

申請日期：88.12.7

案號：88121538

類別：C07F 7/8, C07J 3/60

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

426686

一、 發明名稱	中文	具有高度防紫外線性能之液晶型聚矽氧
	英文	Liquid-crystalline silicones having increased UV stability
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 諾爾曼·海拜勒博士 2. 尤爾根·曲浦飛博士 3. 豪爾斯特·萊蓋拜爾
	姓名 (英文)	1. Dr. Norman Haerberle 2. Dr. Juergen Kuepfer 3. Horst Leigeber
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國慕尼黑市維里巴德路五一號甲 2. 德國慕尼黑市西德勒路十號 3. 德國奧倍哈親市考勒西塔特路二十一號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商·電化工業聯合公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Consortium fuer elektrochemische Industrie GmbH
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國慕尼黑市斯勒史達特街二十號
	代表人 姓名 (中文)	1. 符藍克·繆勒博士
	代表人 姓名 (英文)	1. Dr. Frank Mueller



本案已向

國(地區)申請專利

德國 DE

申請日期

案號

主張優先權

1998/12/14 198 57 691.9

有

DE 1998/05769/1

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明與紫外線抗力高之可交聯液晶型有機矽氧烷及其製備方法與用途有關。

舉例言之，美國專利US-A-5,211,877及US-A-5,362,315中曾原則上公開過可交聯液晶有機矽氧烷之製備方法及用途。除係決定性能之主要因素之介晶體外，該等化合物亦含有(依照可調整之比例)分子組成分，該等分子組成分首先促成該等聚矽氧之介晶體性能，其次經由附帶之可聚合基，藉三-維交聯作用，能不可逆地將如此製得之交聯液晶型聚矽氧之某些物理及化學性能加以固定。視其他可共聚合介晶體之混合物及／或其他對掌化合物及其他交聯組成分之混合物之類型及數量而定，舉例言之，亦可製備若干顏料其顏色係以經共聚合、具有光學活性之介晶體膽甾型相為主者。

雖然美國專利US-A-5,211,877及US-A-5,362,315中所述之液晶型顏料可滿足大多數要求條件，但其缺點是防紫外線之性能仍欠佳。

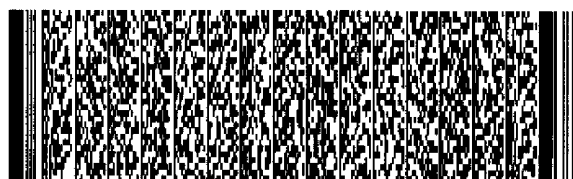
所以本發明之目的係提供若干更適當之交聯劑成分俾可用以製備分子結構較佳而耐紫外線之液晶型有機矽氧烷。

本發明與含有具有化學通式(1)單元之可交聯液晶型有機矽氧烷有關



其中

R 係C₁-C₄-烷基，



五、發明說明 (2)

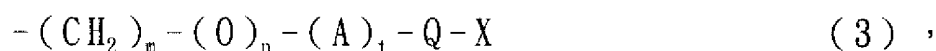
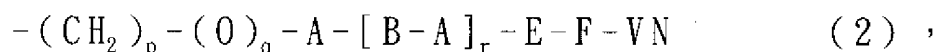
Mes 係至少一個具有化學通式(2)及(必要時)具有化學通式(3)之基，

b 係0、1或2，及

c 係0、1、2、3或4，

但b與c之和最多是4，

此具有化學通式(2)及(3)之基具有下列結構：



其中

A 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括：1,4-伸環己環、4,4'-伸聯環己基、1,4-伸苯環、2,6-伸萘基、2,7-伸萘基、2,5-伸(1,3-二噁烷基)環及嘧啶基，

Q 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括：-COO-、-OCO-、-O-、一化學鍵及-O-(C=O)-O-，

X 係一膽固醇基、二氫膽固醇基、多利烯基、異山梨糖醇酐基、異甘露糖醇酐基或膽酸基或選自一個族群之未經取代或經取代之基，該族群包括：1,4-伸苯基、4,4'-伸聯苯基、1,4-伸環己基、4,4'-聯環己基、4,4'-伸環己基伸苯基、2,5-伸(1,3-二噁烷基)及嘧啶基，其中之取代品可能是：C₁至C₅-烷氧基、C₁至C₅-烷基、氟基、氯基或硝基，

B 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括：一化學鍵、-O-CH₂-、-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-COO-及



五、發明說明 (3)

-OCO-

E 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括：一化學鍵、-O-、-COO-、-OCO-及-CH₂-O-

F 係一0至11個CH₂基之鏈，其中個別、不相鄰之CH₂基可由氧替代，

VN 係一-COO-CH=CH₂、-COO-C(CH₃)=CH₂或-O-CH=CH₂基，一環氧乙基或-(CH₂)_u-OCH=CH₂基，

u 係一2至8之整數，

m及p係3至7之整數，

n及q係0或1，

t 係1至3之整數，及

r 係1至3之整數，

但環A與B基結合之組合體不可能成為脂族、芳族或雜芳族羧酸之苯基酯衍生物。

本發明之基本理念是：經發現習知可交聯液晶型有機矽氧烷及經交聯聚矽氧之防紫外線性能差主要係由於使用羧酸苯基酯作為介晶體成分，該等羧酸苯基酯可藉廉價及技術簡易之正常酯化反應製得。但曝露在紫外線環境下，酚酯之若干部分實施再排作用，該再排作用在文獻上習稱“福立斯光再排作用”。即使日光亦含有足夠之紫外線以產生該項再排作用。

在該再排過程中，用以增加液晶相之4-取代苯基酯或混入介晶體部分之該等酯類片段可形成芳族酮與其他化合物之混合物，該等混合物通常經比較牢固地染色，而且其



五、發明說明 (4)

中原來在4-位置酚氧上之取代品則移至阻止液晶相形成之其他位置。自羧型結合基形成之酮基同樣亦阻止液晶相之形成。

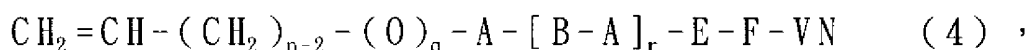
含有具有化學通式(1)單元之可交聯液晶型有機矽氧烷不會有含有羧酸苯基酯之介晶成分。如此可使含有具有化學通式(1)單元之液晶型有機矽氧烷之防紫外線性能更佳。

側面苯基取代品，例如：氟基，在正位1-及4-之取代品不會導致防紫外線性能之減弱。

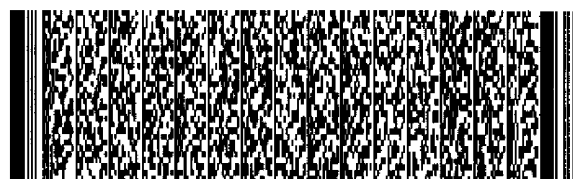
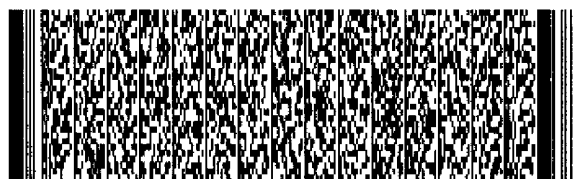
該等可交聯液晶型有機矽氧烷最好含有1至70個具有化學通式(1)之單元。

為達成若干特殊性能，本發明之化合物可與①隔離之其他成分(例如：交聯劑成分，如：個別化合物或該等化合物之混合物)及／或與②其他賦予性能、可共聚合之化合物[例如：其他可實施氫矽化作用以確定預期性能(例如：預期反射波長)之對掌化合物，或與③不可共聚合之化合物混合在一起，並將其交聯在一起。

更有若干可共聚合之交聯劑成分可能是習知化合物，最好載有一終端，因此在伸長分子之一端有可實施氫矽化作用之雙鍵或三鍵，另一端有一可交聯之基，例如：丙烯醯基或甲基丙烯醯基。舉例言之，該等化合物構形成為化學通式(4)



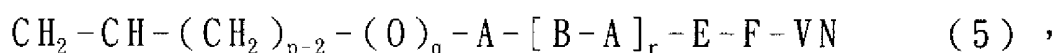
其中A、B、E、F、VN、p、q及r可採用化學通式(2)及(3)



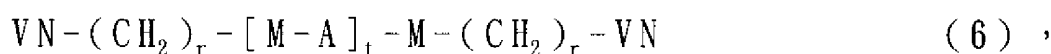
五、發明說明 (5)

所賦予之意義，(必要時)，若整個系統之防紫外線性能不受波及，但其他合意性能(例如：所製交聯液晶型有機矽氧烷之低玻璃轉移溫度及／或高交聯密度)仍能達成之場合，亦可能添加若干比例之交聯劑成分(該等交聯劑成分亦可能含有酚酯基)。此類化合物之實例係WO 94/09086中曾公開之4-烯丙基氧苯甲酸4-甲基丙烯醯基氧苯基酯。

此外，其他含有至少一個而且許多個可聚合基之介晶型或非介晶型化合物可與本發明之有機矽氧烷混合在一起並反應生成三維交聯之非溶性液晶型物質，例如：顏料。該等可混合之化合物係具有化學通式(5)之交聯劑成分



其中A、B、E、F、VN、p、q及r代表之意義與化學通式(2)內所賦予者相同，具有化學通式(6)之介晶型化合物雙丙烯酸酯或雙甲基丙烯酸酯



其中

M 係一氧原子、一羧基或一氧羰基，及

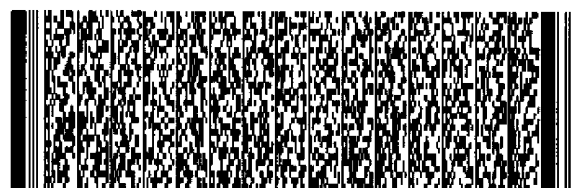
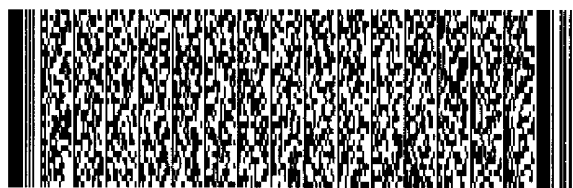
VN、A、r及t可採用上述之意義。

該等化合物可單獨使用或以具有化學通式(5)及(6)不同化合物之混合物或與非介晶型雙丙烯酸酯及／或雙甲基丙烯酸酯之混合物使用。

在化學通式(5)中，

p 最好係3至6，

a 最好係0、1或2，



五、發明說明 (6)

A 最好係一1,4-伸苯基，及

VN 最好係一甲基丙烯酸酯基。

可用作添加成分之非介晶型化合物實例是：直鏈或分枝脂族或環脂族二醇或三醇之雙丙烯酸酯及雙甲基丙烯酸酯，或聚醚、脂族二醇之三甲基丙烯酸酯或雙乙烯基醚，個別地或以該等化合物之混合物方式。

此外，本發明之液晶型有機矽氧烷亦可與若干物質加以混合，該等物質不含可聚合基及實施聚合作用之後在形成之物質內具有外助塑劑功能。此類化合物之實例是：酞酸二酯、癸二酸二酯或通常作此用途之化合物。

實施交聯作用前，該等液晶型有機矽氧烷亦可與其他賦予性能、可共聚合化合物加以混合，例如：其他對掌、可實施氫矽化作用或不可實施氫矽化作用之化合物，俾形成預期之性能，例如：預期之反射波長。同樣地，亦可混以染色化合物。

因其具有特殊性能(例如：由其製成之產品彈性高、容易獲得該等化合物及由其製得之色劑之亮度高)，該等化合物最好具有化學通式(1)，其中

R 係一甲基，

m 及 p 係3至5之整數，

X 係一膽固醇基、多利烯基、異山梨糖醇酐基或未經取代之基或4-經取代之苯基(其取代品為 C_1 至 C_3 -烷氧基、 C_1 至 C_3 -烷基、氟基或硝基)，及

B 係一化學鍵或 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 或 $-CH_2-CH_2-$ 基。



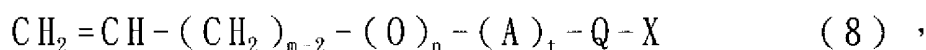
五、發明說明 (7)

本發明之防紫外線有機矽氧烷以開鏈型、環型或矽倍半氧烷為佳，尤以環型矽氧烷更佳。

本發明之防紫外線、可交聯性高之液晶型有機矽氧烷，原則上可用習知方法使含有具有化學通式(7)之有機矽氧烷化合物



其中R、b及c代表之意義與化學通式(1)內所賦予者相同，最好在有至少一種鉑族金屬及／或其化合物存在之情況下，與具有化學通式(5)及(必要時)(8)之化合物反應而製得，

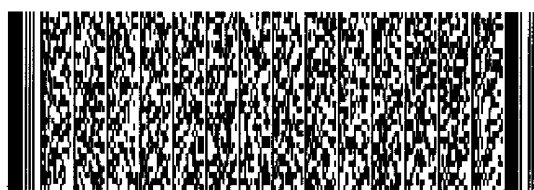
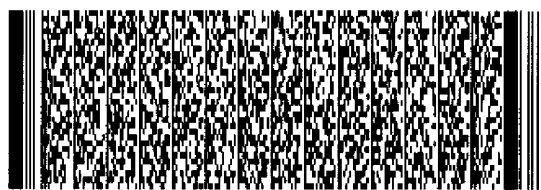


其中A、Q、X、m、n及t所代表之意義與化學通式(3)內所賦予者相同。

具有化學通式(5)之化合物之新穎特性是：其合意之棒狀分子之一端有一可實施氫矽化作用之終端雙鍵、另一端具有一活性異於烯基之可聚合基，但並不阻止烯屬雙鍵之氫矽化作用。

上述反應之實施最好係在有至少一種鉑族金屬及／或其他化合物存在作為催化劑之情況下。視個別活性而定，具有化學通式(7)及(8)之化合物之總莫耳數對應於具有化學通式(7)之有機矽氧烷內所有矽-氫鍵總數之0.75至1.25倍。

具有化學通式(7)及(8)之化合物組成分之選擇範圍甚廣，但具有化學通式(5)之矽烷有至少一個矽-氫鍵係與具



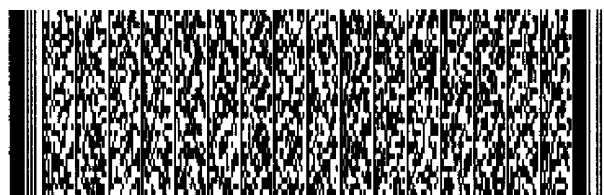
五、發明說明 (8)

有化學通式(8)之化合物實施反應。

輔助劑之實例是：習知之無機或有機顏料、黏著促進劑、其他聚合物、乳化劑、安定劑及其他傳統式添加劑。

可影響本發明方法之鉑金屬及／或其化合物（以下簡稱為鉑催化劑）之實例是：鉑、鈀、銨、銨及其化合物，其中以鉑及／或其化合物較佳。以往將直接鍵結在矽原子上之氫添加在脂族不飽和化合物上所用之所有催化劑亦可用於此處。該等催化劑之實例是：細碎金屬鉑（亦可能敷在支撐體上，例如：二氧化矽、氧化鋁或活性碳）、鉑化合物或複合物，例如：鹵化鉑，如： PtCl_4 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，鉑-烯複合物、鉑-醇複合物、鉑-烷氧化物複合物、鉑-醚複合物、鉑醛複合物、鉑酮複合物（含有 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與環己酮之反應生成物）、鉑-乙烯基矽氧烷複合物（尤其含有微量或不含無機鍵結鹵素之鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷複合物，二氯化雙（伽瑪甲基吡啶基）鉑，二氯化三亞甲吡啶基鉑、二氯化二環戊二烯基鉑、二氯化（二甲基亞碲）伸乙基鉑（II），及四氯化鉑與一烯烴及一初級胺或一次級胺或初級及次級胺之反應生成物（例如：溶於1-辛烯之四氯化鉑與次級-丁胺之反應生成物）或鉑-鉑複合物。

鉑催化劑之使用量以0.05至0.50毫莫耳為佳，其計算總是以鉑元素及反應成分之莫耳數為基準—亦即具有化學通式(2)或(3)之化合物或含有至少一個直接鍵結矽之氫原子之矽氧烷衍生物—其存在之數量係低於化學計量或等於



五、發明說明 (9)

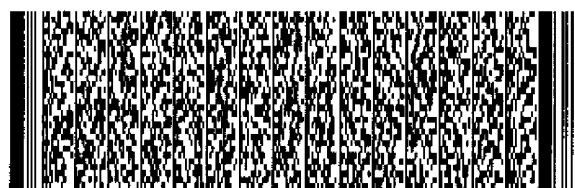
化學計量。

反應以在溫度 0°C 至 150°C 及壓力0.05百萬帕斯卡至2.0百萬帕斯卡之情況下實施為佳。

若具有化學通式(7)之矽氧烷或具有化學通式(5)及/或(8)之化合物之反應速率太慢，該方法亦可在較高溫度、較高壓力及有較多鉑催化劑存在之情況下實施。

該反應之實施最好係在一溶劑(尤以非質子性溶劑更佳)內；沸點高達 160°C (尤以高達 120°C 更佳)之溶劑或溶劑混合物、壓力總是在0.1百萬帕斯卡(絕對)較為合意。溶劑之實例是：酯類，如：乙酸甲基酯、乙酸乙酯、乙酸正-及異丙基酯、乙酸正-、次級-及第三級-丁基酯、甲酸乙酯及碳酸二乙基酯；醚類，如：二噁烷、四氫呋喃、二乙基醚、二-正-丙基醚、二異丙基醚、二正-丁基醚、乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、二乙二醇二甲基醚及苯基甲基醚、氯化烴類，如：二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯及氯化苯；烴類，如：戊烷、正-己烷、己烷異構物混合物、環己烷、庚烷、辛烷、石油精、石油醚、苯、甲苯及二甲苯；酮類，如：丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮；或該等溶劑之混合物。

溶劑一詞並非指所有反應成分必須溶解在其中。該反應亦可在一種或更多種反應物之懸浮液或乳化液內實施。該反應亦可在具有互混性間隙之溶劑內實施，其中總是有至少一種反應物可溶解於每個混合物相內。



五、發明說明 (10)

必要時，與添加劑形成一混合物，該等液晶型有機矽氧烷亦可藉自由基或藉光交聯作用實施三維交聯。

該等經交聯之液晶型有機矽氧烷可用作顏料或用以製造光學元件，如：結構式濾光鏡、偏振鏡及延遲片。

舉例言之，美國專利US-A-5,221,759中曾公開具有化學通式(5)之化合物之製備方法。

除另有說明外，在下列諸實驗例中，

- a) 所有數量數據均以重量計；
- b) 所有壓力均係0.10百萬帕斯卡(絕對)；
- c) 所有溫度均係20℃；
- d) 所用下列縮寫之意義為：

C = 晶型

N = 向列型

S = 層列型

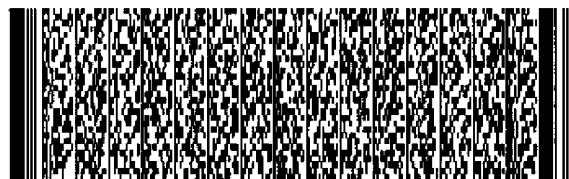
Fp. = 熔點

BHT=2,6-二-第三級-丁基-4-甲基酚

實驗例：

實驗例1：4-烯丙氧基苯甲酸4-甲基丙烯酯基氧基環己基酯，實驗例物質1

在85℃溫度下將58公克(0.5莫耳)之反-1,4-環己烷二醇(藉“高分子化學”14(1954)、第179等頁所述巴茲爾及福立茲方法，將市售順/反混合物二乙酸酯加以部分結晶並將分離出來之反-二乙酸酯加以水解而製得)溶解於300毫升乙二醇二甲基醚內，添加25公克(0.25莫耳)三乙胺，



五、發明說明 (11)

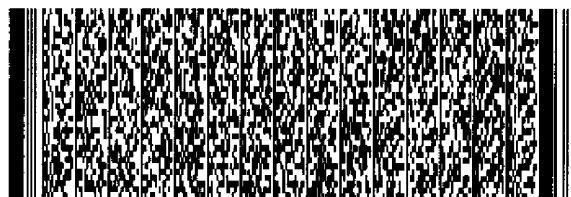
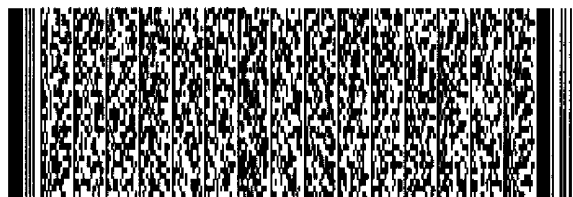
並在85℃溫度下將49公克(0.25莫耳)氯化烯丙氧基苯甲酯基徐徐滴入。在85℃溫度下將該混合物攪拌5小時之後，加以冷卻及蒸發，殘留物則以甲苯／水搖動之。將有機相加以乾燥及蒸發，在60℃溫度下將殘留物溶解於甲基第三級-丁基醚內。添加庚烷直至開始結晶並加以冷卻俾純化該產品。最後製得30公克4-烯丙氧基苯甲酸-[反-4-羥基環己基]-酯(27%)。

將27.6公克(0.1莫耳)烯丙氧基苯甲酸反-4-羥基環己基酯、0.1公克2,6-二-第三級-丁基-4-甲基酚及20.9公克(0.13莫耳)甲基丙烯酐溶解在10毫升甲苯內，添加0.2公克4-甲苯磺酸，在不停攪拌之情況下將該混合物加熱至110℃。在110℃溫度下攪拌該混合物75分鐘之後，將甲苯及多餘之甲基丙烯酐蒸餾出去，殘留物則溶解於200毫升甲基第三級-丁基醚內，用0.5規定濃度之氫氧化鈉溶液將多餘之甲基丙烯酸清洗掉。用水清洗該混合物，用硫酸鈉乾燥之並蒸發至乾。將殘留物置入80毫升二乙基醚內，並將該溶液加以冷卻，在冷卻過程中標的產物得以結晶出來。在60℃溫度下將蒸發母液之殘留物置入庚烷內，分離出來一種不溶性成分，第二部分預期之酯結晶出來。該兩成分自庚烷之再結晶所得標的產物之產率為64%，

$C_{20}H_{24}O_5 = 344.4$ ，熔點為82至84℃，澄清點為86℃。

實驗例2：4-烯丙氧基苯基乙酸4-甲基丙烯酯基氧基甲基-反-環己基-1-甲基酯，實驗例物質2

將166.2公克(1莫耳)市售4-羥基苯基乙酸甲基酯(亞

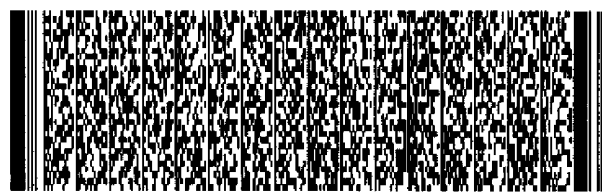
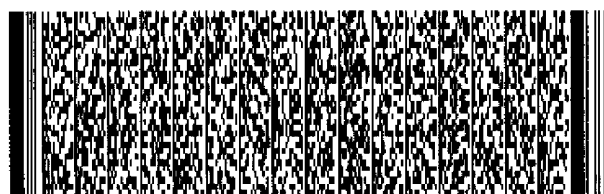
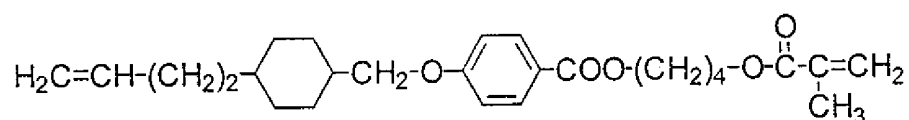


五、發明說明 (12)

克羅斯公司，D-41470 諾伊斯市)，181.5 公克(1.5 莫耳) 溴化烯丙基及415 公克碳酸鉀懸浮於400 毫升甲基乙基酮內，在不停攪拌之情況下將該混合物加熱至回流並繼續保持回流6 小時。將該混合物加以冷卻及過濾，並蒸發濾液，將殘留物加以分餾，在沸騰溫度範圍90 至97 °C 內及壓力0.05 百帕斯卡之情況下製得173 公克(83.8%)之預期酯。用甲醇／氫氧化鉀以傳統方式將該酯加以水解生成自由酸。該酸經自石油精再結晶之後，其沸點為100 至140 °C 及其熔點為82 °C。

以4-甲苯磺酸為催化劑，於溶劑正-戊烷內，依照1:1 莫耳比，用甲基丙烯酸對反-1,4-環己烷二甲醇(亞克羅斯公司，D-41470 諾伊斯市)實施共沸單酯化作用。在60 °C 溫度下，於甲苯內使8.8 公克(0.04 莫耳)該液態一甲基丙烯酸酯與8.5 公克(0.04 莫耳)氯化4-烯丙氧基苯基乙醯基(由上述酸與氯化硫氧基實施傳統式反應而製得)；在壓力0.013 百帕斯卡情況下，沸點為92 至94 °C)及4.5 公克三乙胺(0.045 莫耳)反應，將該混合物加以冷卻，將氯化氫胺沉澱物過濾掉，用0.2 規定濃度之氫氧化鈉溶液清洗該產物，之後依序用水、用0.2 規定濃度之鹽酸及用水清洗，最後以共沸方式予以乾燥並蒸發之。該標的產物係液態。

實驗例3：4-(4-反-3-丁烯基-環己基甲基)氧基苯甲酸4-甲基丙烯醯基氧基丁基酯，實驗例物質3

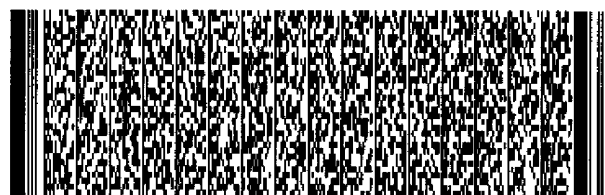
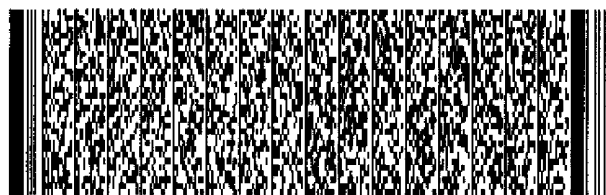


五、發明說明 (13)

將45公克(0.31莫耳)1,4-環己烷二甲醇溶解在750毫升吡啶/二氯甲烷(1:1),並在不停攪拌及溫度0℃之情況下將60公克(0.32莫耳)氯化4-甲基亞砷基滴入750毫升該同樣混合物內,歷時9小時。在20℃溫度下繼續攪拌該混合物12小時之後,將其加以蒸發,用醚將殘留物加以稀釋,再用2規定濃度之硫酸加以酸化並以水清洗之。將雙甲苯磺酸酯沉澱物過濾掉之後,蒸發殘留物,製得58公克(62%)油狀一甲苯磺酸酯。在110℃溫度下,於甲苯內使該數量之一甲苯磺酸酯與30.7公克(0.2莫耳)六甲基二矽氮烷反應直至氮完全釋出並在減壓下實施蒸發而製得1-三甲基矽烷氧基甲基環己烷-4-甲醇之甲苯磺酸酯(淡黃色油狀,幾乎定量)。

在0至10℃溫度下,於醚總體積230毫升內,由27毫升(0.3莫耳)溴化烯丙基及8.5公克(0.35莫耳)鎂製得一格任亞溶液,在有0.2公克 LiCuBr_4 存在作為催化劑、溫度20℃及不停攪拌之情況下,同時將該溶液滴入(1小時)醚內成為上述矽烷基醚溶液(溶解於100毫升醚內)。一沉澱物形成。完成反應1小時之後,在35℃溫度下繼續攪拌12小時,將該混合物倒入冰水內,用鹽酸酸化之並加以徹底攪拌,在此期間三甲基矽烷基得以斷裂開。實施相分離、乾燥及蒸發之後,將殘留物加以分餾,在壓力12百帕斯卡及溫度128至130℃之情況下製得21公克(52%)4-(丁-3-烯基)-1-羥基甲基環己烷。

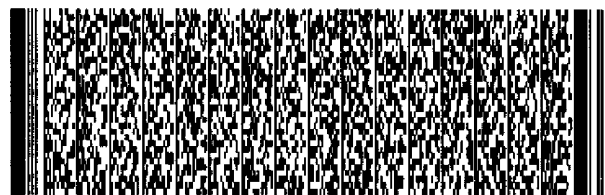
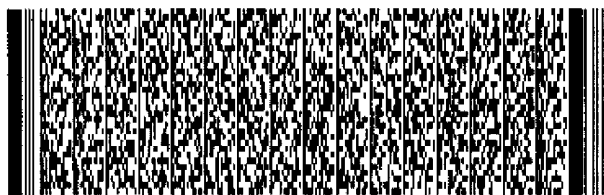
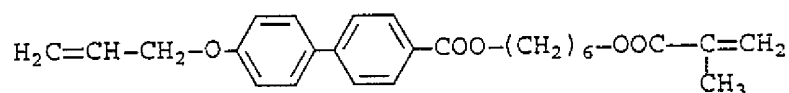
該醇與氯化4-甲基亞砷基/吡啶之傳統反應生成該醇



五、發明說明 (14)

之甲苯磺醯基酯(黃色液體;91%產率)。將65公克(0.2莫耳)上述甲苯磺醯基酯加入36.5公克(0.24莫耳)由第三級-丁氧化鉀溶於第三級丁醇內所形成之溶液內,在不停攪拌之情況下將混合物加溫至回流並在回流情況下繼續攪拌8.5小時。冷卻後,將該混合物加以水解並以甲基第三級-丁基醚萃取之,用水清洗有機相兩次,並將其加以乾燥及蒸發。該殘留物係在2規定濃度氫氧化鈉溶液與甲基第三級-丁基醚之間再加以分配,將純化程序重複一遍,製得37公克(60%)4-(丁-3-烯基環己基甲氧基)苯甲酸甲基酯。用氫氧化鉀/甲醇以傳統方式將該酯加以水解生成自由酸,使該酸以習知之方式與氯化硫氧基反應生成氯化4-(丁-3-烯基-環己基甲氧基)苯甲醯基。將18公克(0.06莫耳)該酸性化合物及10.0公克(0.063莫耳)市售一甲基丙烯酸1,4-丁烷二醇(多科學公司,D-69208,艾派爾漢姆市)溶解在15毫升甲苯內,再將由6.1公克(0.067莫耳)三乙胺溶解在40毫升甲苯所形成之溶液徐徐滴入,歷時5分鐘。在50℃溫度下攪拌該混合物30分鐘,加溫至80℃,並在該溫度下繼續攪拌2小時。之後將該混合物加以冷卻,濾除沉澱之氯化氫胺,先用0.5規定濃度鹽酸清洗再用水清洗,並加以乾燥及蒸發。於矽膠塔內將該殘留物加以純化。所得標的產物之熔點為22至25℃。

實驗例4: 4'-烯丙氧基[1,1']-聯苯基-4-羧酸6-甲基丙醯基氧基己基酯, 實驗例物質4

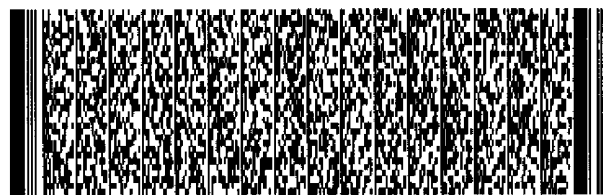
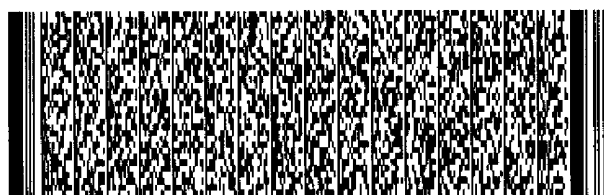


五、發明說明 (15)

市售4'-羥基[1,1']-聯苯-4-羧酸(阿爾德瑞奇公司, D-89555 斯特恩漢姆市)之甲基酯係用甲醇及硫酸作催化劑製得,從而用碳酸鉀/溴化烯丙基在甲基乙基酮內作為溶劑製備4'-烯丙氧基[1,1']-聯苯基-4-羧酸甲基酯(熔點149°C)。用氫氧化鉀/甲醇將該酯實施傳統式水解作用則生成自由酸,再使該酸與氯化硫氧基實施同樣之傳統式反應可變成酸性氯化物。將9.4公克(34.5毫莫耳)該酸性氯化物及0.1公克丁基化羥基甲苯溶解在甲苯中,在室溫及不停攪拌之情況下,將由5.5公克(34.5毫莫耳)1,4-丁烷二醇-甲基丙烯酸酯及4.0公克(39.7毫莫耳)三乙胺溶於甲苯所形成之溶液徐徐滴入。之後在45°C溫度下加熱90分鐘並冷卻之,將氯化氫三乙胺濾除並將濾液加以精製。所得粗品自異丙醇實施再結晶作用,其相性狀為:C 68 S < 120 I(分解)。

實驗例5: 4-烯丙氧基苯甲酸4-(6-甲基丙烯醯基己基)環己基酯, 實驗例物質5

將55.2公克(0.2莫耳)依照實驗例1所述製得之烯丙基氧基苯甲酸反-4-羥基環己基酯溶解在300毫升無水甲苯中,在溫度105°C及不停攪拌之情況下,歷時60分鐘,將43公克(0.205莫耳)氯化6-溴己醯基(由自由酸與氯化硫氧基實施傳統反應而製得;在0.04毫巴壓力下沸點為60至62°C)徐徐滴入。在105°C溫度下繼續攪拌該混合物90分鐘,在減壓下將溶劑脫餾出去,用石油精/甲基第三級-丁基

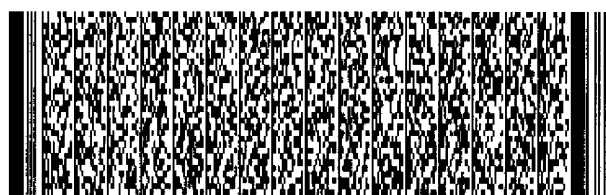


五、發明說明 (16)

醚(20 : 1)將殘留物結晶出來，製得83公克(92%)4-烯丙基氧基苯甲酸反-[4-(6-溴己酰基)環己基]酯，熔點56℃。將79公克(0.174莫耳)該酯、25公克(0.21莫耳)甲基丙烯酸鉀及0.2公克2,6-二-第三級-丁基-4-甲基酚(安定劑)溶解在400毫升二甲基甲酰胺內，在不停攪拌之情況下將該混合物加熱至70至75℃歷時3小時。在減壓情況下將溶劑蒸餾出去，將殘留物置入400毫升甲基第三級-丁基醚內，先以水清洗該溶液，其次用0.05規定濃度氫氧化鈉溶液及最後再用水清洗之，加以乾燥及蒸發。將殘留物自甲醇中再加以結晶，生成70公克(87.5%)標題化合物，該化合物之熔點為50℃及澄清點為55℃。

實驗例6(比較例)：習知液晶型聚矽氧，實驗例物質6

於71公克(0.13莫耳)4-烯丙基氧基苯甲酸膽固酯內添加170毫升甲苯。在不停攪拌之情況下將該懸浮液加熱至沸騰，並使甲苯達到初期共沸蒸餾，俟該混合物冷卻至約60℃之後，添加21公克(0.351莫耳)1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷及環辛二烯基二氯鉑催化劑溶解在二氯甲烷中之0.5%重量比濃度溶液0.5公克。將該反應溶液加溫至85℃並攪拌1小時。將該混合物冷卻至約40℃之後，添加65.5公克(0.194莫耳)4-烯丙基氧基苯甲酸4-甲基丙烯酰氧基苯基酯，0.08公克(0.035莫耳)丁基化羥基甲苯及環辛二烯基二氯鉑催化劑溶解在二氯甲烷中之0.5%重量比濃度溶液1.06公克。隨後將該溶液加溫至約75℃並攪拌1.5小時。俟該混合物冷卻至室溫之後，添加39.4公克(0.116莫耳)4-烯丙



五、發明說明 (17)

氧基苯甲酸4-甲基丙烯醯基氧基苯基酯及0.078公克(0.035莫耳)丁基化羥基甲苯。隨後經由一瑟萊特過濾助劑短柱(矮塔)將該溶液加以過濾，再添加4.92公克光引發劑伊爾伽卡爾907。

在壓力25毫巴及加熱套溫度90℃之情況下，藉一薄膜蒸發器以除去該溶液之溶劑(殘留含量<1%重量比甲苯)。所得液晶之玻璃轉移溫度約為15℃。由膽固醇型至各向同性之澄清點(峰值)係146℃。在90℃溫度下之黏度約為1500毫帕斯卡·秒。

經紫外線交聯之該材料薄膜，業於90℃溫度下加以定位，俟冷卻至室溫後，其反射波長為710奈米。

該經交聯之材料，其玻璃轉移溫度為83℃。用氯仿處理，可自該經交聯材料萃取之部分係14%重量比。

實驗例7：液晶型、防紫外線聚矽氧；顏料主料混合物，
實驗例物質7

依照實驗例6內所述完全相同之方式，由4-烯丙氧基苯甲酸膽固酯、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷及4-烯丙氧基苯甲酸4-(6-甲基丙烯醯基己基)環己基酯=實驗例物質5製得一低聚物，並依照實驗例6內所述完全相同之方式，將其與等莫耳量之4-烯丙氧基苯甲酸4-(6-甲基丙烯醯基己基)環己基酯加以混合，在壓力25毫巴及加熱套溫度90℃之情況下，藉一薄膜蒸發器以除去該溶液之溶劑(殘留含量<1%重量比甲苯)。

所得液晶之玻璃轉移溫度約為-11℃。由膽固醇型至



五、發明說明 (18)

各向同性之澄清點(峰值)係 67°C 。在 90°C 溫度下之黏度約為1190毫帕斯卡·秒。

經紫外線交聯之該材料薄膜，業於 40°C 溫度下加以定位，俟冷卻至室溫後，其反射波長為555奈米。

該經交聯之材料，其玻璃轉移溫度為 62°C 。用氯仿處理，可自該經交聯材料萃取之部分係11%重量比。

實驗例8：本發明化合物防紫外線性能與習知交聯劑衍生物之比較

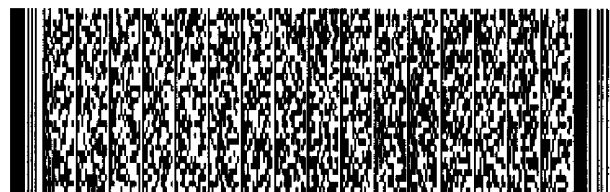
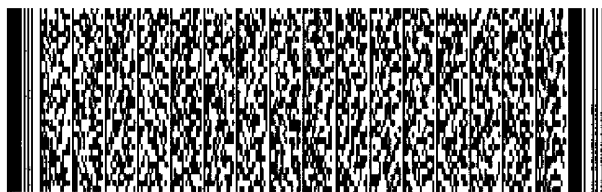
單體化合物防紫外線性能之測定方法如下：

稱出10毫克該物質，添加10毫升溶劑(通常係二氯乙烷，阿德瑞奇公司，D-89555斯特恩漢姆市，光譜光度測定級)，並加以稀釋至紫外線區主吸收波段之光密度約為1。樣品係用一XB0150 150瓦氙燈、附有石英聚光鏡及濾水鏡之LOT燈(石英電池之照射強度為250毫瓦/平方公分)照射。防紫外線性能之測定係量測紫外線光譜隨時間之變化。

具有羧酸苯基酯成分之化合物受福立斯光重排作用之影響則產生清晰變化。新波段接近光譜之可見光部分，分離部分可能延伸至藍色內，因而造成該等單體溶液之淡黃色。

實驗例物質1至5之防紫外線性能與4-烯丙氧基苯甲酸4'-(甲基丙烯醯氧基)苯基酯(如美國專利US-A-5,211,877中所揭示者，併此作為比較物質)者之比較：

為直接作比較，經照射時間達10分鐘之後，測得位於



五、發明說明 (19)

350 奈米及400 奈米處之光密度值(總是以未經照射物質之光密度為1作基準)。

	未經照射	氙燈，250 毫瓦/平方公分，照射 10 分鐘之後		
	最大波長 (奈米)	最大波長 (奈米)	光密度 350 奈米	光密度 400 奈米
實驗例物質 1	256	256	0.00	0.00
實驗例物質 2	256	256	0.00	0.00
實驗例物質 3	258	258	0.00	0.00
實驗例物質 4	293	293	0.00	0.00
實驗例物質 5	256	256	0.00	0.00
實驗例物質 6 (比較)	262	353	0.1	0.02

實驗例9：本發明液晶型聚矽氧防紫外線性能與習知液晶化合物之比較

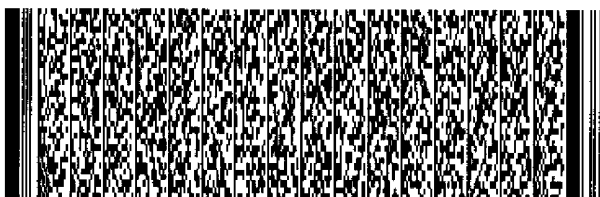
防紫外線性能係依照下列方法測定者：

在一CPS+陽光測試器(海拉勞斯工業技術公司，D-63450，漢諾市)內將實驗例物質7液晶型防紫外線聚矽氧之交聯薄膜(約20微米厚)實施長時間日光曝光。實施條件為：在光譜區300至800奈米處之照射強度為750瓦/平方公尺，薄膜溫度40℃，照射時間1000小時。

實驗例物質6(比較例)係以類似方式加以照射。

照射前及照射1100小時之後，位於350奈米及400奈米處之光密度值經測定為：

	光密度 350 奈米	光密度 400 奈米	光密度 350 奈米	光密度 400 奈米
	照射前		照射 1100 小時之後	
實驗例物質 7	0.03	0.02	0.06	0.02
比較物質 = 實驗例物質 6	0.237	0.06	0.40	0.19



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具有高度防紫外線性能之液晶型聚矽氧)

本發明與含有具有化學通式(1)單元之可交聯液晶型有機矽氧烷有關



其中

R 係 C_1-C_4 -烷基，

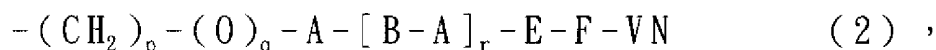
Mes 係至少一個具有化學通式(2)及(必要時)具有化學通式(3)之基，

b 係 0、1 或 2，及

c 係 0、1、2、3 或 4，

但 b 與 c 之和最多是 4，

此處具有化學通式(2)及(3)之基具有下列結構：



英文發明摘要 (發明之名稱：Liquid-crystalline silicones having increased UV stability)

The invention relates to crosslinkable LC organo-siloxanes containing units of the general



in which

R are C_1-C_4 -alkyl radicals,

Mes is at least one group of the general formula 2

and, if desired, of the general formula 3,

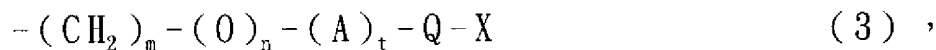
b has the value 0, 1 or 2, and

c has the value 0, 1, 2, 3 or 4,

with the proviso that the sum of the values of b



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具有高度防紫外線性能之液晶型聚矽氧)

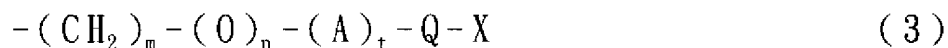
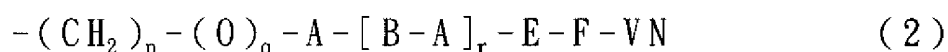


其中

A、B、Q、X、E、F、VN、m、p、n、q、t及r代表之意義如申請專利範圍第1項所述，
但脂族、芳族或雜芳族羧酸之苯基酯衍生物則屬不可能。

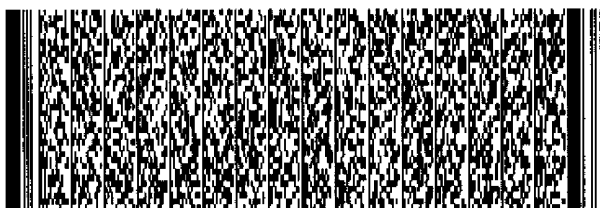
英文發明摘要 (發明之名稱：Liquid-crystalline silicones having increased UV stability)

and c is a maximum of 4,
where the Mes groups of the general formulae 2 and 3 exhibit the following structure:



in which

A, B, Q, X, E, F, VN, m, p, n, q, t and r have the meanings given in claim 1,
with the proviso that phenyl ester derivatives of aliphatic, aromatic or heteroaromatic carboxylic



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具有高度防紫外線性能之液晶型聚矽氧)

英文發明摘要 (發明之名稱：Liquid-crystalline silicones having increased UV stability)

acids are not possible.



六、申請專利範圍

1. 一種含有具有化學通式(1)單元之可交聯液晶型有機矽氧烷



其中

R 係 C_1-C_4 -烷基，

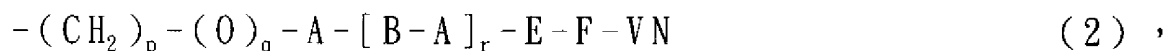
Mes 係至少一個具有化學通式(2)及(必要時)具有化學通式(3)之基，

b 係 0、1 或 2，及

c 係 0、1、2、3 或 4，

但 b 與 c 之和最多是 4，

此具有化學通式(2)及(3)之 Mes 基具有下列結構：

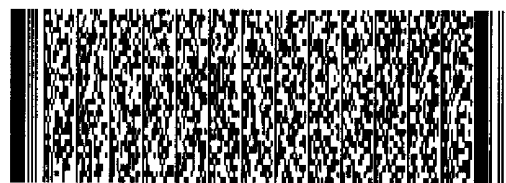


其中

A 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括：1,4-伸環己環、4,4'-伸聯環己基、1,4-伸苯環、2,6-伸萘基、2,7-伸萘基、2,5-伸(1,3-二噁烷基)環及嘧啶基，

Q 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括： $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、一化學鍵及 $-O-(C=O)-O-$ ，

X 係一膽固醇基、二氫膽固醇基、多利烯基、異山梨糖醇酐基、異甘露糖醇酐基或膽酸基或選自一個族群之未經取代或經取代之基，該族群包括：1,4-伸苯基、4,4'-伸聯苯基、1,4-伸環己基、4,4'-聯環己基、4,



六、申請專利範圍

4'-伸環己基伸苯基、2,5-伸(1,3-二噁烷基)及嘧啶基，其中之取代品可能是： C_1 至 C_5 -烷氧基、 C_1 至 C_5 -烷基、氟基、氯基或硝基，

B 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括：一化學鍵、 $-O-CH_2$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 及 $-OCO-$ ，

E 係一選自一個族群之兩價基，該族群包括：一化學鍵、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 及 $-CH_2-O-$ ，

F 係一0至11個 CH_2 基之鏈，其中個別、不相鄰之 CH_2 基可由氧替代，

VN 係一 $-COO-CH=CH_2$ 、 $-COO-C(CH_3)=CH_2$ 或 $-O-CH=CH_2$ 基，一環氧乙基或 $-(CH_2)_u-OCH=CH_2$ 基，

u 係一2至8之整數，

m及p係3至7整數，

n及q係0或1，

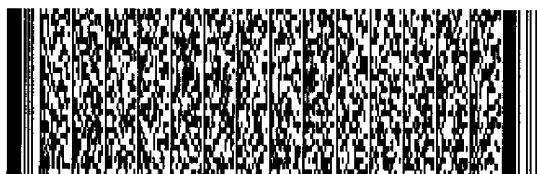
t 係1至3之整數，及

r 係1至3之整數，

但環A與B基結合之組合體不可能成為脂族、芳族或雜芳族羧酸之苯基酯衍生物。

2. 如申請專利範圍第1項之可交聯液晶型有機矽氧烷，其中含有1至70個具有化學通式(1)之單元。

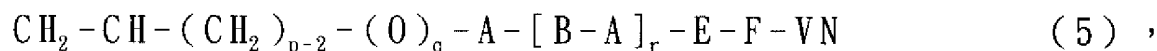
3. 一種用以製備如申請專利範圍第1或2項可交聯液晶型有機矽氧烷之方法，其中包括使含有具有化學通式(7)單元之有機矽化合物



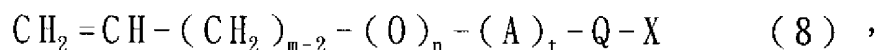
六、申請專利範圍



其中R、b及c代表之意義與化學通式(1)內所賦予者相同，
與具有化學通式(5)



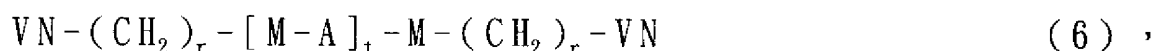
及(必要時)(8)之化合物反應



其中A、B、E、F、VN、Q、X、m、n、p、q、r及t代表之意義與申請專利範圍第1項內所賦予者相同。

4. 一種用以交聯如申請專利範圍第1項液晶型有機矽氧烷之方法，其中該等液晶型有機矽氧烷係藉助於自由基加以三維交聯者。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中如申請專利範圍第1項之液晶型有機矽氧烷係經混以具有化學通式(6)之交聯劑而再加以交聯者



其中

M 係一氧原子、一羰基或一氧基羰基，及

VN、A、r及t可採用申請專利範圍第1項內所賦予之意義。

6. 一種可由如申請專利範圍第4或5項方法製得之交聯液晶型有機矽氧烷。

7. 一種如申請專利範圍第6項之交聯液晶型有機矽氧烷，係用作一種顏料。

8. 一種如申請專利範圍第6項之交聯液晶型有機矽氧烷，係用作光學元件。

