

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 19/38 C09K 19/22

C09K 19/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95116875.4

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1091795C

[22] 申请日 1995.9.11 [21] 申请号 95116875.4

[30] 优先权

[32] 1994.9.12 [33] CH [31] 2771/94

[73] 专利权人 罗列克股份公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 S·凯利 T·卢卡克

[56] 参考文献

EP611981 1994.8.24 C02F1/1335

US5202053 1993.4.13 C09K19/12 19/52

审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

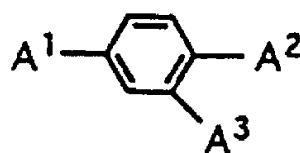
代理人 关立新 吴大建

权利要求书 6 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 光聚合液晶

[57] 摘要

本发明涉及通式 I 的光化学齐聚性或聚合性液晶、含有这种化合物的液晶混合物以及在交联态下使用它们作为光学或电子元件、式 I 中 A¹、A² 和 A³ 代表光化学齐聚或聚合性内生残基。

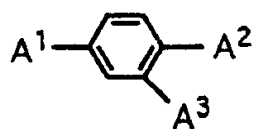


I

ISSN 1008-4274

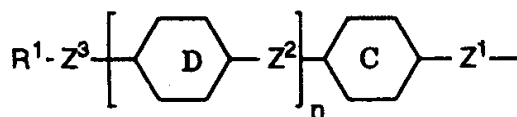
权 利 要 求 书

1. 通式 I 的化合物,



I

5 其中 A¹、A² 和 A³ 代表具有下式的光化学齐聚性或聚合性内生残基,



II

其中:

10 C 和 D 各独立地代表被硝基、乙酰基、卤素、甲基和/或氟基取代或未取代的 1,4-亚苯基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二噁烷-2,5-亚基;

Z¹ 代表单键、-CH₂-CH₂-、-CH₂O-、-COO-、-OOC-、-(CH₂)₄-或-(CH₂)₃O-;

15 Z² 代表单键、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OOC-、-(CH₂)₄-、-O(CH₂)₃-或-(CH₂)₃O-;

Z³ 代表 -(CY₂)ₘ-、-(CY₂)ₘO-、-(CY₂)ₘCOO-、-(CY₂)ₘOOC-、-(Si[(CH₃)₂]O)ₚ-、-OCH₂(Si[(CH₃)₂]O)ₚSi[(CH₃)₂]CH₂O-或-NHCH₂(Si[(CH₃)₂]O)ₚSi[(CH₃)₂]CH₂NH-;

Y 代表氢或氟;

20 m 代表 1~16 的整数;

p 代表 1~16 的整数;

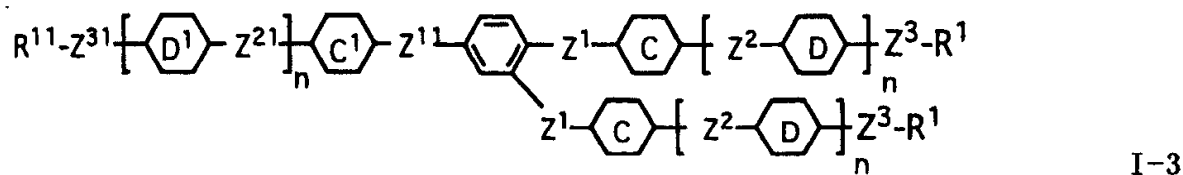
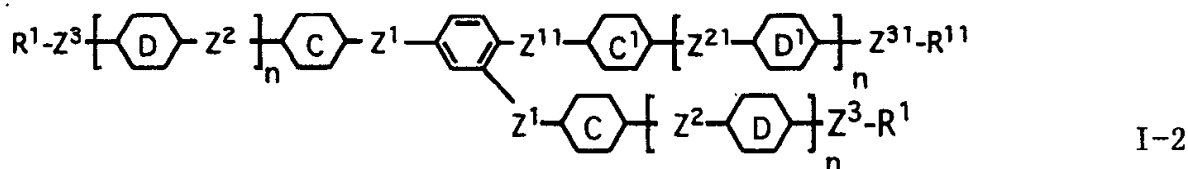
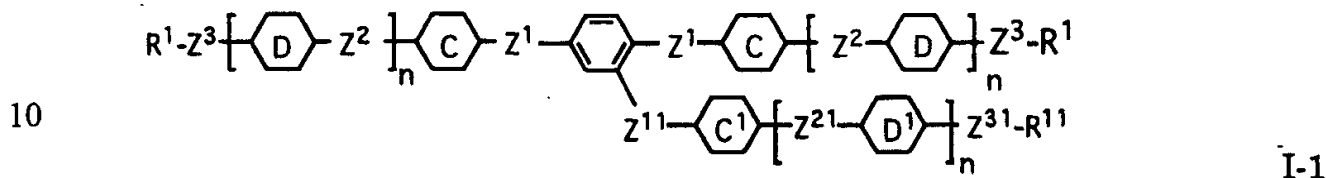
n 代表 0 或 1; 以及

R¹ 代表聚合性基团, 例如丙烯酸酯、烯丙基醚、烯丙基酯、甲基丙烯酸酯、2-氯丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸酯、丙烯酰亚苯基、丙

烯酰胺、甲基丙烯酰胺、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、马来酸衍生物、富马酸衍生物或二聚性基团，例如查尔酮或者被甲基、甲氧基、氟基和/或卤素取代的或未取代的肉桂酸衍生物。

5 2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中内生残基 A^1 、 A^2 和 A^3 中的两个具有相同含意。

3. 根据权利要求 1 或 2 的具有下式的化合物,



其中

20 C、C¹、D 和 D¹ 各独立代表被硝基、乙酰基、卤素、甲基和/或氟基取代或未取代的 1,4-亚苯基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二噁烷-2,5 亚基;

Z^I 和 Z^{II} 各独立代表单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$;

25 Z^2 和 Z^{21} 各独立地代表单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$;

Z^3 和 Z^{31} 各独立地代表 $-(CY_2)_m-$ 、 $-(CY_2)_mO-$ 、 $-(CY_2)_mCOO-$ 、 $-(CY_2)_mOOC$ 、 $-(Si[(CH_3)_2]O)_p-$ 、 $-OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_pSi[(CH_3)_2]CH_2O-$ 或 $-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_nSi[(CH_3)_2]CH_2NH-$;

30 Y 代表氢或氯;

m 代表 1~16 的整数;

p 代表 1~16 的整数;

5

4. 根据权利要求 1 的下式化合物



其中诸符号具有与权利要求 1 中相同的含意。

5. 根据权利要求 1~4 的化合物, 其中 Z^1 和 Z^{11} 分别代表 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OOC}-$; 而且 Z^2 和 Z^{21} 分别代表单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OOC}-$; 而且 Y 代表氢。

15 6. 根据权利要求 5 的化合物, 其中 R^1 和 R^{11} 分别代表丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚或环氧。

7. 根据权利要求 1 的化合物, 其中内生残基 A¹、A² 和 A³ 代表 II-a 残基:



20

其中

R¹² 代表丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或环氧;

Z^{32} 代表 $-(CH_2)_t-$ 、 $-(CH_2)_tO-$ 、 $-(CH_2)_tCOO-$ 或 $-(CH_2)_tOOC-$;

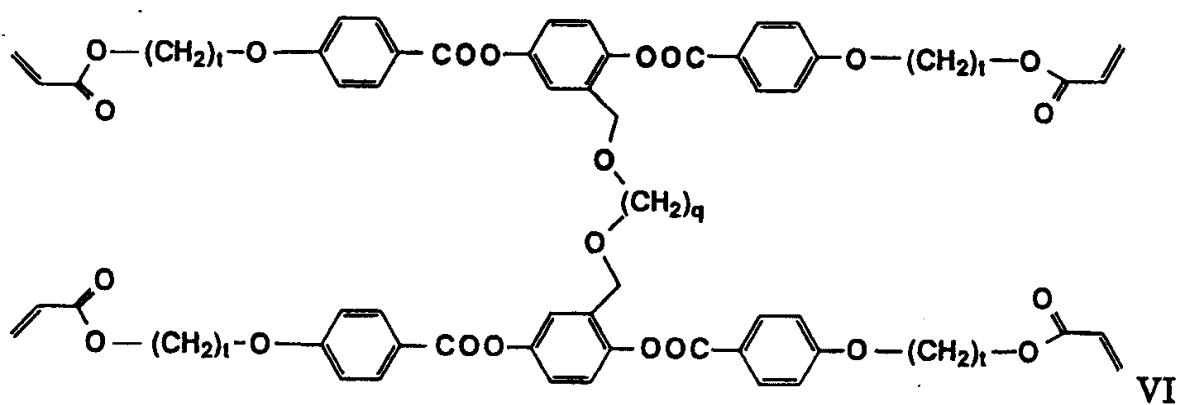
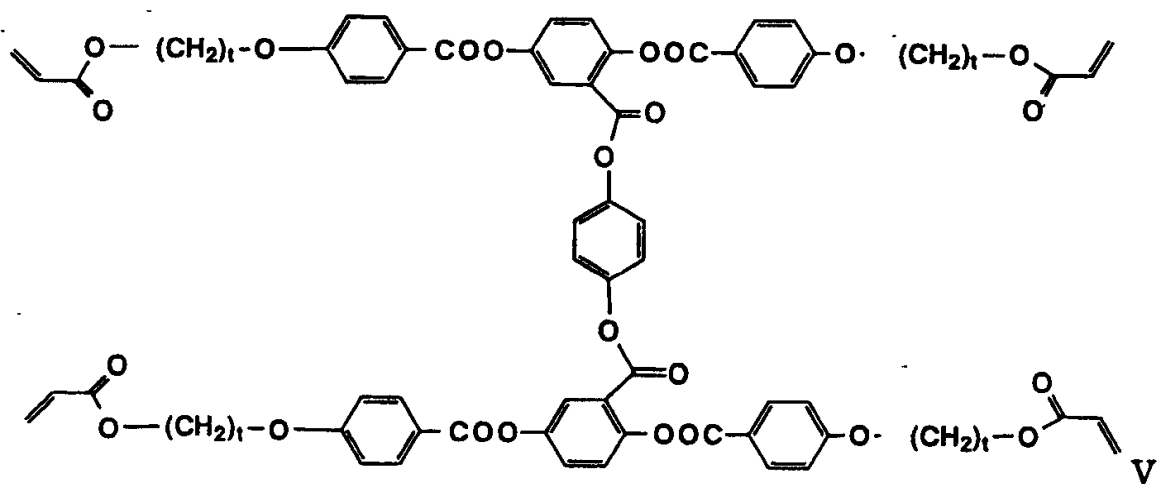
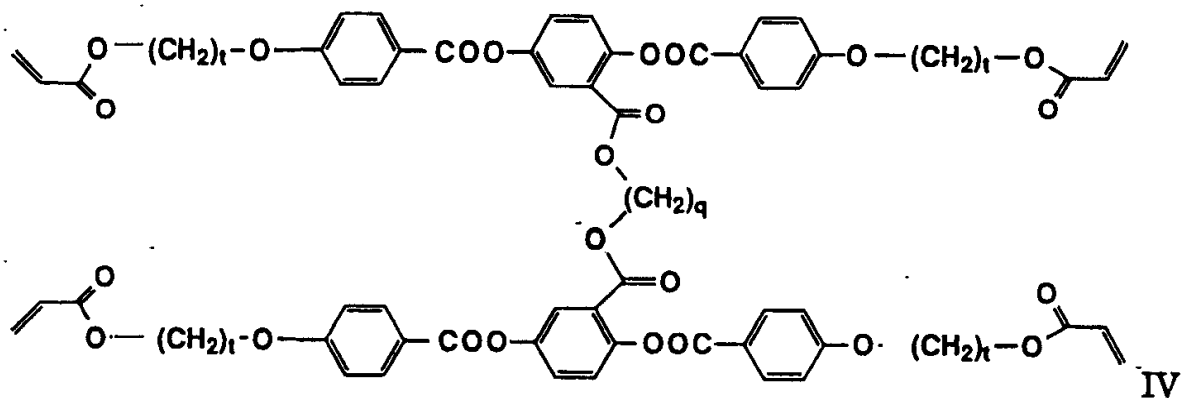
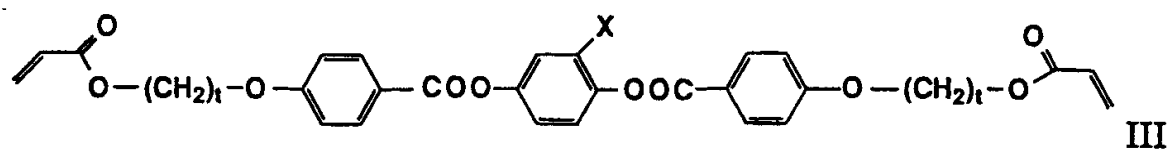
t 代表 3~12 的整数;

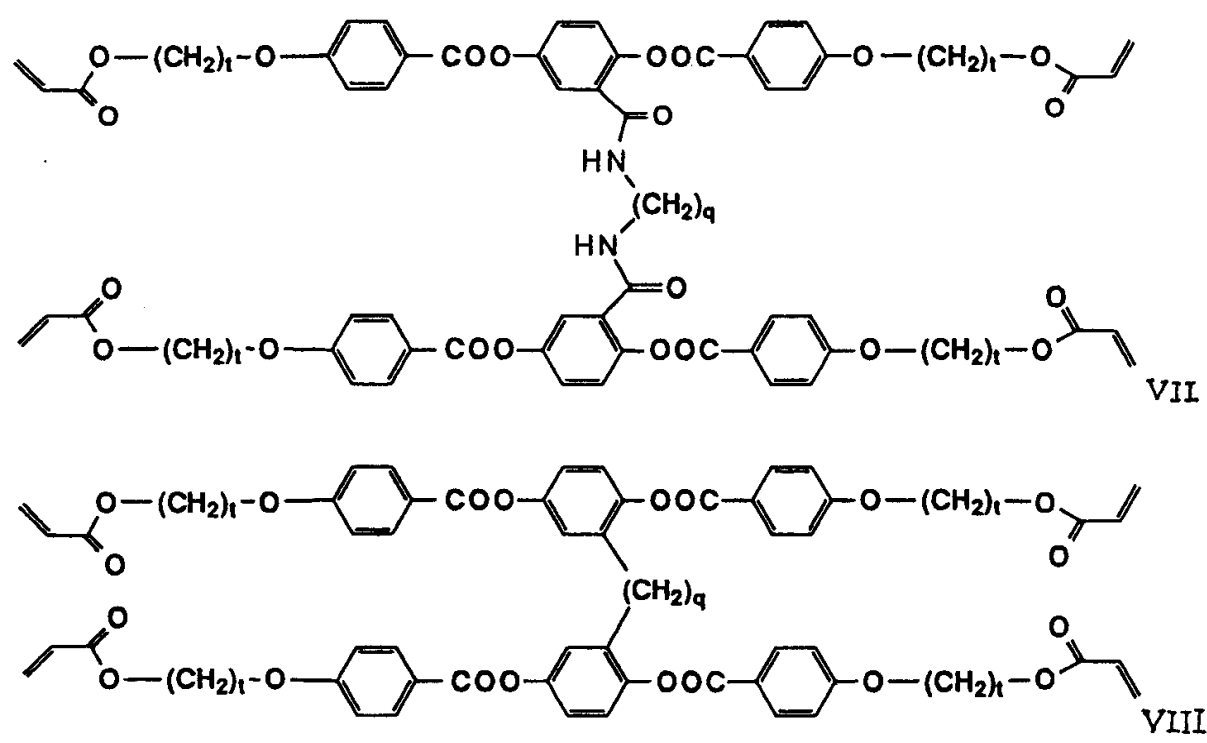
25 C^2 代表 1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基或 3-氟-1,4-亚苯基; 以及
 Z^{12} 代表 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$.

25

10. 一种根据权利要求 9 的聚合性液晶混合物, 其中除了根据权利要求 1 的一种或多种式 I 的化合物外还含有一或多种式 III - VIII 化合物:

i-5





其中,

t 代表 3~12 的整数;

5 q 代表 2~12 的整数; 而且

x 代表氢、低级烷基、氟或氯。

11. 使用权利要求 1~8 中任何一项中的处于交联态下的化合物制造光学元件。

10 12. 使用权利要求 9 或 10 的处于交联态下的光化学齐聚性或聚合性液晶混合物制造光学或电子元件。

说明书

光聚合液晶

本发明涉及光化学齐聚性或聚合性液晶，含这种化合物的液晶混合物，以及其在交联态下作为光学或电子元件的用途。

至少有两个光化学齐聚性或聚合性基团的液晶，能够借助于取向层或电场在基片或晶胞中取向。这些取向的液晶，只要含适量光引发剂就能够通过具有适当波长光线的辐照而聚合。这样产生的交联结构即使在高温下也仍然存留。这样的一些层，例如可以是瑞士专利申请CH 2016/94和CH 2017/94中所述的部分杂化层。因此，能够制造一些光学元件，例如阻尼器、波导、光栅和滤光片，以及具有压电性和非线性光学（NLO）性质的累积有色滤光片和电池等。这种光学元件例如在投影系统中找到了用途。

其它一些性质，例如双折射性、折射率和透明度等也必须根据应用的领域而满足不同要求。例如光学阻尼器的网络应当具有高双折射性，以便使此累积光学元件的层厚度能够保持最小。

为了迅速和高效地分散高密度元件操作时产生的热量，在微电子学领域中使用呈电绝缘但是即具有优良导热性的聚合物。此外还需要一些具有低介电常数和高耐热性的绝缘导。均匀取向的液晶网络因其低热膨胀系数、高导热性和稳定性而适于这些用途。

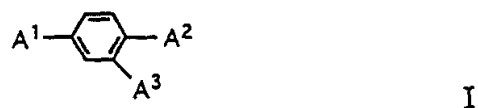
除了在光学和电子元件上一概对光化学齐聚或聚合性液晶感兴趣之外，其它领域也需要这些化合物。因此，这种液晶材料也适用于光

数据传输用的包层玻璃纤维上。这种网络的使用提高所说的纤维长轴上的弹性模数，降低热膨胀系数和减小微畸变损失。这导致机械稳定性提高。

由于液晶通常以几种成分混合物的形式使用，所以重要的一点是所说的成分彼此之间应具有良好的可混性。传统的光化学齐聚或聚合性液晶，通常有高熔点和透明点。然而，在温度稍低于透明点的温度下进行处理时，由于此温度下液晶态下的粘度最低，因而对于良好的取向性来说是有利的，所以能够早期发生自发的热聚合反应。这种热聚合反应导致畸变的形成，所以能够显著影响所生成的交联层中的那些光学和热学性质。通过用几种成分制造一些复杂的混合物可以降低熔点，这的确可以在低温下处理，而且带来传统的可聚合的液晶形成结晶的危险。

因此，目前需要生产出满足上述诸要求的光化学齐聚或聚合性化合物。为了在高于室温的温度下于液晶状态下以及溶液中能够极容易处理这些化合物，它们应当具有低熔点和低透明点。此外，这些化合物应当是能够取向和能构成尽可能无畸变的结构；而且它们还应当在交联态下具有优良的热稳定性和长期稳定性。

本发明目前提供出一些化合物，这些化合物作为这种液晶的单个成分或液晶混合物诸成分均有极高的稳定性。这些化合物的通式为：

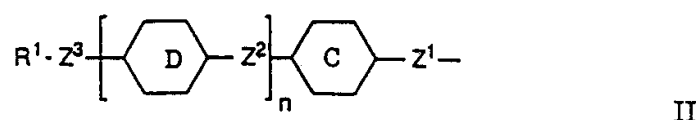


式中， A^1 、 A^2 和 A^3 表示光化学齐聚性或聚合性内生(mesogenic)残基。

光化学齐聚性或聚合性内生残基 A^1 、 A^2 和 A^3 可以相同或不同。内生残基是本领域普通技术人员已知的，例如载于<Flüssigkristalle in Tabellen>(Vol.II, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984)中。这些已知的内生残基在末端有聚合性残基，以便使之适于上述目的。

通式 I 化合物在通常溶剂（如苯甲醚、N, N' - 二甲基乙酰胺或 N - 甲基吡咯烷酮）中有良好的溶解度，而且以相当低粘度为其特征。所以能将其涂于适当表面上而不产生问题。通常用旋涂法涂布之。而且由于本发明化合物具有液晶相，所以能够在交联之前使之在取向层上定向或者利用电场或磁场使之定向。

优选的式 I 的化合物是其中的光化学齐聚性或聚合性内生残基 A^1 、 A^2 和 A^3 各独立地代表式 II 残基的化合物：



其中：

C和D各独立地代表被硝基、乙酰基、卤素、甲基和/或氰基取代或未取代的1,4-亚苯基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二噁烷-2,5-亚基；

Z^1 代表单键、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ；

Z^2 代表单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、

$-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ；
 Z^3 代表 $-(\text{CY}_2)_m-$ 、 $-(\text{CY}_2)_m\text{O}-$ 、 $-(\text{CY}_2)_m\text{COO}-$ 、
 $-(\text{CY}_2)_m\text{OOC}-$ 、 $-(\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]\text{O})_p-$ 、
 $-\text{OCH}_2(\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]\text{O})_p\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{O}-$
 或 $-\text{NHCH}_2(\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]\text{O})_p\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{NH}-$ ；

Y 代表氢或氟；

m 代表 1 ~ 16 的整数；

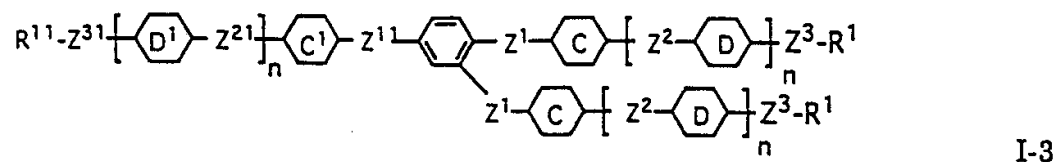
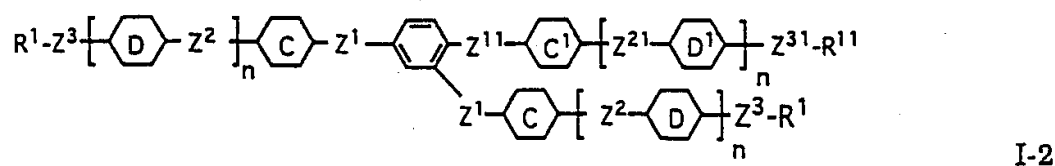
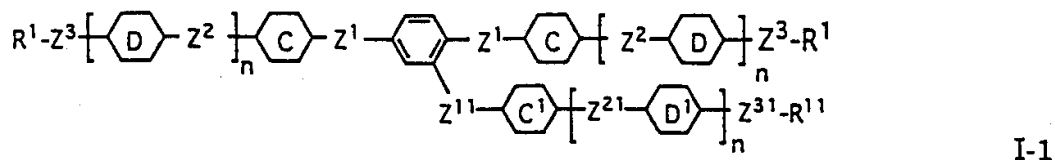
p 代表 1 ~ 16 的整数；

n 代表 0 或 1；以及

R^1 代表聚合性基团，例如丙烯酸酯、烯丙基醚、烯丙基酯、甲基丙烯酸酯、2-氯丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸酯、丙烯酰亚苯基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、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、马来酸衍生物、富马酸衍生物或二聚性基团，例如查尔酮或者被甲基、甲氧基、氟基和/或卤素取代的或未取代的肉桂酸衍生物。

术语“被硝基、乙酰基、卤素、甲基和/或氟基取代或未取代的 1,4-亚苯基”在本发明范围内指 1,4-亚苯基、2-硝基-1,4-亚苯基、3-硝基-1,4-亚苯基、2-乙酰基-1,4-亚苯基、3-乙酰基-1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氯-1,4-亚苯基、3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氯-1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟基-1,4-亚苯基、2,3-二氟基-1,4-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、3-甲基-1,4-亚苯基等等。

优选内生残基 A^1 、 A^2 和 A^3 中有两个残基是相同含义的式 1 化合物，它们是式 I-1、I-2 和 I-3 化合物：



式中

C 、 C^1 、 D 和 D^1 各独立代表被硝基、乙酰基、卤素、甲基和/或氟基取代或未取代的 1,4-亚苯基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚噻啶基、反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二噁烷-2,5-亚基；

Z^1 和 Z^{11} 各独立代表单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ；

Z^2 和 Z^{21} 各独立地代表单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ；

Z^3 和 Z^{31} 各独立代表 $-(\text{CY}_2)_m-$ 、 $-(\text{CY}_2)_m\text{O}-$ 、 $-(\text{CY}_2)_m\text{COO}-$ 、 $-(\text{CY}_2)_m\text{OOC}-$ 、 $-(\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_p)-$ 、

$-OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_pSi[(CH_3)_2]CH_2O-$ 或
 $-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_pSi[(CH_3)_2]CH_2NH-$;

Y 代表氢或氟;

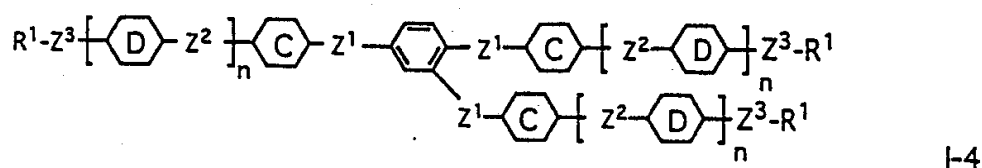
m 是 1 ~ 16 的整数;

p 是 1 ~ 16 的整数;

n 是 0 或 1; 以及

R^1 和 R^{11} 各独立代表聚合性基团, 例如丙烯酸酯、烯丙基醚、
 烯丙基酯、甲基丙烯酸酯、2-氟-丙烯酸酯、2-苯基丙
 烯酸酯、丙烯酰亚苯基、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、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、马来酸衍生物、富马酸衍生物或二聚性基团, 如
 查尔酮或被甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代或未取代的
 肉桂酸衍生物。

特别优选的式 I 化合物, 是内生残基 A^1 、 A^2 和 A^3 均相同的
 那些化合物, 即式 I-4 化合物:



式中诸符号含意与上述相同。

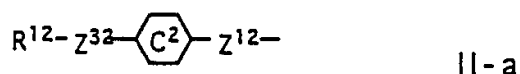
本发明的中间相型化合物能够受环 C 或 C^1 以及 D 或 D^1 变化的
 影响。因此杂环具有产生近晶相的趋势, 而亚苯基和亚环己基环具有
 促进向列的趋势。环 C 或 C^1 以及 D 或 D^1 最好各独立代表 1,4-亚
 苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基、吡啶-2,5-

亚基或嘧啶-2,5-亚基,特别是1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基或3-氟-1,4-亚苯基。

特别优选的式 I-1 ~ I-4 化合物,是其中 Z^1 和 Z^{11} 分别代表 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$ 的化合物以及 Z^2 和 Z^{21} 分别代表单键、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$ 以及 Y 代表氢的化合物。

在特别优选的式 I-1 ~ I-4 的化合物中,所说的残基 R^1 和 R^{11} 分别代表丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸酯、丙烯酰亚苯基、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等等;丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和环氧是特别优选的。

所说的内生残基 A^1 、 A^2 和 A^3 优选代表式中 $n=0$ 的式 II 残基,例如式 II-a 残基:



式中:

R^{12} 代表丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或环氧;

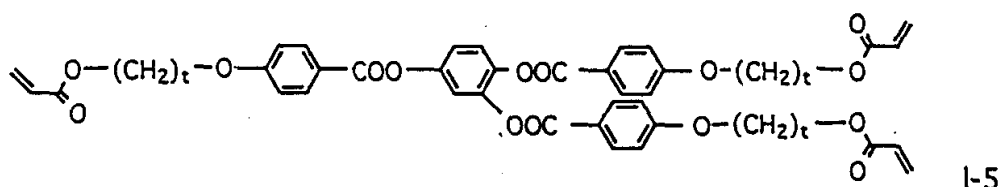
Z^{32} 代表 $-(CH_2)_t-$ 、 $-(CH_2)_tO-$ 、 $-(CH_2)_tCOO-$ 或 $-(CH_2)_tOOC-$;

t 代表 3 ~ 12 中整数;

C^2 代表 1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基或 3-氟-1,4-亚苯基;以及

Z^{12} 代表 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$ 。

式 I - 5 化合物：



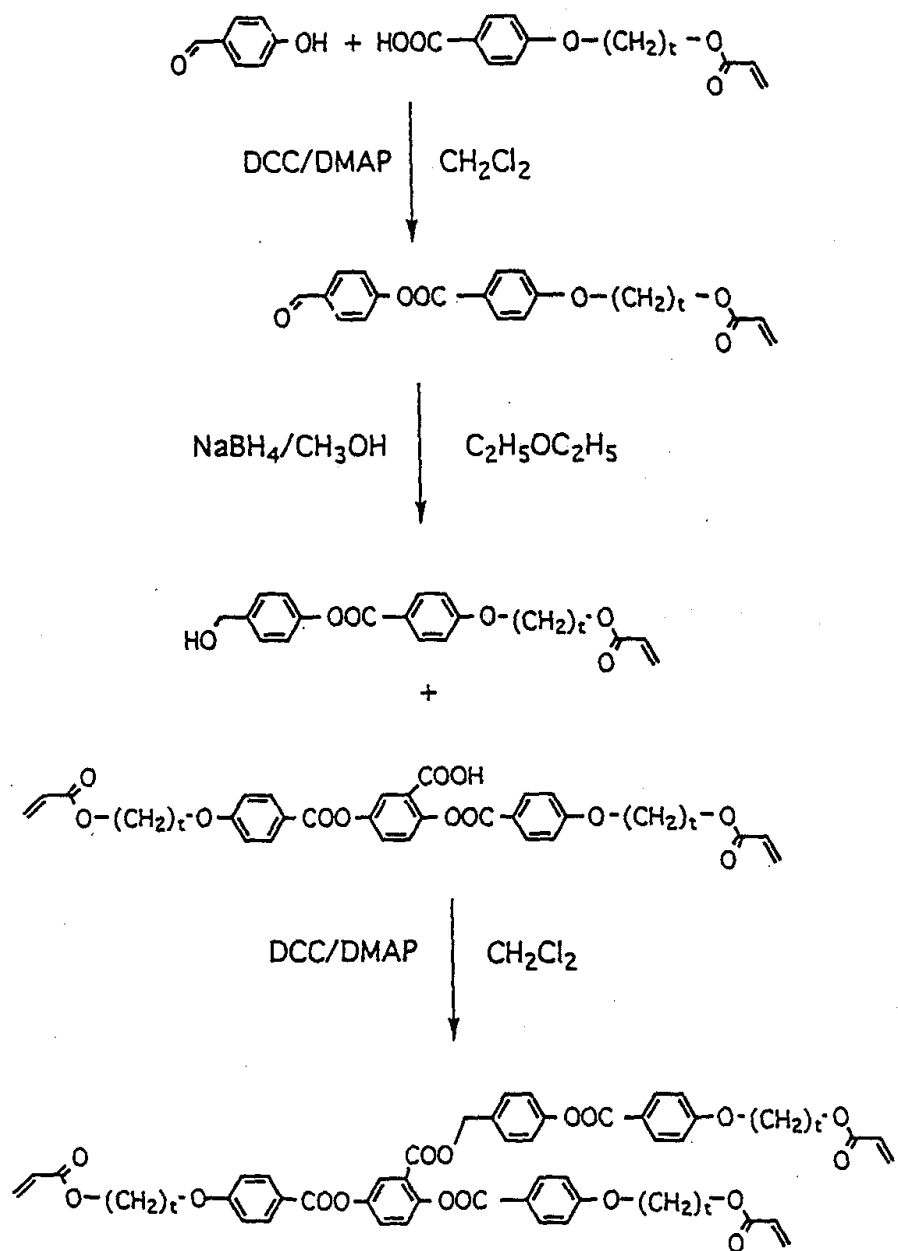
其中特别优选 t 代表 3 ~ 12 中整数的化合物。

其中内生残基 A¹、A² 和 A³ 彼此不同的本发明的通式 1、1-1、1-2 和 1-3 化合物很容易合成得到，可以按照本身已知的方法，例如与路线 1 ~ 3 以及实施例中所述方法相似的方式生产。

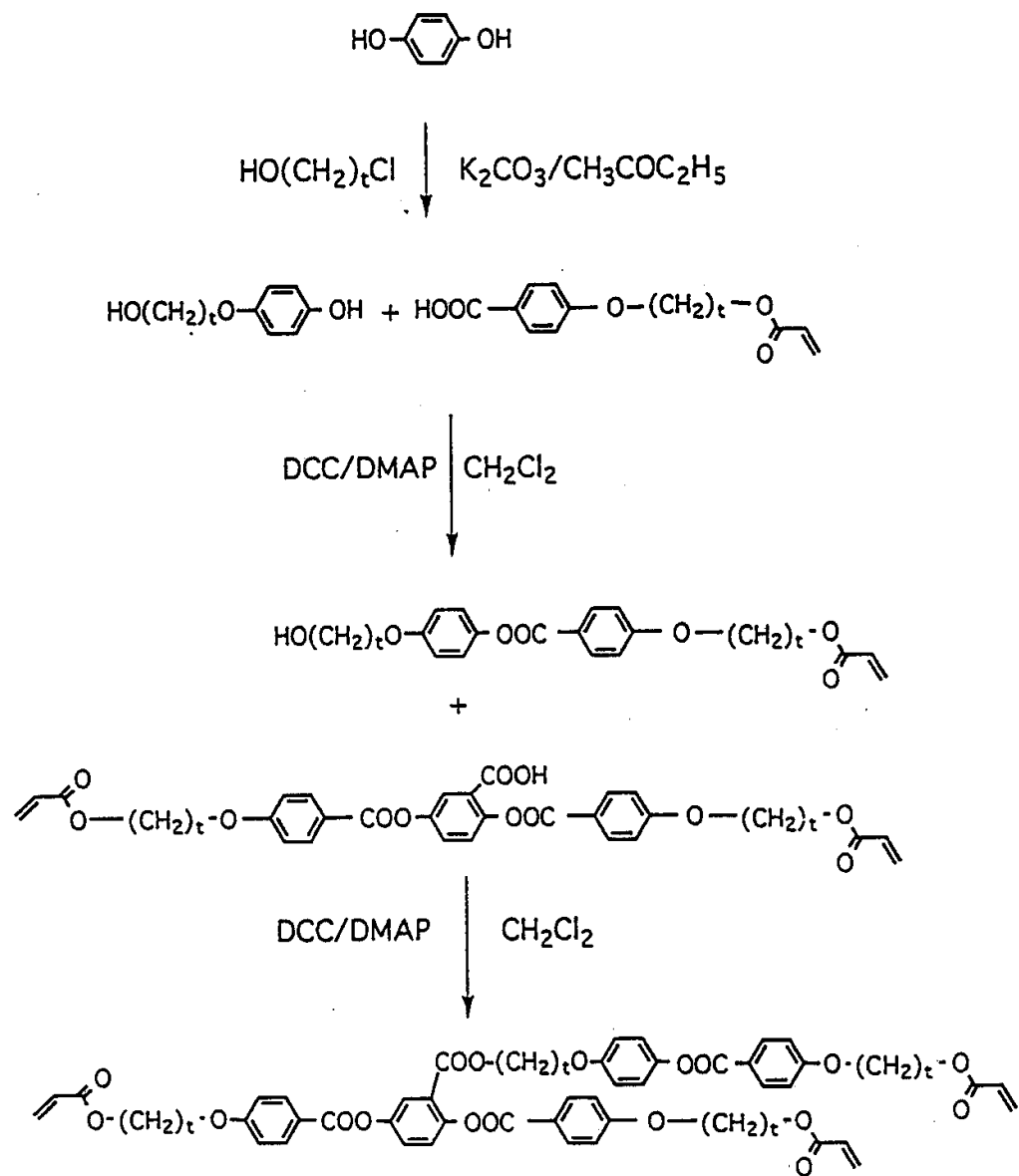
式 II 和 II - a 的内生残基是已知的或者是与已知的结构相似，而且可以用本身已知的方式制备后与芳环连接。

在每一步骤中混入少量 BHT (2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 = “丁羟基甲苯”)，以便终止所不希望的热交联作用。

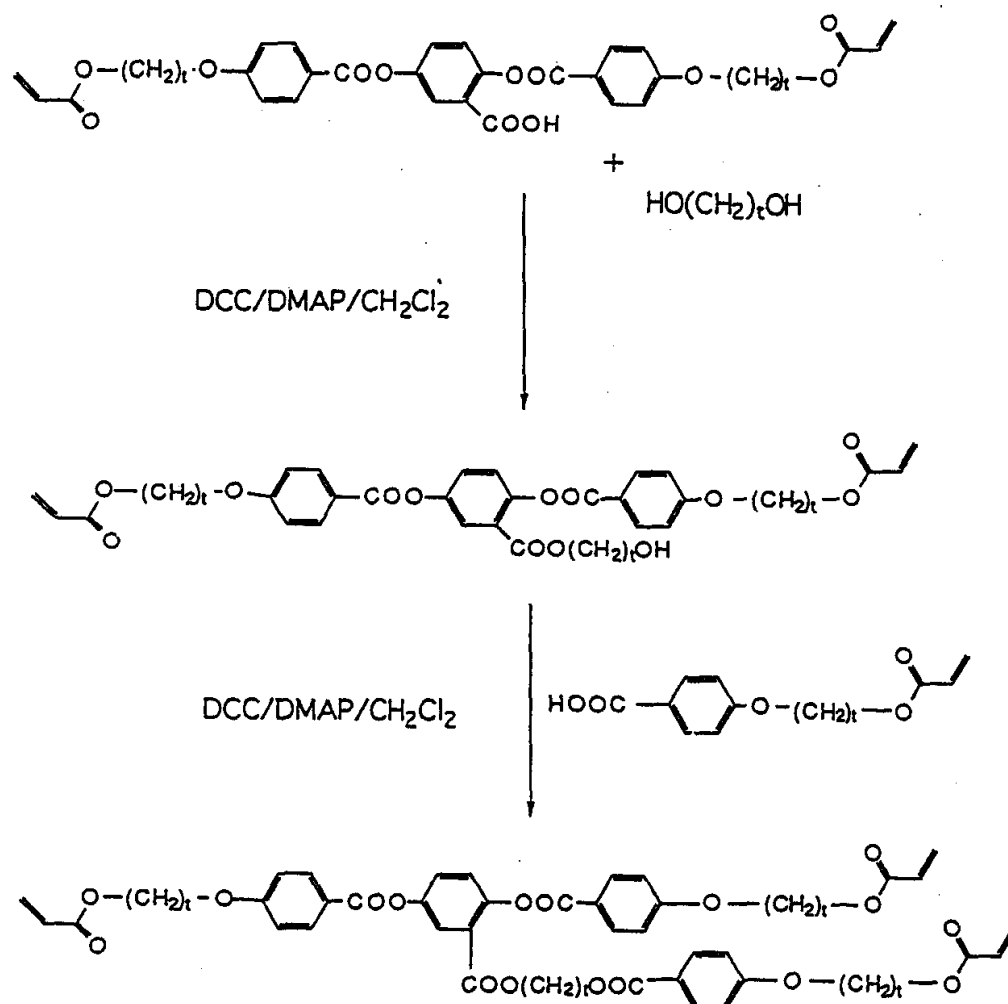
反应路线1



反应路线 2



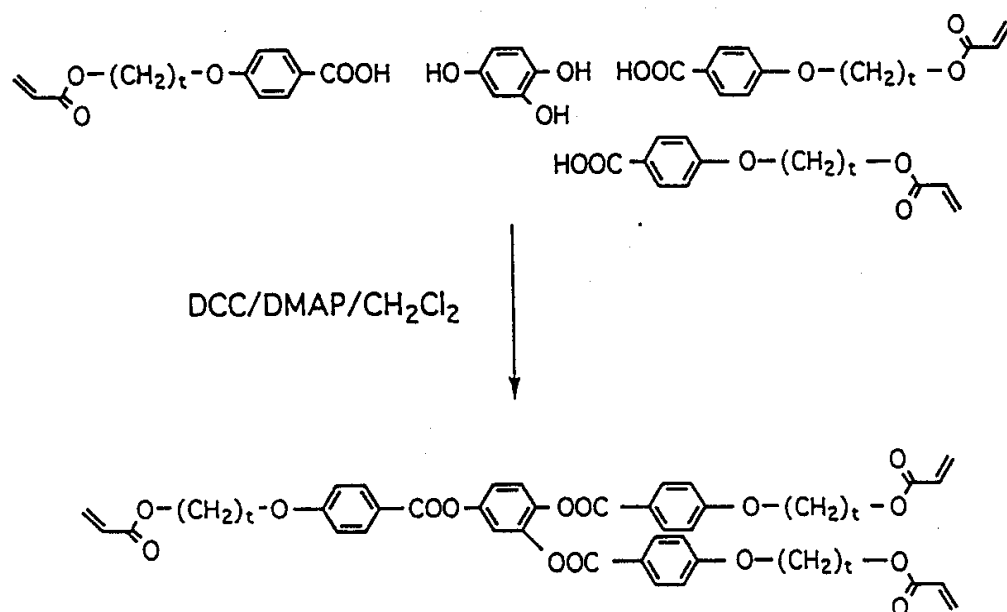
路线 3



其中内生残基 A^1 、 A^2 和 A^3 相同的式 I-4 和 I-5 化合物，可以利用简单且已知的方法制造，例如按照路线 4 所示由 1,2,4-三羟基苯酚和式 II 的相应酸衍生物如 4-[正-(丙烯酸基烷氧基)]苯甲酸制备。此酯化反应可以在二氯甲烷或其它适当溶剂如氯仿中，于 N,N'-二环己基碳化二亚胺和 4-(二甲基氨基)吡啶存在下进行。

原料是已知的，而且在一定程度上是能从市场上买到的。

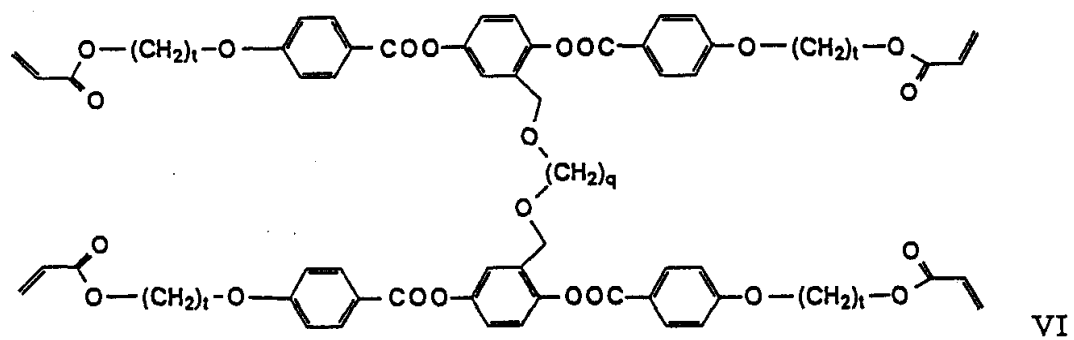
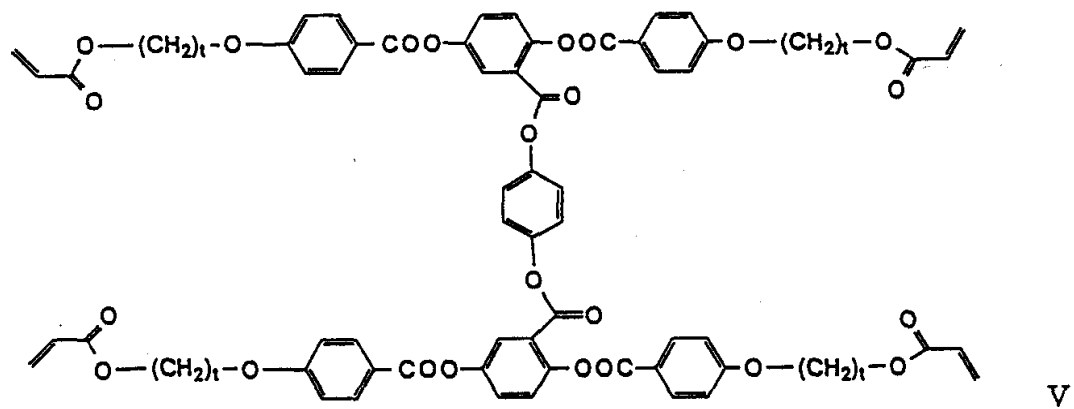
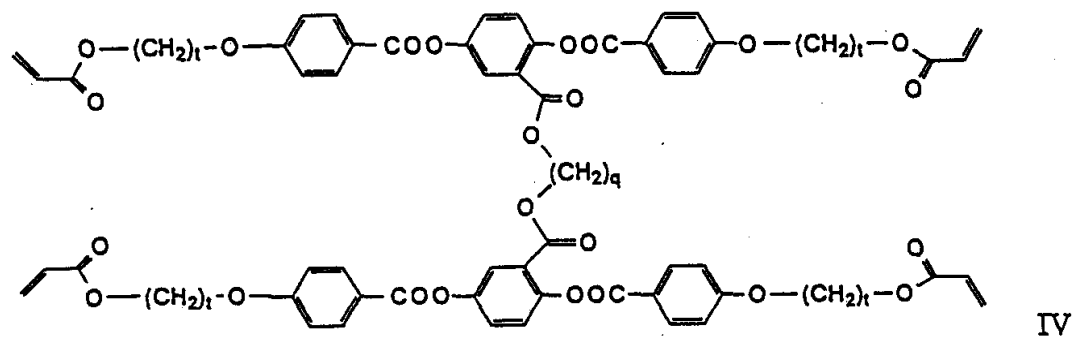
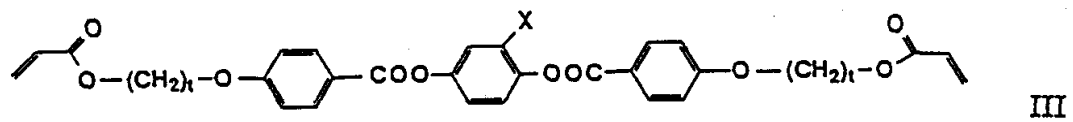
路线 4

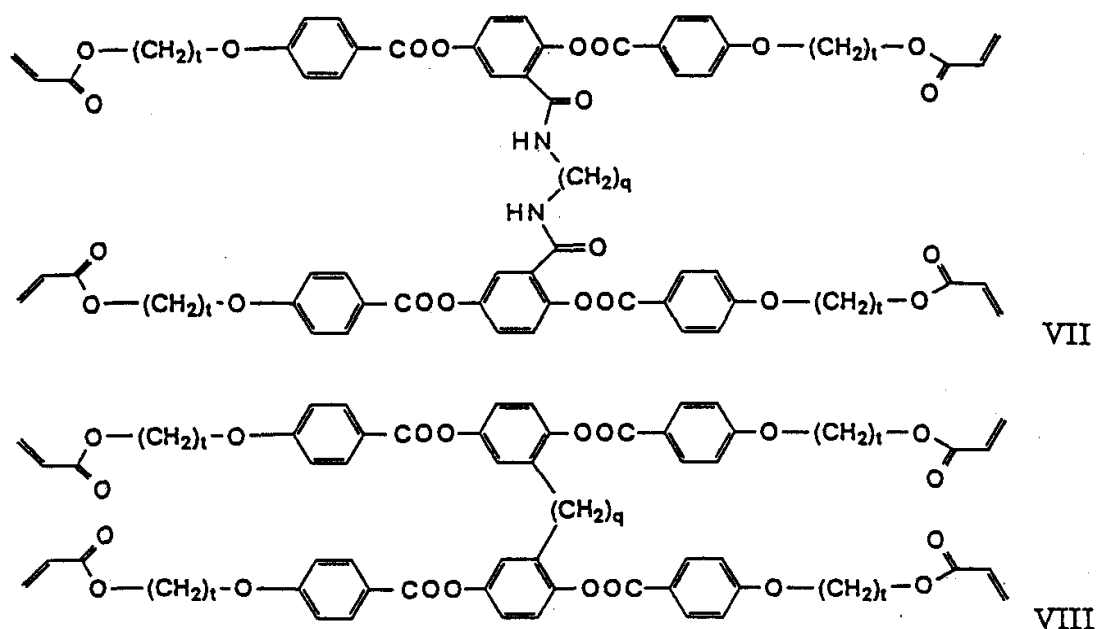


式 I 的化合物既可以以单一成分形式使用，也可以以其彼此间混合物和/或与其它液晶成分的混合物形式使用。

本发明的液晶混合物至少含两种成分，其中一种成分是式 I 化合物。第二种成分和其它成分也可以是式 I 的加入的化合物或者含或不光交联性基团的其它已知液晶化合物。此外，混合物中还可以存在一或多种手性化合物。

鉴于式 I 化合物的良好溶解性以及它们之间彼此的良好可混性，本发明混合物中不同的式 I 化合物含量可以高，且可以高达 100wt%。除了一或多种式 I 化合物之外，本发明混合物最好还含有一或多种通式 III~Ⅵ化合物：





式中，

t 代表 3 ~ 12 中整数；

q 代表 2 ~ 12 中整数；以及

x 代表氢、氟、氯或低级烷基，如甲基、乙基、丙基或丁基。

式 I 化合物以及含这些化合物的液晶混合物的生产利用下列实施例作更详细地说明。C 代表晶体相、S 代表近晶相、N 代表向列相且 I 代表各向同性相。

实施例 1

室温搅拌下，向 4.7 克 4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯甲酸、0.5 克三羟基苯和 0.2 克 4 - 二甲基氨基吡啶于 25 ml 二氯甲烷中的溶液内加入 5.0 克 N, N' - 二环己基碳二亚胺。该反应混合物室温下搅拌过夜，倒入 100 ml 水中，然后用二氯甲烷萃取三次，每次 50 ml 二氯甲烷。合并的有机相用水洗涤二次，每次用 100 ml 水，硫酸镁干

燥，过滤，然后浓缩滤液。残余物经硅胶色谱（己烷—乙酸乙酯的 3 : 1（体积比）洗脱），又经薄层色谱提纯的流出物用乙醇两倍重结晶，得到2.0克1,2,4-三（4-[6-丙烯酰氧基己氧基]-苯基羧氧基）苯，熔点（m. p.）（C-1）44℃，透明点（cl.p.）（N-1）33℃。

按相似方式制备了下列化合物：

1,2,4-三（4-[3-丙烯酰氧基丙氧基]-苯基羧氧基）苯；

1,2,4-三（4-[4-丙烯酰氧基丁氧基]-苯基羧氧基）苯；

m.p.（C-1）46℃，Cl.p（N-1）-8℃；

1,2,4-三（4-[5-丙烯酰氧基戊氧基]-苯基羧氧基）苯；

m.p.（C-1）39℃，Cl.p（N-1）33℃；

1,2,4-三（4-[7-丙烯酰氧基庚氧基]-苯基羧氧基）苯；

m.p.（C-1）31℃，Cl.p（N-1）44℃；

1,2,4-三（4-[8-丙烯酰氧基辛氧基]-苯基羧氧基）苯；

m.p.（C-1）56℃，Cl.p（N-1）42℃；

1,2,4-三（4-[9-丙烯酰氧基壬氧基]-苯基羧氧基）苯；

m.p.（C-1）41℃，Cl.p（N-1）51℃；

1,2,4-三（4-[10-丙烯酰氧基癸氧基]-苯基羧氧基）苯；

m.p.（C-1）55℃，Cl.p（N-1）46℃；

1,2,4-三（4-[11-丙烯酰氧基十一氧基]-苯基羧氧基）苯；

m.p.（C-1）44℃，Cl.p（N-1）53℃。

实施例 2

室温搅拌下，向0.6克的2,5-双（4-[6-丙烯酰氧基己氧基]-苯基羧氧基）苯甲酸、0.4克[4-（4-[6-丙烯酰氧基己氧基]-

苯基羧氧基)苯基]甲醇和0.04克4-二甲氨基吡啶于20ml二氯甲烷的溶液中加入0.2克N,N'-二环己基碳二亚胺。该反应混合物在室温下搅拌过夜,倒入100ml水中后,用二氯甲烷萃取三次(每次50ml)。合并的有机相用水(每次100ml)洗涤两次,硫酸镁干燥,过滤,然后浓缩滤液。残余物经硅胶色谱纯化,己烷/乙酸乙酯(容积比1:1)洗脱,流出液再经薄层色谱提纯后,用两倍丙酮重结晶后,得到0.4克的[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯基]甲基的2,5-双(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯甲酸酯。

作为原料所用的[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯基]甲醇制备如下:

(a) 0℃下滴加0.8克4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯甲醛在100ml二噁烷中的溶液,处理0.13克硼氢化钠和15ml水的混合物。该反应混合物于0℃下再搅拌60分钟后,于室温下搅拌10分钟,倒入100ml二氯甲烷中用水(每次100ml)洗涤两次。合并的水相用二氯甲烷(每次50ml)萃取两次。然后用水(每次100ml)洗涤合并的有机相两次,硫酸镁干燥,过滤悬浮液,滤液浓缩。此残余物用于下一步中而不必进一步提纯。

(b) 室温搅拌下,向1.0克的4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯甲酸、0.3克4-羟基苯甲醛和0.04克4-二甲氨基吡啶在20ml二氯甲烷中和溶液内加入0.6克的N,N'-二环双环己基碳化二亚胺;该反应混合物室温下搅拌过夜后,倒入100ml水中,然后用二氯甲烷,(每次50ml)萃取三次。合并的有机相用水(每次100ml)洗涤二次,硫酸镁干燥,过滤,然后浓缩滤液。残余物经硅胶色谱提纯,己烷

／乙酸乙酯（容积比 1 : 1）洗脱，流出液再经薄层色谱提纯，用两倍乙醇重结晶，得到 0.9 克 4 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯甲醛。

按类似方式可以制备下列化合物：

[4 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的 2,5 - 双 (4 - [7 - 丙烯酰氧基庚氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的 2,5 - 双 (4 - [8 - 丙烯酰氧基辛氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的 2,5 - 双 (4 - [9 - 丙烯酰氧基壬氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的 2,5 - 双 (4 - [10 - 丙烯酰氧基癸氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的 2,5 - 双 (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的 2,5 - 双 (4 - [12 - 丙烯酰氧基十二烷氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [3 - 丙烯酰氧基丙氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的 2,5 - 双 (4 - [7 - 丙烯酰氧基庚氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸

酯；

[4 - (4 - [4 - 丙烯酰氧基丁氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [8 - 丙烯酰氧基辛氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [5 - 丙烯酰氧基戊氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [9 - 丙烯酰氧基壬氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [7 - 丙烯酰氧基庚氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [10 - 丙烯酰氧基癸氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [8 - 丙烯酰氧基辛氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [12 - 丙烯酰氧基十二烷氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [9 - 丙烯酰氧基壬氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [10 - 丙烯酰氧基癸氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯；

[4 - (4 - [12 - 丙烯酰氧基十二烷氧基] 苯基羧氧基) 苯基] 甲基的2,5 - 双 (4 - [12 - 丙烯酰氧基十二烷氧基] 苯基羧

氧基)苯甲酸酯。

实施例 3

按和实施例 1 相似的方式,使 0.6 克的 2,5-双(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯甲酸、0.4 克的 [4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]乙醇、0.04 克的 4-二甲氨基吡啶和 0.2 克的 N, N' - 双环双环己基碳化二亚胺在 20 ml 二氯甲烷中反应,以便形成 [4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]乙基的 2,5-双(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯。

作为原料使用的 [4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]乙醇制备如下:

(a) 按和实施例 1 相似的方式,使 0.6 克的 4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯甲酸、0.2 克的 (4-羟基苯氧基)乙醇、0.04 克的 4-二甲氨基吡啶和 0.4 克的 N, N' - 双环双环己基碳化二亚胺在 50 ml 二氯甲烷中反应,得出 0.4 克 [4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]乙醇。

按类似方式可以制备下列化合物:

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]乙基的 2,5-双(4-[3-丙烯酰氧基丙氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]乙基的 2,5-双(4-[4-丙烯酰氧基丁氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]

乙基的2,5- 双(4-[5-丙烯酰氧基戊氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]
乙基的2,5- 双(4-[7-丙烯酰氧基庚氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]
乙基的2,5- 双(4-[8-丙烯酰氧基辛氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]
乙基的2,5- 双(4-[9-丙烯酰氧基壬氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]
乙基的2,5- 双(4-[10-丙烯酰氧基癸氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]
乙基的2,5- 双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]
乙基的2,5- 双(4-[12-丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]
丙基的2,5- 双(4-[7-丙烯酰氧基庚氧基]苯基羰氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯氧基]

丁基的2,5-双(4-[8-丙烯酰氧基辛氧基]苯基羧氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯氧基]

戊基的2,5-双(4-[9-丙烯酰氧基壬氧基]苯基羧氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯氧基]

己基的2,5-双(4-[10-丙烯酰氧基癸氧基]苯基羧氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯氧基]

庚基的2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧氧基)苯甲酸酯;

[4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)苯氧基]

辛基的2,5-双(4-[12-丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羧氧基)苯甲酸酯。

实施例 4

按照与实施例 1 相似的方式,使0.3 克的4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯甲酸、0.8克的2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧氧基)苯甲酸4-羟基丁酯、0.04克的4-二甲氨基吡啶和0.2 克的N,N'-双环双环己基碳化二亚胺在50 ml二氯甲烷中反应,生成0.5 克的4-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)丁基的2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧氧基)苯甲酸酯。

按类似方式可以制备下列化合物:

3-(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧氧基)丙基的2,5

- 双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 5 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 戊基的 2,5
 - 双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 6 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 己基的 2,5
 - 双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 7 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 庚基的 2,5
 - 双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 8 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 辛基的 2,5
 - 双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 9 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 壬基的 2,5
 - 双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 10 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 癸基的
 2,5-双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯甲
 酸酯 ;
 11 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 十一烷基
 的 2,5-双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯
 甲酸酯 ;
 12 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 十二烷基
 的 2,5-双 (4 - [1 1 - 丙烯酰氧基十一烷基] 苯基羧氧基) 苯
 甲酸酯 ;
 3 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 丙基的 2,5
 - 双 (4 - [5 - 丙烯酰氧基戊氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 3 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 丙基的 2,5
 - 双 (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;

3 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 丙基的2,5
 - 双 (4 - [7 - 丙烯酰氧基庚氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 3 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 丙基的2,5
 - 双 (4 - [8 - 丙烯酰氧基辛氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 3 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 丙基的2,5
 - 双 (4 - [9 - 丙烯酰氧基壬氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯 ;
 3 - (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 丙基的2,5
 - 双 (4 - [10 - 丙烯酰氧基癸氧基] 苯基羧氧基) 苯甲酸酯。

实施例 5

由 80 wt% 1,2,4-三 (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯和 20 wt% 1 - 氯 - 2,5-双 (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧氧基) 苯组成的混合物 (C-N, <20°C, N-1, 38°C), 用溶解在苯甲醚 (40 wt%) 中的 1 wt% 光引发剂 (IRGACURE, Ciba Geigy) 处理之后, 在 2000 转 / 分转速下旋涂在玻璃板上。此玻璃板事先涂有 3 - (E) - [4 - 氰基 - 4' - 联苯基] 丙烯酸甲酯的甲基丙烯酰氧基乙酯, 然后用线性偏振光辐照过。以便借助于 (PPN) 层中的掩膜照相平板印刷上预定的结构。90°C 于加热板上干燥旋涂的新层 (处于 PPN 层之上), 接着在真空箱中真空下和 90°C 用氩光辐射。光刻上的原始结构被保留, 并且用新网络加以精确复制。一种清楚的双折射作用 (Δn) 能识别出。此层起着结构光学阻尼器的作用。