

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101175836 B

(45) 授权公告日 2013.04.03

(21) 申请号 200680016182.5

代理人 刘金辉 李小梅

(22) 申请日 2006.05.10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07D 237/04 (2006.01)

102005022642.6 2005.05.11 DE

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

JP 6-228057 A, 1994.08.16, 权利要求书.

2007.11.12

EP 0982621 A2, 2000.03.01, 权利要求书.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1038275 A, 1989.12.27, 权利要求书.

PCT/EP2006/062220 2006.05.10

审查员 贾晓

(87) PCT申请的公布数据

W02006/120220 DE 2006.11.16

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 O·恩格尔 R·森斯 C·伦纳茨

R·帕克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

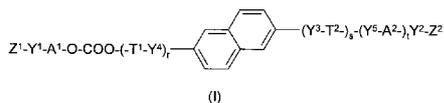
权利要求书 6 页 说明书 31 页

(54) 发明名称

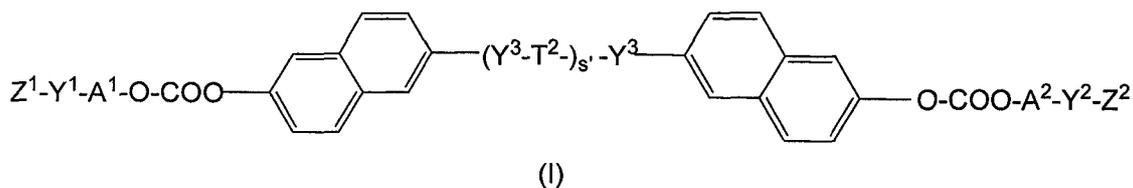
包含 2,6- 萘基的化合物

(57) 摘要

本发明涉及式 (I) 化合物, 其中各变量具有说明书中给出的技术含义。本发明进一步涉及一种包含一种或多种本发明化合物的可聚合或不可聚合液晶组合物, 涉及一种可通过可聚合的本发明液晶组合物的低聚或聚合获得的低聚物或聚合物, 涉及一种通过将可聚合的本发明液晶组合物施用于底材且随后聚合而印刷或涂覆该底材的方法, 涉及本发明液晶组合物或本发明低聚物或聚合物在生产光学或电光学组件中的用途, 涉及一种制备所选本发明化合物的方法, 以及涉及尤其适用于制备所选本发明化合物的中间体。

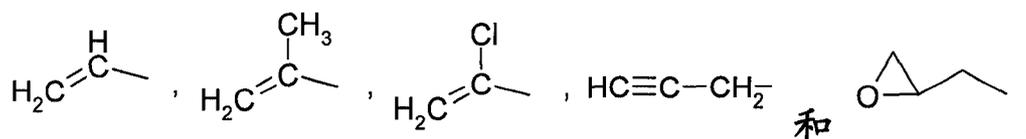


1. 通式 I 化合物



其中各变量各自定义如下：

Z^1 、 Z^2 各自独立地为利用其可产生聚合的反应性基团，该反应性基团选自下组：



A^1 、 A^2 各自独立地为具有 1 至 30 个碳原子的间隔基，其中碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团或通过非相邻亚氨基或 C_1 - C_4 烷基亚氨基间断，

Y^1 、 Y^2 各自独立地为化学单键、氧、硫、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-$ 或 $-\text{CO}-\text{NR}-$ ，

Y^3 各自独立地为化学单键、氧、硫、 $-\text{CR}=\text{CR}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CR}=\text{CR}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}=\text{CR}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}-$ 或 $-\text{NR}-\text{CO}-\text{O}-$ ，

R 为氢或 C_1 - C_4 烷基，

T^2 为二价饱和或不饱和且任选取代的碳环基或杂环基，且

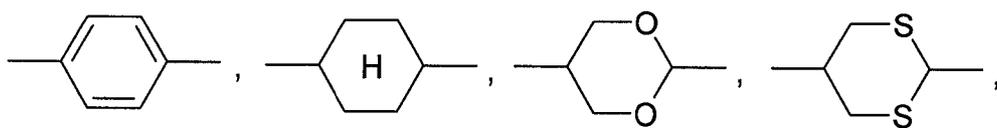
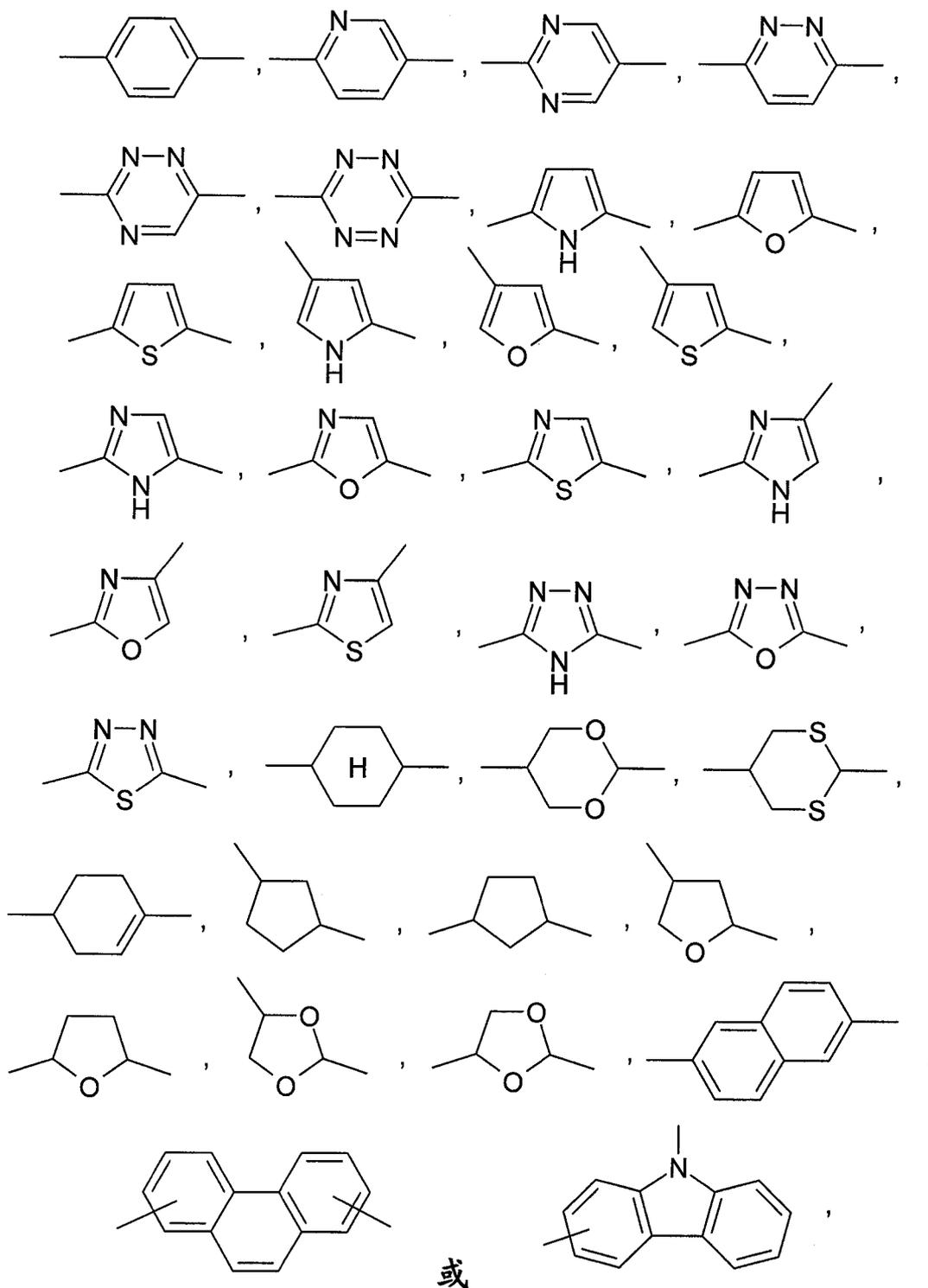
s' 为 0、1 或 2，

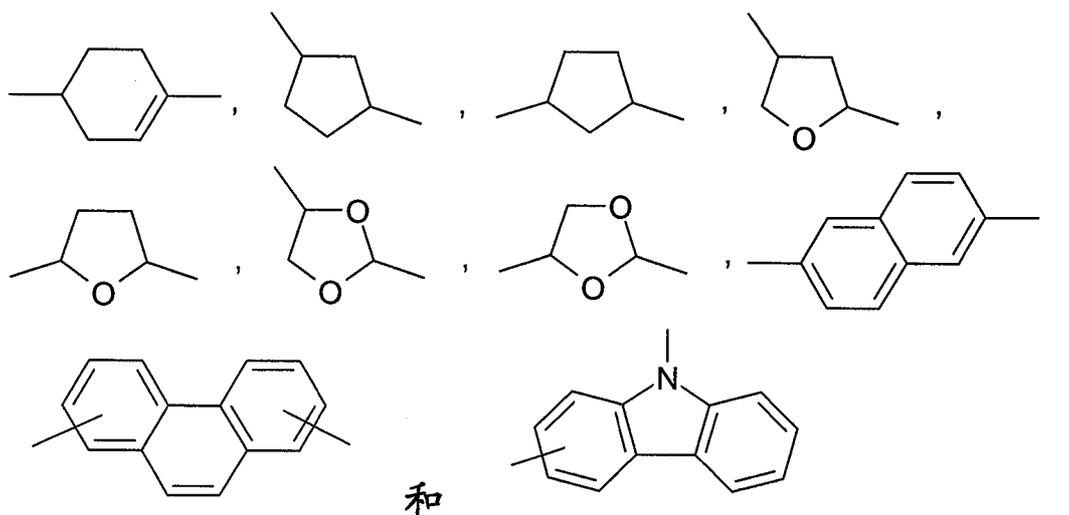
其中变量 T^2 在 $s' > 1$ 时可彼此相同或彼此不同，

其中变量 Y^3 在 $s' > 0$ 时可彼此相同或彼此不同，且

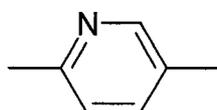
在 2,6-萘基中的氢原子及在变量 Z^1 、 Z^2 、 A^1 、 A^2 、 Y^3 、R 及 T^2 中与碳原子键合的氢原子可部分或全部被卤原子替代。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中变量 T^2 为：

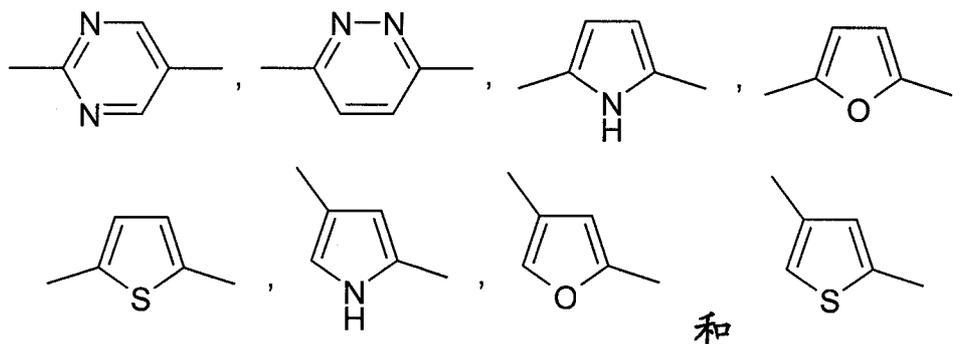




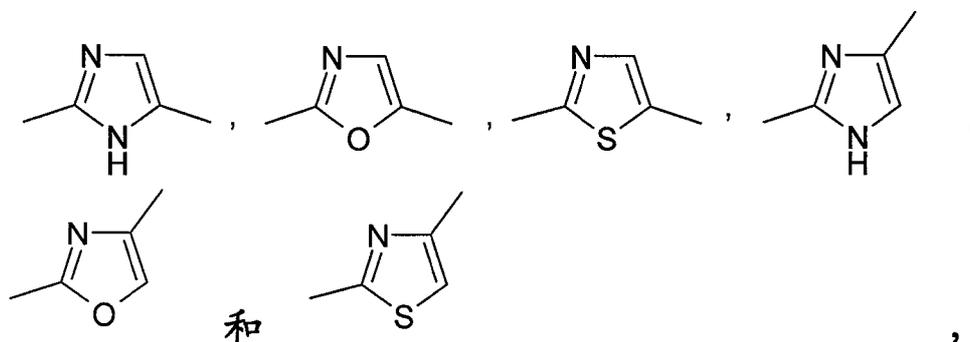
可被不超过四个的相同或不同取代基取代，
以下基团



可被不超过三个的相同或不同取代基取代，
以下基团



可被不超过两个的相同或不同取代基取代，以及
以下基团



可被一个取代基取代，
其中上述取代基为：

卤素、NO₂、NO、CN、CHO、L¹、CO-L¹、X¹-CO-L¹、X¹-SO-L¹、X¹-SO₂-L¹、X¹-L^{1'}、CO-X¹-L^{1'}、O-CO-X¹-L^{1'}、SO-X¹-L^{1'} 或 SO₂-X¹-L^{1'}，其中

L¹ 为 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₆-C₁₀ 芳基、具有 2-12 个碳原子的杂芳基、

C₆-C₁₀ 芳基 -C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₁₀ 芳基 -C₂-C₂₀ 烯基、C₆-C₁₀ 芳基 -C₂-C₂₀ 炔基、杂芳基 -C₁-C₂₀ 烷基、杂芳基 -C₁-C₂₀ 烯基或杂芳基 -C₁-C₂₀ 炔基,后三个基团中的杂芳基各自具有 2-12 个碳原子,其中 C₁-C₂₀ 碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团、非相邻亚氨基、C₁-C₂₀ 烷基亚氨基和 / 或羰基间断,以及 C₆-C₁₀ 芳基及杂芳基两者可被一个或多个选自卤素、NO₂、NO、CN、CHO、L²、CO-L²、X²-CO-L²、X²-SO-L²、X²-SO₂-L²、X²-L^{2'}、CO-X²-L^{2'}、O-CO-X²-L^{2'}、SO-X²-L^{2'} 及 SO₂-X²-L^{2'} 组成的组的取代基取代,

L^{1'} 为氢,或独立于 L¹,如为 L¹ 所定义,

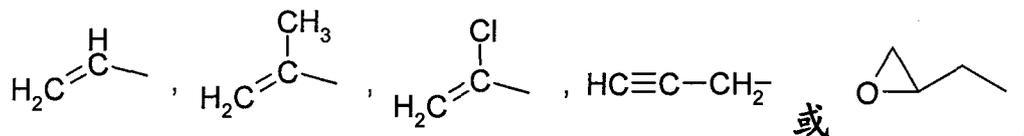
L² 为 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₆-C₁₀ 芳基、具有 2-12 个碳原子的杂芳基、C₆-C₁₀ 芳基 -C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₁₀ 芳基 -C₂-C₂₀ 烯基、C₆-C₁₀ 芳基 -C₂-C₂₀ 炔基、杂芳基 -C₁-C₂₀ 烷基、杂芳基 -C₂-C₁₀ 烯基或杂芳基 -C₂-C₂₀ 炔基,后三个基团中的杂芳基各自具有 2-12 个碳原子,

L^{2'} 为氢,或独立于 L²,如为 L² 所定义,且

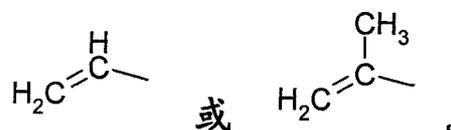
X¹、X² 各自独立地为氧、硫或 NL^{1'} 或 NL^{2'},

其中 L¹ 和 / 或 L² 中的一些或所有与碳原子键合的氢原子可被卤原子替代。

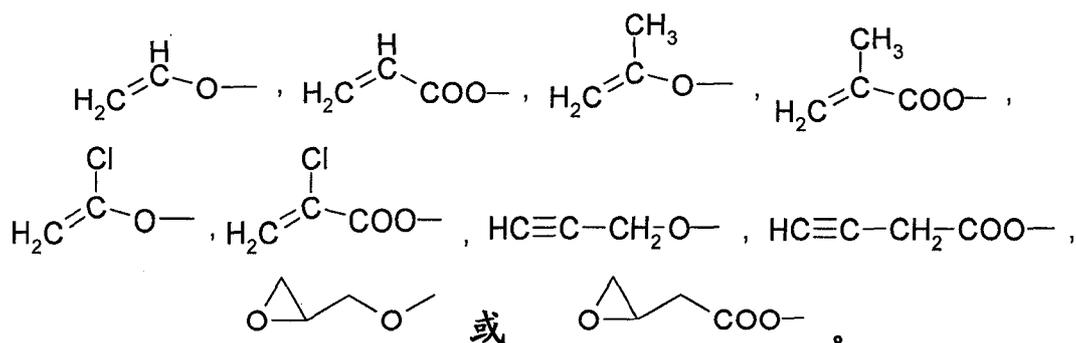
3. 根据权利要求 1 的化合物,其中 Z¹-Y¹-A¹- 结构部分与 -A²-Y²-Z² 部分相同。
4. 根据权利要求 2 的化合物,其中 Z¹-Y¹-A¹- 结构部分与 -A²-Y²-Z² 部分相同。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的化合物,其中 Z¹ 和 / 或 Z² 为反应性基团



6. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的化合物,其中 Z¹ 和 / 或 Z² 为反应性基团



7. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的化合物,其中 Z¹-Y¹ 和 / 或 Z²-Y² 为反应性结构部分



8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的化合物,其中 Z¹-Y¹ 和 / 或 Z²-Y² 为反应性结构部分



9. 一种可聚合或不可聚合液晶组合物,其包含作为组分的 10-100 重量%的根据权利要求 1 至 8 中任一项的化合物及 0-90 重量%的另外添加剂,该添加剂选自光引发剂、稀释剂、增稠剂、消泡剂、脱挥发分剂、润滑剂、流平剂、热固化助剂、辐射固化助剂、湿润助剂、分

散助剂、疏水剂、助粘剂、改良抗刮性的助剂、染料、颜料、光稳定剂、热稳定剂和氧化稳定剂,这些组分的比例的和总计达 100 重量%。

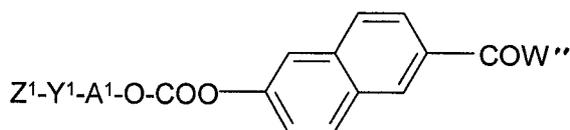
10. 根据权利要求 9 的可聚合或不可聚合液晶组合物,其中所述润湿助剂为底材湿润助剂。

11. 一种可通过低聚或聚合根据权利要求 9 的可聚合液晶组合物获得的低聚物或聚合物。

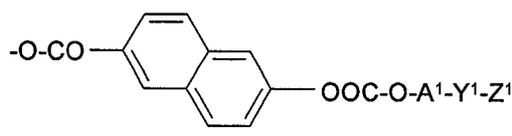
12. 一种印刷或涂覆底材的方法,其包括将根据权利要求 9 的可聚合液晶组合物施用于底材且随后将其聚合。

13. 根据权利要求 9 的液晶组合物或根据权利要求 11 的低聚物或聚合物在生产光学或电光学组件中的用途。

14. 下式化合物

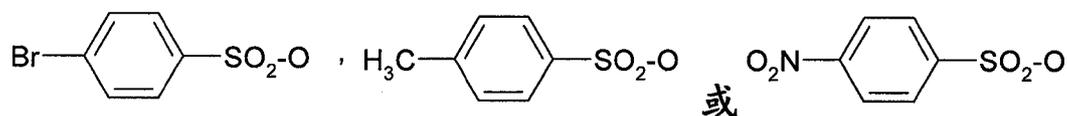


其中 W'' 为羟基, 卤素, C₁-C₄ 烷氧基, 部分或全部卤化的苯氧基, 无机酸的基团, 羧酸的基团, 脂族或芳族磺酸的基团, 部分或全部氟化的脂族或芳族磺酸的基团, 或下式基团



其中 Z¹、Y¹ 及 A¹ 各自如在前权利要求 1-8 中任一项中所定义,

其中上述脂族或芳族磺酸的基团为 H₃C-SO₂-O、F₃C-SO₂-O、F₃C-CH₂-SO₂-O、F₉C₄-SO₂-O、



15. 根据权利要求 9 的本发明液晶组合物或根据权利要求 11 的低聚物或聚合物在产生包含一层或多层胆甾醇层的隔热涂层中的用途,该隔热涂层在红外波长区域反射至少 40% 的入射辐射。

16. 据权利要求 15 的用途,其中所述隔热涂层在红外波长区域反射至少 45% 的入射辐射。

17. 据权利要求 15 的用途,其中所述隔热涂层在高于 750nm 的红外波长范围内反射至少 40% 的入射辐射。

18. 据权利要求 15 的用途,其中所述隔热涂层在高于 750nm 的红外波长范围内反射至少 45% 的入射辐射。

19. 据权利要求 15 的用途,其中所述隔热涂层在 751nm 至 2000nm 的波长范围内反射至少 40% 的入射辐射。

20. 据权利要求 15 的用途,其中所述隔热涂层在 751nm 至 2000nm 的波长范围内反射至少 45% 的入射辐射。

21. 据权利要求 15-20 中任一项的用途,该隔热涂层在 390nm 至 750nm 的波长范围内透射至少 80% 的入射辐射。

22. 根据权利要求 21 的用途,其中所述隔热涂层在 390nm 至 750nm 的波长范围内透射至少 90%的入射辐射。

23. 一种包含一层或多层胆甾醇层的隔热涂层,该隔热涂层在红外波长区域反射至少 40%的入射辐射,并且可使用根据权利要求 9 的液晶组合物或根据权利要求 11 的本发明低聚物或聚合物获得。

24. 据权利要求 23 的隔热涂层,其中所述隔热涂层在红外波长区域反射至少 45%的入射辐射。

25. 据权利要求 23 的隔热涂层,其中所述隔热涂层在高于 750nm 的红外波长范围内反射至少 40%的入射辐射。

26. 据权利要求 23 的隔热涂层,其中所述隔热涂层在高于 750nm 的红外波长范围内反射至少 45%的入射辐射。

27. 据权利要求 23 的隔热涂层,其中所述隔热涂层在 751nm 至 2000nm 的波长范围内反射至少 40%的入射辐射。

28. 据权利要求 23 的隔热涂层,其中所述隔热涂层在 751nm 至 2000nm 的波长范围内反射至少 45%的入射辐射。

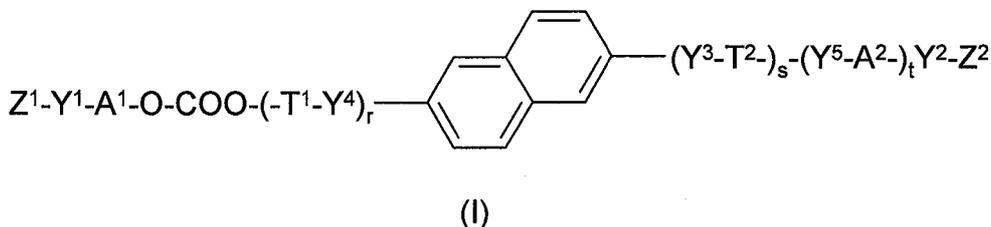
29. 根据权利要求 23-28 中任一项的隔热涂层,该隔热涂层在 390nm 至 750nm 的波长范围内透射至少 80%的入射辐射,并且可使用根据权利要求 9 的液晶组合物或根据权利要求 11 的本发明低聚物或聚合物获得。

30. 根据权利要求 29 的隔热涂层,其中所述隔热涂层在 390nm 至 750nm 的波长范围内透射至少 90%的入射辐射。

包含 2,6-萘基的化合物

[0001] 本发明涉及通式 I 化合物

[0002]



[0003] 其中各变量各自定义如下：

[0004] Z^1 、 Z^2 各自独立地为氢；任选取代的 C_1 - C_{20} 烷基，其中碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团或通过非相邻亚氨基或 C_1 - C_4 烷基亚氨基间断；或利用其可产生聚合的反应性基团，

[0005] A^1 、 A^2 各自独立地为具有 1 至 30 个碳原子的间隔基，其中碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团或通过非相邻亚氨基或 C_1 - C_4 烷基亚氨基间断，

[0006] Y^1 、 Y^2 各自独立地为化学单键、氧、硫、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-NR-CO-$ 或 $-CO-NR-$ ，

[0007] Y^3 、 Y^4 各自独立地为化学单键、氧、硫、 $-CR=CR-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CR=CR-CO-O-$ 、 $-O-CO-CR=CR-$ 、 $-C\equiv C-O-$ 、 $-O-C\equiv C-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-NR-CO-$ 、 $-CO-NR-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR-$ 或 $-NR-CO-O-$ ，

[0008] R 为氢或 C_1 - C_4 烷基，

[0009] Y^5 独立于 Y^1 及 Y^2 ，是如上文对 Y^1 及 Y^2 所定义或为 $-O-COO-$ ，

[0010] Y^5 独立于 Y^1 及 Y^2 ，是如上文对 Y^1 及 Y^2 所定义或为 $-O-COO-$ ，

[0011] T^1 、 T^2 为二价饱和或不饱和且任选取代的碳环基或杂环基，

[0012] r、t 各自独立地为 0 或 1，且

[0013] s 为 0、1、2 或 3，

[0014] 其中特定变量 T^2 及 Y^3 在 $s > 1$ 的情况下可彼此相同或彼此不同，且在 2,6-萘基中的氢原子及在变量 Z^1 、 Z^2 、 A^1 、 A^2 、 Y^3 、 Y^4 、R、 T^1 及 T^2 中与碳原子键合的氢原子可部分或全部被卤原子替代。

[0015] 本发明进一步涉及一种包含一种或多种本发明化合物的可聚合或不可聚合液晶组合物，涉及一种可通过可聚合的本发明液晶组合物的低聚或聚合获得的低聚物或聚合物，涉及一种通过将可聚合的本发明液晶组合物施用于底材且随后聚合而印刷或涂覆该底材的方法，涉及本发明液晶组合物或本发明低聚物或聚合物在生产光学或电光学组件中的用途，涉及一种制备所选本发明化合物的方法，以及涉及尤其适用于制备所选本发明化合物的中间体。

[0016] 加热时，众多化合物不会从具有分子的限定短程及长程有序的结晶态直接转化为液体无序态，而是经由其中分子可移动但分子轴形成有序结构的液晶相进行转化。在此情

况下,拉伸的分子常常形成向列液晶相,该相的特征是:借助于分子纵向轴的平行排列的长程有序取相。当该向列相包含手性化合物或手性分子结构部分时,可形成手性的向列相或胆甾醇相,其特征就在于具有螺旋形超结构。

[0017] 液晶材料,尤其是向列型、手性向列型或胆甾醇型材料,因其突出的光学特性而尤其在光学或电光学应用中具有重要意义。然而,出现液晶相的温度范围常常在所希望的应用温度之外,或其仅覆盖较小的温度间隔。

[0018] 当意欲将液晶有序结构在固态中固定时,有多种可能方式。除了在从液晶态的冷却过程中的玻璃样固结之外,还可以聚合成聚合网状物,或在液晶化合物包含可聚合基团的情况下,可以将液晶化合物自身聚合。

[0019] 此外,常常希望液晶材料具有最大折射。对于此,尤其是包含 2,6-萘基的液晶材料似乎具有高潜力。

[0020] 包含 2,6-萘基及反应性缩水甘油基的可聚合胆甾醇化合物揭示于例如 M. A. Espinosa 等人, *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry*, 第 39 卷, 2847-2858 (2001) 的出版物中,具有 2,6-萘基及反应性炔丙基端基的可热固化的向列及胆甾醇二酯揭示于 H. R. Kricheldorf 及 A. Gerken, *High Performance Polymers* 9(1997), 75-90 的出版物及文献 DE 197 17 371 A1 中。包含 2,6-萘基的不可聚合化合物揭示于文献 EP 0 982 621A2 中。

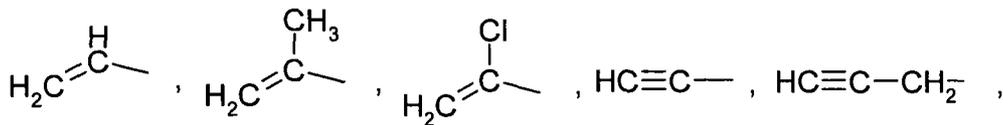
[0021] 本发明的目的是提供适用于制备液晶组合物且具有较高双折射特性的另外的化合物,该化合物自身或以所述组合物形式具有足够大的相宽度以用于加工。

[0022] 因此,已发现本文开始时所述的式 I 化合物。

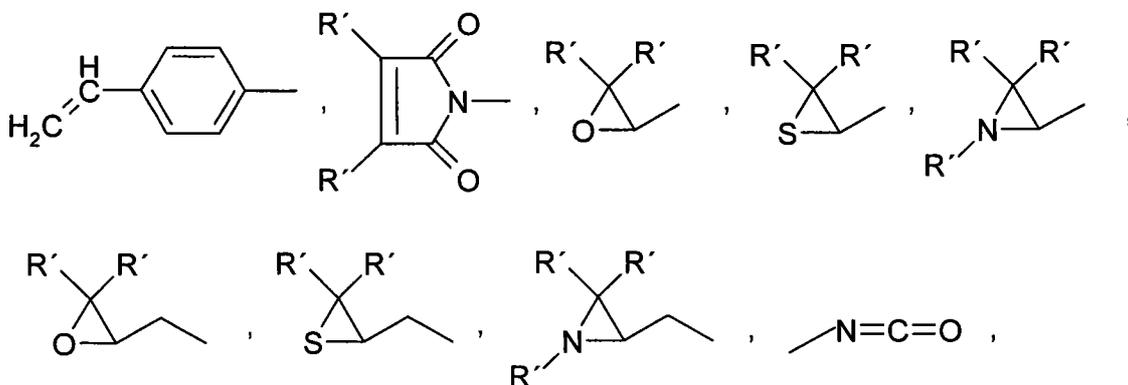
[0023] 对于式 I 中变量 Z^1 及 Z^2 , 其 C_1-C_{20} 碳链可通过氧原子以醚官能团间断的 C_1-C_{20} 烷基例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、庚-3-基、辛基、2-乙基己基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、3,5,5,7-四甲基壬基、异十三烷基(以上术语异辛基、异壬基、异癸基及异十三烷基为俗名且衍生自通过羰基合成法得到的醇—对于此主题,参见 Ullmanns Encyklop Ö die der technischen Chemie, 第 4 版, 第 7 卷, 第 215-217 页以及第 11 卷, 第 435 及 436 页)、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、甲氧基甲基、2-乙基己氧基甲基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丙氧基乙基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-或 3-甲氧基-丙基、2-或 3-乙氧基丙基、2-或 3-丙氧基丙基、2-或 3-丁氧基丙基、2-或 4-甲氧基丁基、2-或 4-乙氧基丁基、2-或 4-丙氧基丁基、2-或 4-丁氧基丁基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂辛基、4,8-二氧杂壬基、3,7-二氧杂辛基、3,7-二氧杂壬基、4,7-二氧杂辛基、4,7-二氧杂壬基、4,8-二氧杂癸基、3,6,8-三氧杂癸基、3,6,9-三氧杂十一烷基、3,6,9,12-四氧杂十三烷基或 3,6,9,12-四氧杂十四烷基;其中 C_1-C_{20} 碳链可通过硫原子以硫醚官能团、通过非相邻亚氨基、 C_1-C_{20} 烷基亚氨基和 / 或羰基间断的相应 C_1-C_{20} 烷基可以由上面作为实例列出的含氧基团在形式上通过将氧原子用硫原子、非相邻亚氨基、 C_1-C_{20} 烷基亚氨基和 / 或羰基替代而衍生。

[0024] 利用其可产生聚合的适当反应性基团 Z^1 及 Z^2 例如为

[0025]



[0026]



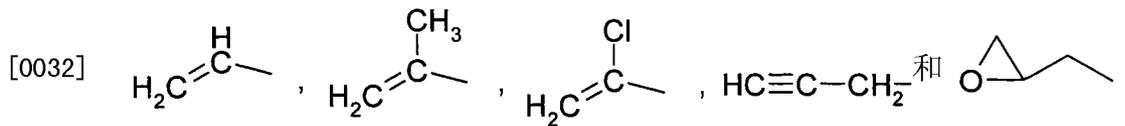
[0027] $\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$,

[0028] 其中聚合应理解为指,增加聚合物分子量的所有反应,意即,作为连锁反应的加聚反应、作为逐步反应的加聚反应及缩聚反应。

[0029] 上文通过实例示出的反应性基团的变量 R' 为氢或 C_1-C_4 烷基,即甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基,且可相同或不同。

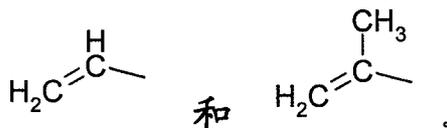
[0030] 具有氰酸酯基的化合物可自发地三聚为相应的氰脲酸酯,以及具有氰基的那些化合物尤其通过借助于酸如盐酸或借助于碱的催化聚合为相应的三嗪。具有环氧基、硫杂环丙烷基、氮杂环丙烷基、异氰酸酯基及异硫氰酸酯基的化合物通常需要具有互补反应性基团的另外化合物来进行聚合。例如,异氰酸酯可与醇聚合产生氨基甲酸酯,而与胺聚合产生脲衍生物。对硫杂环丙烷及氮杂环丙烷而言情况类似。互补反应性基团可存在于第二本发明化合物中,该化合物与第一化合物混合或它们可通过包含两个或两个以上这些互补基团的辅助化合物引入聚合混合物中。当这些化合物在各自情况下包含两个这类反应性基团时,由此形成具有主要是热塑性的特征的线性聚合物。当化合物包含两个以上反应性基团时,形成机械上尤其稳定的交联聚合物。马来酰亚氨基尤其适于与烯烃化合物如苯乙烯进行自由基共聚。

[0031] 本发明化合物中优选的反应性基团 Z^1 及 Z^2 选自由以下各基团组成的组:



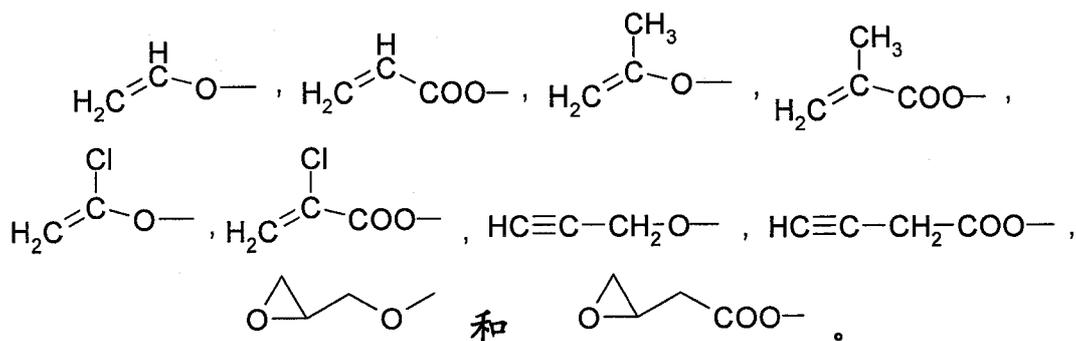
[0033] 尤其优选的反应性基团 Z^1 及 Z^2 为

[0034]



[0035] 本发明化合物中优选的反应性结构部分 Z^1-Y^1 及 Z^2-Y^2 选自由以下各基团组成的组:

[0036]



[0037] 此上下文中尤其优选的反应性结构部分 Z^1-Y^1 及 Z^2-Y^2 为

[0038]

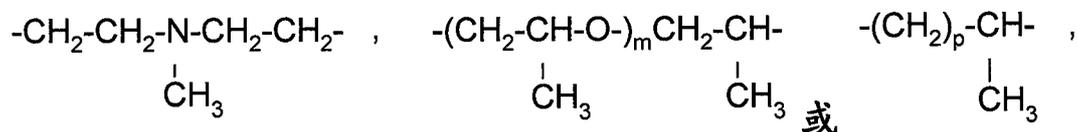


[0039] 桥基 Y^1-Y^4 中出现的变量 R 除了氢之外,亦可为 C_1-C_4 烷基,即甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。

[0040] 合适的间隔基 A^1 及 A^2 为用于此目的的所有已知基团。间隔基包含 1-30、优选 3-12 个碳原子且由决定性地呈线性的脂族基团组成。它们在链中可通过例如非相邻氧或硫原子或亚氨基或 C_1-C_4 烷基亚氨基如甲基亚氨基间断。用于间隔基链的可能取代基包括氟、氯、溴、氰基、甲基及乙基。尤其是,间隔基链中与碳原子键合的氢原子可部分或全部被氟原子替代。

[0041] 典型间隔基 A^1 及 A^2 例如为 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、

[0042]

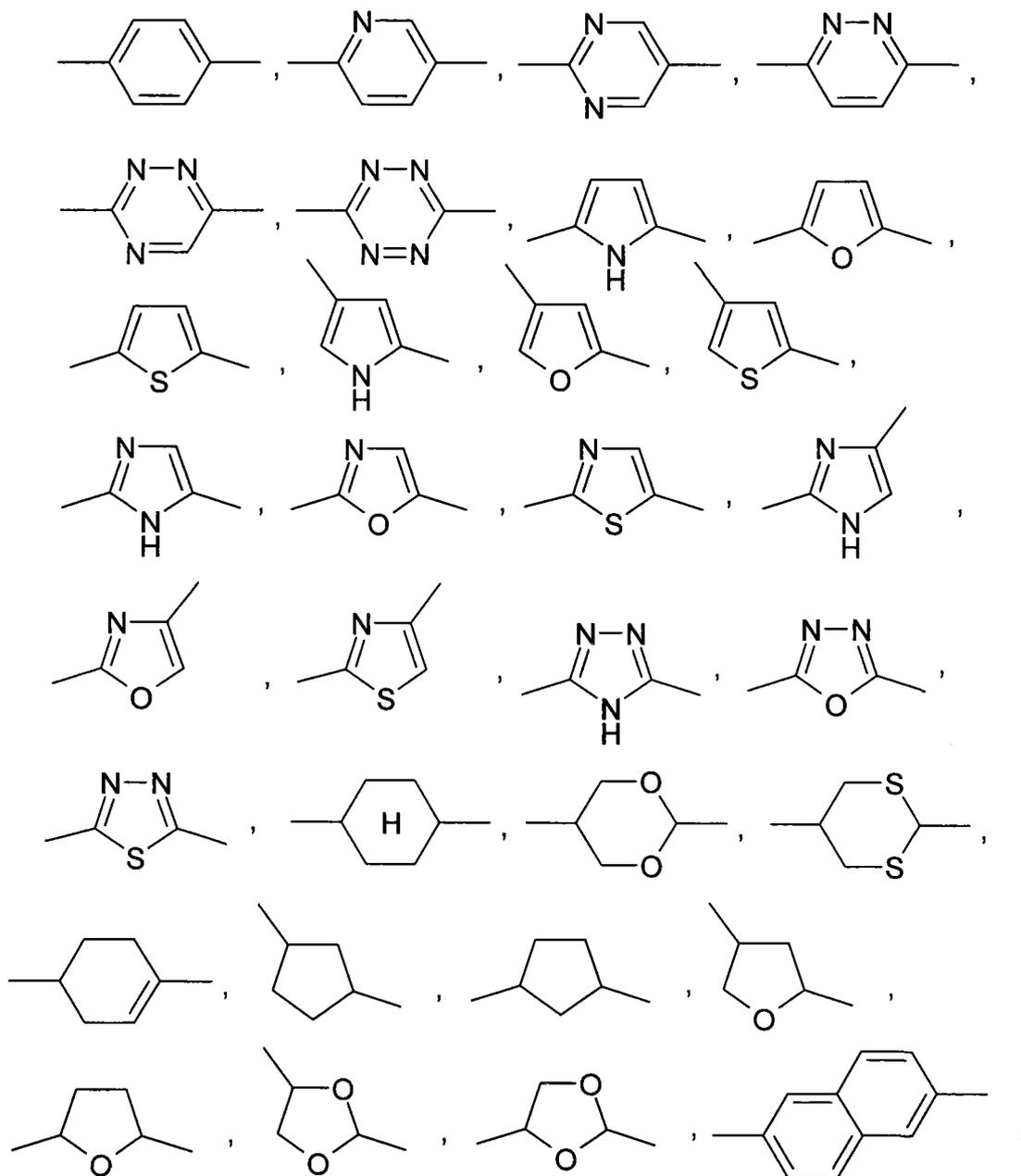


[0043] 其中 m 为 1-3 且 p 为 1-12。

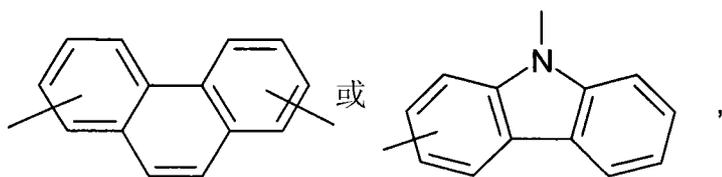
[0044] T^1 及 T^2 基团为二价饱和或不饱和的碳环基或杂环基。这些不仅可由一个环组成,而且可由多个彼此耦合的环组成。例如, T^1 及 T^2 亦包括二价喹啉基、萘烷基或萘基。

[0045] 式 I 的可聚合液晶化合物中 T^1 及 T^2 基团优选为选自以下各基团组成的组的二价基团:

[0046]



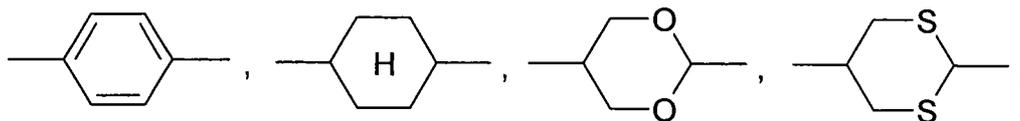
[0047]



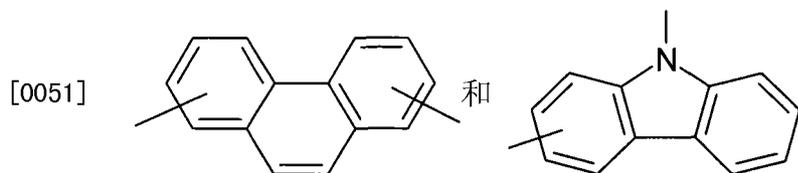
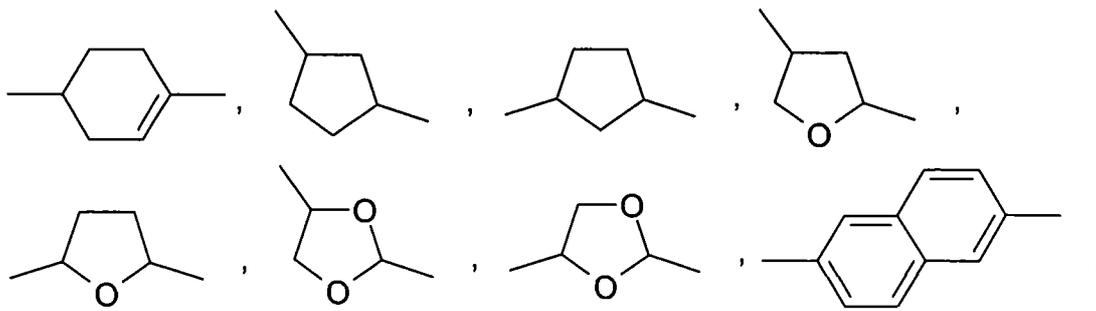
[0048]

其中以下基团

[0049]



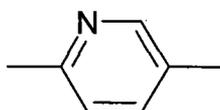
[0050]



[0052] 可被不超过四个的相同或不同取代基取代，

[0053] 以下基团

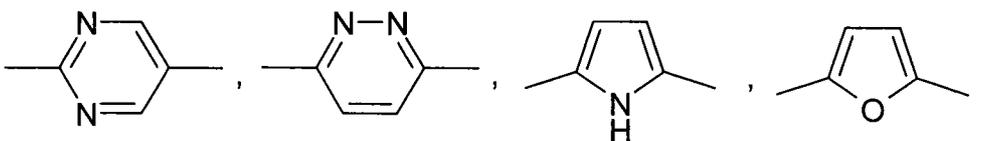
[0054]



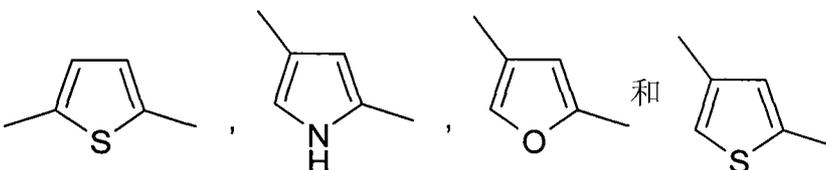
[0055] 可被不超过三个的相同或不同取代基取代，

[0056] 以下基团

[0057]



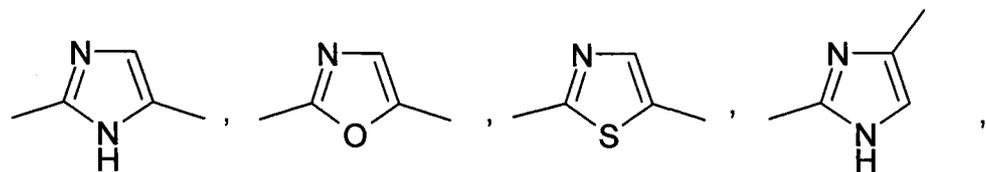
[0058]



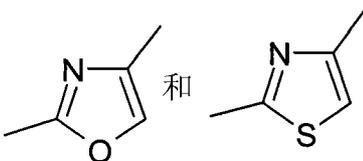
[0059] 可被不超过两个的相同或不同取代基取代，以及

[0060] 以下基团

[0061]



[0062]



[0063] 可被一个取代基取代，

[0064] 其中上述取代基为：

[0065] 卤素、NO₂、NO、CN、CHO、L¹、CO-L¹、X¹-CO-L¹、X¹-SO-L¹、X¹-SO₂-L¹、X¹-L^{1'}、CO-X¹-L^{1'}、

$O-CO-X^1-L^{1'}$ 、 $SO-X^1-L^{1'}$ 或 $SO_2-X^1-L^{1'}$ ，其中 L^1 为 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_6-C_{10} 芳基、具有 2-12 个碳原子的杂芳基、 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 炔基、杂芳基- C_1-C_{20} 烷基、杂芳基- C_1-C_{20} 烯基或杂芳基- C_1-C_{20} 炔基，后三个基团中的杂芳基各自具有 2-12 个碳原子，其中 C_1-C_{20} 碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团、非相邻亚氨基、 C_1-C_{20} 烷基亚氨基和 / 或羰基间断，以及 C_6-C_{10} 芳基及杂芳基两者可被一个或多个选自自由卤素、 NO_2 、 NO 、 CN 、 CHO 、 L^2 、 $CO-L^2$ 、 X^2-CO-L^2 、 X^2-SO-L^2 、 $X^2-SO_2-L^2$ 、 $X^2-L^{2'}$ 、 $CO-X^2-L^{2'}$ 、 $O-CO-X^2-L^{2'}$ 、 $SO-X^2-L^{2'}$ 及 $SO_2-X^2-L^{2'}$ 组成的组的取代基取代，

[0066] $L^{1'}$ 为氢，或独立于 L^1 ，为如 L^1 所定义，

[0067] L^2 为 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_6-C_{10} 芳基、具有 2-12 个碳原子的杂芳基、 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 炔基、杂芳基- C_1-C_{20} 烷基、杂芳基- C_2-C_{10} 烯基或杂芳基- C_2-C_{20} 炔基，后三个基团中的杂芳基各自具有 2-12 个碳原子，

[0068] $L^{2'}$ 为氢，或独立于 L^2 ，为如 L^2 所定义，且

[0069] X^1 、 X^2 各自独立地为氧、硫或 $NL^{1'}$ 或 $NL^{2'}$ ，

[0070] 其中 L^1 和 / 或 L^2 中的一些或所有与碳原子键合的氢原子可被卤原子替代。

[0071] 在其 C_1-C_{20} 碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团、非相邻亚氨基、 C_1-C_{20} 烷基亚氨基和 / 或羰基间断的 C_1-C_{20} 烷基的定义中的变量 L^1 及 $L^{1'}$ 以及 C_1-C_{20} 烷基的定义中的变量 L^2 及 $L^{2'}$ 的实例已经在上文对于变量 Z^1 及 Z^2 作为实例列举的那样。

[0072] 在其 C_2-C_{20} 碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团、非相邻亚氨基、 C_1-C_{20} 烷基亚氨基和 / 或羰基间断的 C_2-C_{20} 烯基的定义中的变量 L^1 及 $L^{1'}$ 的实例以及 C_2-C_{20} 烯基的定义中的变量 L^2 及 $L^{2'}$ 的实例尤其为 C_2-C_{20} -烯-1-基。这些基团可衍生自上文对于变量 Z^1 及 Z^2 作为实例所列的适当基团，其是通过以另一碳-碳键来形式置换位于相邻碳原子上的两个氢原子。

[0073] 在 C_2-C_{20} 碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团、非相邻亚氨基、 C_1-C_{20} 烷基亚氨基和 / 或羰基间断的 C_2-C_{20} -炔基的定义中变量 L^1 及 $L^{1'}$ 的实例以及 C_2-C_{20} -炔基的定义中变量 L^2 及 $L^{2'}$ 的实例尤其为 C_2-C_{20} -炔-1-基。这些基团由上文对于变量 Z^1 及 Z^2 作为实例列举的合适基团通过用一个另外的碳-碳键形式替代位于相邻碳原子上的两个氢原子而衍生。

[0074] 在 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 炔基、杂芳基- C_1-C_{20} 烷基、杂芳基- C_2-C_{20} 烯基及杂芳基- C_2-C_{20} 炔基（其中，后三个基团中的杂芳基各自具有 2-12 个碳原子，并且 C_1-C_{20} 碳链可通过氧原子以醚官能团、硫原子以硫醚官能团、非相邻亚氨基、 C_1-C_{20} 烷基亚氨基和 / 或羰基间断）的定义中的变量 L^1 及 $L^{1'}$ 的实例以及在 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{10} 芳基- C_2-C_{20} 炔基、杂芳基- C_1-C_{20} 烷基、杂芳基- C_2-C_{20} 烯基及杂芳基- C_2-C_{20} 炔基（后三个基团中的杂芳基各自具有 2-12 个碳原子）的定义中的变量 L^2 及 $L^{2'}$ 的实例尤其为可由上文对于变量 Z^1 及 Z^2 作为实例列举的基团通过用 C_6-C_{10} 芳基或具有 2-12 个碳原子的杂芳基形式替代末端氢原子而衍生。

[0075] 对于变量 L^1 及 $L^{1'}$ 以及 L^2 及 $L^{2'}$ ， C_6-C_{10} 芳基尤其为苯基及萘基。

[0076] 对于变量 L^1 及 $L^{1'}$ 以及 L^2 及 $L^{2'}$ ，具有 2-12 个碳原子的杂芳基包括衍生自例如吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、异噁唑、异噻唑、咪唑、1H-1,2,3-三唑、1H-1,2,4-三唑、吡啶、吡嗪、

哒嗪、1H-氮杂草、2H-氮杂草、噁唑、噻唑、1,2,3-、1,2,4- 或 1,3,4- 噁二唑、1,2,3-、1,2,4- 或 1,3,4- 噻二唑的那些基团,以及合适的话,衍生自苯并或二苯并稠合环例如喹啉、异喹啉、吲哚、苯并 [b] 呋喃 (苯并呋喃)、苯并 [b] 噻吩 (硫茛)、呋唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、1H-吡唑、吡唑噁唑、苯并 [d] 异噻唑、Anthranil、苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、喹啉、2,3- 二氮杂萘、喹唑啉、喹喔啉或吩嗪的那些基团

[0077] 在变量 L^1 及 $L^{1'}$ 的情况下, C_6-C_{10} 芳基或具有 2-12 个碳原子的杂芳基可被一个或多个取代基卤素、 NO_2 、 NO 、 CN 、 CHO 、 L^2 、 $CO-L^2$ 、 X^2-CO-L^2 、 X^2-SO-L^2 、 $X^2-SO_2-L^2$ 、 $X^2-L^{2'}$ 、 $CO-X^2-L^{2'}$ 、 $O-CO-X^2-L^{2'}$ 、 $SO-X^2-L^{2'}$ 及 $SO_2-X^2-L^{2'}$ 取代。

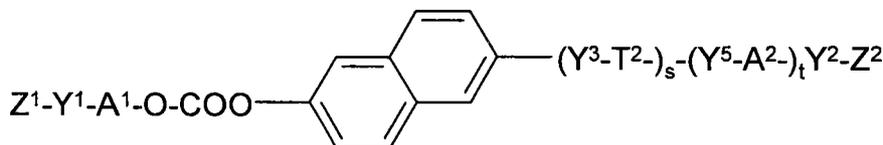
[0078] 卤素为氟、氯、溴或碘,尤其氟或氯。

[0079] 变量 X^1 及 X^2 各自独立地为氧、硫或 $NL^{1'}$ 或 $NL^{2'}$ 。

[0080] 在 L^1 和 / 或 L^2 基团中,与碳原子键合的氢原子可部分或全部被卤原子替代。此处,可能的卤原子为氯原子,尤其是氟原子。

[0081] 在式 I 化合物中,尤其优选具有下式结构的那些:

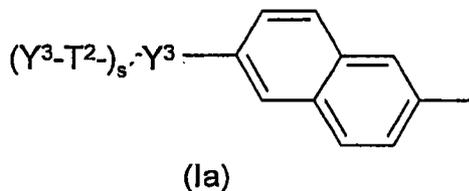
[0082]



[0083] 意即,式 I 中的变量 r 取 0 值。此外,2,6- 萘基中的氢原子可部分或全部被卤原子例如氯原子或尤其氟原子替代。

[0084] 另外优选的本发明化合物为其中式 I 中的 $(Y^3-T^2)_s$ 对应于式 Ia 结构部分的那些:

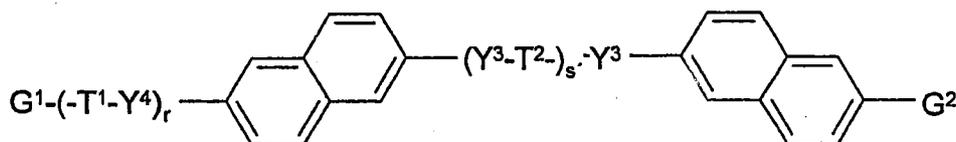
[0085]



[0086] 其中 s' 取 0、1 或 2 的值且变量 Y^3 在 $s' > 0$ 时与变量 T^2 在 $s' > 1$ 时可彼此相同或彼此不同。

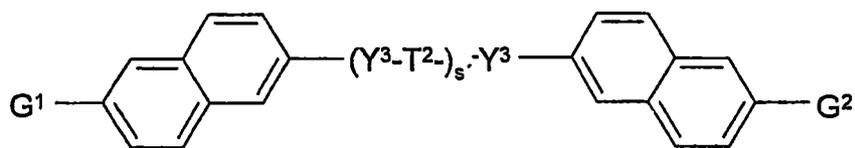
[0087] 这些优选化合物由此对应于下面所示的各式

[0088]



[0089] 及 (当 r 等于 0 时)

[0090]



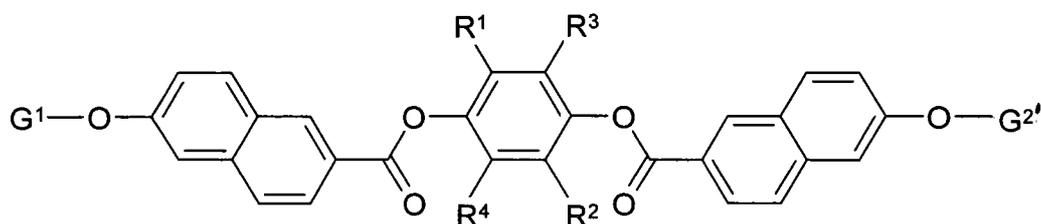
[0091] 其中 G^1 及 G^2 为结构部分 $Z^1-Y^1-A^1-O-COO-$ 或 $-(Y^5-A^2-)_t Y^2-Z^2$, 且两个 2,6-萘基中的氢原子可部分或全部被卤原子如氯原子或尤其氟原子替代。

[0092] 尤其优选式 I 化合物及上文所示式的化合物, 其中 t 取 1 的值且 Y^5 对应于 $-O-COO$ 基团。

[0093] 非常尤其优选可聚合液晶化合物及其优选实施方案, 其中 t 取 1 值且 $Z^1-Y^1-A^1-$ 及 $-A^2-Y^2-Z^2$ 结构部分是相同的。

[0094] 有利的本发明化合物对应于下文所示的式 I'

[0095]



I'

[0096] 其中 G^1 及 G^2' 为 $Z^1-Y^1-A^1-O-COO-$ 或 $-COO-O-A^2-Y^2-Z^2$ 结构部分 (t 取 1 值) 且 R^1-R^4 各自独立地为氢或选自由卤素、 NO_2 、 CN 、 CHO 、 L^1 、 $CO-L^1$ 、 X^1-CO-L^1 、 $X^1-L^{1'}$ 及 $CO-X^1-L^{1'}$ 组成的组的取代基, 其中

[0097] L^1 为 C_1-C_{20} 烷基,

[0098] $L^{1'}$ 为氢或 C_1-C_{20} 烷基, 且

[0099] X^1 为氧或 $NL^{1'}$ 。

[0100] 在上文所示的式 I' 的尤其有利化合物中, G^1 及 G^2' 结构部分是相同的。

[0101] 在上文所示的式 I' 的进一步尤其有利化合物中, 两个取代基 R^1 及 R^3 或两个取代基 R^4 及 R^2 各自为氢。

[0102] 在上文所示的式 I' 的进一步尤其有利化合物中, 两个取代基 R^1 或 R^3 中至少一个为卤素、 NO_2 、 CN 、 CHO 、 L^1 、 $CO-L^1$ 、 X^1-CO-L^1 、 $X^1-L^{1'}$ 或 $CO-X^1-L^{1'}$, 且两个取代基 R^4 及 R^2 以及适当的话, 取代基 R^1 或 R^3 中的一个各自为氢, 其中 L^1 为 C_1-C_{20} 烷基, $L^{1'}$ 为氢或 C_1-C_{20} 烷基且 X^1 为氧或 $NL^{1'}$ 。

[0103] 在上文所示的式 I' 的进一步尤其有利化合物中, 两个取代基 R^1 或 R^3 中至少一个为 L^1 、 $CO-L^1$ 、 X^1-CO-L^1 、 $X^1-L^{1'}$ 或 $CO-X^1-L^{1'}$, 且两个取代基 R^4 及 R^2 以及适当的话, 取代基 R^1 及 R^3 中的一个各自为氢, 其中 L^1 为 C_1-C_{20} 烷基, $L^{1'}$ 为氢或 C_1-C_{20} 烷基且 X^1 为氧或 $NL^{1'}$ 。

[0104] 在上文所示的进一步尤其有利化合物中, 两个取代基 R^1 或 R^3 中至少一个为 L^1 、 X^1-L^1 或 $CO-X^1-L^1$, 且两个取代基 R^4 及 R^2 以及适当的话, 取代基 R^1 或 R^3 中的一个各自为氢, 其中 L^1 为 C_1-C_{20} 烷基且 X^1 为氧。

[0105] 本发明进一步提供一种可聚合或不可聚合液晶组合物, 其包含作为组分的 10-100 重量%的本发明式 I 化合物或其优选实施方案、0-90 重量%的另外单体、0-50 重

量%的一种或多种手性化合物及 0-90 重量%的另外添加剂,这些组分的比例的和总计达 100 重量%。

[0106] 可聚合或不可聚合的本发明液晶组合物通常应当理解为不仅仅是指其一种或多种组分自身已经具有液晶特性(在所关注的温度范围内)的组合物;而且,此亦应理解为指借助于这些组分的混合或仅通过添加本发明化合物(例如亲液性体系)才具有液晶行为的组合物。此外,本发明式 I 化合物及其优选实施方案可自身已经具有液晶行为,但无需必须具有此特性。

[0107] 不可聚合的本发明组合物尤其为不能形成自身支持的聚合或缩合产物的组合物。此组合物可通过例如将适当的市购液晶材料(如例如可用于显示器技术中的活性 LC 层的材料)与一种或多种本发明式 I 化合物或优选实施方案混合而制备。当后者为包含一个或两个反应性基团 Z^1 及 Z^2 的化合物时,它们以例如不足以产生相应的密集交联的自身支持的聚合或缩合产物的浓度存在于本发明组合物中。

[0108] 可聚合的本发明组合物尤其为其中至少一种组分能够在常规聚合条件下形成聚合或缩合产物并且本身可聚合且可聚合或缩合以形成自身支持的产物的组合物。

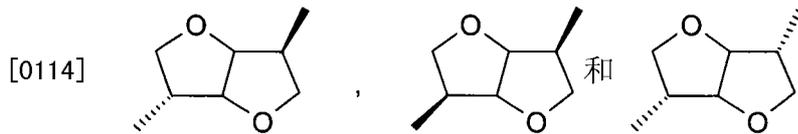
[0109] 视可聚合液晶组合物的组分中反应性基团的数目而定,可建立完成聚合或缩合的所希望程度的聚合、交联和/或缩合。此组合物可通过将适当材料与一种或多种本发明化合物混合而容易地制备,这些材料自身是可聚合或不可聚合的液晶或非液晶的。适当的可聚合液晶材料为描述于例如 WO 文献 95/22586 A1、95/24454 A1、95/24455 A1、96/04351 A1、96/24647 A1、97/00600 A2、97/34862 A1 及 98/47979 A1 以及文献 EP 1 134 270 A1 及 DE198 35 730 A1 中的化合物,且大体上对应于示意结构 P-Y-A-Y-M-Y-A-Y-P,其中变量 P、Y 及 A 与式 I 中变量 Z^1 及 Z^2 、 Y^1 - Y^5 及 A^1 - A^2 类似定义且 M 表示内消旋配合单元。

[0110] 文献 DE 100 25 782 A1 中列出的作为其中所述的液晶物质混合物的组分 B) 的反应性化合物可添加至本发明液晶组合物中作为另外的单体。这些通常廉价的化合物自身一般不表现出液晶行为,但它们的添加开启了降低本发明组合物中昂贵组分的比例而不明显影响它们的液晶行为的可能性。此外还可能的是,借助于这类反应性单体以受控方式调整组合物的特性,如交联度、粘度、弹性等。适当反应性单体的选择可通过本领域熟练技术人员合适的话,在进行预备实验之后进行。此处应指出,这类反应性化合物亦可充当在上文所述意义中的(辅助)化合物。

[0111] 视本发明液晶组合物的预期用途而定,该组合物亦可包含至少一种手性化合物。添加手性化合物提供一种手性向列型或胆甾醇型液晶组合物,该组合物具有特殊光学特性,例如因视角而异的颜色效应、光谱区的 IR 或 UV 波长范围内的反射,等等。

[0112] 在本文种,优选的手性化合物对应于通式 $(P-Y)_pX$ 、 $(P-Y-A-Y)_pX$ 及 $(P-Y-A-Y-M-Y)_pX$,其中变量 P、Y 及 A 的定义对应于式 I 的变量 Z^1 及 Z^2 、 Y^1 - Y^5 及 A^1 及 A^2 的那些,M 表示内消旋配合基,p 为 1、2、3、4、5 或 6 且 X 表示合适的 p 价手性基团,其中与手性 X 基团键合的 p 个结构部分是相同或不同的。

[0113] 可能的 X 基团例如显示于文献 WO 95/16007 A1 第 5 至 9 页中,尤其应提及以下二价基团:



[0115] 包含所提及的手性 X 基团的另外的手性化合物及其它化合物亦详述于例如文献 EP 0 747 382 A1、EP 0 750 029 A1、EP 1 136 478 A1 及 DE 198 43724 A1 中。

[0116] 本发明液晶组合物亦可包含另外的添加剂。适用的这类添加剂包括光引发剂、稀释剂、增稠剂、消泡剂及脱挥发分剂、润滑剂及流平剂、热固化助剂或辐射固化助剂、底材湿润助剂、湿润及分散助剂、疏水剂、助粘剂及改良抗刮性的助剂、染料与颜料以及选自由光、热和 / 或氧化稳定剂组成的组的添加剂。这些添加剂的化学及物理性质详细叙述于文献 W000/47694 A1 中。

[0117] 本发明进一步提供一种可通过本发明可聚合液晶组合物的低聚或聚合获得的低聚物或聚合物。此本发明低聚物或聚合物亦可尤其以膜，意即均匀厚度的自身支持层的形式存在。此膜可置于这样的底材上，通过适当的措施该底材可容易移除及转移至另一底材以用于永久布置。该膜可例如用于膜涂覆领域及层压加工中。

[0118] 此外，这类膜的特性已为特定的最终用途而加以调整，可用于广泛多种领域。例如，发现其可用于显示可视信息的器件中。这类器件例如为视频投影仪或顶置式投影仪、电泳显示器件、交通显示器、用于计算机监视器、电视的 LCD、用于打印机或厨房用具中的可视显示单元以及广告面板、照明及信息面板，以及其它移动的可视显示单元，例如移动电话、手提电脑、数码相机、交通工具以及公共汽车和火车上的目的地显示器。这类膜可以广泛多种功能存在于这些器件中，例如作为颜色过滤器或用于产生波长选择性光或宽带偏振光的膜。

[0119] 本发明进一步提供一种印刷或涂覆底材的方法，其包括将本发明可聚合液晶组合物施用于底材且随后使其聚合。

[0120] 有关用液晶材料印刷或涂覆底材的程序，请参看文献 W0 96/02597A2，其中可进行必要的修正。此外，借助于本发明方法产生的且部分或完全覆盖初始底材表面的聚合层亦应理解为本申请案上下文中的底材，以使本发明亦包含生产多重经印刷和 / 或涂覆的底材。

[0121] 此处还应另外注意，"印刷" 通常理解为指不完全覆盖底材表面，而"涂覆" 指完全覆盖底材表面。

[0122] 除了纸张及卡片产品例如用于装物的手提厚纸袋、杂志、小册子、礼物包装及用于消费品、消耗品及奢侈品的包装材料的纸张及卡片产品之外，适用的底材还可额外为薄膜，例如用于装饰性及非装饰性包装目的以及任何类型的纺织品及皮革的薄膜。此外，适用的底材亦可为用于生产钞票、证券纸、入场券及其类似物的那些材料。

[0123] 其它底材亦可为用于（娱乐）电子装置的商品，例如音乐盒式磁带 (MC)、SVHS 及 VHS 录像带、小型磁盘 (MD)、压缩光盘 (CD)、数字通用光盘 (DVD) 及相应复制和 / 或记录单元、电视、收音机、电话 / 移动电话、计算机等，以及休闲、运动、家庭及比赛领域用的商品，例如自行车、儿童载具、滑雪橇、滑雪板及冲浪板、内嵌式滑冰鞋、四轮滑冰鞋及溜冰鞋以及家庭用具。此外，这类底材亦应理解为指例如文具及眼镜框。

[0124] 其它底材亦可为用于光学或电光学组件或其生产中的广泛多种膜。这类膜例如由

聚乙烯醇 (PVA)、三乙酰基纤维素 (TAC)、聚酰亚胺 (PI)、聚肉桂酸乙烯酯 (PVC) 或聚烯烃 (例如聚降冰片烯) 组成,且可例如为 (宽带) 偏振器、LCD 中用于本底照明的导光组件 (称为 "光导")、用于分配光的膜 (称为 "BEF", 意即 "增亮膜") 及 LCD 中用于产生偏振光的膜 (称为 "DBEF", 意即 "反射式增亮膜 (dual brightness enhancement film)")。本文中的其它底材亦可为 LCD 的某些结构群,例如玻璃或聚合物薄片,该玻璃或聚合物薄片合适的话亦具有透明传导涂层,例如氧化铟锡 (ITO) 的透明传导涂层。

[0125] 光导或 BEF 可例如经可随后聚合的本发明向列型 (意即手性化合物的比例为 0 重量%) 或手性向列型组合物直接涂覆。涂覆操作可用具有相同或不同组成的本发明组合物或多或少地反复进行,以获得相应的光学组件,例如延迟膜、(宽带) 偏振器及滤光器。这允许在 LCD 中产生相应地更紧凑结构的光学组件。

[0126] 进一步还可以通过本发明方法将合适的向列层作为延迟膜涂敷于提供圆形偏振光的 (宽带) 偏振器上。这允许圆形偏振光转化为线性偏振光。由本发明组合物,适当的话使用本发明方法,可同样生产 (宽带) 偏振器。

[0127] 其它底材亦为建筑领域中遇到的表面,诸如建筑墙壁或窗玻璃。在后一情况下,除装饰性作用外,亦可能希望有功能作用。因此,可以在窗户材料上获得多层,所述多层的各个层具有不同的化学及物理特性。当通过添加手性化合物的一种对映异构体及相应旋光对映体而施用具有相反扭转的聚合液晶组合物的各个层时,或者当通过添加不同浓度的手性化合物而施用具有相同旋转方式但在各自情况下程度不同并因而反射特性不同的聚合液晶组合物的各个层时,可以以受控方式偏转光谱的某些波长或波长范围。以此方式,例如可获得反射 IR 或 UV 的窗户涂层。

[0128] 因此,本发明进一步提供本发明液晶组合物或本发明低聚物或聚合物在产生包含一层或多层胆甾醇层的隔热涂层中的用途,该隔热涂层在红外波长区域、优选高于 750nm、尤其在 751nm 至约 2000nm 的波长范围内反射至少 40%、尤其至少 45% 的入射辐射。

[0129] 尤其是,本发明进一步提供本发明液晶组合物或本发明低聚物或聚合物在产生包含一层或多层胆甾醇层的隔热涂层中的用途,该隔热涂层在红外波长区域、优选高于 750nm、尤其在 751nm 至约 2000nm 的波长范围内反射至少 40%、尤其至少 45% 的入射辐射,并且在约 390nm 至 750nm 的波长范围内透射至少 80%、尤其至少 90% 的入射辐射。

[0130] 本发明进一步提供一种包含一层或多层胆甾醇层的隔热涂层,该涂层在红外波长区域、优选高于 750nm、尤其在 751nm 至约 2000nm 的波长范围内反射至少 40%、尤其至少 45% 的入射辐射,并且可使用本发明液晶组合物或本发明低聚物或聚合物获得。

[0131] 尤其是,本发明进一步提供一种包含一层或多层胆甾醇层的隔热涂层,该涂层在红外波长区域、优选高于 750nm、尤其在 751nm 至约 2000nm 的波长范围内反射至少 40%、尤其至少 45% 的入射辐射,在约 390nm 至 750nm 的波长范围内透射至少 80%、尤其至少 90% 的入射辐射,并且可使用本发明液晶组合物或本发明低聚物或聚合物获得。

[0132] 关于本发明液晶组合物的这一方面,尤其关于隔热涂层,亦参考文献 W0 99/19267 A1,可作必要修正。

[0133] 本发明进一步提供本发明液晶组合物或本发明低聚物或聚合物在生产光学组件中的用途。这类组件包括例如 LCD 及其组件,例如 (宽带) 偏振器、滤光器、延迟膜及 BEF。

[0134] 关于生产基于可聚合液晶材料的这类组件,参照例如文献 W000/37585 A1,可作必

要修正。

[0135] 有关本发明可聚合手性向列组合物在生产(宽带)偏振器中的用途,参照例如文献 US 6,421,107、US 6,417,902、US 6,061,108、US 6,099,758、US6,016,177、US 5,948,831、US 5,793,456、US 5,691,789 及 US 5,506,704,可作必要修正。

[0136] 有关本发明可聚合向列组合物在生产 DBEF 中的用途,参照例如文献 US 4,525,413、US 5,828,488 及 US 5,965,247,可作必要修正。

[0137] 后两个文献描述了聚合物层的层压物,其光学特性使得一个层 S^1 表现出各向同性或各向异性光学行为,而相邻层 S^2 表现出不同于 S^1 的各向异性光学行为。在 S^1 的一个平面方向中折射率 n_1^1 的值基本上对应于 S^2 的相同平面方向中的折射率 n_1^2 ,但是在各自与 S^1 及 S^2 呈直角的平面方向中的折射率 n_2^1 及 n_2^2 不同。视其偏振方向而定,遭遇这些层压物的光线因而被透射(当 n_1^1 及 n_1^2 大体上相等时)或被反射(当 n_2^1 及 n_2^2 彼此不同时)。各向异性层 S^2 因而可以一与具有适当各向同性或各向异性折射率的聚合物层交替—由通过聚合本发明可聚合向列组合物获得的相应聚合物或低聚物组成。适用聚合物层 S^1 亦为例如使各向异性层 S^2 相互结合的粘合剂或具有适当玻璃化转变温度从而经适当热处理与层 S^2 一起形成所需层压物的聚合物膜。此外,聚合物层 S^1 可用本发明可聚合向列组合物涂覆,可涂敷另一聚合物层 S^1 且随后可将位于两层聚合物层 S^1 之间的组合物聚合。不管用于生产这类层压物的所选程序如何,当然必需确保层 S^1 及 S^2 彼此充分良好地粘合。

[0138] 本发明液晶组合物亦可用作聚合物分散液晶(PDLC)中的分散液晶相。这类 PDLC 原则上可具有各向同性聚合物基质以及宏观各向同性和各向异性分散液晶相,或具有各向异性聚合物基质以及宏观各向同性和各向异性分散液晶相,其中宏观各向同性相由宏观各向异性微区的随机分布产生。

[0139] 通常而言,这类 PDLC 由(通常光学各向异性)聚合物薄膜开始来制备,其中液晶相以超细内含物(通常在微米或亚微米尺寸范围内)形式呈现均匀分散。聚合物膜的拉伸对于聚合物基质和分散相二者都赋予各向异性光学行。当发现使用本发明可聚合液晶组合物时,分散相的各向异性状态可通过聚合来冻结,并因此例如可实现明显更佳的温度(变化)稳定性。本文所用的聚合物基质通常为聚乙烯醇。此外,本发明可聚合手性向列组合物可例如亦用于制造光学组件,如文献 US 5,235,443 及 US 5,050,966 中所述。

[0140] 另外,本发明液晶组合物亦可用作液晶着色剂或用于生产液晶着色剂。当组合物自身已着色时,可用作着色剂。该颜色可基于所存在的手性向列相的干涉作用和/或基于所存在的染料和/或颜料的吸收作用。此外,组合物(无论其着色与否)亦可用于制备着色剂。有关液晶着色剂的制备及其在印刷或涂覆底材中的用途,参照文献 W0 96/02597 A2,可作必要修正。

[0141] 本发明组合物还可用于制备优选基于水的分散液及乳液。对于使用液晶材料制备这类分散液及乳液,本文参照 W0 文献 96/02597 A2 及 98/47979 A1。这些分散液及乳液可同样用于如上文已经通过实例所述的印刷及涂覆底材。

[0142] 本发明组合物还可进一步用于制备颜料。这类颜料的制备方法是已知的,例如详细描述于文献 W0 99/11733 A1 中。此外,亦可使用印刷技术或借助于在其空隙内设置有可聚合组合物的网状物制备形状及尺寸预先调节的颜料。液晶组合物的随后聚合或缩合在此情况下通过自底材移除或滤除或自网状物移除或滤除而进行。这些程序详细描述于 W0 文

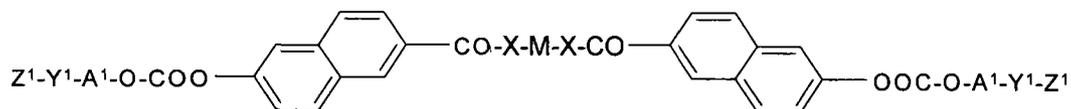
献 96/02597 A1、97/27251 A1、97/27252 A1 及文献 EP 0 931 110 A1 中。

[0143] 这些颜料可具有单层或多层结构。后一种颜料通常仅在使用这样的涂覆工艺时才产生,在该涂覆工艺中,相继获得层层迭加的多个层且最终进行机械粉碎。

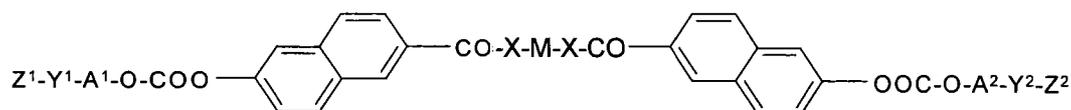
[0144] 对于上文所述的本发明液晶组合物作为液晶着色剂或用于制备液晶着色剂的用途,优选在分散液及乳液的制备中以及在颜料制备中使用可聚合组合物。

[0145] 在本发明上下文中,亦要求保护一种制备式 Ia' 或式 Ib' 化合物的方法;

[0146]



(Ia')



(Ib')

[0147] 其中 M 为下式结构部分

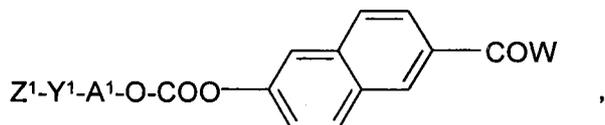
[0148] $\text{T}^2-(\text{Y}^3-\text{T}^2-)_{s''}$,

[0149] s'' 取 0 或 1 的值,其中变量 T^2 在 $s'' > 0$ 时可彼此相同或彼此不同, X 及 X' 各自独立地为氧或硫,且 T^2 及 Y^3 以及其余变量各自如上文一般和优选所定义,该方法包括使式 II' 化合物

[0150] $\text{HX-M-X}' \text{H} \quad \text{II}'$

[0151] 与适当摩尔数的式 IIIa' 羧酸衍生物

[0152]

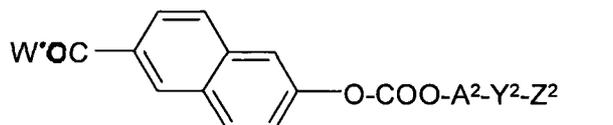


(IIIa')

[0153] 合适的话,在一种或多种辅助化合物存在下反应,以产生式 Ia' 的对称化合物,

[0154] 或者使式 II' 化合物在第一步骤中与适当摩尔数的式 IIIa' 羧酸衍生物合适的话,在一种或多种辅助化合物存在下反应,且在第二步骤与适当摩尔数的式 IIIb' 羧酸衍生物

[0155]



(IIIb')

[0156] 合适的话,在一种或多种辅助化合物存在下反应,以产生式 Ib' 的不对称化合物,其中 W 及 W' 为在反应中离去的相同或不同离去基团或为可以与合适的话,存在的辅助化

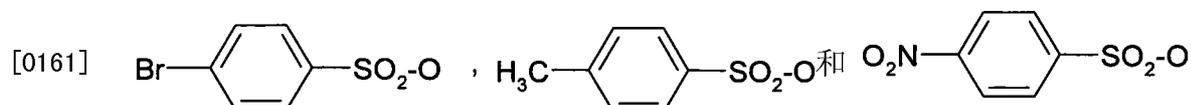
合物转化为离去基团的相同或不同前体基团。

[0157] 关于酯合成的不同方法及可用于本发明方法的适当合成条件,参照本领域熟练技术人员已知的相关文献,例如 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley and Sons 或者 Advanced Organic Chemistry, M. B. Smith 及 J. March, 第 5 版, Wiley-Interscience, 纽约, 第 485-499 页。

[0158] 对于 W 及 W', 可能的基团均为本身为本领域熟练技术人员已知的那些。

[0159] 尤其是, 此处对于 W 及 W' 应提及: 羟基、卤素(例如氟、溴, 尤其氯)以及 C₁-C₄ 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基。

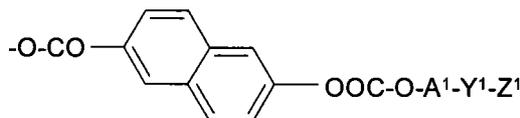
[0160] 对于 W 及 W' 还适合的是无机酸的基团, 如硫酸氢根基、硫酸根基、磷酸二氢根基、磷酸氢根基或磷酸根基; 有机酸的基团, 如甲酸根基、乙酸根基、三氟乙酸根基; 以及脂族或芳族磺酸或部分或全部氟化的脂族或芳族磺酸的基团。这类脂族或芳族磺酸基的实例例如为 H₃C-SO₂-O、F₃C-SO₂-O、F₃C-CH₂-SO₂-O、F₉C₄-SO₂-O、



[0162] 在该情况下, 式 IIIa' 及 IIIb' 的化合物为相应的混合酸酐。

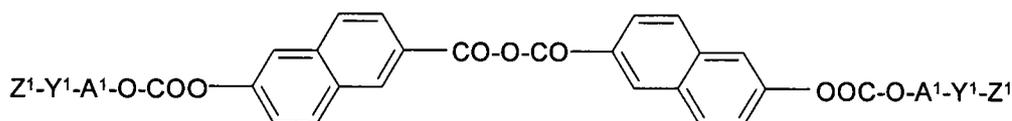
[0163] 为了合成式 Ia' 化合物, 还可以从式 IIIa' 化合物起始, 其中 W 对应于下式基团

[0164]



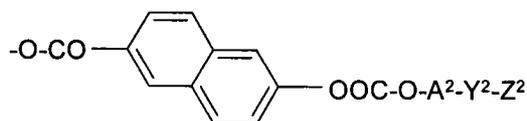
[0165] 在该情况下, 式 IIIa' 化合物为下式的相应酸酐

[0166]



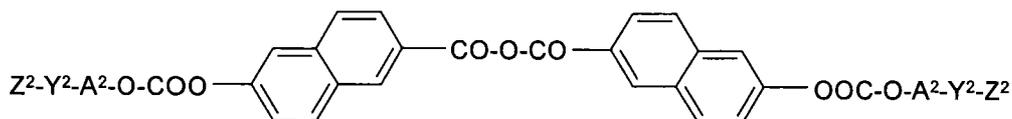
[0167] 类似地, 式 Ib' 化合物亦可通过从式 IIIb' 化合物开始来合成, 其中 W' 为下式基团

[0168]



[0169] 在该情况下, 式 IIIb' 化合物与下式的相应酸酐十分类似:

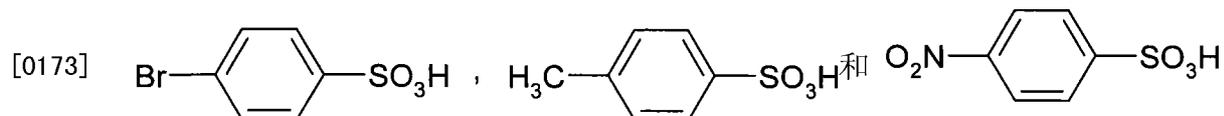
[0170]



[0171] 所用的辅助化合物可例如为: 稀或浓无机酸, 例如硫酸、磷酸或盐酸; 稀或浓有机酸, 例如甲酸、乙酸、三氟乙酸; 稀或浓脂族或芳族磺酸; 稀或浓的部分氟化的脂族或芳族

磺酸；或稀或浓的完全氟化的脂族或芳族磺酸。

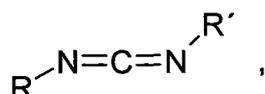
[0172] 关于这类脂族或芳族磺酸，应尤其提及 $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{H}$ 、 $\text{F}_3\text{C-SO}_3\text{H}$ 、 $\text{F}_3\text{C-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 、 $\text{F}_9\text{C}_4\text{-SO}_3\text{H}$ 、



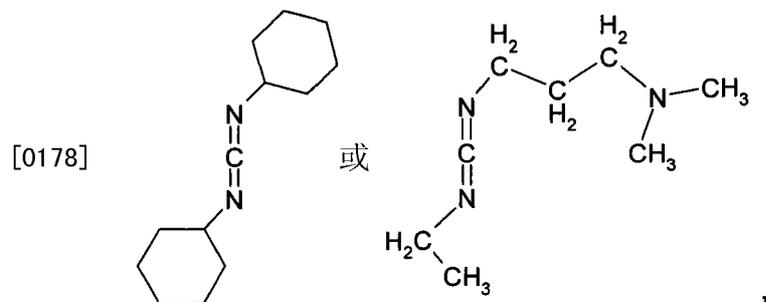
[0174] 上文列举的酸尤其在 W 及 W' 为羟基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基时可用作辅助化合物。

[0175] 在 W 及 W' 各自为羟基的情况下，应提及有机酸的酸酐作为另外的辅助化合物，例如乙酸酐或三氟乙酸酐，以及下式的碳二亚胺

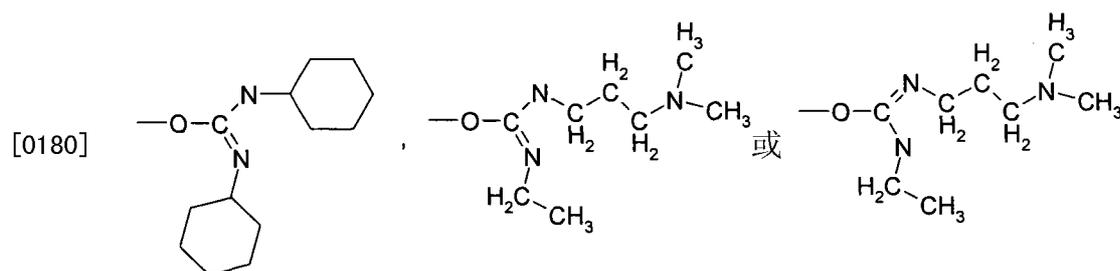
[0176]



[0177] 其中变量 R 及 R' 各自独立地为环戊基、环己基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基，它们各自任选地被羟基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、氨基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基氨基或二 ($\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基)-氨基取代。这类碳二亚胺的实例为



[0179] 后一化合物亦可以其盐酸盐形式使用。碳二亚胺常常与胺例如 N, N'-二甲基氨基吡啶一起使用。因此，酯合成中经常使用的助剂为第一种结构中所示的二环己基碳二亚胺，其单独使用或与 N, N'-二甲基氨基吡啶结合使用。上文所示的碳二亚胺将式 IIIa' 及 IIIb' 化合物的羟基例如转化为下式基团

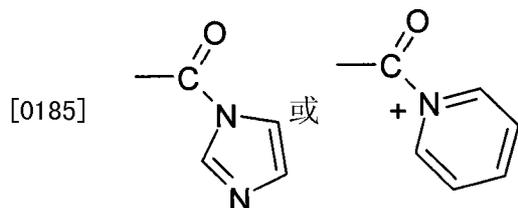


[0181] 相应中间体化合物通常不分离或它们常常不能分离，因为它们与反应混合物中的其它反应物迅速反应。

[0182] 在 W 及 W' 各自为羟基的情况下，另外的辅助化合物亦为偶氮二羧酸二烷酯与三芳基膦的组合（例如偶氮二羧酸二乙酯 / 三苯基膦），N, N'-羰基二咪唑，脂族或芳族磺酰氯与叔胺的组合（例如甲磺酰氯 / 三乙胺），氯硅烷，十氧化四磷或离子交换剂（例如 Amberlyst[®]-15（购自 Firma Rohm&Haas））。

[0183] 当所用的式 IIIa' 及 IIIb' 化合物为上文所示的混合酸酐时，与化合物 II' 的反应产生上文作为辅助化合物提及的相应酸。

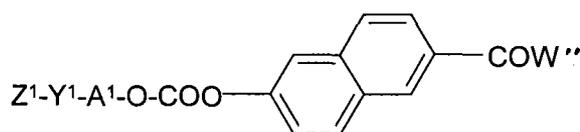
[0184] 适用的其它辅助化合物尤其当 W 及 W' 各为卤素（优选为氯或溴）时亦包括含氮的五或六元杂芳族化合物，例如咪唑或吡啶。这些杂芳族化合物将式 IIIa' 及 IIIb' 化合物的 COW 或 COW' 基团转化为例如以下基团：



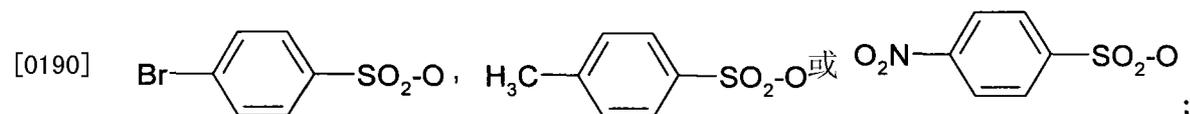
[0186] 相应中间体化合物同样通常不分离或他们常常不能分离，因为他们与反应混合物中的其它反应物迅速反应。

[0187] 本发明进一步提供下式化合物

[0188]

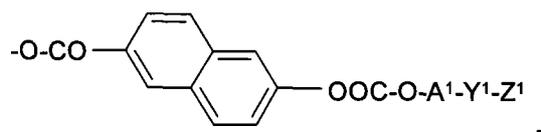


[0189] 其中 W'' 为羟基；卤素，例如氟或氯；C₁-C₄ 烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基；部分或全部卤化的苯氧基，例如 2,4,6-三氯苯氧基、2,4,6-三氟苯氧基、五氯苯氧基或五氟苯氧基；无机酸的基团，例如硫酸氢根基、硫酸根基、磷酸二氢根基、磷酸氢根基或磷酸根基；羧酸的基团，例如甲酸根基、乙酸根基、三氟乙酸根基；脂族或芳族磺酸的基团，例如 H₃C-SO₂-O、



[0191] 部分或全部氟化的脂族或芳族磺酸的基团，例如 F₃C-SO₂-O、F₃C-CH₂-SO₂-O 或 F₉C₄-SO₂-O；或下式基团

[0192]



[0193] 其中 Z¹、Y¹ 及 A¹ 各自如上文已经定义的那样。

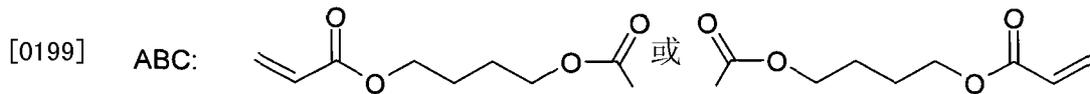
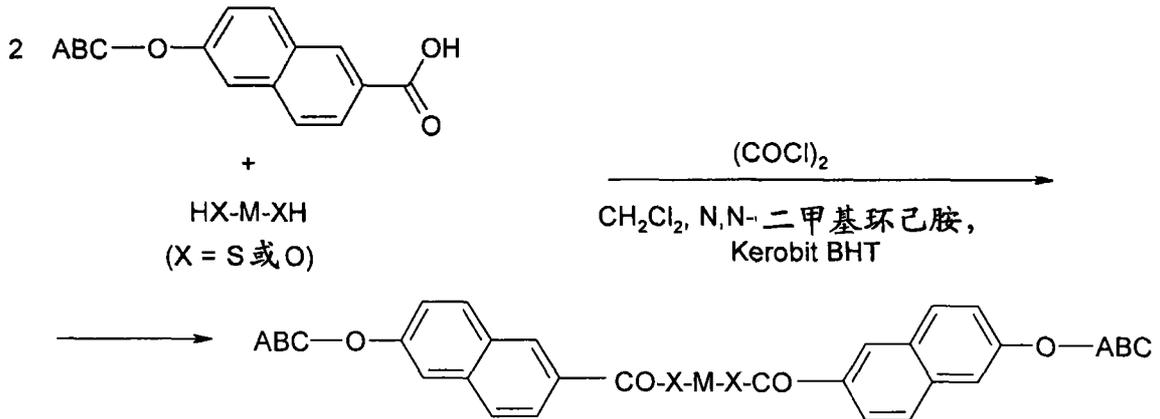
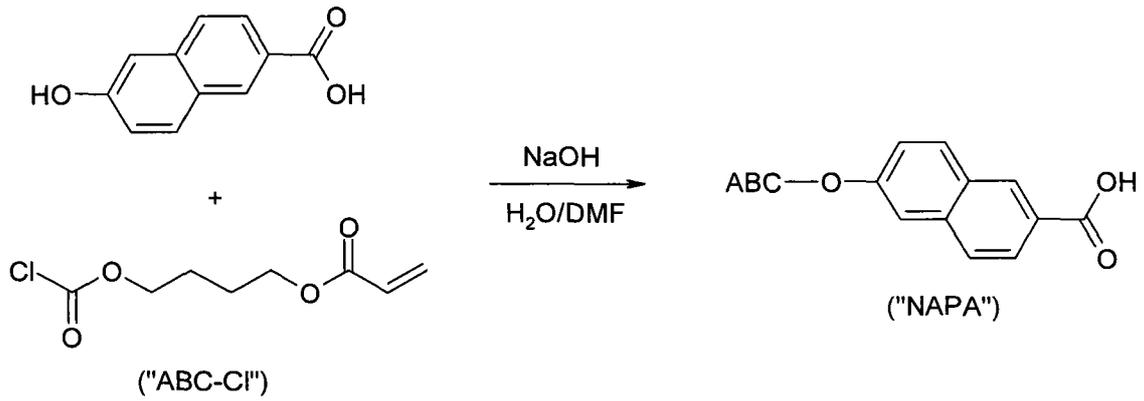
[0194] 实施例：

[0195] 在本发明化合物及它们的下文中所述的反应物（其中它们非市购）的合成中，使用酯且尤其是单及双官能内消旋配合化合物的有机合成的一般方法，如相关科学及专利文献中已知的那些方法。关于此，亦参照上文已经引用的著作：Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley and Sons 及 Advanced Organic Chemistry, M. B. Smith 以及 J. March, 第 5 版, Wiley-Interscience, 纽约, 第 485-499 页。

[0196] 本发明化合物的合成：

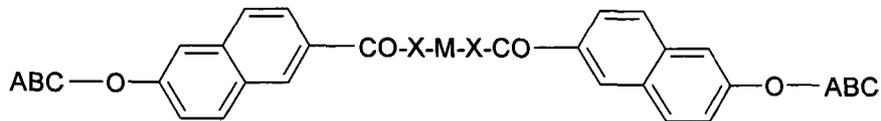
[0197] 合成方案 A：

[0198]



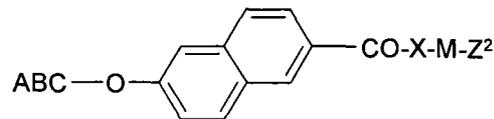
[0200] I. 下式通式的本发明化合物的制备

[0201]



[0202] 或

[0203]



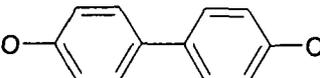
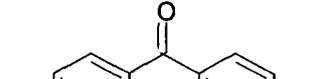
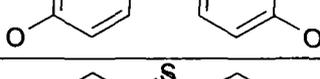
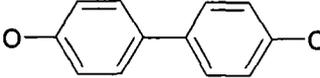
[0204] 其中 X-M-X 及 X-M-Z² 各自如随后表 A1 中所定义。

[0205] 此处还应指出,作为该制备的结果,在化合物 ABC-Cl 中及在中间体 NAPA 的结构部分 ABC 这二者中的一部分丙烯酸酯基以其 HCl 加合物形式存在。然而,在上文合成方案 A 的最后合成步骤中,消去 HCl 并再次形成丙烯酸酯基(对于此主题亦参见 WO 98/47979 A1 第 66 页实施例 6a)。

[0206] 在结构部分 ABC ("Acryloyloxy-Butyl-Chloroformate (丙烯酰氧基-丁基-氯甲酸酯)") 中,根据上文指定的式 Ia' 的术语,丙烯酸酯基的乙烯基对应于变量 Z¹,羧基对应于变量 Y¹ 且亚正丁基 -(CH₂)₄- 对应于变量 A¹。在所合成的化合物中变量 X 及 M 及结构部分 X-M-X 的定义列于随后表中。

[0207] 表 A1

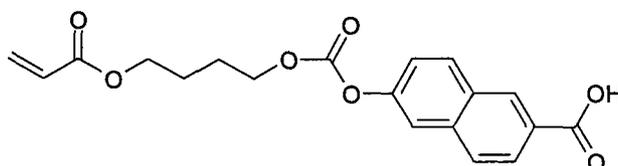
[0208]

| 化合物 (反应物 HX-M-XH) | X-M-X | 产率 (理论值的%) |
|--|--|---------------|
| 1 (1E 市购) |  | 80 |
| 2 (2E 市购) |  | 79 |
| 3 (3E 市购) |  | 12 |
| 6 (6E 市购) |  | 92 |
| 7 (7E 市购) |  | 52 |
| 8 (8E 市购) |  | 84 |
| 9 (9E 市购) |  | 22 |
| 化合物(反应物 HX-M-Z ² , 其中 Z ² = CN) | X-M-Z ² | 产率 (理论值的%) |
| 10 (10E 市购) |  | 75 |

[0209] 通用合成方法:

[0210] A) 6-(4-丙烯酰氧基丁氧基羰氧基)-2-萘甲酸的制备

[0211]

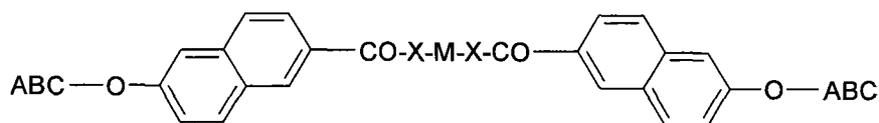


[0212] 在 0°C 下, 将 100g (0.53mol) 6-羟基-2-萘甲酸于 600mL 水及 500mL DMF 的溶剂混合物中的溶液的 pH 值用 10% 氢氧化钠溶液调整至 10。随后经 2h 逐滴添加 132g (0.61mol) 氯甲酸 4-丙烯酰氧基丁酯 (根据 WO 97/00600A2 制备), 在此过程中, 温度保持在 0°C 与 5°C 之间且 pH 值通过 10% 氢氧化钠溶液保持在 10 (±0.2pH 单位)。所得溶液随后用 3L 水/冰混合物稀释且 pH 值用浓盐酸调整至 5。将所得悬浮液过滤, 所得滤饼以 3L 水洗涤, 干燥之后获得 165.8g (以纯丙烯酸酯衍生物计的理论值的 87%) 米色粉末, 其包含上文所示

的化合物 NAPA 及相应丙烯酸酯 /HCl 加合物。

[0213] B) 下式化合物的制备

[0214]

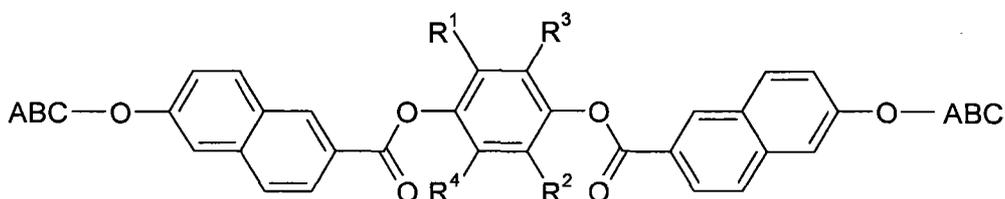


[0215] 将 65.2g(168mmol) 或, 在化合物 10 的情况下将 32.6g(84mmol)NAPA 及少量 Kerobit[®] BHT(0.14g) 首先装入 350mL 草酰氯中, 并与 5 滴二甲基甲酰胺 (DMF) 缓慢混合。随后将反应混合物在室温下搅拌 1 小时, 随后减压移除过量草酰氯, 并将残余物在高真空下干燥。将微黄色橡胶样产物溶解于 100mL CH_2Cl_2 中, 于 -10°C 下在氮气净化下将其逐滴添加到 70mmol 特定化合物 HX-M-XH(表 A1; 反应物 1E 至 3E 及 6E 至 9E) 或 70mmol 化合物 HX-M-Z²(表 A1; 反应物 10E)、0.03g Kerobit[®] BHT 及 53.4g(420mmol)N,N-二甲基己胺在 200mL CH_2Cl_2 中的溶液中, 并将随后将所得反应混合物首先在室温下搅拌 12h 且随后在 45°C 下搅拌 5h。然后, 添加 200mL 蒸馏水及 15.2g 浓盐酸水溶液, 并分离各相。有机相每次用 200mL 饱和氯化钠水溶液洗涤, 共洗涤两次, 经无水硫酸钠干燥和减压浓缩。所得残余物 (通常为褐色油) 通常可通过如下步骤纯化: 研磨或悬浮于甲醇或乙醇中, 柱色谱法 (使用 SiO_2 , 通常以 10 : 1 的甲苯 / 丙酮作为洗脱剂), 借助于正己烷或甲醇从在 CH_2Cl_2 中的溶液中沉淀, 或这些步骤的组合。获得特定产物, 为白色至灰白色粉末。

[0216] 所述特定化合物的产率及纯化列于上表 A1 中。

[0217] II. 下式通式的本发明化合物的制备

[0218]



[0219] 如上, ABC 对应于丙烯酰氧基丁氧基羰基结构部分; 变量 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自如表 A2 中所定义。

[0220] 表 A2

[0221]

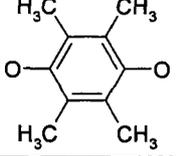
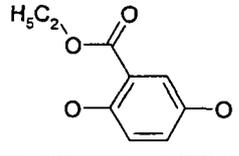
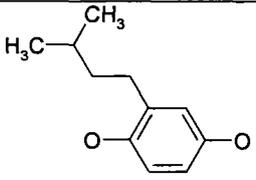
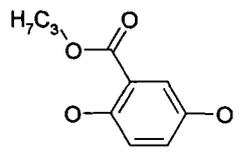
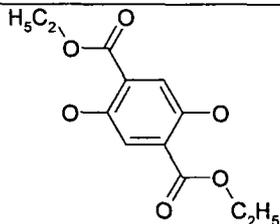
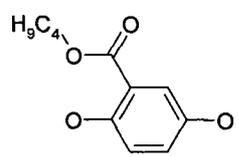
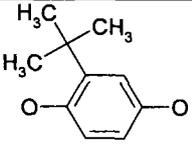
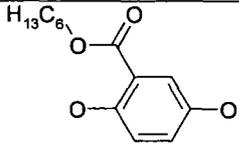
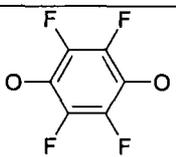
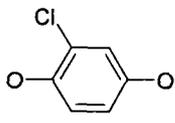
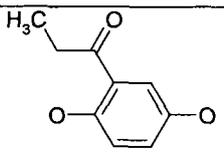
| 化合物 | R^1 | R^2 | R^3 | R^4 | 产率 (理论值的%) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| 14 | Et | H | H | H | 85 |
| 15 | 正丙基 | H | H | H | 84 |
| 16 | 正丁基 | H | H | H | 55 |
| 17 | 正己基 | H | H | H | 65 |
| 18 | 正辛基 | H | H | H | 12 |
| 20 | 甲基 | 甲基 | 甲基 | H | 68 |
| 21 | 甲基 | 甲基 | 甲基 | 甲基 | 18 |
| 22 | 异戊基 | H | H | H | 30 |
| 23 | COO 乙基 | COO 乙基 | H | H | 18 |
| 24 | 叔丁基 | H | H | H | 26 |
| 25 | F | F | F | F | 15 |
| 26 | C(O) 乙基 | H | H | H | 61 |

| | | | | | |
|----|---------|-----|----|---|----|
| 27 | C(O) 甲基 | H | H | H | 79 |
| 28 | O 甲基 | H | H | H | 20 |
| 29 | Cl | Cl | H | H | 48 |
| 30 | 甲基 | H | 甲基 | H | 23 |
| 31 | CN | H | CN | H | 83 |
| 32 | 正辛基 | 正辛基 | H | H | 35 |
| 33 | COO 甲基 | H | H | H | 85 |
| 34 | COO 乙基 | H | H | H | 97 |
| 35 | COO 正丙基 | H | H | H | 84 |
| 36 | COO 正丁基 | H | H | H | 68 |
| 37 | COO 正己基 | H | H | H | 84 |
| 38 | Cl | H | H | H | - |

[0222] A) 反应物 HX-M-XH 的利用性

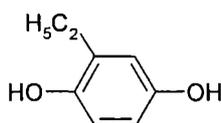
[0223] 表 A3

[0224]

| | | | |
|------------------|---|------------------|---|
| 21E 市购 |  | 34E |  |
| 22E |  | 35E |  |
| 23E |  | 36E |  |
| 24E 市购 |  | 37E |  |
| 25E 市购 |  | 38E 市购 |  |
| 26E 市购 |  | | |

[0225] 反应物 14E 的制备

[0226]

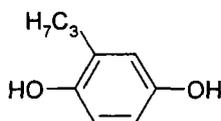


(14E)

[0227] 将 158.4g (2.4mol) 氢氧化钾添加至 600mL 三乙二醇中, 并将所得悬浮液加热至 80℃。添加 93.1g (0.6mol) 2,5-二羟基苯乙酮及 90.1g (1.8mol) 水合肼, 并将所得溶液保持回流 (约 140℃) 1.5h。在将挥发性组分于 140℃ 与 190℃ 之间蒸出之后, 将混合物在 190℃ 的温度下维持 4h。随后, 添加 600mL 水, 用浓盐酸将 pH 值调整到 2 至 3, 水相每次以 200mL 叔丁基甲基醚萃取, 共萃取 8 次。合并有机相, 每次以 200mL 水洗涤, 共洗涤 4 次, 经无水硫酸钠干燥并减压浓缩。在用正己烷搅拌所得褐色油的过程中, 发生结晶。过滤之后, 获得 67.7g (0.49mmol, 理论值的 82%) 所需产物 14E, 为淡褐色固体。

[0228] 反应物 15E 的制备

[0229]

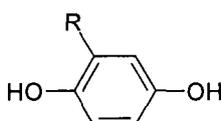


(15E)

[0230] 将 16.0g (250.9mmol) 氢氧化钾添加至 350mL 三乙二醇中, 并将所得悬浮液加热至 80℃。随后添加 10g (60.2mmol) 2,5-二羟基苯基·乙基酮及 10g (199.2mmol) 水合肼, 并将溶液在回流 (约 140℃) 下加热 2h。在将挥发性组分于 140℃ 与 195℃ 之间蒸出之后, 将混合物在 195℃ 的温度下维持 4h。随后, 添加 400mL 水, 使用浓盐酸将 pH 值调整至约 2 至 3, 并将水相每次以 200mL 叔丁基甲基醚萃取, 共萃取 3 次。合并有机相, 经无水硫酸镁干燥并减压浓缩。将所得油溶解于 CH₂Cl₂ 中, 并缓慢添加正己烷以沉淀出产物。过滤之后, 获得 6.4g (41.2mmol, 理论值的 69%) 所需产物 15E, 为灰色固体。

[0231] 反应物 16E 至 18E 及 22E 的制备

[0232]



[0233] 表 A4

[0234]

| 反应物 HX-M-XH | R | 产率 (理论值的%) |
|-------------|--------|------------|
| 16E | 正丁基 | 50 |
| 17E | 正己基 | 22 |
| 18E | 正辛基 | 45 |
| 22E | 3-甲基戊基 | 54 |

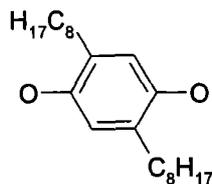
[0235] 通用合成方法:

[0236] 将 0.05mol 环己烷-1,4-二酮、0.05mol 醛 RCHO 及 0.05mol 氯化锂于 100mL 吡啶中的混合物加热至 115℃, 持续 4h。随后蒸出大多数吡啶, 将残余物倾入 200mL 水中, 并用浓盐酸将 pH 值调整至 2。将所得溶液每次以 200mL 乙醚萃取, 共萃取 2 次, 并将合并的有机相以无水硫酸钠干燥并随后减压浓缩。将褐色油状残余物用正己烷搅拌过夜, 并滤出所得

固体。获得相应粗产物，为褐色粉末，并且未经进一步纯化即用于随后反应中。

[0237] 反应物 32E 的制备

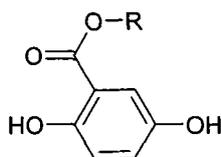
[0238]



[0239] 该制备根据 Z. Bao 等人, J. Amer. Chem. Soc. 1995, 117, 12426-12435 进行。

[0240] 反应物 34E 至 37E 的制备

[0241]



[0242] 表 A5

[0243]

| 反应物 HX-M-XH | R | 产率 (理论值的%) | 合成方法 |
|-------------|-----|------------|------|
| 34E | 乙基 | 93 | A |
| 35E | 正丙基 | 65 | A |
| 36E | 正丁基 | 74 | B |
| 37E | 正己基 | 82 | B |

[0244] 合成方法 A :

[0245] 将 15g (97.3mmol) 2,5-二羟基苯甲酸及 4mL 浓硫酸于 300mL 醇 (对于 34E 为乙醇, 而对于 35E 为正丙醇) 中的混合物在回流下加热。反应 24 小时之后, 添加 2mL 浓硫酸, 并将混合物在回流下再维持 24h。冷却至室温之后, 向反应混合物中添加 300mL 水, 由此获得油状产物。进一步搅拌之后 (通常约 1 小时之后), 产物结晶出来, 并且在过滤之后获得白色粉末状产物。

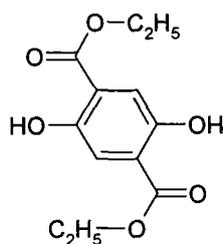
[0246] 合成方法 B :

[0247] 将 3.1g (20mmol) 2,5-二羟基苯甲酸及 5g (59mmol) 碳酸氢钠于 30mLDMF 中的混合物在氮气氛下在 70°C 下搅拌 1h。添加 20mmol 相应溴烷 R-Br, 并将悬浮液在 70°C 下再搅拌 7h。将反应混合物倾入到 100mL 水上, 并所得水相用 60mL 的正己烷与乙酸乙酯的 1 : 1 混合物萃取。将有机相每次用 50mL 水洗涤, 共洗涤 3 次, 添加 3g Al₂O₃ (3g), 并过滤混合物。将母液减压浓缩, 获得所得产物, 为白色至灰白色固体。

[0248] 通过合成方法 A 及 B 获得的特定化合物的产率列于上表 A5 中。

[0249] 反应物 23E 的制备

[0250]

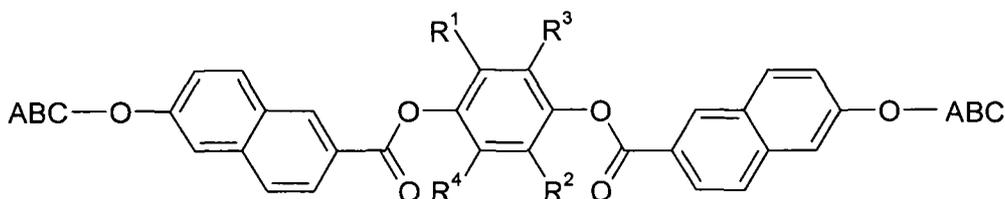


(23E)

[0251] 将 2.0g (10.0mmol) 2,5-二羟基对苯二甲酸及 2mL 浓硫酸于 25mL (0.42mol) 乙醇中的溶液在回流下搅拌 24h。随后,将反应混合物冷却至室温,并且用 5% 碳酸氢钠水溶液(需要约 80mL 该溶液)将 pH 值调整至 6,由此沉淀出固体。过滤出此固体,溶解于乙酸乙酯中,并将所得有机相每次用 100mL 水洗涤两次和每次用 100mL 5% 碳酸氢钠水溶液洗涤 2 次,经无水硫酸钠干燥,并在减压下浓缩。获得褐色残余物,其主要由化合物 23E 组成且未经进一步纯化即用于随后反应。

[0252] B) 下式的本发明化合物的制备

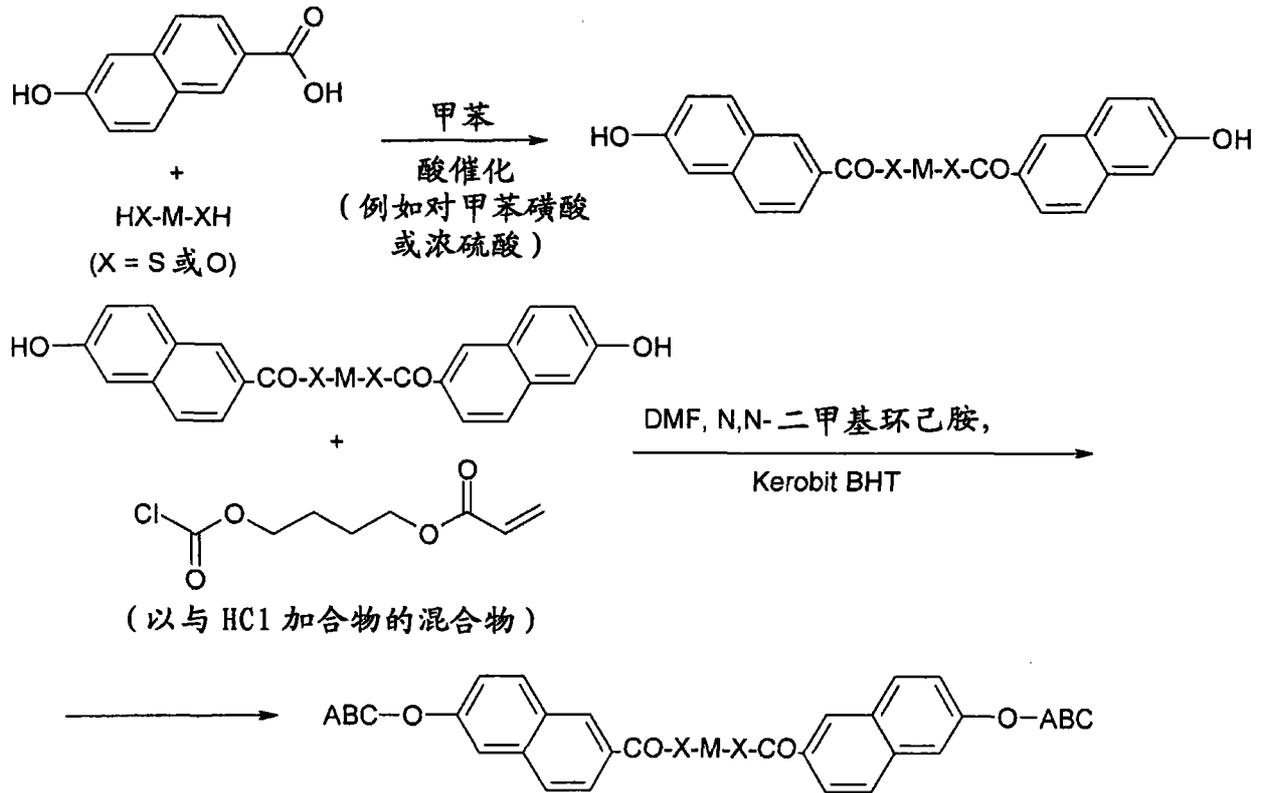
[0253]



[0254] 将 65.2g (168mmol) NAPA 及少量 Kerobit[®] BHT (0.14g) 缓慢引入到 350mL 的已经与 5 滴二甲基甲酰胺 (DMF) 混合过的草酰氯中。随后将反应混合物在室温下搅拌 1 小时,随后减压移除过量草酰氯,并将残余物在高真空下干燥。将微黄色橡胶样产物溶解于 100mL CH₂Cl₂ 中,于 -10℃ 下在氮气净化下将其逐滴添加到 70mmol 特定化合物 HX-M-XH (对于这些化合物的利用性参见表 A3)、0.03g Kerobit[®] BHT 及 53.4g (420mmol) N,N-二甲基环己胺于 200mL CH₂Cl₂ 中的溶液中,并随后将所得反应混合物首先在室温下搅拌 12h 且随后在 45℃ 下搅拌 5h。然后,添加 200mL 蒸馏水及 15.2g 浓盐酸水溶液,并分离各相。有机相每次用 200mL 饱和氯化钠水溶液洗涤,共洗涤两次,经无水硫酸钠干燥和减压浓缩。所得残余物(通常为褐色油)通常可通过如下步骤纯化:研磨或悬浮于甲醇或乙醇中,柱色谱法(使用 SiO₂,通常以 10:1 的甲苯/丙酮作为洗脱剂),借助于正己烷或甲醇从在 CH₂Cl₂ 中的溶液中沉淀,或这些步骤的组合。获得特定产物,为白色至灰白色粉末。

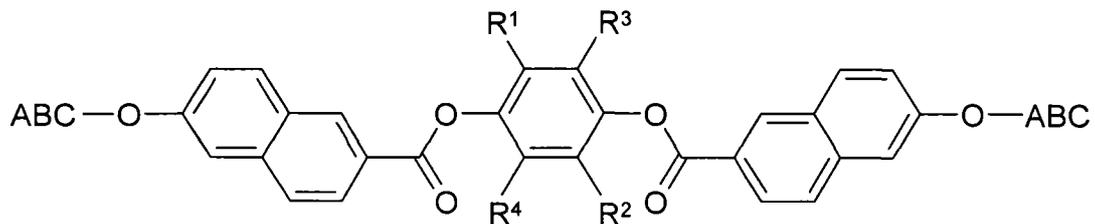
[0255] 合成方案 B

[0256]



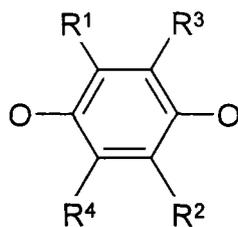
[0257] III. 下式通式的本发明化合物的制备

[0258]



[0259] 其中结构部分

[0260]



[0261] 对应于合成方案 B 中的单元 X-M-X, 且变量 R¹ 至 R⁴ 各自如表 B1 中所定义。

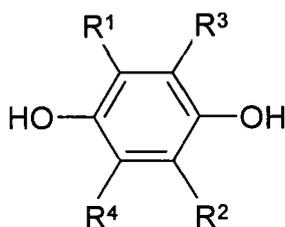
[0262] 表 B1

[0263]

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 13 | 甲基 | H | H | H |
| 19 | 甲基 | 甲基 | H | H |
| 21 | 甲基 | 甲基 | 甲基 | 甲基 |
| 38 | Cl | H | H | H |

[0264] [0266] A) 下式氢醌的利用性

[0265]



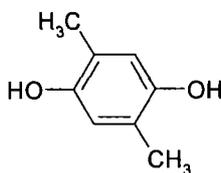
[0266] 表 B2

[0267]

| 反应物 HX-M-XH | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 13E 市购 | 甲基 | H | H | H |
| 19E | 甲基 | 甲基 | H | H |
| 21E 市购 | 甲基 | 甲基 | 甲基 | 甲基 |
| 38E 市购 | Cl | H | H | H |

[0268] 反应物 19E 的制备

[0269]

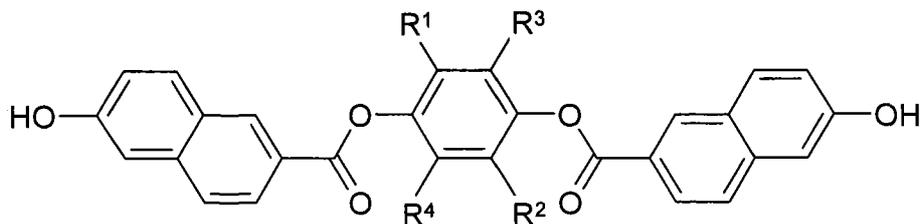


(19E)

[0270] 将 75.7g (0.435mol) 连二亚硫酸钠于 150mL 水中的悬浮液缓慢添加至 5.0g 2,5-二甲基-对苯醌于 150mL 乙醚中的溶液中。将反应混合物剧烈搅拌 1 小时,在此过程中,颜色从黄色变为无色。随后添加 200mL 水直至所有固体都溶解,并将混合物再搅拌 1 小时。分离各相,并将水相每次用 100mL 乙醚萃取,共萃取两次。将合并的有机相用 100mL 水及 100mL 浓氯化钠溶液洗涤,经无水硫酸镁干燥并减压浓缩。将固体残余物悬浮于 100mLCH₂Cl₂ 中,将悬浮液搅拌 1 小时,并随后滤出固体。基本上以定量产率获得所需化合物 19E,为白色粉末。

[0271] B) 下式二羟基化合物的制备

[0272]



[0273] 表 B3

[0274]

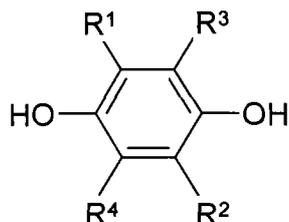
| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | 产率 (理论值的%) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|

[0275] [0277]

| | | | | |
|----|----|----|----|----|
| 甲基 | H | H | H | 14 |
| 甲基 | 甲基 | H | H | 53 |
| 甲基 | 甲基 | 甲基 | 甲基 | 84 |
| Cl | H | H | H | 90 |

[0276] 将 0.06mol (11.3g) 6-羟基-2-萘甲酸、0.033mol 下示的相应氢醌衍生物

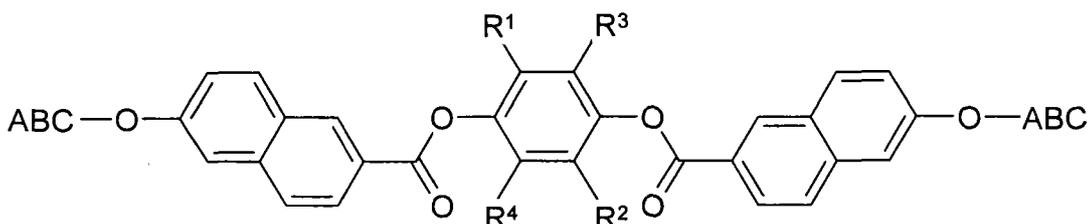
[0277]



[0278] 及 4 滴浓硫酸于 40mL 甲苯中的混合物在回流下在共沸蒸馏条件 (Dean-Stark) 下加热 3h。冷却至室温之后,添加 100mL 甲醇并过滤所得溶液。将滤饼用甲醇反复洗涤并随后干燥。获得相应化合物,为淡褐色固体。

[0279] C) 下式的本发明化合物的制备

[0280]



[0281] 表 B4

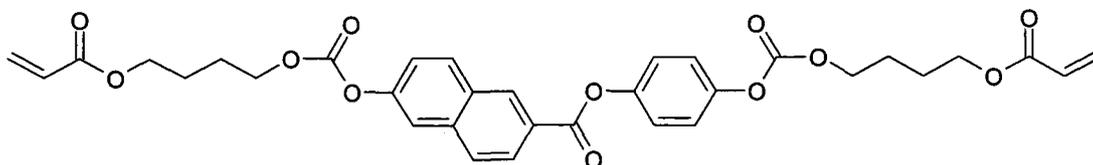
[0282]

| 化合物 | 产率 (理论值的%) |
|-----|------------|
| 13 | 39 |
| 19 | 85 |
| 21 | 67 |
| 38 | 72 |

[0283] 将 22.1mmol 氯甲酸 4-丙烯酰氧基丁酯在 0℃ 下逐滴添加到 6.3mmol 在 B) 下制备的适当二羟基化合物及 18.9mmol N, N-二甲基环己胺于 20mLDMF 中的溶液中,并将混合物在室温下搅拌 12h。随后,添加另外 63mmolN, N-二甲基环己胺,并将反应混合物在 40℃ 下搅拌另一小时。将反应混合物倾入到 300mL 水上,并用浓盐酸将 pH 值调整至 5。搅拌 2 小时之后,过滤悬浮液,将滤饼用水洗涤并干燥。通过柱色谱法 (SiO₂, 20 : 1 的甲苯 / 乙酸乙酯) 纯化之后,以表中指定的产率获得相应化合物,为白色固体。

[0284] IV. 下式的本发明化合物 5 的制备

[0285]

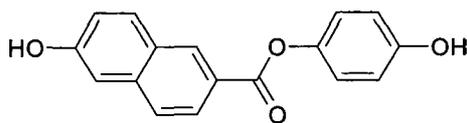


(5)

[0286] 将通式 I 与上文所示化合物 5 的结构式对比,丙烯酸酯基的乙烯基对应于变量 Z¹ 及 Z²,丙烯酸酯基的羧基对应于变量 Y¹ 及 Y²,亚正丁基 -(CH₂)₄- 对应于变量 A¹ 及 A²,并且右手边的碳酸酯基对应于变量 Y⁵。式 I 中变量 r 取 0 值且结构部分 (Y³-T²)_s 中的变量 Y³ 及 T² 分别定义为 -CO-O- 及 1,4-亚苯基,其中变量 s 取 1 值。

[0287] A) 下式化合物的制备

[0288]



("NpPh")

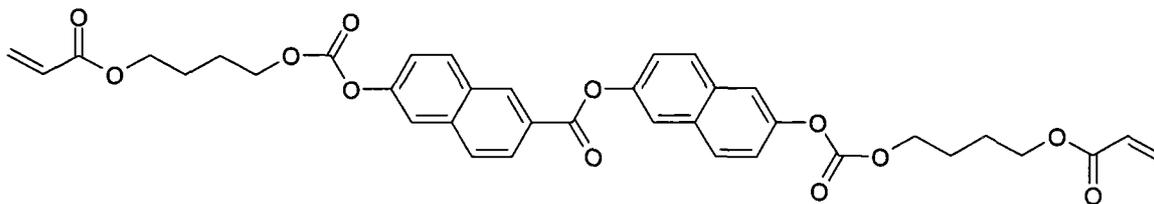
[0289] 将 18.82g (0.1mol) 6-羟基-2-萘甲酸、33.03g (0.3mol) 氢醌、1.6g 对甲苯磺酸一水合物及 5 滴浓硫酸于 100mL 甲苯中的混合物在回流下加热 3h。将所得悬浮液冷却至室温并过滤。将滤饼溶解于甲醇中，并且用水沉淀产物。过滤和干燥之后，获得 25.9g (理论值的 93%) 粗产物 NpPh，为褐色固体。该产物未经进一步纯化即用于随后反应中。

[0290] B) 本发明化合物 5 的制备

[0291] 将 10g (0.048mol) 氯甲酸 4-丙烯酰氧基丁酯在 0℃ 下逐滴添加至 5.6g (0.02mol) NpPh、7.6g (0.06mol) N,N-二甲基环己胺及 0.03g 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基 (4-羟基-TEMPO) 于 40mL DMF 中的溶液中。将反应混合物在 0℃ 下搅拌另 1 小时，并随后在 40℃ 下搅拌另 4h。添加 150mL 水之后，用稀盐酸将混合物的 pH 值调节至 4-5，并将所得水相用 400mL CH₂Cl₂ 萃取。将有机相每次用 250mL 水洗涤两次及用 200mL 饱和氯化钠溶液洗涤，经无水硫酸钠干燥并减压浓缩。将所得淡黄色粉末悬浮于 50mL 甲醇中并随后滤出。获得 7.7g (理论值的 62%) 所要化合物 5，为白色粉末。

[0292] V. 下式的本发明化合物 11 的制备

[0293]

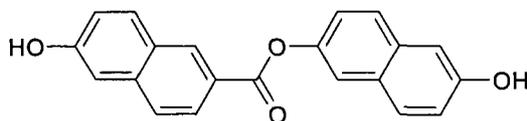


(11)

[0294] 将通式 I 与化合物 11 的结构式进行对比，丙烯酸酯基的乙烯基对应于变量 Z¹ 及 Z²，丙烯酸酯基的羧基对应于变量 Y¹ 及 Y²，亚正丁基 -(CH₂)₄- 对应于变量 A¹ 及 A²，以及右手边的碳酸酯基对应于变量 Y⁵。式 I 中变量 r 取 0 值，并且结构部分 (Y³-T²)_s 中的变量 Y³ 及 T² 分别定义为 -CO-O- 及 2,6-亚萘基，其中变量 s 取 1 值。

[0295] A) 下示化合物的制备

[0296]



("NpNp")

[0297] 将 9.41g (0.05mol) 6-羟基-2-萘甲酸、24.03g (0.15mol) 2,6-二羟基萘、0.8g 对甲苯磺酸一水合物及 3 滴浓硫酸于 100mL 甲苯中的混合物在回流下加热 12h，其中不定时添加浓硫酸 (每 3h 加 3 滴)。将所得悬浮液冷却至室温并过滤。将滤饼悬浮于甲醇中，将悬浮液搅拌 3h，并最后滤出固体。获得 10.9g 6-羟基-2-萘甲酸 6-羟基萘酯 ("NpNp")，为褐色固体，其未经进一步纯化即于随后步骤中处理。

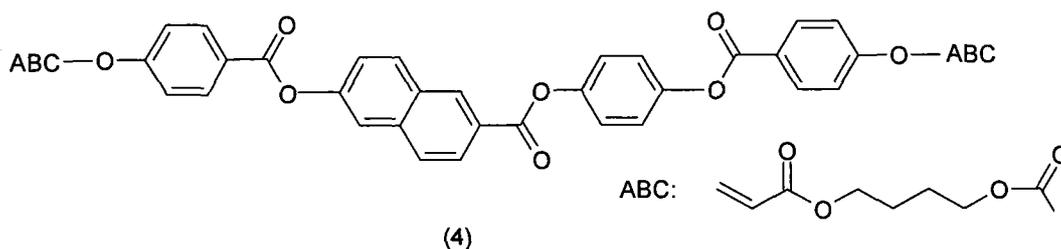
[0298] B) 本发明化合物 11 的制备

[0299] 将 10g (0.048mol) 氯甲酸 4-丙烯酰氧基丁酯在 0℃ 下逐滴添加至 6.6g (20mmol) NpNp、7.6g (0.06mol) N,N-二甲基环己胺及 0.03g 4-羟基-TEMPO 于 40mL DMF 的溶液中。在将反应混合物在此温度下搅拌另一小时之后, 让其缓慢温热至室温。在 40℃ 下加热 4 小时之后, 添加 150mL 水, 并用浓盐酸将 pH 值调整至 4 至 5。在滗析所得混合物且将剩余粘性糊状物用 50mL 甲醇搅拌过夜之后, 获得褐色固体, 并通过柱色谱法 (SiO₂, 10 : 1 的甲苯 / 丙酮) 纯化。获得 7.7g (理论值的 62%) 所需化合物 11, 为白色固体。

[0300] 其它合成:

[0301] VI. 下式的本发明化合物 4 的制备

[0302]



[0303] 将通式 I 与化合物 4 的结构式进行对比, 丙烯酸酯基的乙烯基对应于变量 Z¹ 及 Z², 丙烯酸酯基的羧基对应于变量 Y¹ 及 Y², 亚正丁基 -(CH₂)₄- 对应于变量 A¹ 及 A², 并且右手边的碳酸酯基对应于变量 Y⁵。结构部分 (-T¹-Y⁴)_r 中的变量 T¹ 及 Y⁴ 分别定义为 1,4-亚苯基及 -CO-O- 基, 其中变量 r 取 1 值; 结构部分 (Y³-T²-)_s 中的变量 Y³ 及 T² 分别定义为 -CO-O- 及 1,4-亚苯基, 其中变量 s 取 2 值。

[0304] 将 8.2g (25mmol) 4-(4-丙烯酰氧基丁氧基羰氧基) 苯甲酸 (与文献 W097/00600 A2 中第 33 页 Bb 部分公开的程序类似合成)、5 滴 DMF 及催化量的 4-羟基-TEMPO 于 60mL 草酰氯中的混合物在室温下搅拌 1h。随后减压蒸馏出过量草酰氯, 并将残余物高真空干燥。将所得固体溶解于 30mL CH₂Cl₂ 中, 并在 0℃ 下将其缓慢添加到 2.8g (10mmol) NpPh 及 3.8g (30mmol) N,N-二甲基环己胺于 70mL CH₂Cl₂ 中的溶液中。将反应混合物在室温下搅拌 14h, 并在 40℃ 下加热 6h。随后添加 200mL 甲醇, 并过滤出沉淀的黄白色固体。为了纯化, 将该固体悬浮于 50mL 甲醇中的悬浮液搅拌 12h。过滤和干燥之后, 获得 6.4g (理论值的 75%) 所需化合物 4, 为白色固体。

[0305] 本发明化合物的相行为的测定:

[0306] 本发明化合物在加热及冷却过程中的相行为可见于下表 C1。各相的说明遵照通用符号 (对于此主题, 参见例如 Pure Appl. Chem, 2001, 73, 845-895; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 2000 电子版, 第 3.1 章 "Thermotropic Liquid Crystal Polymorphism"; Angew. Chem. 2004, 116, 6340-6368)。"K" 选择来表示结晶相; "poly" 指示发生或已发生聚合。"Δn" 指示特定向列型化合物的折射率的各向异性。

[0307] 除非另有指出, 否则 An 值在 20℃ 下通过标准方法测定 (例如 S. T. Tang, H. S. Kwok, J. App. Phys. 2003, 89, 1, 第 80 页及往下各页以及 G. Pelzl, "Handbook of Liquid Crystals", 第 2A 卷, 第 2.4 章 "Optical Properties of Nematic Liquid Crystals", 128-141, 1998, 编者 D. Demus, J. W. Gooby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill.

Wiley-VCH 及其引用的出版物)。

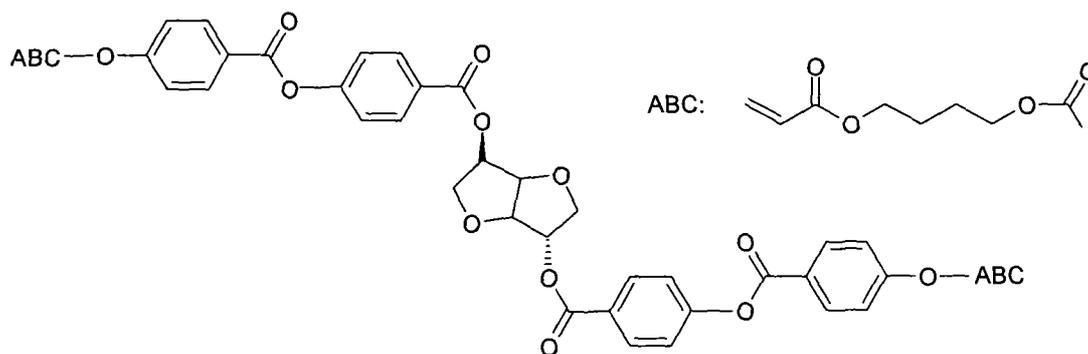
[0308] 表 C1

[0309]

| 化合物 | 相行为 | $\Delta n(20^\circ\text{C})$ | |
|-----|--------------------------|------------------------------|------|
| 加热 | 注释 | | |
| 1 | K 68 poly | - | - |
| 2 | K 128-131 N 144-150 poly | - | - |
| 3 | K 74-120 I | - | - |
| 5 | K 54-67 N 82-83 I | 化合物可过冷 | 0.16 |
| 6 | K150 N poly | - | - |
| 7 | poly | - | - |
| 8 | poly | - | - |
| 9 | K 134 poly | - | - |
| 10 | K 119-122 N 230 poly | 化合物可过冷 | 0.29 |
| 11 | K 68-77 N 144-150 I | 化合物可过冷 | 0.19 |
| 12 | K 105 N 220 poly | - | - |
| 13 | K 103-105 N poly | - | 0.20 |
| 14 | K 86-87 N 174-179 I | 化合物可过冷 | 0.20 |
| 15 | K 73-76 N 155-158 I | 化合物可过冷 | 0.20 |
| 16 | K 72-76 N 143-147 poly | 化合物可过冷 | 0.19 |
| 17 | K 65-75 N 131-133 poly | 化合物可过冷 | 0.18 |
| 18 | K 53-56 N 108-111 I | 化合物可过冷 | 0.16 |
| 19 | K 118-130 N 180 poly | 化合物可过冷 | - |
| 20 | K 109-112 N 180 poly | 化合物可过冷 | - |
| 21 | K150-156N 200 poly | 化合物可过冷 | - |
| 22 | K 78-82 N 139-141 I | 化合物可过冷 | - |
| 23 | K140-144 I | 单向转变的中间相 | - |
| 24 | K117-118N 145-149 poly | 化合物可过冷 | - |
| 25 | K 114-122 N poly | - | - |
| 26 | K 90 poly | - | - |
| 27 | K 98-102 N 160 poly | 化合物可过冷 | - |
| 28 | K 84-90 N 172-180 I | 化合物可过冷 | 0.18 |
| 29 | K 142 N poly | - | - |
| 30 | 熔点 :93-96°C澄清点 :113°C | 化合物可过冷 | - |
| 31 | K 146-161 N poly | - | - |
| 32 | K 65-69 I | - | - |
| 33 | K106-109 N 130 poly | 化合物可过冷 | 0.21 |
| 34 | K 68-71 N 139 poly | 化合物可过冷 | 0.20 |
| 35 | K 65-78 N 140 poly | 化合物可过冷 | 0.19 |
| 36 | K 56-63 N 155-166 I | 化合物可过冷 | 0.18 |
| 37 | K 58-63 N 120 poly | 化合物可过冷 | 0.18 |
| 38 | K 105 N poly | - | - |

[0310] 所选手性向列型组合物在加热及冷却过程中的相行为可见于下文的表 C2。手性向列型组合物（在表 C2 中，所出现的手性向列相指定为“N*”）通过将 6mol% 式 (39) 的掺杂剂

[0311]



(39)

[0312] 与 94mol% 表 C1 中制定的适当化合物混合而获得。

[0313] 表 C2

[0314]

| 组合物 | 化合物 | 掺杂剂 | 相行为 |
|-----|-----|-----|---------------------|
| 1 | 15 | 39 | K 77-80 N*120 poly |
| 2 | 17 | 39 | < 30 N*123-127 I |
| 3 | 33 | 39 | K 96-106 N*138 poly |
| 4 | 34 | 39 | < 30 N*131 poly |

[0315] 由表 C1 及 C2 可知,尤其是对于在内消旋配合分子结构中具有侧取代基(例如烷基(参见表 C1 中化合物 13 至 18 及表 C2 中组合物 1 及 2)或烷氧羰基(参见表 C1 中化合物 33 至 37 及表 C2 中组合物 3 及 4))并且这些侧取代基的烷基链长度渐增的化合物,它们具有更广范围存在的向列相或手性向列相、更低熔点及澄清点的趋势及显著的过冷效应,这对于本发明化合物及液晶组合物的性能特性是有利的。

[0316] 此外,可以使用上文所述的本发明向列型化合物或手性向列型组合物来生产低至几微米的低厚度的聚合物膜,该膜具有优良的均一向列或手性向列排列及高稳定性。这些膜例如通过将这些化合物或组合物的溶液(可能的溶剂包括例如甲基乙基酮、四氢呋喃或甲苯以及这些溶剂的混合物)刮刀涂覆至聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或三乙酰基纤维素(TAC)底材(这些通常为膜)上并随后 UV 固化而获得。对于有关生产这类膜的精确程序,参看例如文献 WO 99/11733 A1。