

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 19/40

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94118964.3

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1061079C

[22] 申请日 1994. 11. 29 [24] 颁证日 2000. 10. 28

[21] 申请号 94118964.3

[30] 优先权

[32] 1993. 12. 23 [33] DE [31] P4344308.7

[73] 专利权人 电化学工业有限公司(国际)

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 于尔根·斯托尔勒

维利巴尔德·洛特纳尔

[56] 参考文献

EP358208 1990. 3. 1 C09K19/40

EP442097 1991. 8. 1 C09K19/40

US4388453 1983. 6. 1 C09K3/34

WO93/05436 1993. 3. 1 C09K19/54

审查员 黄 庆

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘 玲

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可聚合的液晶硅氧烷

[57] 摘要

液晶硅氧烷符合如下通式(I)

$Y^1 - (SiR_2 - O)_\pi - SiR_2 - Y^2$ (I)

其中

Y^1 是含有中源基因的烷基或链烯基;

Y^2 是含有至少一个可聚合基团和至少一个二价环基的有机基团;

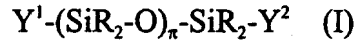
R 是 $C_1 - C_3$ 的烷基;

π 是一个 1—5 的整数。

ISSN 1008-4274

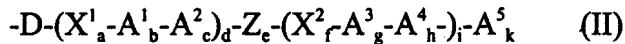
权 利 要 求 书

1、一种通式I的液晶硅氧烷，



其中

Y^1 是含有一中介基团的烷基或链烯基，符合通式II



其中

D是通式为 C_nH_m 的二价烃基，它可以是未取代或被卤原子取代的，其中一个或多个非相邻亚甲基单元可以被 X^1 代换；

n是一个0-20的整数；

m是一个其值为 $(2n)$ 或 $(2n-2)$ 的非负数；

X^1 和 X^2 是选自-O-，-COO-，-CONH-，-CO-，-S-，-C≡C-，-CH=CH-， CH_2-CH_2- ，-CH=N-，-N=N-和-N=N(O)-的相同或不同的二价基团；

A^1 ， A^2 ， A^3 和 A^4 是相同或不同的二价基团，即：1,4-亚苯基、1,4-亚环己基，有1-10个碳原子的取代亚芳基，有1-10个碳原子的取代亚环烷基和有1-10个碳原子的取代亚杂芳基；

Z是相同或不同的二至四价的苯-1,4-环己烷或1,3-环戊烷基；

A^5 可以相同或不同，是饱和的或含有烯键的未饱和的烷基、烷氧基或环烷基，其中每个都有1-16个碳原子，甾族基团、卤原子、氢原子、羟基、腈基和相应烷基有1-8个碳原子的三烷基甲硅烷氧基；

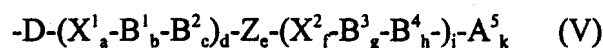
a、b、c、d、f、g、h、i和k为各自相同或不同的整数，其值为0、1、2或3， $a+b+c+d+e+f+g+h+i+k$ 之和至少为2，d与i之和最大为4；且

e是一个0或1的数；

其前提是在 Y^1 中没有两个氧原子直接键合到另一个上；

Y^2 是含有至少一个可聚合基团和至少一个二价环基的有机基团，符合通式

V



其中，

B^1 、 B^2 、 B^3 和 B^4 的定义如 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 和D,

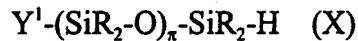
D、 X^1 、 X^2 、Z、 A^5 、a、b、c、d、f、g、h、i、k和e的定义如在通式(II),
其中 $b+c+e+g+h$ 至少为1;
其前提是在 Y^2 中没有两个氧原子直接键合到另一个上,并存在至少一个烯键型
不饱和双键;

R是 C_1 - C_3 烷基;

π 是一个1-5的整数。

2、根据权利要求1的液晶硅氧烷,其中 π 为1。

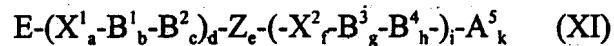
3、一种制备权利要求1或2的液晶硅氧烷的方法,其中,通式X的化合物



其中

Y^1 , R和 π 的定义如权利要求1或2所述,

与具有通式XI的含有一个可聚合基团和至少一个二价环基的链烯烃和 / 或炔烃



其中,

E是一个未取代或被卤原子取代的通式为 $C_nH_{(m-1)}$ 的一价烃基,其中有一个或多个非相邻亚甲基单元可以被 X^1 代换;

且 X^1 、 X^2 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 、Z、 A^5 、a、b、c、d、e、f、g、h、i和k的定义与权利要求1相同,

在有选自含有钨、铈、钇、铂和/或其化合物的已知的氢化硅烷化催化剂存在的条件下,在20-120°C的反应温度下反应。

4、权利要求1或2的液晶硅氧烷在生产膜和在电磁场的光学显示器、信息领域的存储器、电传真方法、作为极化箔组件的光的调制,滤光器和反射器,在涂覆中作为涂料颜料的一个组分及气相和液色谱中的固定相中的应用。

说 明 书

可聚合的液晶硅氧烷

本发明涉及完全可聚合的液晶硅氧烷，及其制备方法和用途，还涉及由该液晶硅氧烷聚合获得的液晶聚有机硅氧烷。

多种可聚合液晶聚硅氧烷及其制备方法已经公开，例如在 US-A 4,388,453 中和 US-A 5,211,877 中。然而，从聚合来看，所描述的聚硅氧烷形式的聚合物是三维交联的，因此性脆易破碎。此外，所描述的聚硅氧烷粘度高，即只能在高温下加工，可能导致这些物质的过早部分聚合。进一步说，高粘度阻碍了在较低的温度下平衡态，例如取向的建立。

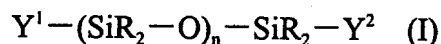
由于在所述的制备方法中，所述的低聚或聚合化合物不是均匀的化合物，而通常是具有不同取代方式的硅氧烷的统计混合物。这就导致了不均匀相或多相，其不能应用在光学上。更进一步说，因为存在不同量的不可聚合的硅氧烷，所以这些混合物通常不会完全聚合。甚至这些混合物通常不能结晶，这使得硅氧烷的简单纯化十分困难。

已知的可聚合液晶聚硅氧烷，如果它们具有胆甾相，则它们在可加工的温度范围内，对胆甾型反射的颜色具有较少的温度依赖性，即仅表现出弱的温变色性质。然而，用在可做照相平板印刷的过滤器上，明显的热变色性质是绝对必要的。

含有中介基团(mesogenic groups)的可聚合聚硅氧烷也已经公开，例如在 EP-A-471,277 中。然而其中所描述的单体硅氧烷通常仅形成结晶或液相。仅在几种情况下可获得高度有序的液晶相，然而，高度有序的液晶相是以其高粘度为特征的且仅能在溶液中或在熔化状态下加工，丧失了其液晶性能和 / 或高温下导致材料的过早聚合。再者，高度有序相不能通过简单的方法如刮刀涂布法或旋涂布法(spin coating)，来涂覆和取向。此外，高度有序相没有色反射，因此也没有热变色性质。

本发明的目的是找到一种具有确定组成且以低粘度为特征的可聚合液晶硅氧烷，并提供一种制备它们的方法。本发明的另一目的是找到一种具有显著的热变色性质的可聚合液晶硅氧烷。

本发明涉及具有通式 I 的液晶硅氧烷:



其中,

Y^1 是含有中介基团的烷基或链烯基;

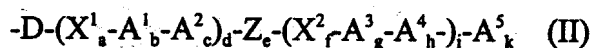
Y^2 是含有至少一个可聚合基团和至少一个二价环基的有机基团;

R 是 C_1-C_3 的烷基;

n 是一个 1-5 的整数。

术语“中介基团”是本领域内的技术人员已知的, 这些基团是能使分子具有液晶性质的基团。中介基团的例子有环己烷衍生物, 如环己烷甲酸环己酯, 环己烷甲酸苯酯, 环己基苯基醚, 环己基苯, 二环己基衍生物, 芪的衍生物, 苯甲酸苯酯和其衍生物, 甾族化合物, 如胆甾醇, 胆甾烷, doristerol 和其衍生物, 如胆甾醇酯, 亚苄基苯胺, 偶氮苯及其衍生物, 氧化偶氮苯及其衍生物, 联苯的烷基和烷氧基衍生物, 和席夫碱。由于应用的原因, 经常要求中介基团包含极性官能团, 如, 腈基, 使液晶中具有高的介电各向异性效果。

优选的含有中介基团的链烯基和烷基基团 Y^1 是具有通式 II 的那些



其中

D 是通式为 C_nH_m 的二价烃基, 它可以是未取代的或被卤原子取代的, 其中一个或多个非相邻亚甲基单元可以被 X^1 代换;

n 是一个 0-20 的整数;

m 是一个其值为 $(2n)$ 或 $(2n-2)$ 的非负数;

X^1 和 X^2 是选自 $-O-$, $-COO-$, $-CONH-$, $-CO-$, $-S-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ 和 $-N=N(O)-$ 的相同或不同的二价基团;

A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 是相同或不同的二价基团, 即: 1,4-亚苯基、1,4-亚环



己基、有 1—10 个碳原子的取代亚芳基，有 1—10 个碳原子的取代亚环烷基和 1—10 个碳原子的取代亚杂芳基；

Z 是相同或不同的二至四价的苯—1,4—环己烷或 1,3—环戊烷基；

A⁵ 是可以相同或不同，是饱和的或含有烯键的未饱和的烷基(烃基)、烷氧基或环烷基，其中每个都有 1—16 个碳原子，甾族基团、卤原子、氢原子，羟基、腈基和相应烷基有 1—8 个碳原子的三烷基甲硅烷氧基；

a、b、c、d、f、g、h、i 和 k 为各自相同或不同的整数，其值为 0、1、2 或 3，a+b+c+d+e+f+g+h+i+k 之和至少为 2，d 和 i 之和最大为 4；

e 是一个 0 或 1 的数；

其前提是在 Y¹ 中没有两个氧原子直接键合到另一个上。

如果 X¹ 和 X² 的结构不对称，它们可以以其两端的任意一端与和它键合的基团键合，因此，在上面的通式(II)和下面提及的通式，例如基团—COO—也可以键合成—OOC—，基团—CONH—可以键合成—NHCO—，—CH=N—可以键合成—N=CH—；

用于取代亚芳基和亚环烷基的 A¹、A²、A³ 和 A⁴ 的取代基优选为：卤原子，C₁—至 C₄—烷氧基、硝基、氰基、C₁—至 C₆—烷基，羧基—(C₁—至 C₄ 烷基)和三(C₁—至 C₄—烷基)甲硅烷氧基。

n 的优选值为 3—6，m 优选为 2n。

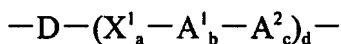
k 优选为 1；

a 和 f 各自优选为 0 或 1。

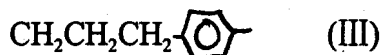
基团 A⁵ 的例子是烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和叔戊基、己基如正己基、庚基如正庚基、辛基如正辛基和异辛基及 2,2,4—三甲基戊基、壬基如正壬基、癸基如正癸基、十二烷基如正十二烷基、十六烷基如正十六烷基；链烯基、如乙烯基和烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、辛二烯基、癸烯基、十二碳烯基和十六碳烯基；环烷基，如环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正、仲和叔丁氧基、戊氧基、己氧基、辛氧基、癸氧基和十六烷氧基；链烯氧基，如烯丙氧基、丁烯氧基、戊烯氧基、己烯氧基、辛烯氧基、癸烯氧基、十六碳烯氧基；环烷基，如环戊基，环己基和环庚

基；环烯基，如环戊烯基、环己烯基和环庚烯基；甾族基团，如胆甾烷基；胆甾烯基、和 doristeryl 基；氟、氯或溴原子；氢原子；羟基，腈基，三甲基甲硅烷氧基和三乙基甲硅烷氧基。

上面通式(II)中的



特别优选具有下式(III)的基团，

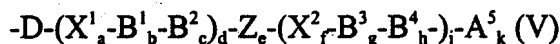


式(II)的特别优选的化合物是具有式(IV)的化合物：



其中 X^2 、 A^3 、 A^5 、 f 、 g 和 k 的定义同式(II)中， f 优选为 1， g 优选 0 或 1， k 优选为 1。

含有至少一个可聚合基团和至少一个二价环基的有机基团 Y^2 优选是具有通式 V 的那些：



其中，

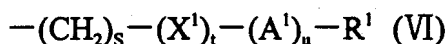
B^1 、 B^2 、 B^3 和 B^4 的定义如 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 和 D ，

D 、 X^1 、 X^2 、 Z 、 A^5 、 a 、 b 、 c 、 d 、 f 、 g 、 h 、 i 、 k 和 e 的定义如在通式(II)中一样， $b+c+e+g+h$ 的和至少为 1，

其前提是在 Y^2 中没有两个氧原子直接键合到另一个上，并存在至少一个烯键型不饱和双键。

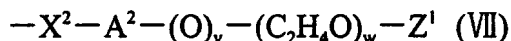
基团 Y^2 优选含有至少一个(甲基)丙烯酸酯基，乙烯基或肉桂酸酯基。

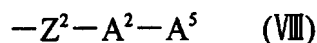
特别优选的含有至少一个可聚合基团和至少一个二价环基的有机基团 Y^2 是通式 VI 的特别容易光聚的基团：



其中：

R^1 是选自由通式 VII 和 VIII 的化合物组成的组的基团





其中：

s 是 2—8 个整数；

t、u 和 v 是 0 或 1；

w 0、1 或 2 的整数；

Z¹ 是(甲基)丙烯酰基或乙烯基；

Z² 是式—CH=CH—COO—或—OOC—CH=CH—的基团，

A¹、A²、A⁵、X¹、X² 定义如上述。

在通式 VI 至 VIII 中，A¹ 和 A² 优选 1,4—亚苯基，Z¹ 优选甲基丙烯酰基，w 优选为 0，v 优选为 1。

基团 R 的例子有甲基、乙基、正丙基和异丙基，优选甲基。

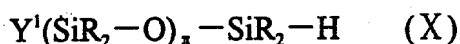
π 优选为 1。

按本发明上面通式 I 的液晶硅氧烷通过如下方法制备：

第一步，通式 IX 的 α，ω—二氢硅氧烷



与含有中介基团的链烯烃和 / 或炔烃在有已知的氢化硅烷化催化剂存在的条件下反应，得到通式 X 的化合物



其中，通式 IX 和 X 中 Y¹、R 和 π 的定义如上所述。

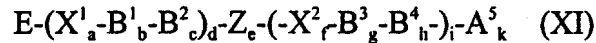
该反应优选在有相对于含有中介基团的链烯烃和 / 或炔烃过量 0.5—100 倍，特别是 5—20 倍的通式 IX 的化合物的条件下进行，如果需要可在溶剂存在下进行；该反应优选存在 1—5000ppm，特别是 10—100ppm 的氢化硅烷化催化剂，优选温度为 20—120℃，特别是 50—80℃，优选压力为 0.05—1MPa，特别是 0.09—0.2MPa。过量的通式 IX 的化合物优选通过在 20—140℃，特别在 20—100℃，和优选在 0.001—100kPa，特别在 1—10kPa 下蒸馏从反应混合物中去除。在另一可选方法中，过量的通式 IX 的化合物也可以通过加入合适的溶剂将通式 X 的反应产物沉淀并从反应产物中分离出液相来去除。

第二步，通式 X 的反应产物在有前面已知的氢化硅烷化催化剂存在的条件下与含有至少一个可聚合基团和至少一个二价环基的链烯烃和 / 或炔烃反应，得到



通式 I 的化合物。

按本发明优选的含有通式 V 基团的硅氧烷优选通过通式 X 和通式 XI 的化合物的反应来制备：



其中：

E 是一个未取代或被卤原子取代的通式为 $C_nH_{(m-1)}$ 的一价烃基，其中有一个或多个非相邻亚甲基单元可以被 X^1 代换；

且 X^1 、 X^2 、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 、Z、 A^5 、a、b、c、d、e、f、g、h、i 和 k 的定义同上。

在反应中，通式 X 的化合物和含有可聚合基团和至少一个二价环基的链烯烃和 / 或炔烃的比率优选 0.5—1.5，特别是 0.8—1.1。反应在有或没有一种盐存在下进行，优选温度 20—120℃，特别是 50—100℃，优选压力 0.05—1MPa，特别是 0.09—0.2MPa。在另一可选方法中，该反应可以使用含有至少一个二价环基和具有一个保护基团的链烯烃和 / 或炔烃来进行，在这种情况下，然后将保护基团以已知方式在第三步中去除，可聚合基以适当的方式相连。在再一可选方法中，含有至少一个二价环基和具有保护基团的链烯烃和 / 或炔烃在第一步中先采用，而具有中介基团的烯烃和 / 或炔烃在第二步中采用。

在两步中都采用的氢化硅烷化催化剂可以是相同的催化剂，但也可以在第二步中添加一种辅助催化剂。含有中介基团的链烯烃和 / 或炔烃及含有至少一个可聚合基团或保护基团的链烯烃和 / 或炔烃分别与硅直接键合氢原子的通式 X 和 XI 的硅氧烷的新的反应，优选在有含钨、铈、钇、铂和 / 或其化合物的氢化硅烷化催化剂存在的条件下进行。优选有铂和 / 或其化合物。所有能在这里使用的催化剂也能应用在直接键合到硅上的氢原子与脂族不饱和化合物的加成反应中。这些催化剂的例子有微细的金属铂，它可以附载在如二氧化硅、氧化铝或活性炭的载体上，铂的化合物或复合物，如卤化铂，例如， $PtCl_4$ ， $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ， $Na_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$ ，钯—烯烃复合物、铂—醇复合物，铂—醇盐复合物，铂—醚复合物，铂—醛复合物、铂—酮复合物，包括 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 和环己酮的反应产物，铂—乙烯基硅氧烷复合物，特别是含有或不含有可探测无机键合卤素的铂—二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物，双(γ -甲代吡啶基)二氯化铂、亚丙基二吡啶基二



氯化铂，联环戊二烯二氯化铂(或称为二氯二茂合铂)、(二甲基亚砷)亚乙基二氯化铂(II)及四氯化铂和烯烃和伯胺或仲胺或伯胺和仲胺的反应产物，如溶解在 1-辛烯中的四氯化铂与仲丁胺的或铵-铂复合物的反应产物。

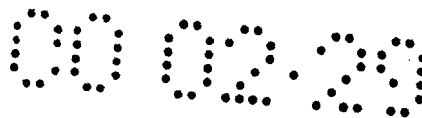
如果使用溶剂，优选那些在反应条件下为惰性的溶剂或溶剂混合物，特别是那些在 0.1MPa 下沸点或沸程高达 120℃的溶剂。这些溶剂的例子是醚，如二噁烷，四氢呋喃、乙醚、甲基·叔丁基醚、二甘醇二甲醚；氯代烃，如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、1, 2-二氯乙烷、三氯乙烯；烃，如戊烷、正己烷、己烷同分异构体的混合物、庚烷、辛烷、石油溶剂、石油醚、苯、甲苯、二甲苯；酮，如丙酮、甲基·乙基酮、甲基·异丁基酮；酯，如乙酸乙酯、乙酯甲酯、乙酸正丁酯、甲酸乙酯；二硫化碳和硝基苯，或这些溶剂的混合物。术语溶剂并不意味着所有的反应组分都必需溶解其中。反应也可以在一种或多种反应组分的悬浮液或乳化液中进行。反应也可以在具有一混溶性区的溶剂混合物中进行，在这种情况下，至少有一种反应物在某一混合相中能溶解。

羟基的保护基团的例子在 US-A 5,211,877 中已描述过了。羟基上的氢原子例如可以被叔丁基、苄基、三苯基甲基、三烷基基甲硅烷基、甲醛缩醇、乙醛缩醇、O, N-缩醛、O, O-缩醛、羧酸酯，如氯代乙酸酯、原酸酯、或碳酸酯基团所取代。本发明的方法中保护基团的化学性质相对而言不大重要，重要的是保护基团在链烯烃和 / 或炔烃加成到直接键合在硅上的氢原子上的反应时是稳定的，但在反应后产物基本是惰性的条件下能去除。

优选是提供酸性不稳定保护基团，特别是三(C₁-至 C₄-烷基)甲硅烷基、叔丁基、三苯基甲基和原甲酸酯基，最优选三甲基甲硅烷基。保护基团的去除和可聚合基团的引入用已知的方式来进行，如 US-A 5,211,877 中所描述的。

上面或下面所提及的所有反应物、催化剂、溶剂、光引发剂和如 UV 光源的装置都可以单独使用或混合使用。例如，可以在某一场合下使用通式(I)或(IX)和(X)中的一种化合物，一种铂催化剂，一种溶剂等，但也可以使用上面提到的每一种物质或设备的混合体或其结合。

为了改进本发明通式(I)的化合物的热性能和聚合性能，可用已知的方式将其与其它化合物混合，例如低分子量的中介或非中介化合物以降低其粘度，光引发剂和光敏剂来进行 UV 光致交联，聚合抑制剂来防止过早聚合，这些已公开过，



如在 US-A 5,211,877 中。同样可以 US-A 5,211,877 中描述的方式使用填料。

本发明的硅氧烷特别适合光聚合。最好按下述过程来聚合本发明的硅氧烷：将它们在 $-20^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$ ，特别是 $20^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下涂覆到一种基质上；用已知的方式使它取向；在相同的或另一温度下用 UV 灯进行辐照，其中所说的取向可采用例如如下的手段：借助刮刀式涂覆器，借助电场或磁场进行熔化涂覆，或向具有取向层的基质上进行涂层。本发明的硅氧烷经聚合而获得的液晶聚有机硅氧烷也构成本发明的一个主题。

本发明的液晶硅氧烷可以用来生产膜，特别是用来分离混合物，如气体，象氧气和氮气的膜，用在电磁场、光电学中的光学显示器上，在信息存储、电传真方法、光的调制中作为偏振箔、滤光器和反射器中的一个组件，用在涂覆中作为保密手段如在钞票或存折上，作为涂料颜料的一个组分，作为气相和液相色谱的固定相。它们特别适合生产滤光器和反射器。

只要本发明的硅氧烷具有胆甾相，那么它即可以已知的方法来生产可构光(photo structurable)的光学材料，如滤光器。为达此目的，将这些物质形成膜，升至要求的温度以使膜产生所要求的光性能，如膜所反射的光的颜色，然后再光聚，如果需要的话可以利用漏板(mask)，以致在所要求的区域永久地固定膜所产生的性质。如有必要，这一操作可以使用不同的漏板来重复，以获得具有多种颜色的、结构化的滤波器和反射器。

实施例

在下面的实施例中，除非另有说明，否则

a)所有量为重量；

b)所有压力为 0.10MPa(绝压)

c)所有温度为 20°C 。

相缩略语：

c=结晶(相)

g=玻璃(相)

i=各向同性液体(相)

n*=胆甾(相)

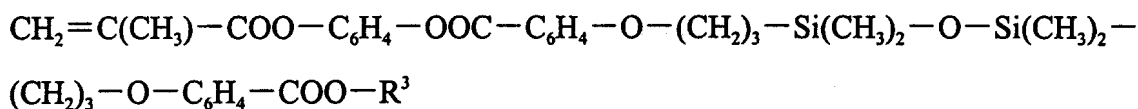
Sg=近晶状液晶(相)G



Sa=近晶状液晶(相)A

Sx=近晶状液晶(相)

下面的液晶二硅氧烷具有结构式:



其中

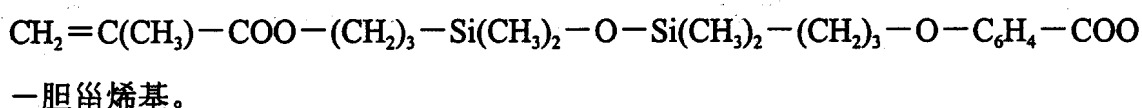
在实施例 1a、2 和 3 中 R^3 =胆甾烯基;

在实施例 1b 中 R^3 =二氢胆甾烯基;

在实施例 1c 中 R^3 = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3$;

在实施例 1d 中 R^3 =doristeryl.

在实施例 5 中, 液晶二硅氧烷具有结构式:



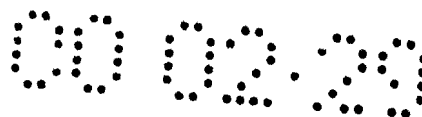
实施例 1

完全聚合的液晶二硅氧烷

a) 0.13mol 的胆甾醇 4-烯丙氧基苯甲酸酯(cholesteryl 4-allyloxybenzoate)溶解在 200ml 无水甲苯中。在加入 1.3mol 的 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷后, 将 50ppm 的铂-二乙烯基二硅氧烷复合物(来自 Wacker-Chemie GmbH, Munich 的 O L 催化剂)加入到均匀的溶液中, 然后加热至回流(81°C)。6 小时后, 过量的四甲基二硅氧烷和甲苯用蒸馏去除, 残留物在甲苯中处理二次再蒸馏干燥。剩下的胆甾醇 4-(3-(1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷基)-丙氧基苯甲酸酯溶解在 150ml 无水甲苯中, 在 20°C 下加入 0.12mol、在 200ml 无水甲苯中的 4-烯丙氧基苯甲酸 4-异丁烯氧基苯酯溶液。该溶液在 60°C 下保温 1 小时, 同时搅拌。蒸发产品的甲苯溶液, 产品在低温(0°C)下在丙酮 / 水(95: 5)的混合物中重结晶。重复沉淀得到结晶的白色化合物, 该化合物的相性能确定如下:

c 85 n* 148 i 148 n* 16 g

在胆甾相中观察到的过冷在 20°C 时维持 3-4 天。产品的取向样品在 70°C 时, 在 400nm 上有胆甾型反射。升温 20 K(warming by 20K), 反射波长移至 380nm。化合物在 90°C 的粘度为 0.76 Pas。



进行比较, US-A5,211,877, 实施例 1a 中的可聚合低聚物在 90℃时粘度为 12 Pas; 反射波长为 510nm, 升温 20K 不会改变。

b) 将 0.13mol 的二氢胆甾醇 4-烯丙基苯甲酸酯溶解在 200ml 无水甲苯中, 在加入 1.3mol 的 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷后, 向均匀溶液中加入 50ppm 铂-一二乙烯基二硅氧烷复合物(来自 Wacker-Chemie GmbH, Munich 的 O L 催化剂), 将其加热至回流(81℃)。6 小时后, 过量的四甲基二硅氧烷和甲苯通过蒸馏去除, 残留物在甲苯中处理两次并蒸馏干燥。剩下的二氢胆甾醇 4-(3-(1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷基)丙氧基)苯甲酸酯溶解在 150ml 无水甲苯中, 在 20℃下加入 0.12mol、在 200ml 无水甲苯中的 4-烯丙氧基苯甲酸 4-异丁烯氧基苯酯溶液。溶液在 60℃下加热 1 小时, 同时搅拌。蒸发产品的甲苯溶液, 在低温下(0℃)产品在丙酮 / 水(95: 5)的混合物中重结晶, 重复沉淀得到结晶的白色化合物, 该化合物相性能确定如下:

c 82 n* 139 i 139 n* 15 g

在 20℃下, 在胆甾相中观察到的过冷能维持 3-4 天。产品的取向样品在 70℃时, 在 810nm 上有胆甾型反射, 升温 20K 后, 反射波长移至 760nm。

c) 41.3g (0.145mol)的 4-烯丙氧基苯甲酸 4-甲氧基苯酯溶解在 200ml 无水甲苯中。在加入了 391g (2.9mol)的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷后, 再向均匀溶液中加入 55ppm 的铂-一二乙烯基二硅氧烷复合物(来自 Wacker-Chemie GmbH, Munich 的 O L 催化剂), 将其加热至回流。6 小时后, 过量的四甲基二硅氧烷和甲苯通过蒸馏去除, 残留物在甲苯中处理两次并蒸馏干燥。剩下的 4-(3-(1,1,3,3)-四甲基二硅氧烷基)丙氧基)苯甲酸 4-甲氧基苯酯溶解在 150ml 无水甲苯中, 在 20℃下, 将 44.2 g (0.13mol)、在 200ml 无水甲苯中的 4-烯丙氧基苯甲酸 4-异丁烯氧基苯酯的溶液加入。溶液在 60℃加热 1 小时, 并同时搅拌。蒸发产品的甲苯溶液, 在低温(0℃)下用石油醚沉淀出产品, 该产品的相性能确定如下:

g -8 n 32 i

d) 0.13mol 的 4-烯丙氧基苯甲酸 doristeryl 酯溶解在 200ml 无水甲苯中, 在加入 1.3mol 的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷后, 向均匀溶液中加入 50ppm 的铂-一二乙烯基二硅氧烷复合物(O L 催化剂, 参看上面), 将溶液加热至回流(81℃)。6 小时后, 蒸馏除去过量的四甲基二硅氧烷和甲苯, 残留物在甲苯中处理两次, 并



蒸馏干燥。剩下的 4-(3-(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)丙氧基)苯甲酸 doristeryl 酯溶解在 150ml 无水甲苯中，在 20℃下，加入 0.12mol 在 200ml 无水甲苯中的 4-烯丙氧基苯甲酸 4-异丁烯氧基苯酯溶液，在 60℃下加热 1 小时，并同时搅拌。蒸发产品的甲苯溶液，在低温(0℃)下从丙酮 / 水(95: 5)混合物中重结晶出产品，该化合物的相性能确定如下：

g 25 n* 85 i

其粘度和取向行为都类似如实施例 1a)中的产品。

比较实施例 2

用化学计量反应制备完全可聚合的液晶二硅氧烷的方法

0.13mol 胆甾醇 4-烯丙氧基苯甲酸酯和 0.12mol 的 4-烯丙氧基苯甲酸 4-异丁烯氧基苯酯溶解在 400ml 无水甲苯中。在加入了 0.16mol 的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷后，向均匀的溶液中加入 50ppm 的铂-二乙烯基硅氧烷复合物(来自 Wacker-Chemie GmbH, Munich 的 O L 催化剂)，加热至 80℃，6 小时后，¹H-NMR 光谱显示转化率不到 10%，以起始材料中的乙烯双键计，在 24 小时内重复加入每份为 0.1mol 的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷至转化率为 90%，蒸发甲苯溶液获得产品，色谱分析证明，它是三种不同产物和起始材料的混合物，包含有 30% 的所希望的产品。这些材料取向样品有明显的光雾，在偏振显微镜下发现是由于分离或多相的缘故。这些材料不适合来生产光学器件。

实施例 3

利用保护基团制备完全可聚合液晶二硅氧烷

0.13mol 的胆甾醇 4-烯丙氧基苯甲酸酯溶解在 200ml 无水甲苯中。在加入了 1.3mol 的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷后，向均匀溶液中加入 50ppm 铂-二乙烯基二硅氧烷复合物(来自 Wacker-Chemie GmbH, Munich 的 O L 催化剂)。加热至回流(81℃)，6 小时后蒸馏去除过量的四甲基二硅氧烷和甲苯，残留物在甲苯中处理两次并蒸馏干燥。剩下的胆甾醇 4-(3-(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷基)-丙氧基)苯甲酸酯溶解在 150ml 无水甲苯中，在 20℃下加入 0.12mol 的于 150ml 无水甲苯中的 4-烯丙氧基苯甲酸 4-三甲基硅氧基苯酯溶液，溶液在 60℃下加热 1 小时，并搅拌。蒸发浓缩产品的甲苯溶液，并在 100ml 的甲基·叔丁基醚中处理，加入 1ml 2%的盐酸去除用三甲基甲硅烷基保护基团，混合物在 80℃下保



持 60 分钟。分离出水相，通过在碳酸氢钠固体上过滤除去有机相中的酸，用溶剂进行恒沸蒸馏除去溶液中残余的水。冷却至 0℃后，溶液先用 0.13mol 三乙胺处理，然后缓慢搅拌下，用 0.13mol 异丁烯酰氯处理。一小时后，悬浮液升温至室温，再搅拌 2 小时，然后再过滤除去盐酸三乙胺沉淀。溶液用 10%氯化钠溶液和 5%NaHCO₃ 溶液洗涤，蒸馏掉溶剂，产品再在低温下从丙酮中沉淀出来。用这种方法获得的液晶具有胆甾相的选择反射特征。

实施例 4

聚合实施例

实施例 1a 的可聚合二硅氧烷与 2%(wt)的光引发剂(Iragacure 907, 来自 Ciba-Geigy AG, Switzerland)均匀混合。在 40℃用剪切力将混合物在两块玻璃板间取向，并用 UV 光(300—360nm, 5 mW/cm²)辐照 30 秒。这种方法获得的聚合物的玻璃化转化温度为 48℃。透明点为 184℃，该样品在 200℃以上还表现出双折射性。聚合后，样品反射波长对温度的依赖性很小(+0.2nm/K)；与此相反，未聚合样品具有相反的温度依赖性，为-1.9nm/K)。

比较实施例 5

在硅氧烷单元和异丁烯酸基团之间不含有二价环基的可聚合液晶二硅氧烷。

0.13mol 胆甾醇 4-烯丙氧基苯甲酸酯溶解在 200ml 无水甲苯中。在加入了 1.3mol 的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷后，向均匀的溶液中加入 50ppm 的铂-二乙烯基二硅氧烷复合物(来自 Wacker-Chemie GmbH, Munich 的 O L 催化剂)，溶液加热至回流(81℃)。6 小时后，蒸馏除去过量的四甲基二硅氧烷和甲苯，残留物在甲苯中处理两次，并蒸馏干燥。剩下的胆甾醇 4-(3-(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷基)-丙氧基)苯甲酸酯溶解在 150ml 无水甲苯中，在 20℃下加入 0.12mol、在 50ml 无水甲苯中的甲基丙烯酸烯丙基酯。溶液在 60℃下加热 1 小时，并搅拌。蒸发浓缩产品的甲苯溶液，在低温下加入丙酮分离出产品。重复沉淀，得到粘性不透明液体，产品的相性能确定如下：

Sg 58 Sa 116 i

由于近晶状液晶相的粘度高，该产品不能通过施加剪切力使其在玻璃板间均匀取向，加热后，在玻璃板间剪切的样品没有反射颜色。