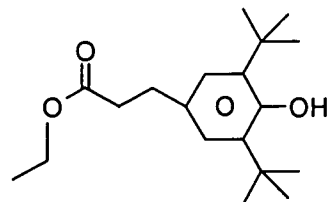
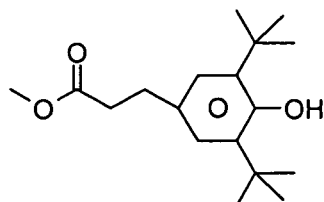
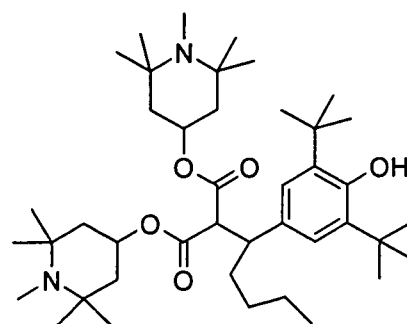
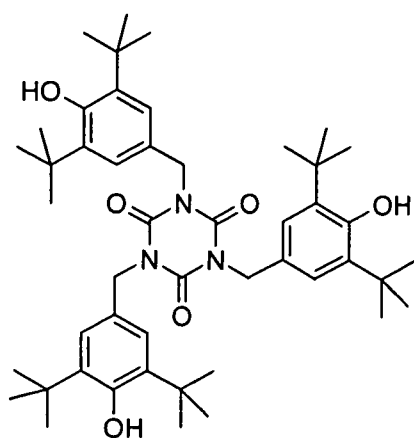
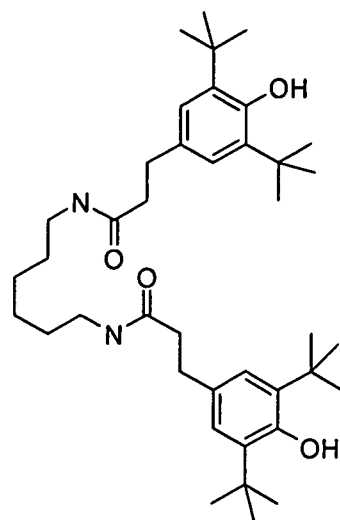
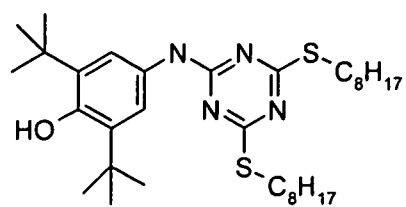
(例如)與本發明方法中之個別液晶原基物質以0-10重量
%-量混合的可能穩定劑於下文給出。

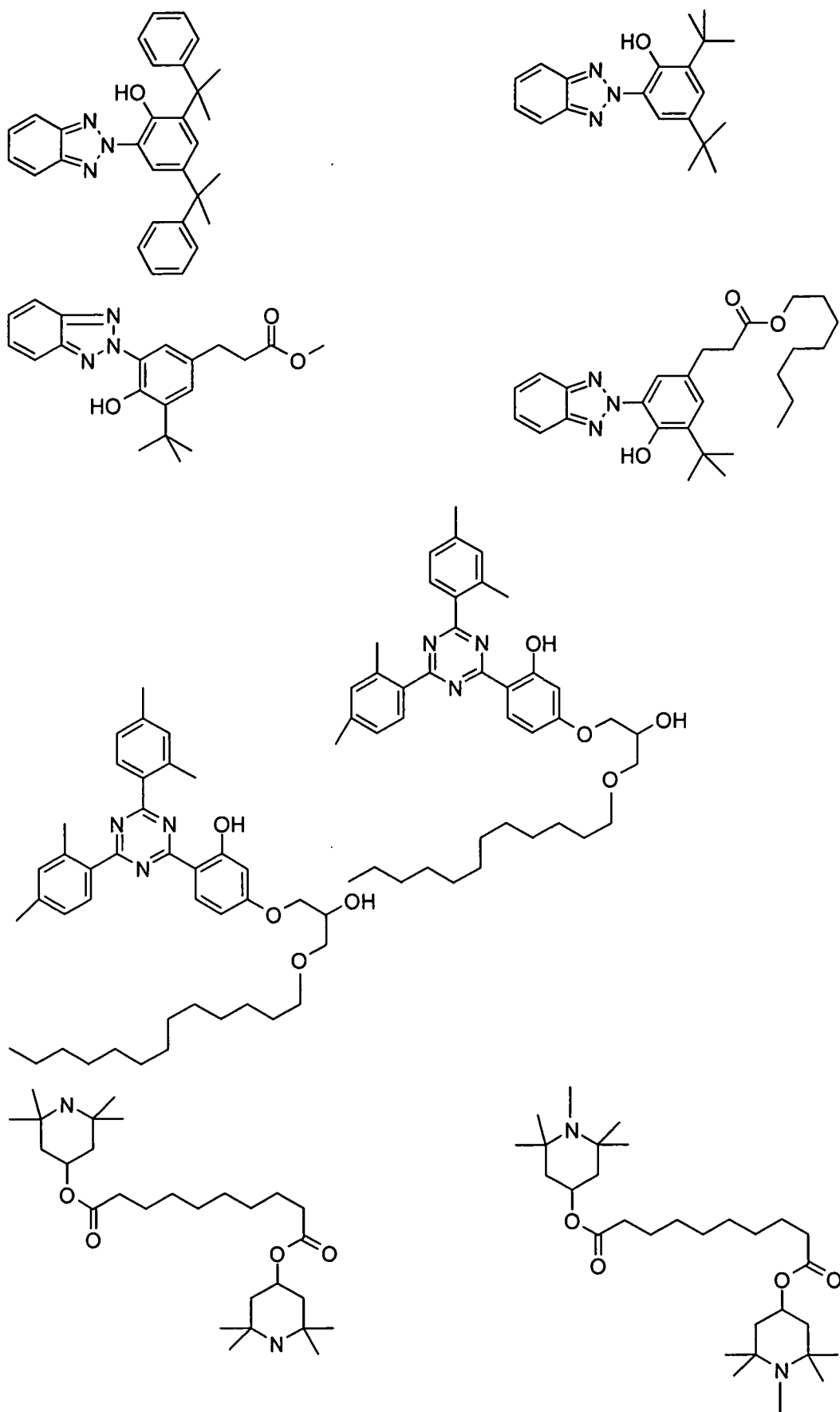




$n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 或 7



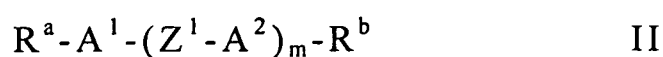




在由較佳選自式I化合物之個別液晶原基物質製備液晶

混合物中，亦可使用可聚合化合物，所謂反應型液晶原基(RM)，例如 U.S. 6,861,107 中所揭示，其以混合物計以較佳 0.12-5 重量%，尤其較佳 0.2-2 重量%之濃度使用。此類型之混合物可用於所謂的聚合物穩定 VA 型，其中意欲在液晶混合物中進行反應型液晶原基之聚合。其前提為液晶混合物本身不包含任何個別可聚化合物質。

可聚合液晶原基或液晶化合物，亦稱為"反應型液晶原基"(RM)，較佳選自式 II 化合物：



其中個別基團具有以下含義：

A^1 及 A^2 各自彼此獨立地表示較佳具有 4 至 25 個 C 原子之芳族、雜芳族、脂環族或雜環基團，其亦可含有稠環且其視情況經 L 單取代或多取代，

Z^1 在每次出現時，同樣或不同地表示 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-(CH₂)_n-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-(CF₂)_n-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、CR⁰R⁰⁰ 或一單鍵，

L、 R^a 及 R^b 各自彼此獨立地表示 H、鹵素、SF₅、NO₂、碳基或烴基，其中該等化合物含有至少一個表示或含有 P-Sp-基團之基團 L、 R^a 及 R^b ，

R^0 及 R^{00} 各自彼此獨立地表示 H 或具有 1 至 12 個 C 原子之

烷基，

P 表示可聚合基團

Sp 表示間隔基或一單鍵，

m 表示 0、1、2、3 或 4，

n 表示 1、2、3 或 4。

可聚合化合物可含有一個可聚合基團(單反應型)或兩個或兩個以上(二反應型或多反應型)，較佳兩個可聚合基團。

在上文及下文中，應用以下含義：

術語"液晶原基基團"為熟習此項技術者已知且在文獻中進行描述，且表示以下基團，其由於吸引及排斥相互作用之各向異性而基本上造成在低分子量物質或聚合物質中產生液晶(LC)相。含有液晶原基基團之化合物(液晶原基化合物)未必本身必須具有LC相。液晶原基化合物亦可能僅在與其他化合物混合之後及/或在聚合之後展現LC相特性。典型液晶原基基團為(例如)剛性棒或碟形單元。與液晶原基或LC化合物關聯使用之術語及定義之概述如 Pure Appl. Chem. 73 (5)，888 (2001)及 C. Tschierske，G. Pelzl，S. Diele，Angew. Chem. 2004，116，6340-6368中所給出。

術語"間隔基"(上文及下文亦稱為"Sp")為熟習此項技術者所已知，且在文獻(參見(例如))Pure Appl. Chem. 73 (5)，888 (2001)及 C. Tschierske，G. Pelzl，S. Diele，Angew. Chem. 2004，116，6340-6368中描述。除非另外指

明，否則上文及下文中之術語"間隔基"表示將可聚合液晶原基化合物("RM")中之液晶原基基團與可聚合基團彼此連接之可撓性基團。Sp較佳表示一單鍵或1-16 C伸烷基，其中一或多個CH₂基團可經-O-、-CO-、-COO-或-OCO-以使得二個O原子彼此不直接連接之方式置換。

術語"有機基團"表示碳基或烴基。

術語"碳基"表示含有至少一個碳原子之單價或多價有機基團，其不含有其他原子(諸如(例如)-C≡C-)或視情況含有一或多個其他原子，諸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge(例如羰基等)。術語"烴基"表示另外含有一或多個H原子及視情況一或多個雜原子(諸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge)之碳基。

"鹵素"表示F、Cl、Br或I。

術語"烷基"、"芳基"、"雜芳基"等亦涵蓋多價基團，例如伸烷基、伸芳基、伸雜芳基等。

本申請案中之術語"烷基"涵蓋具有1至9個碳原子之直鏈及支鏈烷基，較佳為直鏈基團甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基及壬基。具有1至5個碳原子之基團尤其較佳。

本申請案中之術語"烯基"涵蓋具有2至9個碳原子之直鏈及支鏈烯基，較佳為具有2至7個碳原子之直鏈基團。尤其較佳之烯基為C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基及C₇-6-烯基，尤其為C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基及C₅-C₇-4-烯基。較佳烯基之實例為乙烯

基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基及其類似基團。具有至多5個碳原子之基團尤其較佳。

本申請案中之術語"氟烷基"涵蓋具有末端氟之直鏈基團，亦即氟甲基、2-氟乙基、3-氟丙基、4-氟-丁基、5-氟-戊基、6-氟己基及7-氟庚基。然而，不排除氟之其他位置。

本申請案中之術語"氧雜烷基"或"烷氧基"涵蓋式 $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$ 之直鏈基團，其中 n 及 m 各自彼此獨立地表示 1 至 6。較佳地， $n=1$ 且 $m=1$ 至 6。

術語"芳基"表示芳族碳基或由其衍生之基團。術語"雜芳基"表示含有一或多個雜原子之根據上述定義之"芳基"。

可聚合基團 P 為適合於聚合反應(諸如，自由基或離子鏈聚合)、加成聚合或縮聚，或聚合物類似反應(例如加成或縮合於主聚合物鏈上)之基團。尤其較佳為用於鏈聚合之基團，尤其含有 $C=C$ 雙鍵或 $-C\equiv C$ 參鍵之彼等基團，及適合於開環聚合之基團，諸如，氧雜環丁烷或環氧基團。

可聚合化合物以類似於為熟習此項技術者已知且描述於諸如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Thieme-Verlag, Stuttgart 之有機化學標準著作中之方法的方法來製備。

典型及較佳反應型液晶原基(RM)描述於(例如)WO

93/22397、EP 0 261 712、DE 195 04 224、WO 95/22586、WO 97/00600、US 5,518,652、US 5,750,051、US 5,770,107及US 6,514,578中。

以下實例意欲說明本發明，但不限制本發明。

上文及下文中之百分比數據表示重量百分比。所有溫度均以攝氏溫度指示。

操作實例

實例 1

在VA混合物之製備中，將如下所給之第1-10號個別物質引入振動混合器(例如來自Collomix之雙軸混合器)之混合鼓中，且在室溫下勻相化60分鐘，產生15 kg液晶混合物，將其直接自混合鼓底之出口閥分配於鼓中。

編號	物質	在15 kg混合物中之量	在23°C(RT)下之物理狀態	相	熔點
1	CY-3-O2	2.40 kg	固態	晶體	60°C
2	CY-5-O2	2.10 kg	固態	晶體	49°C
3	CCY-3-O2	1.80 kg	固態	晶體	79°C
4	CCY-5-O2	1.65 kg	固態	晶體	66°C
5	CCY-2-1	1.35 kg	固態	晶體	58°C
6	CCY-3-1	1.20 kg	固態	晶體	67°C
7	CC-3-4	1.20 kg	液態	矩列型	-5°C
8	CC-3-5	1.35 kg	液態	矩列型	22°C
9	CP-5-3	1.05 kg	液態	各向同性	-8°C
10	CP-3-O1	0.90 kg	固態	晶體	33°C

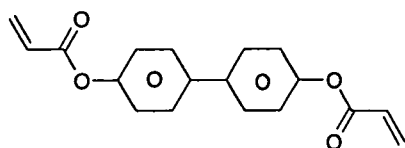
實例 2

為製備PS-VA(PS=聚合物穩定)混合物，將來自實例1之個別物質與式A之反應型液晶原基一起引入振動混合器(例如來自Collomix之雙軸混合器)中且在室溫下勻相化90分鐘，產生液晶混合物，將其直接自混合鼓底之出口閥分配

於鼓中。

編號	物質	在15 kg混合物中之量	在23°C (RT)下之物理狀態	相	熔點：
1	式A之反應型液晶原基	0.04 kg	固態	晶體	147°C
2	實例1之混合物	14.96 kg	液態	向列型	<-30°C

式A之反應型液晶原基具有以下結構：



實例 3

在 TN-TFT 混合物之製備中，將如下所給之第 1-14 號個別物質及第 15 號對掌性摻雜劑引入振動混合器(例如來自 Collomix 之雙軸混合器)之混合鼓中，且在室溫下勻相化 60 分鐘，產生 1.1 kg 勻相液晶混合物，將其直接自混合鼓底之出口閥分配於鼓中。

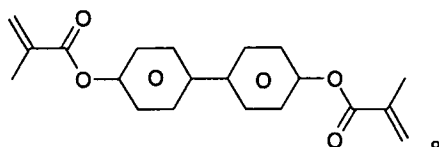
編號	物質	在1.10 kg混合物中之量	在23°C (RT)下之物理狀態	相	熔點：
1	BCH-3F.F	0.132 kg	固態	晶體	66°C
2	BCH-5F.F	0.110 kg	固態	晶體	55°C
3	ECCP-30CF ₃	0.055 kg	固態	晶體	60°C
4	ECCP-50CF ₃	0.055 kg	固態	晶體	44°C
5	CBC-33F	0.022 kg	固態	晶體	133°C
6	CBC-53F	0.022 kg	固態	晶體	86°C
7	CBC-55F	0.022 kg	固態	晶體	85°C
8	PCH-6F	0.088 kg	固態	晶體	35°C
9	PCH-7F	0.066 kg	固態	晶體	36°C
10	CCP-20CF ₃	0.088 kg	固態	晶體	42°C
11	CCP-30CF ₃	0.132 kg	固態	晶體	39°C
12	CCP-40CF ₃	0.077 kg	固態	晶體	62°C
13	CCP-50CF ₃	0.121 kg	固態	晶體	52°C
14	PCH-5F	0.110 kg	固態	晶體	34°C
15	S-2011	0.001 kg	液態	矩列型	19°C

實例 4

為製備 PS-VA(PS=聚合物穩定)混合物，將來自實例 1 之個別物質與式 B 之反應型液晶原基一起引入振動混合器(例如來自 Collomix 之雙軸混合器)中且在室溫下勻相化 90 分鐘，產生液晶混合物，將其直接自混合鼓底之出口閥分配於鼓中。

編號	物質	在 15 kg 混合物中之量	在 23°C (RT) 下之物理狀態	相	熔點：
1	式 A 之反應型液晶原基	0.04 kg	固態	晶體	152°C
2	實例 1 之混合物	14.96 kg	液態	向列型	<-30°C

式 B 之反應型液晶原基具有以下結構：



由本發明之方法自該等個別物質製備之實例 1、2、3 及 4 之液晶混合物與混合物係由習知方法(攪拌器、外部供應熱量)製備情況下之結果相比不同之處在於改良之勻相性及高純度。

【圖式簡單說明】

圖 1 展示執行製備均相液晶混合物之方法的混合裝置。

【主要元件符號說明】

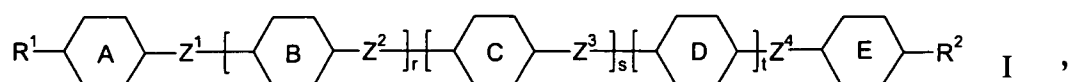
- | | |
|---|------|
| 1 | 混合裝置 |
| 2 | 容納裝置 |
| 3 | 固持板 |

- 4 混合鼓
- 5 蓋
- 6 進口或出口閥
- 7 軸
- 8 軸

十、申請專利範圍：

1. 一種製備至少兩種有機物質之勻相液態混合物之方法，其特徵在於所包括之該等物質中之至少一者在室溫下呈固體形式，且藉由將該等待混合之物質在旋轉混合鼓(4)中，在低於至少一種所存在物質之熔點的溫度下劇烈混合，使之液化且勻相化。
2. 如請求項1之方法，其特徵在於藉助於振動混合器將該等待混合之物質勻相化。
3. 如請求項1或2之方法，其特徵在於在混合鼓中藉由雙軸渦漩或旋轉將該等待混合之物質勻相化。
4. 如請求項3之方法，其特徵在於該混合鼓圍繞兩個軸(7)及(8)旋轉。
5. 如請求項3之方法，其特徵在於該混合鼓在壁及/或蓋上具有向內凸出之內件及/或流體阻斷器。
6. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該勻相化方法係藉助於感應器記錄及/或控制。
7. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該等至少兩種有機物質各自為液晶原基化合物。
8. 如請求項7之方法，其特徵在於該等液晶原基化合物包括一或多種液晶化合物。
9. 如請求項1或2之方法，其特徵在於在一或多種選自抗氧化劑、UV穩定劑、自由基淨化劑、二向色性染料、奈米粒子、微粒及摻雜劑之群的助劑存在下，將該等有機物質勻相化。

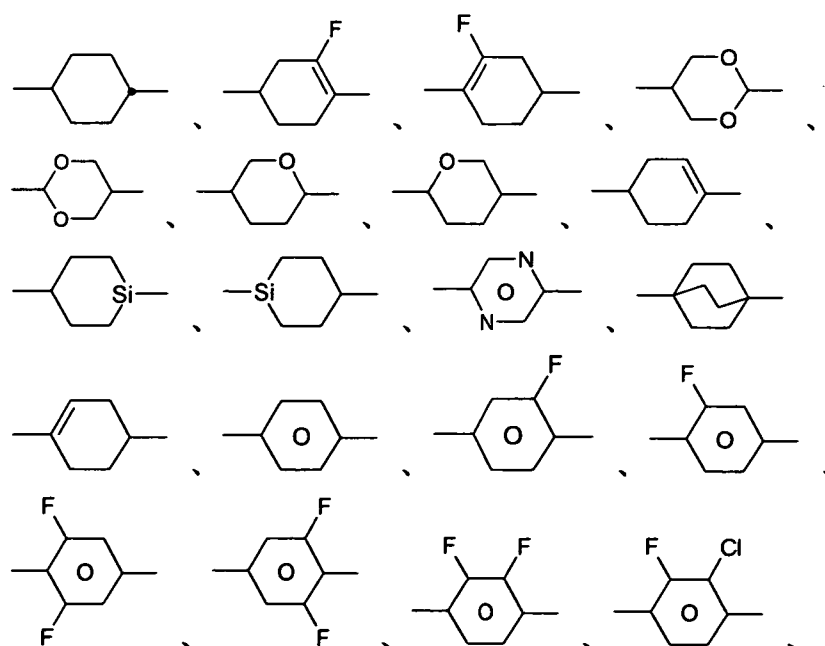
10. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該等至少兩種有機物質各自為選自式I化合物之液晶原基及/或液晶化合物：



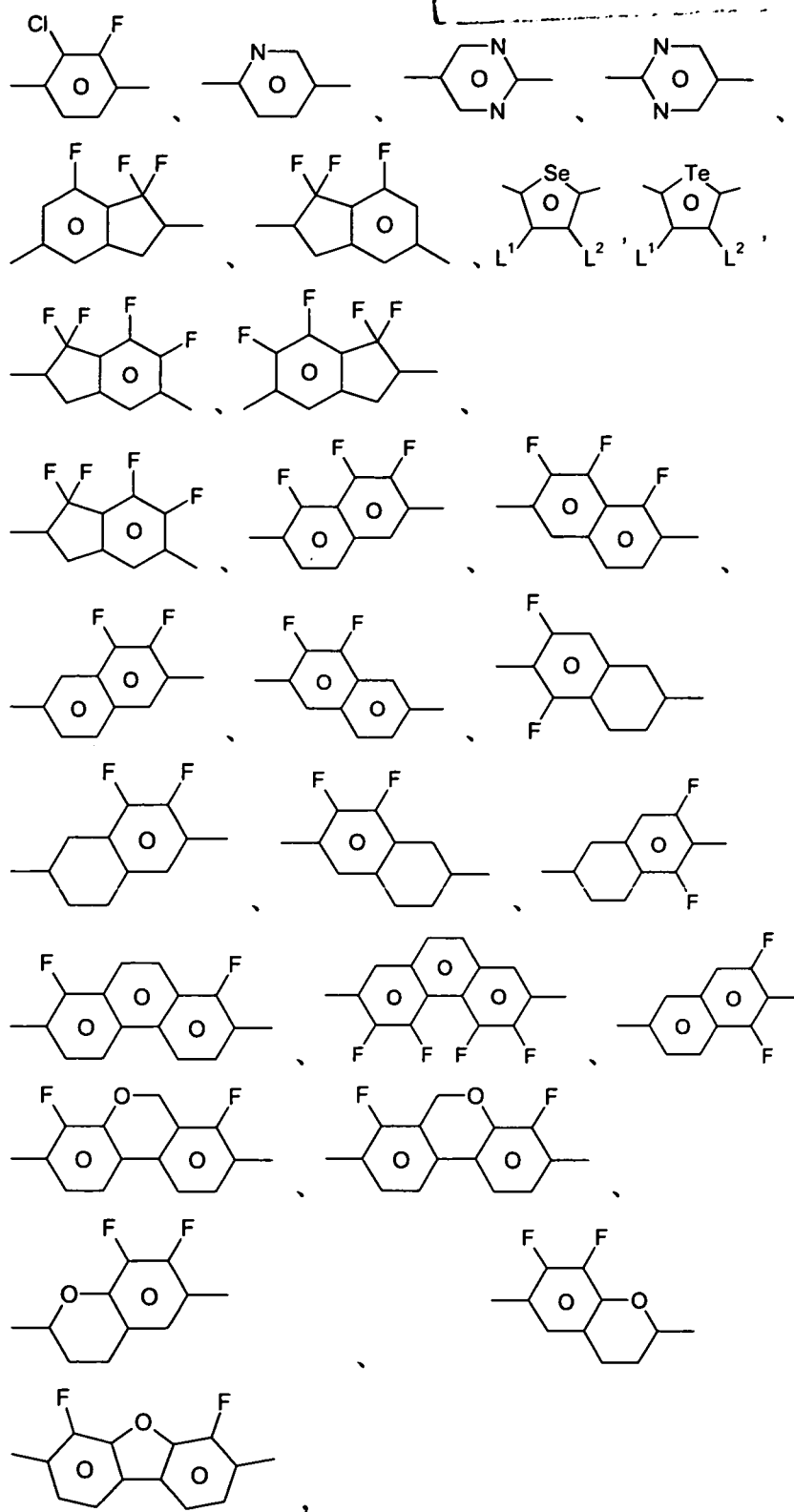
其中：

R^1 及 R^2 各自彼此獨立地代表H、具有至多15個C原子之未經取代、經CN或 CF_3 單取代或至少經鹵素單取代之烷基，其中，除此之外，該等基團中之一或多個 CH_2 基團可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-OC-O-$ 或 $-O-CO-$ 以O原子彼此不直接鍵聯之方式置換，且基團 R^1 及 R^2 中之一者亦代表F、Cl、CN、 SF_5 、NCS、SCN、OCN，

環A、B、C、D及E各自彼此獨立地代表：



103年1月13日(五) 中華藥自



r、s及t 各自彼此獨立地代表 0、1、2 或 3，其中 $r+s+t \leq 3$ ，

Z^{1-4} 各自彼此獨立地代表 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、

-CH₂CH₂- 、 -(CH₂)₄- 、 -CH=CH-CH₂O- 、
-C₂F₄- 、 -CH₂CF₂- 、 -CF₂CH₂- 、 -CF=CF- 、
-CH=CF- 、 -CF=CH- 、 -CH=CH- 、 -C≡C- 或 一
單鍵，

L¹與L² 各自彼此獨立地代表H或F。

11. 一種如請求項1至10中任一項之方法的用途，其係用於製備液晶混合物。
12. 如請求項11之用途，其係用於製備ECB、VAN、IPS、FFS、TN、TN-TFT、STN、OCB、GH、PS-VA或ASM-VA液晶混合物。

十一、圖式：

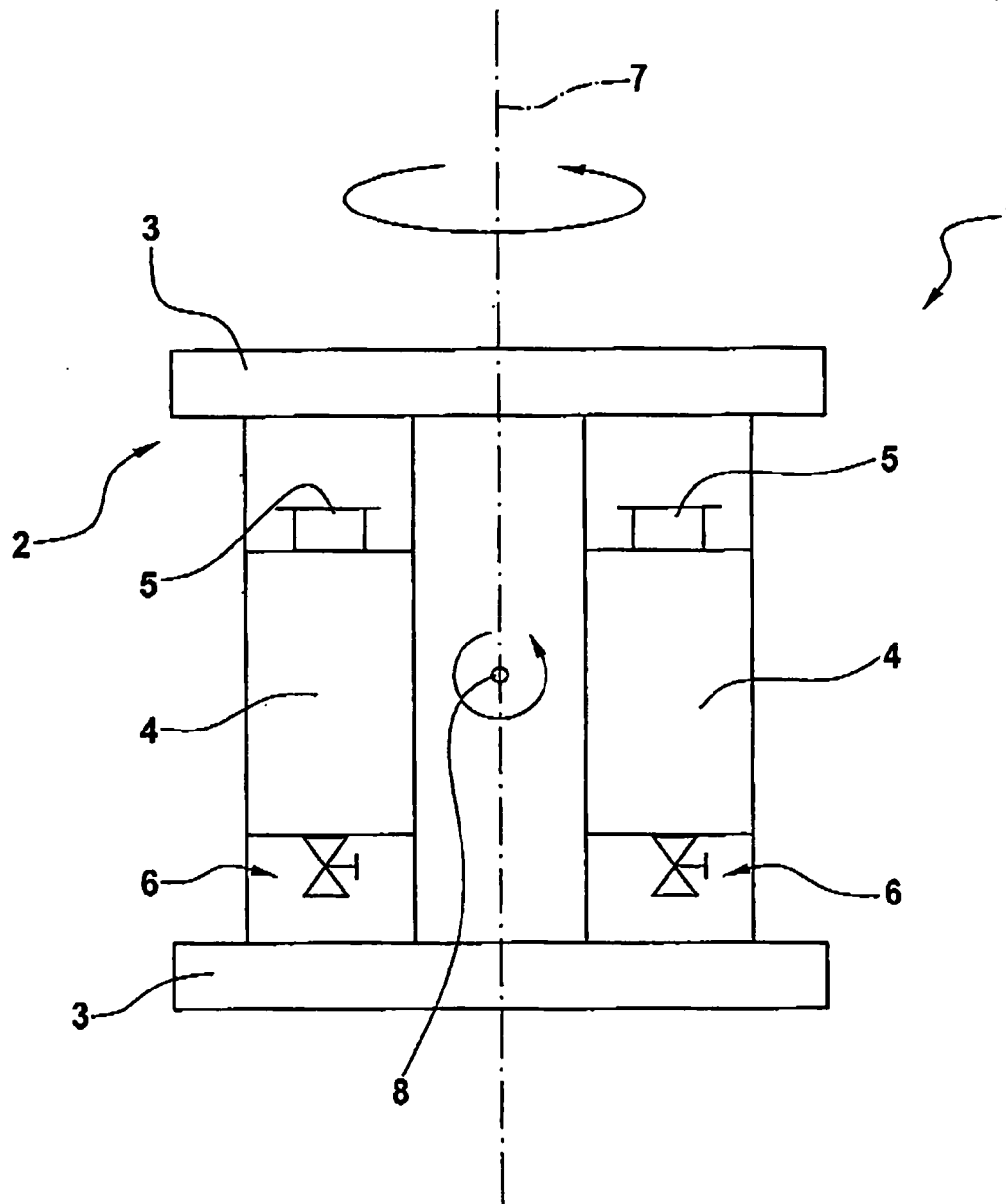


圖 1