

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 7/12

C09K 19/40

G02F 1/1337



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98107099. X

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1213053C

[22] 申请日 1998.2.5 [21] 申请号 98107099. X

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 5 [33] EP [31] 97101757.9

[71] 专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 R·布彻克 G·马克 H·塞伯勒

审查员 高 雁

[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

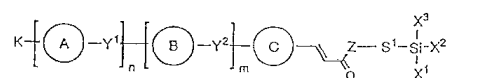
代理人 孙 爱

权利要求书 4 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 可光交联的硅烷衍生物

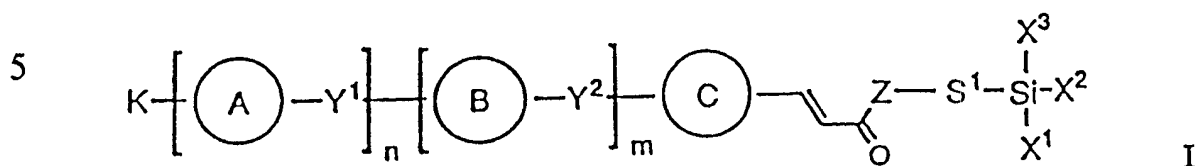
[57] 摘要

本发明涉及通式 I 新的可交联的光活性的硅烷衍生物、式 I 的硅烷衍生物的混合物和式 I 的硅烷衍生物与通常用于含无机氧化物的表面的硅烷化的不可交联的硅烷衍生物的混合物。本发明还涉及通式 I 的硅烷衍生物和含有至少一种通式 I 的硅烷衍生物的混合物作为液晶定向层的用途和在生产未结构化或结构化的光学元件和多层体系中的应用。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.通式 I 的硅烷:



其中

10 X^1 、 X^2 和 X^3 表示烷基、烷氧基或卤素, 但这些基团的至少一个是烷氧基或卤素;

S^1 表示间隔单元, 例如直链或支链亚烷基 $-(CH_2)_r-$, 它任意地被氟、氯或氰基单或多取代, 或表示式 $-(CH_2)_r-L-(CH_2)_s-$, 其中 L 表示单键或连接官能基团, 例如

15 O 、 COO 、 OOC 、 NR^1 、 NR^1-CO- 、 $CO-NR^1$ 、 NR^1-COO 、 $OCO-NR^1$ 、 $NR^1-CO-NR^1$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$, R^1 表示氢或低级烷基, 和 r 和 s 每个代表 1-20 的整数, 其前提是 $r+s \leq 25$;

环 A 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基、环己烷-1,4-二基、哌啶-1,4-二基或哌嗪-1,4-二基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

20 环 B 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、1,4-或 2,6-亚萘基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基或环己烷-1,4-二基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

K 是氢、氟、氯、氰基、硝基或含有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基- COO 、烷基- $CO-NR^2$ 或烷基- OCO 基团, 它任意地被氟、氯、氰基或硝基

25 取代, 其中任意地一个 CH_2 基团或多个非相邻的 CH_2 基团可被 O 、 $CH=CH$ 或 $C\equiv C$ 取代, 其中 R^2 表示氢或低级烷基;

Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示单一共价键、 $-(CH_2)_u-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-R^3N-CO-$ 、 $-(CH_2)_u-O-$ 、 $-O-(CH_2)_u-$ 、 $-(CH_2)_u-NR^3-$ 或 $-NR^3-(CH_2)_u-$, 其中

30 R^3 表示氢或低级烷基;

t 表示 1-4 的整数;

u 表示 1-3 的整数;

m 和 n 彼此独立地表示 0 或 1;

环 C 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、嘧啶-2,5-或
5 3,5-二基、吡啶-2,5-或 2,4-二基或-2,6-二基、2,5-亚噻吩基、2,5-亚呋喃基、1,4-
或 2,6-亚萘基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Z 表示-O-或-NR⁴-和 R⁴表示氢或低级烷基, 附加条件是当 m 是 0、n 是 0 和环
C 是未取代的亚苯基时, K 不是氢或卤素。

2. 权利要求 1 的通式 I 的硅烷, 其中 X¹、X²、X³、S¹、K、m 和 n 具有权利
10 要求 1 中所述的含义, 和

环 A 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-
二基、嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单
或多取代;

环 B 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二
15 基、嘧啶-2,5-二基、1,4-或 2,6-亚萘基或环己烷-1,4-二基, 对于烷基和/或烷氧基
取代基可被氟单或多取代;

Y¹ 和 Y² 彼此独立地表示单一共价键、-CH₂CH₂-、-O-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-CO-O-
或-O-OC-;

环 C 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的 1,3-或 1,4-亚苯基、
20 嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基、2,5-亚呋喃基、1,4-或 2,6-亚萘基, 对于烷基和/
或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Z 表示-O-。

3. 权利要求 1 或 2 的通式 I 的硅烷, 其中 X¹、X²、X³、S¹、K 和 m 具有权
利要求 1 中所述的含义, 和

25 n 表示 0;

环 B 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二
基、嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或
多取代;

Y² 表示单一共价键、-CO-O-或-CH₂-O-;

30 环 C 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的 1,3-或 1,4-亚苯基或

1,4-或 2,6-亚萘基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Z 表示-O-。

4. 权利要求 3 的硅烷, 它是

6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;

5 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;

6-三氯硅烷基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;

6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯;

6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸酯。

5. 一种可交联的混合物, 其含有至少 2 种组分, 其中至少一种是权利要求 1
10 中定义的式 I 的可光交联的硅烷衍生物。

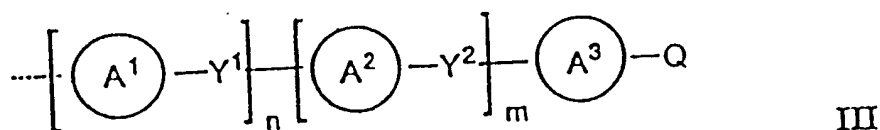
6. 权利要求 5 的可交联的混合物, 其除了一种或多种权利要求 1 的可光交联的硅烷衍生物之外, 含有一种或多种通式 II 的不可交联的硅烷衍生物:



15

其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 S^1 具有权利要求 1 所述的含义, M 表示低级烷基、被氟单或多取代的低级烷基、低级烷氧基、被氟单或多取代的低级烷氧基或通式 III 的中介基团:

20



25 其中 Y^1 、 Y^2 、m 和 n 具有权利要求 1 中所述的含义和

A^1 、 A^2 和 A^3 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、2,6-亚萘基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基或环己烷-1,4-二基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代, 并且不多于一个的环与亚苯基或亚环己基不同;

30 Q 表示其中一个或多个氢原子可被氟取代的低级烷基或烷氧基, 或表示氟、氯、

氰基或硝基。

7.权利要求6 的交联的混合物，其中

n 表示 0；

m 表示 0 或 1；

5 A^2 和 A^3 表示亚苯基或亚环己基；

Y^1 和 Y^2 表示单共价键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2\text{-O-}$ 、 $-\text{O-CH}_2-$ 、 $-\text{CO-O-}$ 或 $-\text{O-CO-}$ ；

Q 表示任意地被氟取代的低级烷基或烷氧基、氟、氯或氰基。

8.权利要求7 的可交联的混合物，其中

m 表示 0；

10 A^3 表示亚苯基或亚环己基；

Q 表示任意地被氟取代的低级烷基或烷氧基。

9.权利要求1 至 4 的任一可光交联的硅烷衍生物在生产液晶定向层中的用途，和它们在光学元件，尤其在生产杂化物层元件中的用途。

10.权利要求5 至 8 的任一可光交联的混合物在生产液晶定向层中的用途，

15 和它们在光学元件，尤其在生产杂化物层元件中的用途。

可光交联的硅烷衍生物

- 5 本发明涉及新的带有 3-芳基丙烯酸酯和 3-芳基丙烯酰胺的可交联的、光活性硅烷衍生物，以及它们作为液晶和制备非结构或结构光学元件和多层体系的定向层的应用。

定向层在(电-光)液晶装置中的尤其重要的，它用于确保分子纵向轴的均匀和无故障定向。

- 10 单轴摩擦的聚合物定向层，例如聚亚酰胺，通常在液晶显示器(LCD)用于定向液晶分子。摩擦的方向决定了在该方法中的定向方向。然而，摩擦带来一些严重的缺点，强烈地影响液晶显示器的光质量。因此，摩擦产生粉尘，它导致显示器的光缺陷。同时，聚合物层是带静电的，例如在薄层晶体管(TFT)-TN-LCD 中，它会破坏下面的薄层晶体管。由于这些原因，在 LCD 制造中光学上满意的显示器的生产至今未达到最佳。

摩擦的另一个缺点是它不能以简单的方式产生结构化的定向层，因为在摩擦时定向方向不能局部地改变。因此，通过摩擦可产生在大面积内大抵均匀排列的层。然而，结构化的定向层在显示器技术和联合镜片中是相当重要的。例如，因此可改善扭转向列型(TN)LCD 的视角依赖性。

- 20 相当长时间以来人们已知通过暴露于偏振光可预定定向方向的定向层，因此，可克服干扰摩擦的问题。此外，它能规定区域与区域之间不同的定向方向，从而建立定向层。

- 用于建立定向液晶的一种可能是利用了某些染料分子的异构化能力，通过暴露于合适波长的偏振光光化学地引导优选的方向。这可通过例如将染料与定向聚合物混合并随后将上述染料暴露于偏振光而实现。该客/主系统在例如
25 US-A-4974941 中描述。在该系统中，偶氮苯混合入聚亚酰胺定向层中，然后暴露于偏振光中。与以这种方式曝光的层的表面接触的液晶根据该优选的方向定向。这种定向方法是可逆的，即，定向过程已经确定的方向可通过将层暴露于具有第二偏振方向的光而再次旋转。由于该重复定向过程可在每当需要时重
30 复，这种类型的定向层不太适用于 LCD。

在 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31(1992), 2155 中描述了在液晶层中产生高分辨定向晶格的另一种可能性。在该方法中, 采用通过暴露于线性偏振光诱导的与聚合物键合的光活性肉桂酸基团的二聚过程进行液晶的结构化定向。与上述可逆定向方法相反, 在 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31(1992), 2155 中描述的可光结构化定向层的情况下, 建立了各向异性聚合物网络。这些光定向聚合物网络可用于需要结构化或非结构化的液晶定向层的任何地方。除了用于 LCD 外, 该定向层还可以用于生产在欧洲专利申请 EP-A-0611981、EP-A-0689084 和 EP-A-0689065 和瑞士专利申请 № 2036/95 中举例说明的所谓的杂化物层。用这些光结构化的定向聚合物和可交联的低分子量液晶的杂化物层, 可获得光学元件, 例如, 无吸收的滤色器、线性和环状偏振器、光减速层等。

EP-A-611786 描述了肉桂酸聚合物, 其主要适用于生产该用于液晶的各向异性交联的、光结构化定向层。这些可交联的肉桂酸衍生物主要经肉桂酸(苯基丙烯酸)的羧基官能团和间隔基连接于聚合物主链上。然而, 至今仍使用的这种类型的光聚合物有许多严重的不足, 例如, 光竞争反应对定向能力有不利影响。此外, 已知的肉桂酸聚合物没有足够的光化学长期稳定性。例如, 将预制的定向层长期暴露于 UV 光导致原始存在的定向的破坏。为在另一方向上定向仍未曝光部分, 具有预定记录结构的现存定向层被再次曝光, 这种多次曝光只有在预先曝光部分被防护罩覆盖的情况下才可进行。此外, 由于光化学二次反应, 层的已定向部分会损失部分或全部结构。

使用至今的肉桂酸聚合物的另一个缺点是在含有这些物质的通过简单暴露于偏振光制备的定向表面情况下不存在倾斜角。然而, 尤其是用于 LCD, 除了定向方向外, 定向层还必须提供倾斜角。

在上述单轴摩擦的聚合物定向层中, 在摩擦过程中在聚合物表面上已产生倾斜角。如果使液晶与该表面接触, 液晶分子不是平行而是倾斜于该表面, 倾斜角就因而传递给液晶。倾斜角的大小由摩擦系数 - 例如输送速率和压力 - 和聚合物的化学结构确定。为生产液晶显示器, 根据类型, 需要 1° 至 15° 之间的倾斜角。在用于超扭转向列型(STN)LCD 时, 尤其需要较大的倾斜角, 以避免形成所谓的打纹晶体结构。在 TN 和 TFT-TN-LCD 中, 旋转方向和倾斜方向通过倾斜角确定, 结果避免了“逆扭转”和“逆倾斜”现象。而逆扭转在未接通状态下产生具有不正确的旋转方向的区域, 这由显示器的杂色外观显示出来,

在光学上逆倾斜是非常麻烦的,尤其是在通过以不同方向倾斜液晶接通或关断 LCD 的情况下。逆旋转可通过在液晶混合物中掺杂具有合适旋转方向的手性掺杂剂而防止。然而,为抑制逆倾斜,至今没有其它可能的方法用于具有倾斜角的定向层。

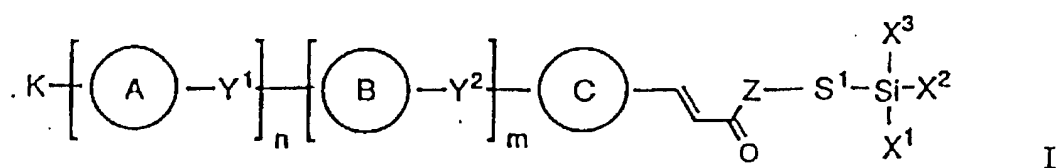
- 5 最近,在《液晶》20, 171(1996)中报导了未如上所述键合于聚合物骨架,但通过间隔基连接于三烷氧基硅烷的肉桂酸酯。在此,三烷氧基硅烷基团用于将肉桂酸单元固定于基质载体,例如玻璃。连接三烷氧基硅烷基团和肉桂酸酯的间隔基团总是连接在肉桂酸酯的 2-位(邻位)上。为生产定向层,三烷氧基硅烷首先经溶液形式施用于玻璃,然后通过暴露于 259nm 波长的线性偏振光定向。
- 10 以这种方式制备的层定向液晶的能力归功于可逆的 Z/E 异构化过程。另一方面,如果肉桂酸分子在 330nm 曝光,则它们被交联。定向能力的损失与交联程度成正比。

- 以这种方式生产的定向层具有与上述详细描述的肉桂酸聚合物相同的缺点。因为 Z/E 异构化过程是可逆的,这使它们也具有不充分的光化学稳定性和热稳定性,因此,导致在重复暴露过程中与重复定向有关的问题。此外,它们也缺乏引导倾斜角的能力。
- 15

因此,本发明的目的是制备光活性的硅烷,它没有使用至今的肉桂酸聚合物和硅烷的上述缺点,即缺乏光化学长期稳定性,尤其是在暴露于偏振光后缺乏倾斜角,因此,能够生产稳定的、高分辨的定向晶格。

- 20 现已惊奇地发现,通过间隔基连接于作为光活性单元的 3-芳基丙烯酸衍生物的羰基或羧基官能团的硅烷符合这种状况,非常适合于用作液晶的定向层。使用线性偏振光的这些化合物的交联导致定向层的光化学稳定性明显较高,并同时具有极好的液晶定向能力,很好的对比度说明这一点。此外,在暴露于线性偏振光时产生倾斜角。

- 25 本发明涉及通式 I 的硅烷:



30

其中

X^1 、 X^2 和 X^3 表示烷基、烷氧基或卤素,但这些基团的至少一个是烷氧基或卤素;
 S^1 表示间隔单元,例如直链或支链亚烷基 $(CH_2)_r$,它任意地被氟、氯或氰基单或多取代,或表示式 $(CH_2)_r-L-(CH_2)_s$,其中L表示单键或连接官能基团,例如O、
 5 COO、OOC、 NR^1 、 NR^1-CO- 、 $CO-NR^1$ 、 NR^1-COO 、 $OCO-NR^1$ 、 $NR^1-CO-NR^1$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$, R^1 表示氢或低级烷基,和r和s每个代表1-20的整数,其前提是 $r+s\leq 25$;

环A表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、
 嘧啶-2,5-二基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基、环己烷-1,4-二基、哌啶-1,4-二基或哌
 10 嗪-1,4-二基,对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

环B表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、
 嘧啶-2,5-二基、1,4-或2,6-亚萘基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基或环己烷-1,4-二
 基,对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

K是氢、氟、氯、氰基、硝基或含有1-20个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基、
 15 烷基-COO、烷基-CO- NR^2 或烷基-OCO基团,它任意地被氟、氯、氰基或硝基取代,其中任意地一个 CH_2 基团或多个非相邻的 CH_2 基团可被O、 $CH=CH$ 或
 $C\equiv C$ 替代,其中 R^2 表示氢或低级烷基;

Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示单一共价键、 $-(CH_2)_t-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、
 NR^3- 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-R^3N-CO-$ 、 $-(CH_2)_u-O-$ 、 $-O-(CH_2)_u-$ 、 $-(CH_2)_u-NR^3-$ 或 $-NR^3-(CH_2)_u-$,
 20 其中

R^3 表示氢或低级烷基;

t表示1-4的整数;

u表示1-3的整数;

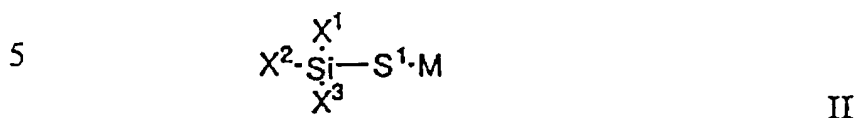
m和n彼此独立地表示0或1;

25 环C表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、嘧啶-2,5-或3,5-
 二基、吡啶-2,5-或2,4-二基或-2,6-二基、2,5-亚噻吩基、2,5-亚呋喃基、1,4-或2,6-
 亚萘基,对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Z表示-O-或 $-NR^4-$ 和 R^4 表示氢或低级烷基。

本发明式I的可光交联的硅烷衍生物可单独地或与以混合物形式用于形成

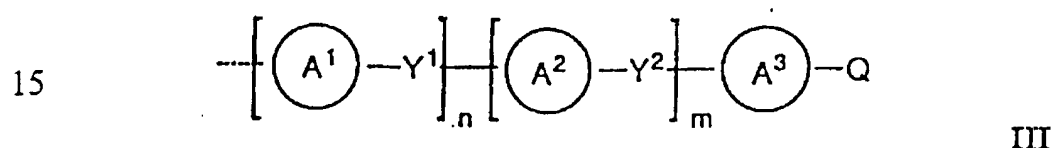
定向层。除了一种或多种式 I 化合物外, 合适的混合物还含有其它通常用作硅烷化无机、含氧化物表面的不可交联的硅烷衍生物。该不可交联的硅烷衍生物是例如式 II 的化合物:



其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 S^1 具有式 I 所述的含义, M 表示中介基团、低级烷基、被氟单或多取代的低级烷基、低级烷氧基、被氟单或多取代的低级烷氧基。

10 含有至少一种通式 I 的可光交联的硅烷衍生物的混合物同样是本发明的目的。

在本发明的内容中, 术语“中介基团”指的是相应于通式 III 的基团:



其中环

A^1 、 A^2 和 A^3 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、2,6-亚萘基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基或环己烷-1,4-二基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代, 并且不多于一个的环与亚苯基或亚环己基不同;

Q 表示其中一个或多个氢原子可被氟取代的低级烷基或烷氧基, 或表示氟、氯、氰基或硝基;

25 n 、 m 、 Y^1 和 Y^2 具有式 I 中所述的含义。

在式 II 的化合物中, M 优选表示低级烷基或低级烷氧基或式 III 的中介基团, 式 III 基团中 n 表示 0 和 m 表示 0 或 1, 环 A^1 、 A^2 和 A^3 表示亚苯基或亚环己基; Y^1 和 Y^2 表示单共价键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$, Q 表示任意地氟取代的低级烷基或低级烷氧基、氟、氯或氰基。

30 式 II 化合物中, M 表示低级烷基或低级烷氧基或式 III 的中介基团, 式 III

基团中 m 和 n 表示 0 和 Q 表示任意地被氟取代的低级烷基或低级烷氧基, 这样的化合物是非常特别优选的。

在本发明的混合物中不相应于式 I 结构的硅烷衍生物的比例是小于或等于 50 %, 优选小于或等于 30 %, 但尤其优选小于或等于 15 %。

- 5 本发明还涉及本发明式 I 的硅烷衍生物或式 I 和 II 的硅烷衍生物的混合物生产液晶定向层的用途和它们在光学部件中的用途, 尤其用于生产杂化物层元件。

单独的术语“低级烷基”或组合的术语, 例如“低级烷氧基”表示含有 1 至 6 个碳原子, 优选 1 至 3 个碳原子的直链和支链饱和烃基, 例如甲基、乙基、
10 丙基或异丙基等。

单独的术语“烷基”或组合的术语, 例如“烷氧基”表示含有多达 30 个碳原子的直链和支链饱和烃基。

在本发明的内容中, 优选“间隔基团”是直链或支链亚烷基, 由 $-(CH_2)_r-$ 以及 $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$ 、 $-(CH_2)_r-COO-(CH_2)_s-$ 、 $-(CH_2)_r-OOC-(CH_2)_s-$ 、 $-(CH_2)_r-$
15 $NR^1-CO-(CH_2)_s-$ 或 $-(CH_2)_r-NR^1-COO-(CH_2)_s-$ 表示, 其中 r 和 s 每个代表 1-20, 尤其 2-12 的整数, 其前提是 $r+s \leq 20$, 尤其 $r+s \leq 15$, 其中 R^1 表示氢或低级烷基。

优选的“间隔基团”的实例是 1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基、1,11-亚十一基、1,12-亚十二基、1,3-亚丁基、3-甲基-1,3-亚丁基、3-亚丙氧基
20 -6-亚己基、3-亚丙基氨基甲酰氧基-6-亚己基、3-亚丙基羰基氧基-6-亚己基、3-亚丙氧基羰基-6-亚己基、3-亚丙基羰基氨基-6-亚己基、3-亚丙基羰基氨基-6-亚己基、亚丙基氨基甲酰基亚己基等。

尤其优选的“间隔基团”是直链亚烷基, 由 $-(CH_2)_r-$ 以及 $-(CH_2)_r-NH-CO-(CH_2)_s-$ 或 $-(CH_2)_r-NH-COO-(CH_2)_s-$ 表示, 其中 r 和 s 每个代表 2-12 的整数, 并且
25 $r+s \leq 15$ 。

在本发明的内容中, 术语“未取代或任意地被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基”包括 1,3-或 1,4-亚苯基, 它是未取代的, 或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基, 优选氟、甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或氰基单或多取代。

30 优选的亚苯基的实例是 1,3-和 1,4-亚苯基、4-和 5-甲基-1,3-亚苯基、4-和

5-甲氧基-1,3-亚苯基、4和5-乙基-1,3-亚苯基、4和5-乙氧基-1,3-亚苯基、2-和3-甲基-1,4-亚苯基、2-和3-乙基-1,4-亚苯基、2-和3-丙基-1,4-亚苯基、2-和3-丁基-1,4-亚苯基、2-和3-甲氧基-1,4-亚苯基、2-和3-乙氧基-1,4-亚苯基、2-和3-丙氧基-1,4-亚苯基、2-和3-丁氧基-1,4-亚苯基、2,3-, 2,6-和3,5-二甲基-1,4-亚苯基、2,6-和3,5-二甲氧基-1,4-亚苯基、2-和3-氟-1,4-亚苯基、2,3-, 2,6-和3,5-二氟-1,4-亚苯基、2-和3-氯-1,4-亚苯基、2,3-, 2,6-和3,5-二氯-1,4-亚苯基、2-和3-氰基-1,4-亚苯基等。

在本发明的内容中,优选的取代基K是氢、氟、氯、氰基、硝基和烷基、烷氧基、烷基-COO、烷基-CONR²或烷基-OCO基团,其中烷基是直链或支链的,并任意地被氟至少单取代,碳原子的数目是1-15, R²表示氟或低级烷基。

优选的式I硅烷衍生物是那些化合物,其中X¹、X²、X³、S¹、K、m和n具有式I中所述的含义,并且

环A表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基,对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

环B表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、1,4-或2,6-亚萘基或环己烷-1,4-二基,对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Y¹和Y²彼此独立地表示单一共价键、-CH₂CH₂-、-O-、-CH₂O-、-O-CH₂-、-CO-O-或-O-OC-;

环C表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的1,3-或1,4-亚苯基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基、2,5-亚呋喃基、1,4-或2,6-亚萘基,对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Z表示-O-。

尤其优选的式I硅烷衍生物是那些化合物,其中X¹、X²、X³、S¹、K和m具有式I中所述的含义,并且n表示0;

环B表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基,对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Y^2 表示单一共价键、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{O}-$;

环 C 表示未取代或被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的 1,3-或 1,4-亚苯基或 1,4-或 2,6-亚萘基, 对于烷基和/或烷氧基取代基可被氟单或多取代;

Z 表示 $-\text{O}-$ 。

- 5 式 I 的硅烷衍生物的特征是它们是易于得到的。制备方法是本领域技术人员已知的。因此, 例如在间隔基团 S^1 的端部含有末端双键而不是硅烷基团的式 I 化合物的前体可与式 $X^1X^2X^3\text{SiH}$ 的商业硅烷进行氢化硅烷化反应以得到式 I 化合物。另一种制备方法包括式 $X^1X^2X^3\text{Si}-(\text{CH}_2)_r-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的硅烷与羟基或氨基化合物反应, 其中羟基或氨基在间隔基团中所需的连接的位置, 这得到在
- 10 间隔基团中具有 $\text{N}-\text{CO}-\text{O}$ 或 $\text{N}-\text{CO}-\text{N}$ 基团的式 I 化合物。另一方面, 通过上述羟基或氨基化合物与式 $X^1X^2X^3\text{Si}-(\text{CH}_2)_r-\text{Br}$ 的硅烷反应, 可以制备在间隔基团中具有醚或烷基氨基的式 I 化合物。通过式 $X^1X^2X^3\text{Si}-(\text{CH}_2)_r-\text{NHR}^1$ 与酰氯反应, 可以制备在间隔基团中具有 NR^1CO 基团的式 I 化合物。除了相应的烯基酰胺的氢化硅烷化反应之外, 通过肉桂酸中间体的酰氯与式 $X^1X^2X^3\text{Si}-(\text{CH}_2)_r-\text{NHR}^1$
- 15 的硅烷反应, 还可以制备其中 Z 表示 NR^4 和 Si 表示 $-(\text{CH}_2)_r-$ 的式 I 的肉桂酰胺。这些制备方法在 US4918200 和 US4861906 中描述, 参考类似的实施例。

硅烷中间体大部分是商业可得到的或容易由商业硅烷高分子链节改性。某些肉桂酸同样是商业可得到的, 而其它可通过文献中的已知方法, 例如 Knoevenagel 或 Wittig 反应, 由商业上的醛或由氰基化合物通过先还原成相应

20 的醛得到。肉桂酸酯或酰胺可随后由肉桂酸通过已知的酯化方法制备。

为制备定向层, 本发明的硅烷衍生物或混合物必须首先施用于载体。硅烷基随后作为偶合单元与载体键合, 形成极其薄的, 通常是单分子的层。不同的通常是无机氧化物的这类硅烷化过程在实践中是广泛使用的, 是本领域技术人员相当熟悉的。已知载体材料的实例是氧化铝、二氧化钛、二氧化硅(玻璃或石英)或混合的氧化物, 例如铟锡氧化物(ITO)。在用于光学或电光装置的本发明的应用中, 涂有电极的玻璃或任意一种载体(例如涂有铟锡氧化物(ITO)的玻璃片)是尤其重要的载体材料。在应用过程中, 硅烷衍生物主要以在惰性溶剂中的溶液使用。根据硅烷基团的反应性, 可使用各种不同的溶剂, 例如苯、甲基、己烷等, 或在反应性较小的烷氧基硅烷情况下, 还使用醇, 例如甲醇、乙醇等。

30 随后可通过例如将洗净的载体浸入溶液中, 用自旋涂覆或其它涂覆技术进行涂

覆。在溶剂从载体层挥发后，根据反应性，通常加热被浸渍的载体使硅烷基团与载体结合。未结合的硅烷部分可随后用溶剂洗去。

以这种或类似方式由式 I 硅烷衍生物或含有式 I 硅烷衍生物的混合物制备的层可通过暴露于线性偏振光二聚。通过结合于载体的式 I 分子单元的立体任意辐射，可定向表面非常特殊的区域，同时还可通过二聚过程稳定。

于是，为在选择区域中生产定向层，可将要定向的区域通过使用偏振器和任意地一种为复制结构的防护罩暴露于例如高压汞灯、氦灯或脉冲 UV 激光。暴露时间取决于各个灯的功率，可由几分钟变化至几小时。然而，二聚也可以通过使用滤光器的均匀的层的辐射进行，例如滤光器仅使适用于交联反应的光线通过。

本发明式 I 的可光交联的硅烷衍生物由如下实施例 1-5 说明。

可光交联的层的制备方法在实施例 6 中说明。

实施例 7 和 8 说明了用于液晶的定向层的制备方法。

实施例 1

15 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基 (E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯

将 0.45g 6-羟基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯、20ml 二氯甲烷、0.36ml 3-三乙氧基硅烷基丙基异氰酸酯和 0.009ml 二丁基锡二月桂酸盐的混合物回流加热 19 小时。随后蒸发反应溶液，残余物用 150g 硅胶进行色谱纯化，使用 3: 1 甲苯/乙酸乙酯，得到 0.470g 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯， $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 322nm($\epsilon=19027$)。

用作起始物料的 6-羟基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯制备如下。

6-羟基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯

在室温将由 0.72ml 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(1.5-5)和 5ml 二甲基甲酰胺组成的溶液在 10 分钟内滴加入 1.0g (E)-3,4-二甲氧基肉桂酸在 10ml 二甲基甲酰胺中的溶液中。随后将反应混合物加热至 80 °C，依次加入 0.18g 碘化四丁基铵和 0.71ml 6-氯己醇，然后持续反应 19 小时。随后，将反应混合物冷却至室温，在乙醚和 1N 盐酸之间分配，有机相用饱和氯化钠溶液洗涤几次，过滤并蒸发。残余物用 150g 硅胶进行色谱纯化，使用 3: 2 甲苯/乙酸乙酯，得到 1.35g 6-羟基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯。

以类似的方法合成如下硅烷:

- 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-2-甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-辛氧基肉桂酸酯;
5 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-乙氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-丙氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-丁氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-戊氧基肉桂酸酯;
10 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-己氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-十二烷氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-氟肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-氟肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-氯肉桂酸酯;
15 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-氯肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-三氟甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-戊酰氨基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-十二烷酰氨基肉桂酸酯;
20 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,5-二甲氧基肉桂酸酯
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-2,5-二甲氧基肉桂酸酯
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-甲氧基-4-丙氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-甲氧基-4-辛氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-癸氧基-4-甲氧基肉桂酸酯;
25 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-氟-4-甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-氯-4-甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-丙基-4-甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,4, 5-三甲氧基肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,4-二氟肉桂酸酯;
30 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-2,3-二氟肉桂酸酯;

- 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,4, 5-三氟肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-氟-4-氯肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-乙氧基-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
5 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(4-甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-甲氧基-4-(4-甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
10 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-甲氧基-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-乙氧基-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
15 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(4-甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(3,4-二甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(4-乙基苯基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(4-己基苯基)肉桂酸酯;
20 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(反-4-戊基环己基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-(顺-4-戊基环己基)肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-[(反-4-戊基环己基)甲氧基]
25 肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-[(顺-4-戊基环己基)甲氧基]肉桂酸酯;
6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-[(反-4-戊基环己基)苯基]肉桂酸酯;
30 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-4-[(顺-4-戊基环己基)苯基]肉

桂酸酯。

实施例 2

6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯

使 0.50g 己-5-烯基 3,4-二甲氧基肉桂酸酯、1.0ml 甲基、2.9ml 三乙氧基硅烷和 0.02ml 134mg 六氯(IV)铂酸六水合物在 10ml 异丙醇中的溶液的混合物在 40 °C 反应过夜。然后将反应混合物冷却至室温，用硅胶填料过滤，将滤液完全蒸发。残余物用硅胶进行色谱纯化得到 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯。

用作起始物料的己-5-烯基 3,4-二甲氧基肉桂酸酯制备如下。

己-5-烯基 3,4-二甲氧基肉桂酸酯

在室温将由在 5ml 二甲基甲酰胺中的 0.72ml 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(1.5-5)组成的溶液在 10 分钟内滴加入 1.0g 3,4-二甲氧基肉桂酸和 10ml 二甲基甲酰胺的混合物中。将反应混合物加热至 80 °C，在 50 分钟内加入 0.71ml 6-溴己烯在 5ml 二甲基甲酰胺中的溶液，在 80 °C 持续反应 1 小时。随后，将反应混合物冷却至室温，在乙醚和 1N 盐酸之间分配，有机相用饱和氯化钠溶液洗涤几次。然后，有机相用硫酸镁干燥，过滤并蒸发滤液。残余物用硅胶进行色谱纯化得到己-5-烯基 3,4-二甲氧基肉桂酸酯。

以类似方法制备如下硅烷衍生物：

- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-2-甲氧基肉桂酸酯；
- 20 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-3-甲氧基肉桂酸酯；
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-辛氧基肉桂酸酯；
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-4-甲氧基肉桂酸酯；
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-4-乙氧基肉桂酸酯；
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-4-丙氧基肉桂酸酯；
- 25 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-丁氧基肉桂酸酯；
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-4-戊氧基肉桂酸酯；
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-4-己氧基肉桂酸酯；
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-十二烷氧基肉桂酸酯；
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-氟肉桂酸酯；
- 30 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-氟肉桂酸酯；

- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-氯肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-氯肉桂酸酯;
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-4-三氟甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
- 5 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-戊酰氨基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-十二酰氨基肉桂酸酯;
- 5-三乙氧基硅烷基戊基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 7-三乙氧基硅烷基庚基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 10 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 9-三乙氧基硅烷基壬基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 10-三乙氧基硅烷基癸基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 11-三乙氧基硅烷基十一烷基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 12-三乙氧基硅烷基十二烷基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 15 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3,5-二甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-2,5-二甲氧基肉桂酸酯;
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-3-甲氧基-4-丙氧基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-甲氧基-4-辛氧基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-癸氧基-4-甲氧基肉桂酸酯;
- 20 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-氟-4-甲氧基肉桂酸酯;
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-3-氯-4-甲氧基肉桂酸酯;
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-3-丙基-4-甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3,4, 5-三甲氧基肉桂酸酯;
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-3,4-二氟肉桂酸酯;
- 25 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-2,3-二氟肉桂酸酯;
- 8-三乙氧基硅烷基辛基(E)-3,4, 5-三氟肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-氟-4-氯肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-乙氧基-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(4-甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
- 30 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-甲氧基-4-(4-甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;

6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-甲氧基-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-3-乙氧基-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯。

实施例 3

5 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯

类似于实施例 2,通过用 6-溴己烯酯化(E)-4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸,随后将得到的己-5-烯基(E)-4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯与三乙氧基硅烷反应制备化合物。

用作起始物料的(E)-4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸通过如下方法制

10 备:

4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]苯甲醛

在 0 °C, 在 10 分钟内将 38.5ml 氢化二异丁基铝溶液(20 % 甲苯溶液)滴加入 10.4g 4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]苯甲腈(根据 Mol. Cryst. Liq. Cryst.

53,147(1979)制备)在 150ml 甲苯中的悬浮液中。然后使反应混合物缓慢温热至

15 室温,再反应 3.5 小时。随后,缓慢滴加 1N 盐酸,搅拌 1 小时,反应混合物在水和二氯甲烷之间分配。有机相随后用水洗涤几次,用硫酸镁干燥,过滤和蒸发。由乙酸乙酯/二氯甲烷中结晶得到 4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]苯甲醛。

甲基 4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯

在 0 °C, 在 10 分钟内将 27.6ml 1.6N 丁基锂溶液滴加入 6.4ml 三甲基磷乙
 20 酸盐在 50ml 无水四氢呋喃中的溶液中。在 0 °C 搅拌 1.5 小时,在相同的温度在 5 分钟内滴加 10.3g 粗 4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]苯甲醛在 50ml 无水四氢呋喃中的溶液。使混合物缓慢温热至室温,使其反应 15 小时。反应混合物随后在二氯甲烷和 1N 盐酸之间分配,有机相用饱和碳酸氢钠溶液和水洗涤,用硫酸镁干燥和蒸发。进行硅胶色谱纯化,使用乙酸乙酯/己烷(1 : 9),随后用己

25 烷/乙酸乙酯重复结晶,得到甲基 4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯。

4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸

将 8g 甲基 4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯和 50ml 10 % 的氢氧化钾甲醇溶液的混合物在室温下静置 16 小时。随后在持续搅拌和冷却下,用含水 1N 硫酸进行酸化,用二氯甲烷提取,有机相用水洗涤几次,用硫酸镁干燥并
 30 蒸发。从己烷/乙酸乙酯中结晶得到 4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸。

以类似的方法制备如下硅烷衍生物:

- 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(4-甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(4-三氟甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(4-癸氧基苯基)肉桂酸酯;
5 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-[4-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己氧基)苯基]肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(3,4-二甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(3-甲氧基-4-辛氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(3-辛氧基-4-甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(4-乙基苯基)肉桂酸酯;
10 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(4-己基苯基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(反-4-戊基环己基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-(顺-4-戊基环己基)肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-[(反-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-[(顺-4-庚基环己基)甲氧基]肉桂酸酯;
15 6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-[(反-4-戊基环己基)苯基]肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-[(顺-4-戊基环己基)苯基]肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-{4-[(反-4-辛基环己基)甲氧基]苯基}肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-{4-[(顺-4-庚基环己基)甲氧基]苯基}肉桂酸酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-{反-4-[(反-4-戊基环己基)环己基]甲氧基}肉桂酸
20 酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-{顺-4-[(反-4-戊基环己基)环己基]甲氧基}肉桂酸
酯;
6-三乙氧基硅烷基己基(E)-4-{反-4-[(顺-4-戊基环己基)环己基]甲氧基}肉桂酸
酯。

25

实施例 4

6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基
(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸酯

- 类似于实施例 1,通过用 6-氯己醇酯化(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸,随后
使生成的 6-羟基己基(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸酯与 3-三乙氧基硅烷丙基异
30 氰酸酯反应制备化合物。

用作起始物料的(E)-3-(6-庚氧基萆-2-基)丙烯酸通过如下方法制备:

6-溴-2-庚氧基萆

- 将 5g 6-溴-2-萆酚、50ml 二甲基亚砜、3.9ml 6-溴庚烷、7.1g 碘化钾和 7.1g 在 80 °C 和高真空下活化的研磨的碳酸钾的混合物在 65 °C 加热 16 小时。然后
- 5 冷却, 在乙酸乙酯和水之间分配, 有机相用水洗涤几次, 用硫酸镁干燥, 过滤和蒸发。残余物用 200g 硅胶进行色谱纯化, 使用甲苯, 随后从甲苯/己烷(8 : 1)中结晶得到 6-溴-2-庚氧基萆。

(E)-3-(6-庚氧基萆-2-基)丙烯酸甲酯

- 将 5.2g 6-溴-2-庚氧基萆、25ml 三乙胺、4.3ml 丙烯酸甲酯、0.071g 乙酸
- 10 钡和 0.392g 三邻甲苯基磷的混合物回流 16 小时。随后将反应混合物冷却, 在乙酸乙酯和水之间分配, 有机相用水洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤和蒸发。残余物用 250g 硅胶进行色谱纯化, 使用甲苯/乙酸乙酯(3 : 1), 随后从甲苯中结晶得到(E)-3-(6-庚氧基萆-2-基)丙烯酸甲酯。

(E)-3-(6-庚氧基萆-2-基)丙烯酸

- 15 使 0.8g (E)-3-(6-庚氧基萆-2-基)丙烯酸甲酯和 10ml 10 % 的氢氧化钾甲醇溶液的混合物在室温静置 16 小时。随后在持续搅拌和冷却下, 用含水 1N 硫酸进行酸化, 用二氯甲烷提取, 有机相用水洗涤几次, 用硫酸镁干燥并蒸发。从己烷/乙酸乙酯中结晶得到(E)-3-(6-庚氧基萆-2-基)丙烯酸。

以类似的方法合成如下硅烷:

- 20 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-乙氧基萆-2-基)丙烯酸酯;
- 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-丙氧基萆-2-基)丙烯酸酯;
- 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-丁氧基萆-2-基)丙烯酸
- 25 酯;
- 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-戊氧基萆-2-基)丙烯酸酯;
- 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-己氧基萆-2-基)丙烯酸酯;
- 30 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-辛氧基萆-2-基)丙烯酸

- 酯;
 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-十二烷氧基萘-2-基)丙烯酸酯;
 4-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)丁基(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸酯;
 5 酯;
 5-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)戊基(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸酯;
 8-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)辛基(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸酯;
 10 6-(2-三乙氧基硅烷基乙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-(6-庚氧基萘-2-基)丙烯酸酯;
 6-(2-三乙氧基硅烷基乙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-{6-[(反-4-丙基环己基)甲氧基]萘-2-基}丙烯酸酯;
 6-(2-三乙氧基硅烷基乙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-{6-[(顺-4-丙基环己基)甲氧基]萘-2-基}丙烯酸酯;
 15 基]萘-2-基}丙烯酸酯;
 6-(2-三乙氧基硅烷基乙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-{6-[(反-4-癸基环己基)甲氧基]萘-2-基}丙烯酸酯;
 6-(2-三乙氧基硅烷基乙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3-{6-[(顺-4-癸基环己基)甲氧基]萘-2-基}丙烯酸酯。

20

实施例 5

6-三氯硅烷基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯

- 在搅拌下将 5ml 三氯硅烷加入 0.1gH₂PtCl₆ 在 20ml 无水四氢呋喃中的溶液中。向其中小心地加入 14.8g 己-5-烯基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯溶解于 20ml 无水四氢呋喃中的溶液。随后在室温搅拌 5 小时, 在 50 °C 搅拌 16 小时。在通
 25 过水喷射泵产生的真空中浓缩反应混合物, 通过带有冷阱的减压油泵完全除去残余的溶剂和三氯硅烷。得到粗 6-三氯硅烷基己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯, 将其溶解于无水四氢呋喃中以便贮存。

用作起始物料的己-5-烯基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯的制备方法在实施例 2 中描述。

30

以类似的方法制备如下硅烷衍生物:

- 6-三氯硅烷基己基(E)-2-甲氧基肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-3-甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-3-己氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-甲氧基肉桂酸酯;
- 5 6-三氯硅烷基己基(E)-4-乙氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-丙氧基肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-4-丁氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-戊氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-己氧基肉桂酸酯;
- 10 8-三氯硅烷基辛基(E)-4-十二烷氧基肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-3-氟肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-4-氟肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-3-氯肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-4-氯肉桂酸酯;
- 15 6-三氯硅烷基己基(E)-4-三氟甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-戊酰氨基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-十二烷酰氨基肉桂酸酯;
- 20 5-三氯硅烷基戊基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 7-三氯硅烷基庚基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 8-三氯硅烷基辛基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 9-三氯硅烷基壬基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 10-三氯硅烷基癸基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 25 11-三氯硅烷基十一烷基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 12-三氯硅烷基十二烷基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-3,5-二甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-2,5-二甲氧基肉桂酸酯;
- 6-三氯硅烷基己基(E)-3-甲氧基-4-丙氧基肉桂酸酯;
- 30 6-三氯硅烷基己基(E)-3-甲氧基-4-辛氧基肉桂酸酯;

- 6-三氯硅烷基己基(E)-3-癸氧基-4-甲氧基肉桂酸酯;
7-三氯硅烷基庚基(E)-3-氟-4-甲氧基肉桂酸酯;
8-三氯硅烷基辛基(E)-3-氟-4-甲氧基肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-3-丙基-4-甲氧基肉桂酸酯;
5 8-三氯硅烷基辛基(E)-3,4, 5-三甲氧基肉桂酸酯;
9-三氯硅烷基壬基(E)-3,4-二氟肉桂酸酯;
10-三氯硅烷基癸基(E)-2,3-二氟肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-3,4, 5-三氟肉桂酸酯;
8-三氯硅烷基辛基(E)-3-氟-4-氯肉桂酸酯;
10 6-三氯硅烷基己基(E)-3-乙氧基-4-乙酰氨基肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(4-甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-3-甲氧基-4-(4-甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-3-甲氧基-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
15 8-三氯硅烷基辛基(E)-3-乙氧基-4-(3,4-二甲氧基苯甲酰氧基)肉桂酸酯;
8-三氯硅烷基辛基(E)-4-(4-甲氧基苯基)肉桂酸酯;
8-三氯硅烷基辛基(E)-4-(4-三氟甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(4-癸氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-[4-(6,6,6-三氟己氧基)苯基]肉桂酸酯;
20 8-三氯硅烷基辛基(E)-4-(3,4-二甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(3-甲氧基-4-己氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(3-己氧基-4-甲氧基苯基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(4-丙基苯基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(4-癸基苯基)肉桂酸酯;
25 6-三氯硅烷基己基(E)-4-(反-4-己基环己基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-(顺-4-庚基环己基)肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-[(反-4-己基环己基)甲氧基]肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-[(顺-4-己基环己基)甲氧基]肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-[4-(反-4-戊基环己基)苯基]肉桂酸酯;
30 6-三氯硅烷基己基(E)-4-[4-(顺-4-戊基环己基)苯基]肉桂酸酯;

- 6-三氯硅烷基己基(E)-4-{4-[(反-4-己基环己基)甲氧基]苯基}肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-{4-[(顺-4-庚基环己基)甲氧基]苯基}肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-{反-4-[(反-4-戊基环己基)环己基]甲氧基}肉桂酸酯;
6-三氯硅烷基己基(E)-4-{顺-4-[(反-4-己基环己基)环己基]甲氧基}肉桂酸酯;
5 6-三氯硅烷基己基(E)-4-{反-4-[(顺-4-庚基环己基)环己基]甲氧基}肉桂酸酯。

实施例 6

可光交联的层的生产

- 将 0.02g6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯溶解于 2ml 丙醇中, 将该溶液通过 1000rpm 的旋转涂覆施用于洗净的玻璃片(19x26mm), 然后在 130 °C 的温度加热 30 分钟。

以该方法处理的玻璃片随后在超声浴用乙醇洗涤 15 分钟。

实施例 7

液晶定向层的生产

- 如实施例 6 中描述的涂覆的玻璃片暴露于高压汞灯的线性偏振 UV 光 1 分钟。随后通过旋转涂覆将液晶层施用于涂覆的片上。在偏振显微镜下可以观察到定向液晶分子的单轴双折射层。借助于倾斜补偿器发现, 定向方向相应于在硅烷层暴露过程中 UV 光确定的偏振方向。

实施例 8

具有确定的倾斜角的定向层的生产

- 20 将根据实施例 6 涂覆了 6-(3-三乙氧基硅烷基丙基氨基甲酰氧基)己基(E)-3,4-二甲氧基肉桂酸酯的两片玻璃片暴露于线性偏振光 UV3 分钟, 光线的人射方向相对于片平面倾斜 70°。光线的偏振方向在由光线的人射方向和片平面确定的平面上。随后将两片组合, 将涂覆的面相对, 得到片间距 20mm 的液晶元件, 使得在片暴露过程中偏振和光线入射的方向相互平行。元件随后在 100 °C 25 的温度下填充由 ROLIC AG 得到的液晶混合物 3010, 在填充过程中液晶混合物是同位相的。然后将元件以 1 °C/分的速率逐渐冷却至室温。在交叉偏振器之间检测出均匀的定向液晶层。借助于液晶旋转方法, 该平行元件的倾斜角为 0.2°。