[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09K 19/06
G02F 1/13

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107987.8

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1136288C

[22] 申请日 1996.6.5 [21] 申请号 96107987.8

[30] 优先权

[32] 1995. 6. 7 [33] CH [31] 1663/1995

[71] 专利权人 罗列克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 S·凯利

审查员 张浥静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

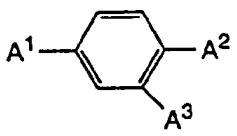
代理人 任宗华

权利要求书 9 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 可光交联的液晶染料

[57] 摘要

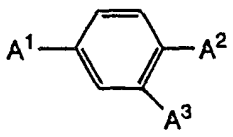
本发明涉及含有式 I 发色团的可光交联的液晶化合物以及含这类化合物的液晶混合物和它们的交联状态作为光学元件的用途。 式中 A^1 和 A^2 每个代表可交联的介晶基元；及 A^3 代表二色性基团。



I

ISSN1008-4274

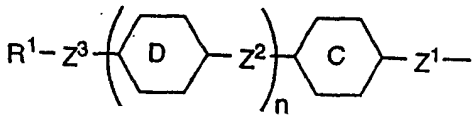
1. 通式 I 的化合物



I

式中

A^1 和 A^2 表示通式 II 的基团



II

式中

环 C 和 D 每个各自表示 1,4—亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代或吡啶—2,5—二基、嘧啶—2,5—二基、反式—1,4—亚环己基或反式—1,3—二恶烷—2,5—二基；

Z^1 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)_3O-$；

Z^2 表示一个单键；$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-O(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_3O-$；

Z^3 表示 $-(CY_2)_m-$、$-O(CY_2)_m-$、$-(CY_2)_mO-$、$-(CY_2)_m-COO-$、$-(CY_2)_mOOC-$、$-(Si[(CH_3)_2]O)_m-$、$-OCH_2(Si[$

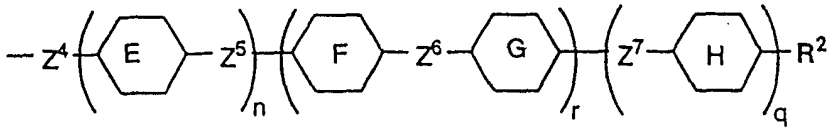
$(CH_3)_2]O)_m-(Si[(CH_3)_2]CH_2O-$或$-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_m(Si[(CH_3)_2]CH_2NH-$；Y 表示氢或氟；

n 表示 0 或 1；

m 表示 1—16 整数；及

R^1 表示可交联的基团，如乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2—氟丙烯酸酯、2—苯基丙烯酸酯、丙烯酰基亚苯基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2—氟丙烯酰胺、2—苯基丙烯酰胺、环氧、衣康酸酯、乙烯基醚、乙烯基酯、苯乙烯衍生物、硅氧烷、亚乙基亚胺衍生物、马来酸 衍生物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物，它们必要时可由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代，以及

A^3 是以通式 III 表示的基团



III

式中

环 E 和 H 每个各自表示 1,4—亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代或吡啶—2,5—二基、嘧啶—2,5—二基、反式—1,4—亚环己基或反式—1,3—二恶烷—2,5—二基；

环 F 表示 1,4—亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代或吡啶—2,5—二基或嘧啶—2,5—二基；

环 G 表示 1,4—亚苯基，必要时由卤素、甲基、二甲氨基、氨基、硝基和/或氰基单取代或多取代或吡啶—2，5—二基、嘧啶—

2,5—二基、1,4—亚萘基、2,6—亚萘基、2,5—吡唑二基、2,5—噻唑二基、2,5—苯并噻唑二基、2,5—咪唑二基、2,5—吡咯二基或2,5—噻吩二基；

Z^4 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-COO(CH_2)_p-$ 或 $-COO(CH_2)_pO-$；

Z^5 和 Z^7 每个各自表示一个单键、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-O(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_3O-$；

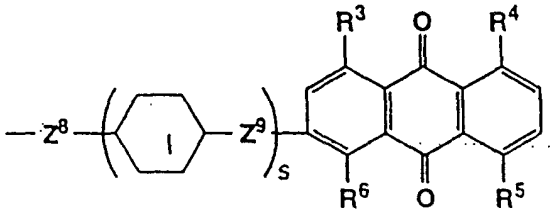
Z^6 表示 $-N=N-$、$-N(O)=N-$、$-CH=CH-$ 或 $-CH=N-$；

n 和 q 每个表示 0 或 1；

p 表示 1—16 整数；

r 表示 0、1 或 2；及

R^2 表示氢、卤素、氰基、$-CH=CHNO_2$、$-CH=CHCN$、$-CH=C(CN)_2$、硝基、二烷基氨基或环丁基氨基基团或烷基、烷氧基或烷酰氧基团，它们必要时可由甲氧基、氰基和/或卤素取代，前提是当 $r=0$ 时 R^2 代表以通式 IV 表示的取代蒽醌基团



IV

式中

环 I 表示 1，4—亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代或吡啶—2,5—二基、嘧啶—2,5—二基、反式—1,4—亚环己基或

反式—1,3—二恶烷—2,5—二基；

Z^8 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-COO(CH_2)_p-$ 或 $-COO(CH_2)_pO-$；

Z^9 表示一个单键、$-COO(CH_2)_pN(CH_3)-$、$-COO(CH_2)_pNH-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、或 $-NH-$；

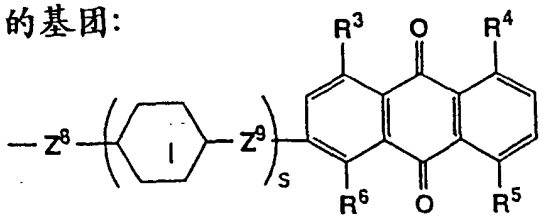
s 表示 0 或 1；

p 表示 1—16 整数；及

R^3、R^4、R^5 和 R^6 每个各自表示氢、卤素、氰基、$-CH=CHNO_2$、$-CH=CHCN$、$-CH=C(CN)_2$、硝基、羟基、二烷基氨基或环丁基氨基基团或烷基、烷氧基或烷酰氧基团，它们必要时可由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 A^1 和 A^2 表示的含义相同.

3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中二色性基团 A^3 是以通式 IV 表示的基团:



IV

式中

环 I 表示 1,4—亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代、或吡啶—2,5—二基、嘧啶—2，5—二基、反式—1,4—亚环己基或反式—1,3—二恶烷—2,5—二基；

Z^8 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-COO(CH_2)_p-$ 或 $-COO(CH_2)_pO-$；

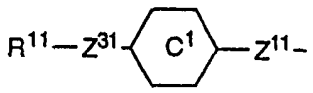
Z^9 表示一个单键、$-COO(CH_2)_pN(CH_3)-$、$-COO(CH_2)_pNH-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、或$-NH-$；

s 表示 0 或 1；

p 表示 1—16 整数；

R^3、R^4、R^5 和 R^6 每个各自表示氢、卤素、氰基、$-CH=CHNO_2$、$-CH=CHCN$、$-CH=C(CN)_2$、硝基、羟基、二烷基氨基或环丁氨基基团或烷基、烷氧基或烷酰氧基团，它们必要时可由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 的化合物，其中介晶基元 A^1 和 A^2 是通式 II－a 表示的基团



式中 II-a

环 C^1 表示亚苯基，必要时由氟取代；

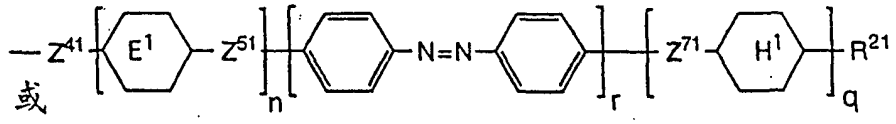
Z^{11} 表示$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$或$-(CH_2)_3O-$；

Z^{31} 表示$-(CH_2)_{m'}-$、$-(CH_2)_{m'}O-$、$-(CH_2)_{m'}COO-$或$-(CH_2)_{m'}OOC-$；

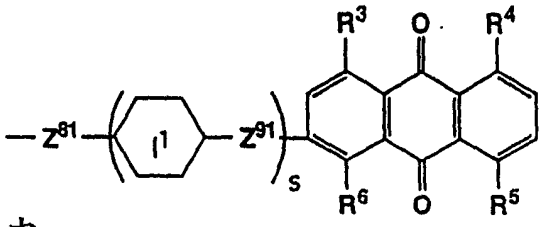
m' 表示 4—12 整数；及

R^{11} 表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚或环氧。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的化合物，其中二色性基团 A^3 是以通式 III-a 或 IV-a 表示的基团



或 III-a



IV-a

式中

环 E^1 和 H^1 表示 1,4—亚苯基,必要时由氟取代;

Z^{41} 表示—$COO(CH_2)p'$—或—$COO(CH_2)_{p'}O$—;

Z^{51} 和 Z^{71} 每个各自表示一个单键、—CH_2CH_2—、—CH_2O—、—COO—或—OOC—;

n、q 表示 0 或 1;

r 表示 1;

p' 表示 4—12 整数;

R^{21} 表示硝基或二甲氨基;

环 I^1 表示亚苯基,必要时由氟取代或反式—1,4—环亚己基;

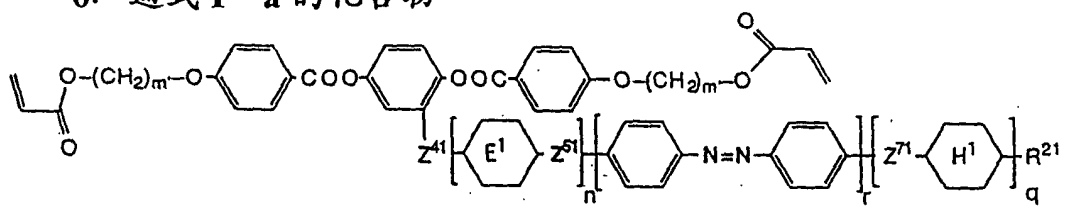
Z^{81} 表示—$COO(CH_2)p'$—或—$COO(CH_2)_{p'}O$—;

Z^{91} 表示一个单键、—$COO(CH_2)_pN(CH_3)$—或—$COO(CH_2)_pNH$—;

s 表示 0 或 1;及

R^3、R^4、R^5 和 R^6 及 p 含义同上述。

6. 通式 I-a 的化合物



I-a

式中

m'表示4—12的数值；

环E^1和N^1表示1,4—亚苯基，必要时由氟取代；

Z^{41}表示$-COO(CH_2)_{p'}-$或$COO(CH_2)_{p'}O-$；

Z^{51}和Z^{71}每个各自表示一个单键、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$；

n、q表示0或1；

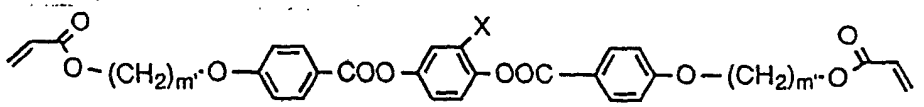
r表示1；及

R^{21}表示硝基。

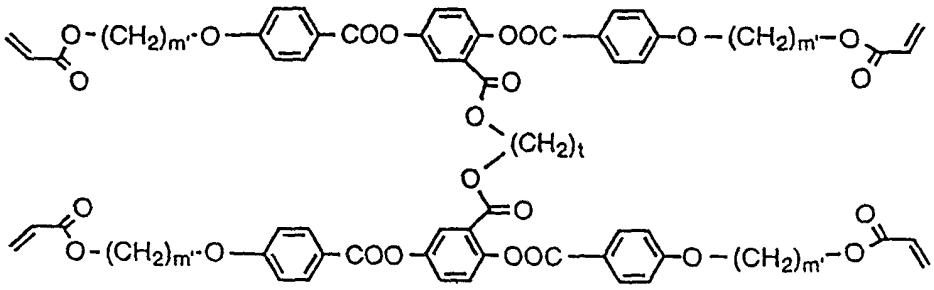
7. 根据权利要求6的化合物，其中q表示0。

8. 由至少二种成分组成的可交联液晶混合物，其中至少一种成分是权利要求1规定的式I化合物。

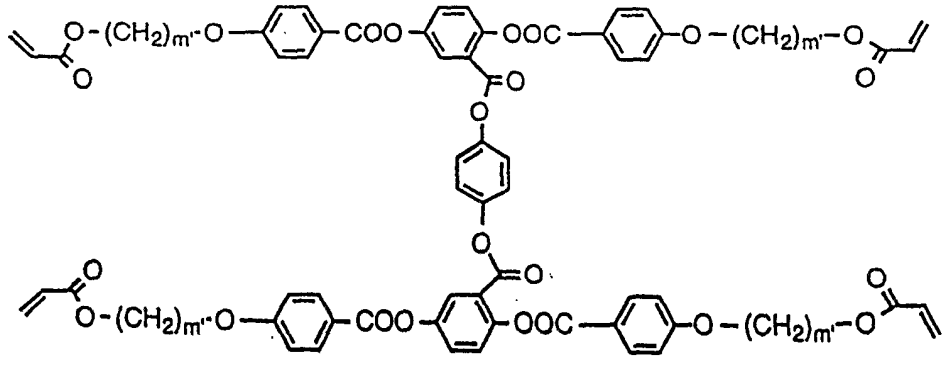
9. 根据权利要求8的可交联液晶混合物，其特征在于除一种或多种式I化合物外，还包括一种或多种含下式基团的化合物：



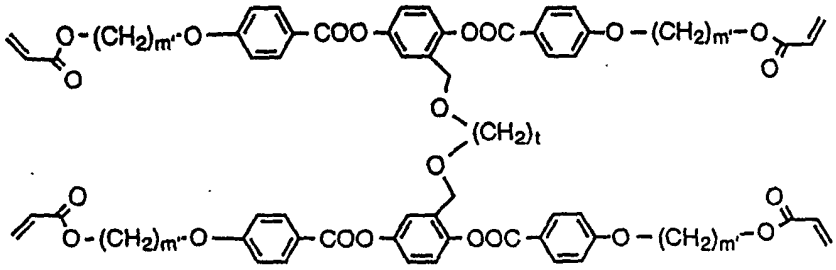
V



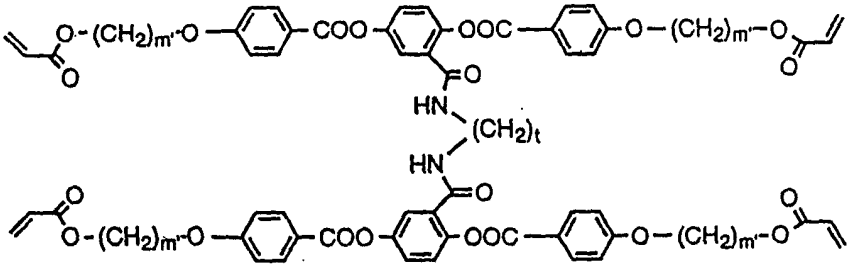
VI



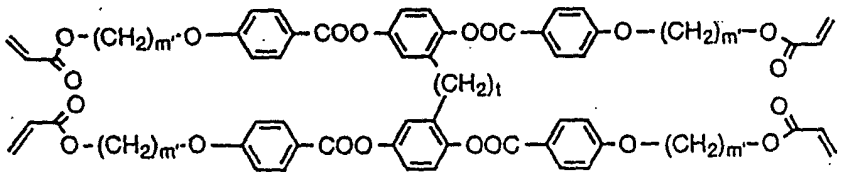
VII



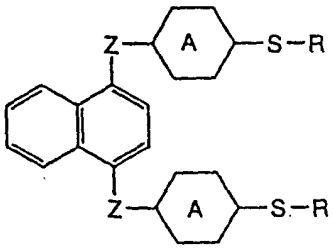
VIII



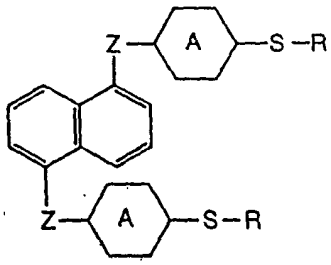
IX



X



XI



XII

式中

X 是氢、氟、氯、溴或甲基；

m' 是 4—12 整数；及

t 是 2—12 整数；

Z 表示—OCH_2—或—OOC—；

A 表示 1,4—亚苯基或 2—或 3—氟代—1,4—亚苯基；

S 表示—$(CH_2)_{m'}$—或—$(CH_2)_{m'}O$—；及

R 表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚或环氧。

10. 根据权利要求 1－7 任何一项的以交联状态的化合物在光学元件方面的用途。

11. 根据权利要求 8 或 9 的以交联状态的可交联液晶混合物在光学元件方面的用途。

可光交联的液晶染料

本发明涉及含有发色团的可光交联的液晶化合物、含有这种化合物的液晶混合物以及它们以交联状态在制造光学元件方面的用途。

含有适量光引发剂的可光交联液晶可在基材上取向或通过适宜的定向层在电池中取向或在外场中取向，然后在该状态下用适宜波长的光辐射进行交联。因此，即使在高温下仍能保持所获得的结构。从而可用来制造诸如波导管、光栅及滤光器、压电光电管及具有非线性光学性质（*NLO*）的光电管等光学元件。这类光学元件可用于如光倍频现象（*SHG*）或滤色器中。

其它性能，如双折射、折射率、透光度等必须满足不同应用领域的要求。例如，用作滤光器的材料，应对垂直于滤光器表面方向光有强的吸收。

可光交联的液晶必须具有良好的化学及热稳定性，在普通溶剂中具有好的溶解度，并在电场及电磁辐射下也有良好的稳定性。它们在约25℃至约+100℃之间，特别在约25℃至约+80℃之间应具有适宜的介晶相。此外，它们对上述所列的用途来说，在所要求的波长范围内应具有强吸收。

因为液晶常是几种组分的混合物，因此各组分彼此应具有良好

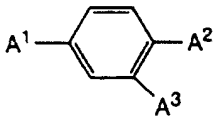
的可混和性是重要的。

用于光倍频现象或用作在特定波长有强吸收的滤光器的液晶混合物含二色性染料，这些染料的大部分本身不是液晶。可根据不同的原理配制含这类染料的混合物。因此，如染料可与液晶混合，但在这种情况下相转变温度会剧烈下降，所以只能加入极有限的染料。其它方法包括将染料加到可光交联的液晶混合物中，但这种情况有发生非交联组分（染料）弛豫的危险，因此吸收随时间下降；而且，这类染料在可光交联液晶中的溶解度常由于发生相分离和/或聚集现象而是有限的。

因此，尤其是对 *SHG* 用途来说，有必要使制得的混合物不仅有高发色团浓度而且也有良好的取向稳定性特色。

将发色团掺混入网络中可使活性添加剂达到高浓度而不发生相分离或聚集现象且不影响光交联液晶的长期稳定性。此外，发色团在电场中能按垂直于预聚合的聚合物光轴定向，这样就提高了 *SHG* 效率。

本发明提供的化合物适合于以杰出的形式作为液晶混合物中的单个组分或作为液晶混合物中多种组分。这些化合物的通式为：



I

式中

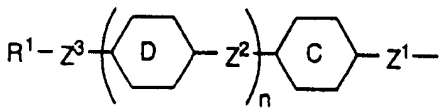
A^1 和 A^2 每个都代表可交联的介晶基元；及

A^3 代表二色性基团。

因为根据本发明的式 *I* 化合物或它们的混合物常呈介晶相，所以它们可在交联前采用电场或磁场进行取向。按此方法可得到均匀

层。

优选的介晶基元 A^1 和 A^2 是以通式 II 表示的基团



II

式中

环 C 和 D 每个各自表示 1,4—亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基或吡啶—2,5—二基、嘧啶—2,5—二基、反式—1,4—亚环己基或反式—1,3—二恶烷—2,5—二基取代；

Z^1 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$或$-(CH_2)_3O-$；

Z^2 表示一个单键；$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-O(CH_2)_3-$或$-(CH_2)_3O-$；

Z^3 表示$(CY_2)_m-$、$-O(CY_2)_m-$、$-(CY_2)_mO-$、$(CY_2)_mCOO-$、$-(CY_2)_mOOC-$、$-(Si[(CH_3)_2]O)_m-$、$-OCH_2-(Si[(CH_3)_2]O)_m-$、$Si[(CH_3)_2]CH_2O-$或$-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_m-Si[(CH_3)_2]CH_2NH-$；Y 表示氢或氟；

n 表示 0 或 1；

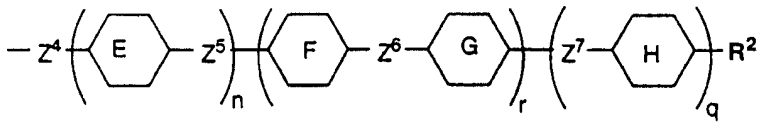
m 表示 1—16 的整数；及

R^1 表示可交联的基团，如乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2—氟代丙烯酸酯、2—苯基丙烯酸酯、丙烯酰基亚苯基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2—氟代丙烯酰胺、2—苯基丙烯酰胺、环氧、衣康酸酯、乙烯基醚、乙烯基酯、苯乙烯衍生物、硅氧烷、亚乙基亚胺衍生物、马来酸 衍生物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物，这些可交联基团必要时由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素所取代。

式 I 中两介晶基元 A^1 和 A^2 具有相同含义的化合物是尤其优选的。式 II 中环 C 及环 D 每个各自代表未取代的或被氟、吡啶－2,5－二基或嘧啶－2,5－二基取代的 1,4－亚苯基的介晶基元 A_1 和 A_2 是特别优选的。式 II 中 Z^1 基团优选代表 $-CH_2O-$、$-COO-$ 或 $-OOC-$；Z^2 优选代表一个单键、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、OCH_2-、$-COO-$ 或 $-OOC-$；Z^3 优选代表 $-(CY_2)_m-$、$-(CY_2)_mO-$、$-(CY_2)_mCOO-$ 或 $-(CY_2)_mOOC-$ 以及 Y 优选代表氢。

可交联基团 R^1 优选代表丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2－氯代丙烯酸酯、2－苯基丙烯酸酯、丙烯酰基亚苯基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2－苯基丙烯酰胺、环氧、乙烯基醚、乙烯基酯、苯乙烯衍生物、马来酸衍生物或富马酸衍生物。这些都是在式 I 化合物于外场中取向后可进行光化学交联的基团。丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚及环氧是尤其优选的基团 R^1。

二色性基团 A^3 优选为以通式 III 表示的基团：



III

式中：

环 E 和 H 每个各自表示 1,4－亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代或吡啶－2,5－二基、嘧啶－2,5－二基、反式－1,4－亚环己基或反式－1,3－二恶烷－2,5－二基；

环 F 表示 1,4－亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代或吡啶－2,5－二基或嘧啶－2,5－二基；

环 G 表示 1,4－亚苯基，必要时由卤素、甲基、二甲氨基、氨基、

硝基和/或氰基单取代或多取代或吡啶－2，5－二基、嘧啶－2,5－二基、1,4－亚萘基、2,6－亚萘基、2,5－吡唑二基、2,5－噻唑二基、2,5－苯并噻唑二基、2,5－咪唑二基、2,5－吡咯二基或 2,5－噻吩二基；

Z^4 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-COO(CH_2)_p-$或$-COO(CH_2)_pO-$；

Z^5 和 Z^7 每个各自表示一个单键、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-O(CH_2)_3-$或$-(CH_2)_3O-$；

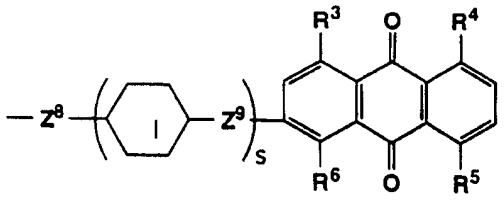
Z^6 表示$-N=N-$、$-N(O)=N-$、$-CH=CH-$或$-CH=N-$；

n 和 q 每个表示 0 或 1；

p 表示 1－16 整数；

r 表示 0、1 或 2；及

R^2 表示氢、卤素、氰基、$-CH=CHNO_2$、$-CH=CHCN$、$-CH=C(CN)_2$、硝基、二烷基氨基或环丁基氨基基团或烷基、烷氧基或烷酰基氧基团，它们必要时可由甲氧基、氰基和/或卤素取代，前提是当 $r=0$ 时 R^2 代表以通式 *IV* 表示的取代蒽醌基团



IV

式中

环 *I* 代表 1，4－亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代或

吡啶－2,5－二基、嘧啶－2,5－二基、反式－1,4－亚环己基或反式－1,3－二恶烷－2,5－二基；

Z^8 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-COO(CH_2)_p-$或$-COO(CH_2)_pO-$；

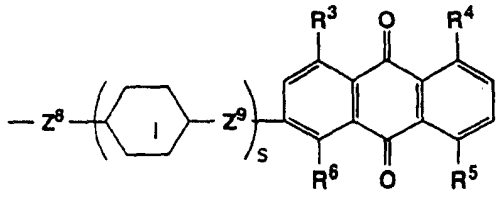
Z^9 表示一个单键、$-COO(CH_2)_pN(CH_3)-$、$-COO(CH_2)_pNH-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、或$-NH-$；

s 表示 0 或 1；

p 表示 1－16 整数；及

R^3、R^4、R^5 和 R^6 每个各自表示氢、卤素、氰基、$-CH=CHNO_2$、$-CH=CHCN$、$-CH=C(CN)_2$、硝基、羟基、二烷基氨基或环丁基氨基基团或烷基、烷氧基或烷酰基氧基团，必要时可由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代。

二色性残基 A^3 优选也是以通式 IV 表示的残基：



IV

式中

环 I 表示 1,4－亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代、或吡啶－2,5－二基、嘧啶－2，5－二基、反式－1,4－环亚己基或反式－1,3－二恶烷－2,5－二基；

Z^8 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_3O-$、$-COO(CH_2)_p-$或$-COO(CH_2)_pO-$；

Z^9 表示一个单键、$-COO(CH_2)_pN(CH_3)-$、$-COO$

$(CH_2)_pNH-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-COO-$、$-OOC-$、或$-NH-$；

s表示0或1；

p表示1—16整数；

R^3、R^4、R^5和R^6每个各自表示氢、卤素、氰基、$-CH=CHNO_2$、$-CH=CHCN$、$CH=C(CN)_2$、硝基、羟基、二烷基氨基或环丁基氨基基团或烷基、烷氧基或烷酰基氧基团，必要时可由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代。

上文所用术语将在下文解释：

“卤素”表示氟、氯或溴，氟是特别优选的；

本发明范围内的“1，4—亚苯基，必要时由卤素、甲基和/或氰基取代”，包括1,4—亚苯基或取代的1,4—亚苯基，诸如2—或3—氟代—1,4—亚苯基、2,3—二氟代—1,4—亚苯基、2,6—或3,5—二氟代—1,4亚苯基、2—或3—氯代—1,4—亚苯基、2,3—二氯代—1，4—亚苯基、2,6—或3,5—二氯代—1，4—亚苯基、2—或3—溴代—1,4—亚苯基、2—或3—甲基—1;4—亚苯基、2—或3—氰基—1,4—亚苯基等；

本发明范围内的“1,4—亚苯基，必要时由卤素、甲基、二甲氨基、氨基、硝基和/或氰基取代”，除了以上所列之环外，还包括2—或3—硝基—1,4—亚苯基、2—或3—二烷基氨基—1,4—亚苯基等。

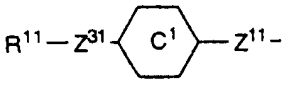
“二烷基氨基”基团包括二甲氨基、二乙基氨基、二丙基氨基及二异丙基氨基基团；

本发明范围内“烷基、烷氧基或烷酰基氧基团，必要时由甲氧基、氰基和/或卤素取代”的基团，其中烷基基团包括直链或支链烷基并

优选具有 1—12 个碳原子。这些基团可以是甲氧基、氰基和/或氟、氯或溴的单或多取代基团。甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基等是特别优选的基团。

根据本发明化合物的介晶相类型可通过改变介晶基元侧链 A^1 及 A^2 上的环而受影响。因此芳环(如亚苯基)有形成近晶相的倾向，而饱和环如反式 *1*，4—亚环己基或反式 *1*,3—二恶烷—2,5—二基有促进形成向列相的倾向。优选的介晶基元 A^1 和 A^2 是以式 *II* 中 $n=0$ 时所表示的基团，

如：



II-a

式中

环 C^1 表示亚苯基，必要时由氟取代；

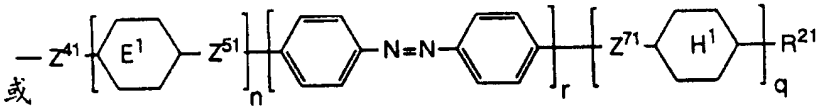
Z^{11} 表示 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$、$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)_3O-$；

Z^{31} 表示 $-(CH_2)_{m'}-$、$-(CH_2)_{m'}O-$、$-(CH_2)_{m'}COO-$ 或 $-(CH_2)_{m'}OOC-$；

m' 表示 4—12 整数；及

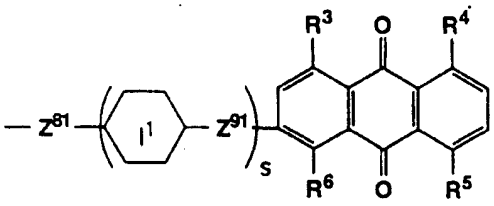
R^{11} 表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚或环氧。

优选的二色性基团 A^3 是 通式 *III—a* 或 *IV—a* 表示的基团



或

III-a



IV-a

式中

环 E^1 和 H^1 表示 1,4—亚苯基,必要时由氟取代;

Z^{41} 表示 $-COO(CH_2)_{p'}-$ 或 $-COO(CH_2)_{p'}O-$;

Z^{51} 和 Z^{71} 每个分别表示一个单键、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OOC-$;

n、q 表示 0 或 1;

r 表示 1;

p' 表示 4—12 整数;

R^{21} 表示硝基或二甲氨基;

环 I^1 表示亚苯基必要时由氟取代或为反式—1,4—亚环己基;

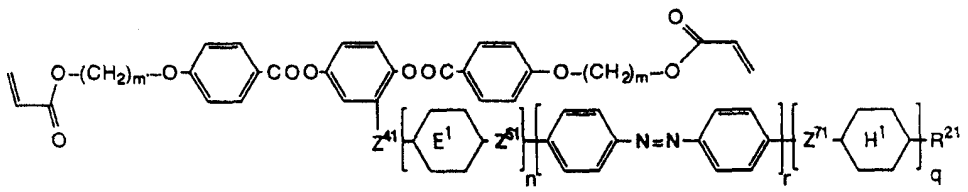
Z^{81} 表示 $-COO(CH_2)_{p'}-$ 或 $-COO(CH_2)_{p'}O-$;

Z^{91} 表示一个单键、$-COO(CH_2)_pN(CH_3)-$ 或 $-COO(CH_2)_pNH-$;

s 表示 0 或 1;及

R^3、R^4、R^5 和 R^6 以及 P 的含义同上。

通式 $I-a$ 化合物是特别优选的。通式 $I-a$ 中的 q 为 0 的化合物是尤其优选的。



I - a

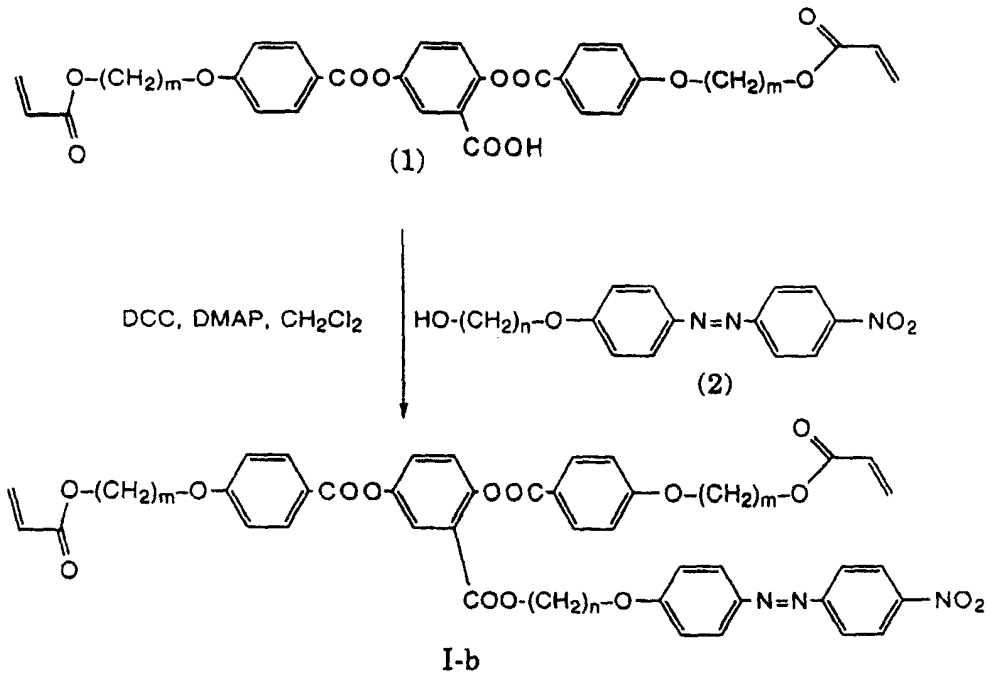
式中 r 表示 1；R^{21} 表示硝基；Z^{41} 表示 $-COO(CH_2)_p'O-$；其余符号的含义如上所述。

A^1 与 A^2 具有相同含义的式 I 化合物是非常容易合成的，并能如采用类似于反应式 I 和 2 所示的方法制得。因此，二色性醇(2)与(6)能分别地与双〔2,5—双〔4—(ω—丙烯酰氧基烷氧基)〕苯基羧基〕苯甲酸(1)及(7)进行反应。如，该酯化反应可在二氯甲烷或其它适用溶剂(如氯仿)中并有 N,N'—二环己基碳化二亚胺及 4—(二甲氨基)吡啶存在下进行。二色性醇是已知的或可制备的，例如，用氢硼化钠还原由 4—羟基苯甲醛(3)与含发色团的苯甲酸(4)的酯化产物醛(5)而制得。

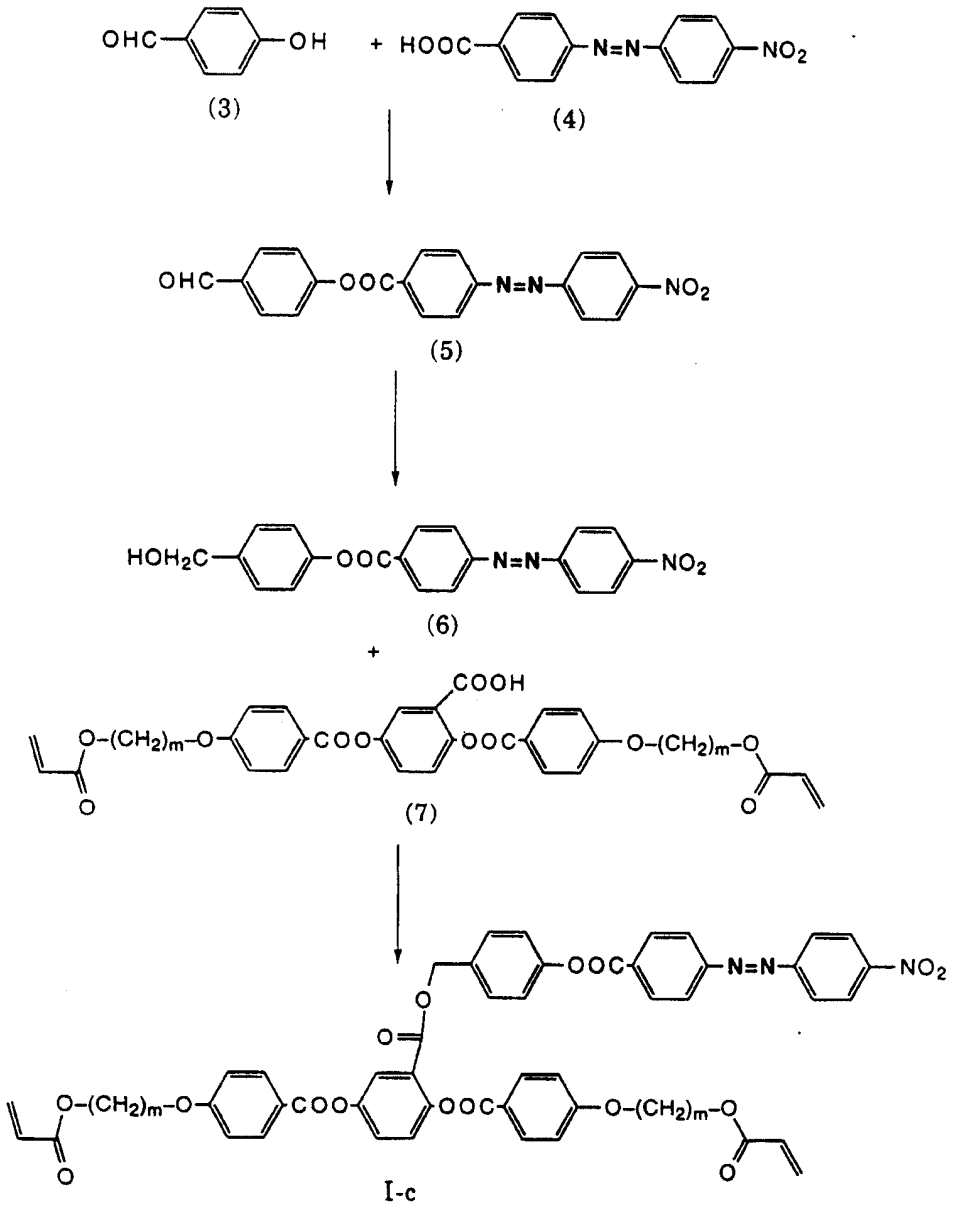
A^1 与 A^2 不同的式 I 化合物的制备可以不对称的 2—〔4—(ω—丙烯酰氧基烷氧基)苯基羧基〕—5—〔4—(ω—丙烯酰氧基烷氧基)〕苯基羧基〕苯甲酸作为起始原料。例如，可用 2,5—二羟基苯甲醛与 4—(ω—丙烯酰氧基烷氧基)苯甲酸进行单酯化反应得到单酯、接着用另一 4—(ω—丙烯酰氧基烷氧基)苯甲酸进行酯化得到二酯的方法制备式 I 化合物。用 *Jones* 试剂氧化可得相应的不对称的 2—〔4—(ω—丙烯酰氧基烷氧基)苯基羧基〕—5—〔4—(ω—丙烯酰氧基烷氧基)〕苯基羧基〕苯甲酸。起始原料是已知的，部分是可商购的。

反应流程中符号的含义如上所述。

反应 1


O-(CH2)m-O
COO
OOC
O-(CH2)m-O
O
COOH
(1)
DCC, DMAP, CH2Cl2
HO-(CH2)n-O
N=N
NO2
(2)
COO-(CH2)n-O
I-b

反应 2


OHC
OH
+ HOOC
N=N
NO2
(3)
(4)
OHC
OOC
N=N
NO2
(5)
HOH2C
OOC
N=N
NO2
(6)
+
COOH
O-(CH2)m-O
COO
OOC
O-(CH2)m-O
(7)
O
O
I-c

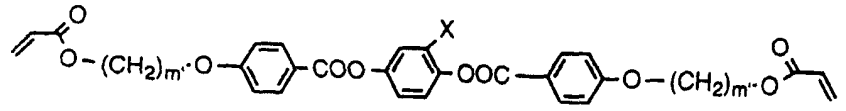
为了阻止不希望的热交联，在反应的每一步需加入少量 BHT (2,6—二叔丁基—4—甲基酚/"丁基羟基甲苯")。

式 I 化合物可以单一化合物或以各式 I 化合物的混合物形式和/或与其它液晶组分形成混合物的形式使用。

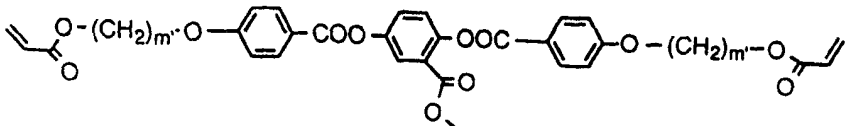
根据本发明的液晶混合物包含至少 2 种组分，其中至少一种组分是式 I 化合物。第二种组分及任何其它组分可以是式 I 的加成化合物或其它已知的具有可光交联的液晶化合物。混合物中可含有一种或一种以上手性组分。

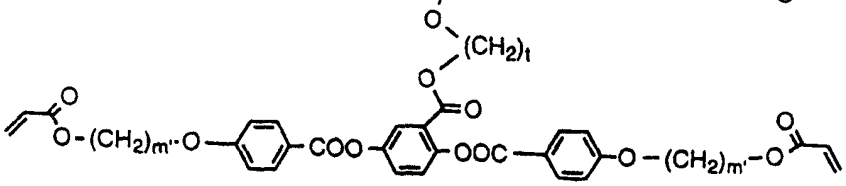
考虑到式 I 化合物的良好溶解度及它们彼此间良好的混溶性，式 I 化合物在本发明混合物中的含量可以很高、并可高达 100%(重量)。

根据本发明的混合物，除了一种或一种以上式 I 化合物外，优选含有一种或多种如下列通式的化合物：

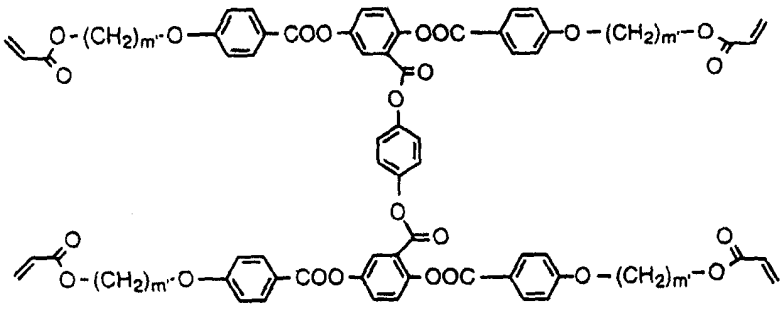


V

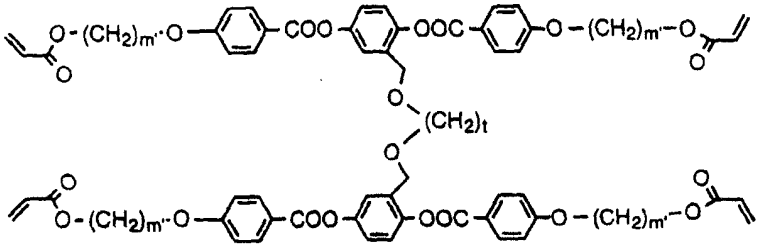




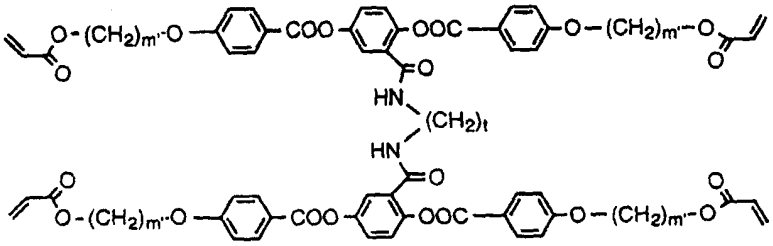
VI



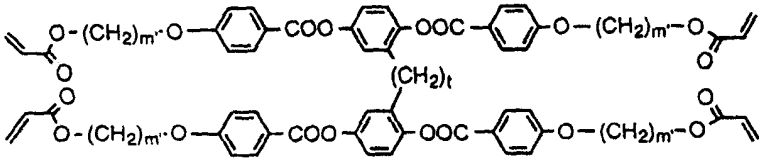
VII



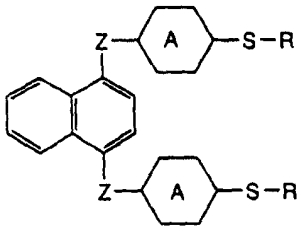
VIII



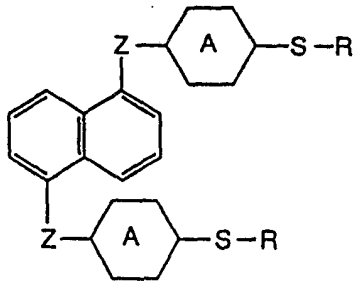
IX



X



XI



XII

式中

X 表示氢、氟、氯、溴或甲基；

m′表示 4—12 整数；

t 表示 1—12 整数；

Z 表示—OCH_2 或—OOC—；

A 表示 1,4—亚苯基或 2—或 3—氟代—1,4—亚苯基；

S 表示—$(CH_2)m'$—，或—$(CH_2)_{m'}O$—；及

R 表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯 乙烯基醚或环氧。

式 I 化合物及含这些化合物的可交联混合物可以交联状态用于在光学元件方面的用途.

用 下列实施例详细叙述式 I 化合物及含这些化合物的液晶混合物的制备方法。C 表示液晶相、S 表示近晶相、N 表示向列相以及 I 表示各向异性。

实施例 1

在室温下，借助搅拌向含 0..5g 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)〕苯基羧基〕苯甲酸、0.25g 6—〔4—(4—硝基苯偶氮基)〕苯氧基〕己醇及 0.04g 4—二甲氨基吡啶(DMAP)的 25ml 二氯甲烷溶液添加 0.2g N，N′—二环己基二碳化二亚胺(DCC)。反应混合物在室温下搅拌过夜，将混合物倾倒入 100ml 水中，然后每次用 50ml 二氯甲烷萃取三次，合并有机相，每次用 100ml 水洗涤两次，在硫

酸镁上干燥、过滤并浓缩滤液。残留物在硅胶上及用己烷/乙酸乙酯(体积1：1)进行色谱法提纯，并用两倍量丙酮对经薄层色谱纯化的馏份进行重结晶，得0.4g 6—〔4—(4—硝基苯偶氮基) 苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)〕苯基羧基〕苯甲酸酯；熔点：(*C*—*N*)72℃，*cl. p.* (*N*—*I*)127℃。

下列化合物可用类似方法制备：

2—〔4—(4—硝基苯偶氮基) 苯氧基〕乙基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯；熔点：(*C*—*N*)122℃，*cl. p.* (*N*—*I*)162℃。

3—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯氧基〕丙基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

4—〔4—(4—硝基苯偶氮基) 苯氧基〕丁基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯；熔点：(*C*—*N*)113℃，*cl. p.* (*N*—*I*)142℃。

5—〔4—(4—硝基苯偶氮基) 苯氧基〕戊基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯；熔点：(*C*—*N*)98℃，*cl. p.* (*N*—*I*)104℃。

7—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯氧基〕庚基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

8—〔4—(4—硝基苯偶氮基) 苯氧基〕辛基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯；熔点：(*C*—*N*)86℃，*cl. p.* (*N*—*I*)119℃。

9—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯氧基〕壬基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

10—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯氧基〕癸基的 2,5—双(〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

11—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯氧基〕十一烷基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

12—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯氧基)十二烷基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

2—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕乙基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯;熔点:(*C*—*N*)124℃, *cl. p.* (*N*—*I*)166℃。

3—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕丙基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

4—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕丁基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)〕苯基羧基〕苯甲酸酯;熔点:(*C*—*N*)100℃, *cl. p.* (*N*—*I*)149℃。

5—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕戊基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯;熔点:(*C*—*N*)80℃, *cl. p.* (*N*—*I*)113℃。

6—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕己基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯;熔点:(*C*—*N*)90℃, *cl. p.* (*N*—*I*)137℃。

7—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕庚基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

8—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕辛基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯;熔点:(*C*—*N*)98℃,

cl. p. (*N*—*I*)131℃。

9—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕壬基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

10—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕癸基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

11—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕十一烷基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

12—〔4—(4—二甲氨基苯偶氮基)苯氧基〕十二烷基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(3—丙烯酰氧基丙氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(4—丙烯酰氧基丁氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(5—丙烯酰氧基戊氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(7—丙烯酰氧基庚氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(8—丙烯酰氧基辛氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(9—丙烯酰氧基壬氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(10—丙烯酰氧基癸氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—

(11—丙烯酰氧基十一烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯;熔点:($C-S_A$)65℃,S_A-N,98℃,*cl. p.* ($N-I$)121℃。

6—〔4—(4—硝基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(12—丙烯酰氧基十二烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(3—丙烯酰氧基丙氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(4—丙烯酰氧基丁氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(5—丙烯酰氧基戊氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(7—丙烯酰氧基庚氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(8—丙烯酰氧基辛氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(9—丙烯酰氧基壬氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(10—丙烯酰氧基癸氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(11—丙烯酰氧基十一烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

6—〔4—(4—二甲氨基苯氧化偶氮基)苯氧基〕己基的2,5—双〔4—(12—丙烯酰氧基十二烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

实施例2

在室温下,借助搅拌、向含0.6g 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基

己氧基)苯基羧基〕苯甲酸、0.4g (4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲醇和0.04g 4—二甲氨基吡啶的20ml二氯甲烷溶液添加0.2g N,N′—二环己基碳化二亚胺。反应混合物在室温下搅拌过夜,倾倒入100ml水中,然后每次用50ml二氯甲烷萃取三次,合并有机相,每次用100ml水洗涤两次,在硫酸镁上干燥、过滤并浓缩滤液。残留物在硅胶上及用己烷/乙酸乙酯(体积1:1)进行色谱提纯,并用两倍量丙酮对经薄层色谱纯化的馏分进行重结晶,得0.4g(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)—苯甲酰氧基〕苯基)甲基的2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

作为起始材料的(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲醇是按下法制备的:

(a)在0℃将0.8g 4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯甲醛的100ml二恶烷溶液滴加到0.13g氢硼化钠与15ml水的混合物中。在0℃搅拌反应混合物60分钟,然后在室温下保持10分钟,倾倒入100ml二氯甲烷中,每次用100ml水洗涤两次。合并水相,每次用50ml二氯甲烷萃取两次,合并有机相,每次用100ml水洗涤两次。在硫酸镁上干燥,过滤悬浮液、浓缩滤液。残留物不需纯化就可用于下一步。

(b)在室温下借助搅拌将0.6g N,N′二环己基碳化二亚胺加入含1.0g 4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酸、0.3g 4—羟基苯甲醛及0.04g 4—二甲氨基吡啶的20ml二氯甲烷溶液中。在室温下搅拌反应混合物过夜,倾倒入100ml水中,然后每次用50ml二氯甲烷萃取三次,合并有机相,每次用100ml水洗涤两次,在硫酸镁上干燥,过滤并浓缩滤液。残留物在硅胶上及用己烷/乙酸乙酯(体积1:1)进

行色谱提纯，并用两倍量乙醇对经薄层色谱纯化的馏分进行重结晶，得 0.9g 4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯甲醛。

下列化合物可用类似方法制备：

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(7—丙烯酰氧基庚氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(8—丙烯酰氧基辛氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(9—丙烯酰氧基壬氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(10—丙烯酰氧基癸氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(11—丙烯酰氧基十一烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(12—丙烯酰氧基十二烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(7—丙烯酰氧基庚氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(8—丙烯酰氧基辛氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(9—丙烯酰氧基壬氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5

—双〔4—(10—丙烯酰氧基癸氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(11—丙烯酰氧基十一烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯基)甲基的 2,5—双〔4—(12—丙烯酰氧基十二烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

实施例 3

将含 0.6g 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)—苯基羧基〕苯甲酸、0.4g(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙醇、0.04g 4—二甲氨基吡啶的溶液与 0.2g *N*，*N'*—二环己基二碳化二亚胺及 20*ml* 二氯甲烷按与实施例 1 相似的方法进行反应，得到(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基) 苯甲酰氧基〕—苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

作为起始材料的 4—〔 4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙醇是按下法制备的：

(*a*)将含 0.35g 4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酸、0.2g(4—〔羟基苯氧基)乙醇以及 0.04g 4—二甲氨基吡啶的溶液与 0.4g *N*，*N'*—二环己基二碳化二亚胺及 50*ml* 二氯甲烷按与实施例 1 相似的方法进行反应，得到 0.4g(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基) 苯甲酰氧基〕—苯氧基)乙醇。

下列化合物可用类似方法制备：

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(7—丙烯酰氧基庚氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(8—丙烯酰氧基辛氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(9—丙烯酰氧基壬氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(10—丙烯酰氧基癸氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(11—丙烯酰氧基十一烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(12—丙烯酰氧基十二烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(7—丙烯酰氧基庚氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(8—丙烯酰氧基辛氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(9—丙烯酰氧基壬氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(10—丙烯酰氧基癸氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(11—丙烯酰氧基十一烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

(4—〔4—(4—二甲基苯偶氮基)苯甲酰氧基〕苯氧基)乙基的 2,5—双〔4—(12—丙烯酰氧基十二烷氧基)苯基羧基〕苯甲酸酯。

实施例 4

制备含有 95%(重量) 2,5—双〔4—(6—苯甲酰氧基己氧基)苯

基羧基〕苯甲酸戊酯与5%(重量)2,5—双〔4—(6—丙烯酰氧基己氧基)苯基羧基〕苯甲酸6—〔4—(4—硝基苯偶氮基)苯氧基〕己酯的混合物，用1%(重量)光引发剂(*IRGACURE*,*Ciba Geigy*)处理混合物，并溶解在苯甲醚(20%重量)中，然后置于玻璃片上以每分钟2000转的转速旋转。该玻璃片预先涂有聚〔3—(*E*)—〔4—氰基—4′—联苯基〕丙烯酸甲基丙烯酰氧基乙基酯〕并经线性偏振光辐照。借助掩蔽光刻法将预定的结构刻在(*PPN*)膜上，新涂层(在*PPN*层之上)在90℃加热板上干燥，然后在90℃的真空炉中用氖光照射。原所刻结构被保留并经由新网状结构被精确地复制。清晰的二色性吸收(橙色)是可辨认的。该涂层能用作结构吸收滤光器。