



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101941922 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 201010237233. 5

代理人 陈季壮

(22) 申请日 2000. 02. 01

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 255/14 (2006. 01)

9903670. 9 1999. 02. 17 GB

(56) 对比文件

(62) 分案原申请数据

WO 00/04110 A1, 2000. 01. 27,

00803872. 4 2000. 02. 01

WO 99/64924 A1, 1999. 12. 16,

WO 99/37735 A1, 1999. 07. 29,

(73) 专利权人 罗利克有限公司

审查员 孙文倩

地址 瑞士楚格

(72) 发明人 R·布彻克 T·鲁凯克 C·班尼克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
利商标事务所 11038

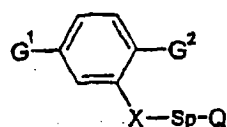
权利要求书 1 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

液晶化合物

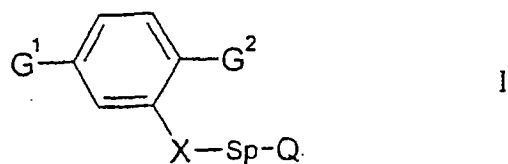
(57) 摘要

本发明涉及式 (I) 的化合物, 其中 G^1 和 G^2 独立表示可聚合的内消旋残基; X 表示选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'$ 的基团; Sp 表示式 $-(\text{CH}_2)_p-$ 的基团, 其中 p 是 1-18 的整数和其中一个或两个非相邻 $-\text{CH}_2-$ 基团任选被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 代替; 或其中一个或两个 $-\text{CH}_2-$ 基团任选被选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'$ 的一个或两个基团代替, 条件是, 首先间隔基团不含有两个相邻杂原子, 第二当 X 是 $-\text{CH}_2-$ 时, p 还能够具有 0 的值; Q 表示选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{CONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COR}$ 、 $-\text{OCONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COOR}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 或 OR 或环状基团的极性基团, 该环状基团是未取代的或任选被选自低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基、低级链烯氧基、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{CONR}'\text{R}''$ 、 $-\text{NR}'\text{COR}''$ 、 $-\text{OCOOR}''$ 、 $-\text{OCONR}'\text{R}''$ 、 $-\text{NR}'\text{COOR}''$ 、 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{OCF}_3$ 的基团取代; 其中 R 表示氢、低级烷基、低级链烯基或如上所定义的环状基团; 和 R' 是氢、低级烷基或低级链烯基; R'' 表示低级烷基或低级链烯基, 以及涉及含有该化合物的液晶混合物。



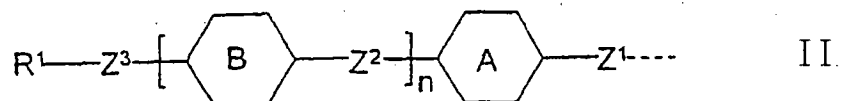
(I)

1. 式 (I) 的化合物：



其中

G^1 和 G^2 相同并且表示式 II 的可聚合的内消旋残基；



A 和 B 独立表示 1,4- 亚苯基，

n 是 0，

Z^1 是 ---COO--- ，

Z^3 是 $\text{---(CH}_2\text{)}_{1-12}\text{O---}$ ，

R^1 表示 $\text{CH}_2 = \text{CW---COO---}$ ，其中 W 是 H 或甲基，

X 表示 ---COO--- ，

Sp 表示式 $\text{---(CH}_2\text{)}_p\text{---}$ 的基团，其中 p 是 1-11 的一个整数，

Q 表示选自 ---CN ，或呋喃-2- 羰氧基的极性基团。

2. 包含根据权利要求 1 定义的式 (I) 化合物的 LCP 混合物。

3. 包括交联或聚合形式的根据权利要求 1 的化合物或根据权利要求 2 的混合物的 LCP 网络。

4. 根据权利要求 1 的化合物或根据权利要求 2 的混合物在制造光学或电光设备中的用途。

5. 包括交联或聚合形式的根据权利要求 1 的化合物或根据权利要求 2 的混合物的光学或电光设备。

液晶化合物

[0001] 本申请是申请号 :00803872.4, 申请日 :2000.2.1, 发明名称 :“液晶组合物”的分案申请。

[0002] 本发明涉及侧向取代的可固化液晶 (LCP), 它们具有内消旋性能或使这些 LCP 与内消旋分子结构相容的性能。尤其本发明涉及具有低熔点和良好排列性能 (alignment property) 的侧向取代的可固化液晶以及这种 LCP 在制备基本上均匀或带图案的薄膜中的用途, 其中能够控制 LCP 分子在平面中和相对于基材的平面的取向。

[0003] 从可固化液晶 (LCP 薄膜) 制备的薄膜对熟练人员来说是众所周知的, 它们可用于光学和电光设备的制备。这些薄膜一般通过使用涂敷工艺如旋转涂敷来制造。这包括将可交联的 LCP 或 LCP 混物流延到提供有取向层的基材上。随后除去有机溶剂以得到充分取向的、无溶剂的内消旋 LCP 涂层。LCP 薄膜的厚度取决于粘度和在涂敷方法中使用的可聚合的 LCP 混合物的有机溶液的浓度。所形成的薄膜的均匀性取决于 LCP 形成无倾斜区域的均匀涂层的能力以及 LCP 混合物在涂敷和交联处理过程中的稳定性。术语“倾斜区域”应该理解为指在 LCP 薄膜内其中 LCP 分子的长轴与相同尺寸、但具有相反方向的基材平面形成倾斜角的区域。

[0004] 已知 LCP, 尤其具有高澄清点和熔点的那些所具有的问题是它们不能形成在涂敷和交联处理过程中保持稳定的混合物。这些现有技术的 LCP 混合物趋势于以在有机溶剂中的低劣溶解性; 混合物各组分彼此分离的趋势; 和结晶趋势为特征。尽管已经做了通过例如制备具有低熔点的 LCP 来解决这些问题的尝试, 但施加在薄膜上的这些现有技术的 LCP 以倾斜方向排列的能力趋势于是低劣的。这种低劣排列的薄膜趋势于以低对比率为特征。

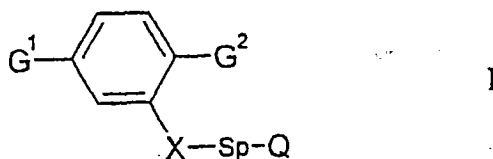
[0005] 与现有 LCP 材料相关的其它问题是倾斜区域的形成和在制备 LCP 薄膜过程中的旋错线 (disclination)。术语“旋错线”应该理解为指邻接倾斜区域的分界线, 在那里相反倾斜角的 LCP 分子毗邻。这些倾斜区域和旋错线同时导致了膜的均匀外观的干扰和不均匀的光学性能。

[0006] 如果光取向和光图形取向层用于 LCP 的取向, 前述问题是尤其重要的。这种所谓的线性光聚合 (LLP) 工艺 (Nature, 381, p. 212 (1996)) 使得能够生产不仅均匀而且带结构的 (光图形的) 取向层。如果这种带结构的取向层用于 LCP 的取向, LCP 分子应采用根据在各单一像素中排列的方向和倾斜角由取向层给出的信息。

[0007] 因此, 对可以用于显著减少上述缺点以及当应用于 LPP 取向层时尤其适合的 LCP 混合物和涂层的制备中的新型 LCP 材料存在着需求。本发明解决了该需求。

[0008] 本发明的第一方面提供了式 (I) 的化合物 :

[0009]



[0010] 其中 G^1 和 G^2 独立表示可聚合的内消旋残基 ;

- [0011] X 表示选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'-$ 的基团；
- [0012] Sp 表示式 $-(\text{CH}_2)_p-$ 的基团，其中 p 是 1-18 的整数和其中一个或两个非相邻 $-\text{CH}_2-$ 基团任选被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 代替；或其中一个或两个 $-\text{CH}_2-$ 基团任选被选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'$ 的一个或两个基团代替，条件是首先间隔基团不含两个邻接杂原子，第二当 X 是 $-\text{CH}_2-$ 时， p 还能够具有 0 的值；
- [0013] Q 表示选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{CONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COR}$ 、 $-\text{OCOOR}$ 、 $-\text{OCONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COOR}$ 、 R 、 F 、 Cl 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 或 $-\text{OR}$ 或环状基团的极性基团，该环状基团是未取代的或任选被选自低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基、低级链烯氧基、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{COOR}''$ 、 $-\text{CONR}'\text{R}''$ 、 $-\text{NR}'\text{COR}''$ 、 $-\text{OCOOR}''$ 、 $-\text{OCONR}'\text{R}''$ 、 $-\text{NR}'\text{COOR}''$ 、 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{OCF}_3$ 的基团取代；
- [0014] 其中 R 表示氢、低级烷基、低级链烯基或如上所定义的环状基团；和
- [0015] R' 是氢、低级烷基或低级链烯基，
- [0016] R'' 表示低级烷基或低级链烯基。
- [0017] 已经发现本发明的化合物具有与现有技术化合物相比较低的熔点。还发现它们与其中它们占一部分的液晶混合物中的其它组分更容易混溶，从这种混合物中结晶出来的趋势会下降以及对这种混合物的澄清点很少有影响。另外它们表现了与现有技术的化合物相比改进的排列能力。
- [0018] 从 W095/24454、W095/24455、US5,650,534、US5,593,617、US5,567,347 和 US5,707,544 中可以得知侧向取代的内消旋化合物。然而，这些化合物中的许多不适合于制备基本上没有倾斜区域的 LCP 薄膜和网络。其它的表现了高熔点，较高的粘度 (US5,567,347)，较低的澄清点 (US5,593,617)，低劣的溶解度和 / 或低劣的取向性能。还已经发现，通过使用本发明的化合物，可以控制 LCP 或 LCP 混合物在基材平面中的取向或排列，以形成相对于该平面的倾斜角和抑制在内消旋层和所形成的薄膜中的倾斜区域的形成。本发明的化合物因此可用于制备高对比度光学或电光设备。
- [0019] 还已经发现，本发明的化合物在宽浓度范围内与其它 LCP 化合物高度混溶。这些化合物和含有它们的混合物在有机溶剂中极易溶解。这些性能意味着它可以制备具有能够在宽范围内控制的浓度和粘度的涂料溶液。因此，能够容易控制使用这些涂料溶液形成的 LCP 层的厚度。
- [0020] 本发明的化合物进一步通过一般在室温之上的相对低的熔点和澄清点来表征。因此，在使用本发明的化合物或它的混合物形成 LCP 薄膜或网络的过程中，不会发生自发的结晶。该性能（另外称作过冷）很大程度地有利于没有缺陷的 LCP 薄膜和网络的形成。这进一步意味着它还可以减少在制造 LCP 混合物中液晶组分的种数。
- [0021] 可聚合的内消旋残基 G^1 和 G^2 可以是相同或不同的，但优选是相同的。
- [0022] 基团 X 优先选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OOC}-$ 。
- [0023] 间隔基团 Sp 可以任选被一个或多个氟原子取代。没有取代基的基团是优选的。尤其优选整数 p 具有 1-11 的值不多于一个 $-\text{CH}_2-$ 基团被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'$ 代替。
- [0024] 基团 Q 优先选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 Cl 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 和 OR ，其中 R 如以上所定义。环状基团可以是饱和或不饱和的、碳环或杂环的五元或六元环状基团。该环状基团可以是未取代的或可以含有独立选自低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基、低级链烯氧基、卤

素、-CN、-COR”、-COOR”、-OCOR”、-CONR’R”、-NR’COR”、-OCOOR”、-OCONR’R”、-NR’COOR”、-CF₃、-OCF₃ 和 OR”的一个或两个取代基,其中 R’如上所定义和 R”表示低级烷基或低级链烯基。环状基团的优选卤素取代基包括 F 和 Cl。

[0025] 包含在基团 Q 中的优选五元环状基团选自任选取代的呋喃基、四氢呋喃基、二氧戊环基、**噁**唑基、3,4-二氢 **噁**唑基和环戊基。尤其优选的五元环状基团包括 2-呋喃基、2-四氢呋喃基、2-二 **噁**唑基和 3,4-二氢-2- **噁**唑基。

[0026] 包含在基团 Q 中的优选六元环状基团选自任选取代的苯基、吡啶基、嘧啶基、环己基、环己烯基、四氢吡喃基、1,3-二 **噁**烷基。尤其优选的六元基团包括苯基、环己基、1,3-二 **噁**烷-2-基和 2-四氢吡喃基。

[0027] 优选的是,五元或六元环状基团是未取代或含有不多于一个取代基。如果存在取代基,优先选自低级烷基、低级烷氧基、F、Cl、-CN、-COOR”、-OCOR”、-OCF₃、OR”,其中 R”是低级烷基。

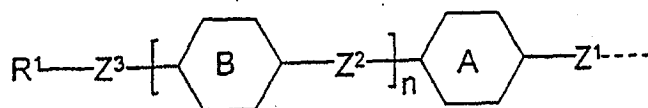
[0028] 术语“低级烷基”应该理解为包括 C₁₋₆ 非手性、支化或直链烷基。可存在于本发明化合物中的低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

[0029] 术语“低级链烯基”应该理解为其中双键是在 2-或 2 以上位上的 C₃₋₆ 非手性、支化或直链链烯基。可存在于本发明化合物中的低级链烯基的实例包括 2-丙烯、3-丁烯、3-异戊烯、4-戊烯等。

[0030] 术语“低级烷氧基”应该理解为包括 C₁₋₆ 非手性、支化、或直链烷氧基。可存在于本发明化合物中的低级烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基等。

[0031] 优选的是,可聚合的内消旋残基 G¹ 和 G² 各独立由式 II 的基团表示:

[0032]



[0033] 其中

[0034] A 和 B 独立选自 1,4-亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、反式-1,4-亚环己基和反式-1,3-二 **噁**烷-1,4-二基;任选被卤素、-CN、低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基或低级链烯氧基取代;

[0035] n 是 1 或 0,

[0036] Z¹ 和 Z² 各独立选自单键、-COO-、-OOC-、-CH₂-CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-(CH₂)₄- 或 -(CH₂)₃O-;

[0037] Z³ 表示式 -(CH₂)_pX- 的基团,其中 p 是具有 1-18 的值的整数,和其中一个或两个非相邻 -CH₂- 基团可任选被 -CH=CH- 代替或其中一个或两个 -CH₂- 基团可以被一个或两个其它连接基 X 代替,条件是:首先基团 Z³ 不含有两个相邻杂原子,第二当 X 是 -CH₂ 时, p 还能够具有 0 的值;

[0038] R¹ 表示选自 CH₂=C(Ph)-、CH₂=CW-COO-、CH₂=CH-COOPh-、CH₂=CW-CO-NH-、CH₂=CH-O-、CH₂=CH-OOC-、Ph-CH=CH-、CH₂=CH-Ph-、CH₂=CH-Ph-O-、R³-Ph-CH=

CH-COO-、 R^3 -OOC-CH = CH-Ph-O- 和 2-W- 环氧乙基的可聚合的基团；

[0039] 其中 W 表示 H、Cl、Ph 或低级烷基，

[0040] R^3 表示低级烷基，条件是当 R^3 连接于亚苯基 (-Ph-) 时，它还可以是氢或低级烷氧基。

[0041] 术语“Ph”和“Ph-”理解为指苯基，“-Ph-”指亚苯基的任何异构体，即 1,2- 亚苯基、1,3- 亚苯基或 1,4- 亚苯基，除了文中另有要求的情况。

[0042] 基团 A 和 B 可任选被卤素、-CN、低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基或低级链烯氧基取代。如果卤素取代基存在，优选是 F 或 Cl。优选的是，基团 A 和 B 选自任选取代的 1,4- 亚苯基和 1,4- 环己基环。尤其优选的是，基团 A 和 B 是未取代的。

[0043] 术语“链烯氧基”应该理解为包括其中双键是在 2- 位或更高位的 C_{3-6} 非手性、支化或直链链烯氧基。可存在于本发明化合物的低级链烯氧基的实例包括 2- 丙烯氧基、3- 丁烯氧基、4- 戊烯氧基、5- 己烯氧基等。

[0044] 优选的是，基团 Z^1 和 Z^2 选自单键、-COO-、-OOC-、-CH₂-CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH = CH- 和 -C $\equiv$ C-。尤其优选的是， Z^1 和 Z^2 表示单键、-C $\equiv$ C-、-COO- 或 -OOC-。

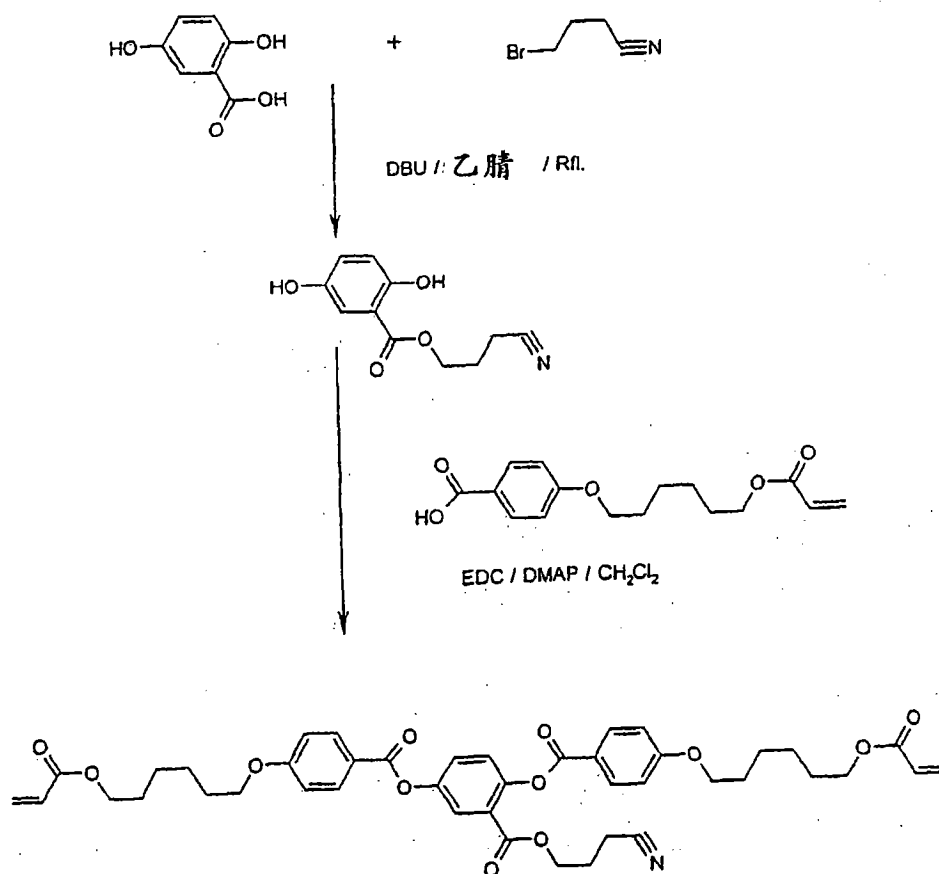
[0045] Z^3 可任选被一个或多个卤素原子，优选一个或多个氟原子取代。还优选的是，p 具有 1-11 的值。还优选 Z^3 没有被取代。尤其优选的是，对于基团 Z^3 ，X 选自 -CH₂-、-O-、-COO- 和 -OOC-，尤其 -CH₂- 或 -O-。

[0046] 优选的是，基团 R^1 选自 CH₂ = CW-、CH₂ = CW-COO- 和 CH₂ = CH-O-。

[0047] 优选的是，基团 G^1 和 G^2 的两个整数 n 的总和是 0 或 1。尤其优选 G^1 和 G^2 二者的 n 的值均为 0。使用根据在以下方案 1-6 中列出的工序中的任一种由技术人员所熟知的工序，很容易制备本发明的化合物。

[0048] 方案 1

[0049]



[0050] 其中：

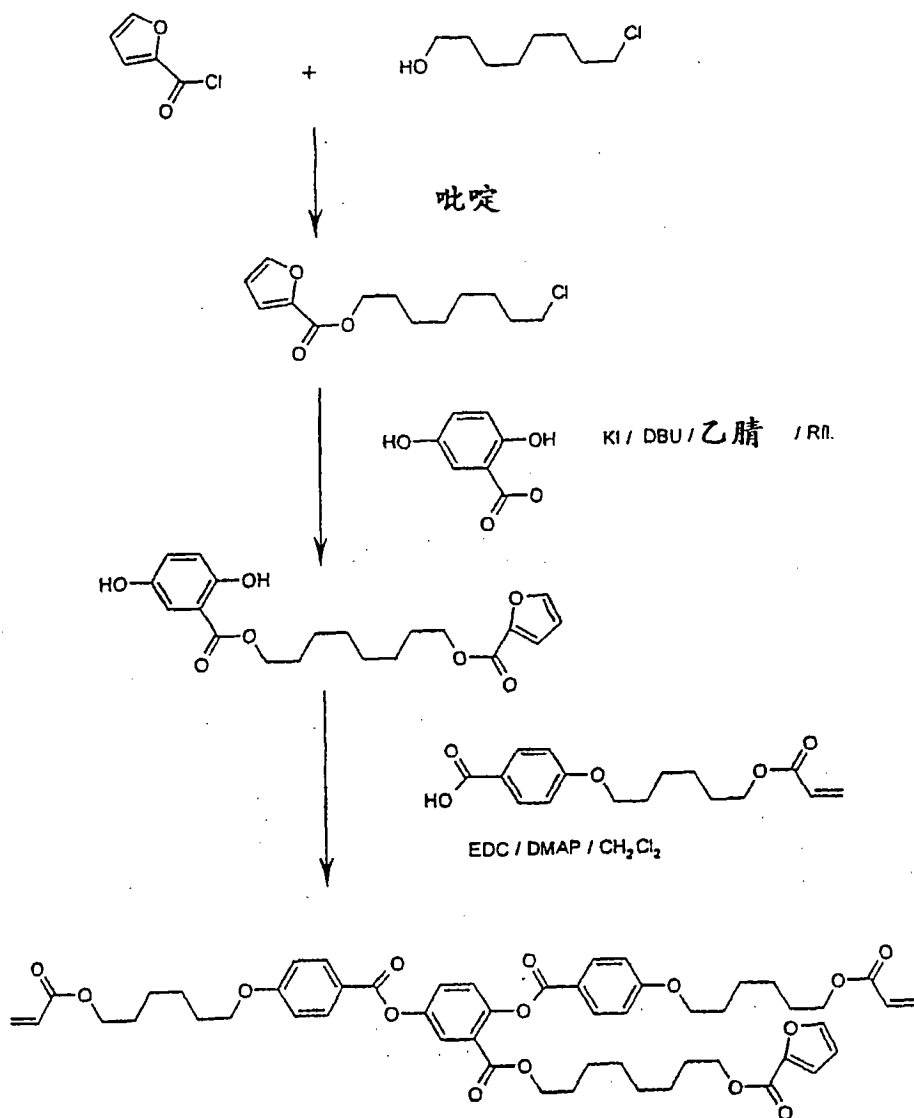
[0051] DBU 是 1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯

[0052] EDC 是 N-(3- 二甲氨基丙基)-N'- 乙基碳化二亚胺盐酸盐

[0053] DMAP 是 4- 二甲氨基吡啶

[0054] 方案 2

[0055]



[0056] 其中：

[0057] DBU 是 1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯

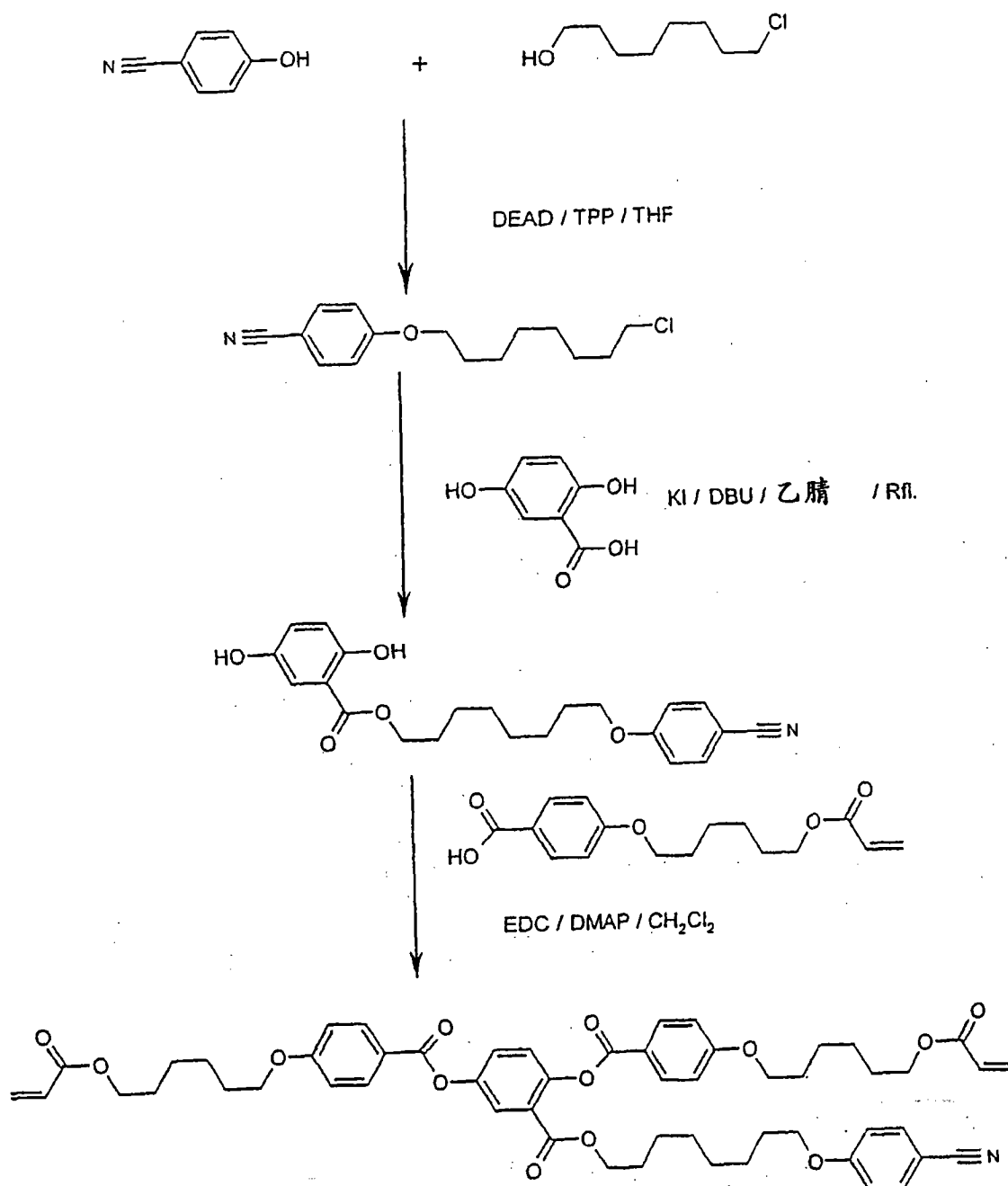
[0058] KI 是碘化钾

[0059] EDC 是 N-(3- 二甲氨基丙基)-N'- 乙基碳化二亚胺盐酸盐

[0060] DMAP 是 4- 二甲氨基吡啶

[0061] 方案 3

[0062]



[0063] 其中：

[0064] DEAD 是偶氮二甲酸二乙酯

[0065] KI 是碘化钾

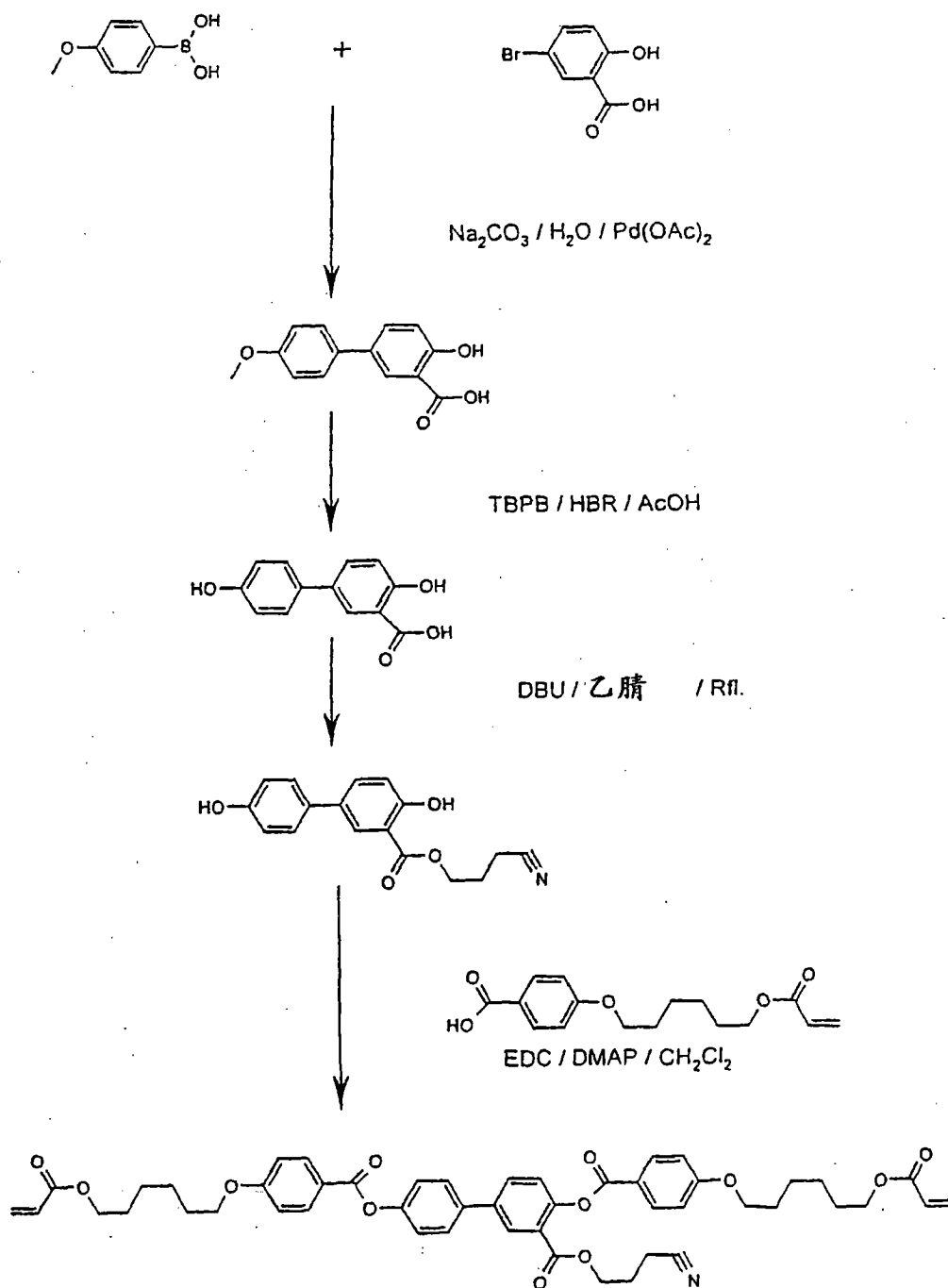
[0066] DBU 是 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯

[0067] EDC 是 N-(3-二甲氨基丙基)-N'-乙基碳化二亚胺盐酸盐

[0068] DMAP 是 4-二甲氨基吡啶

[0069] 方案 4

[0070]



[0071] 其中：

[0072] TBPB 是四丁基溴化磷

[0073] HBr 是 48% 的氢溴酸

[0074] AcOH 是乙酸

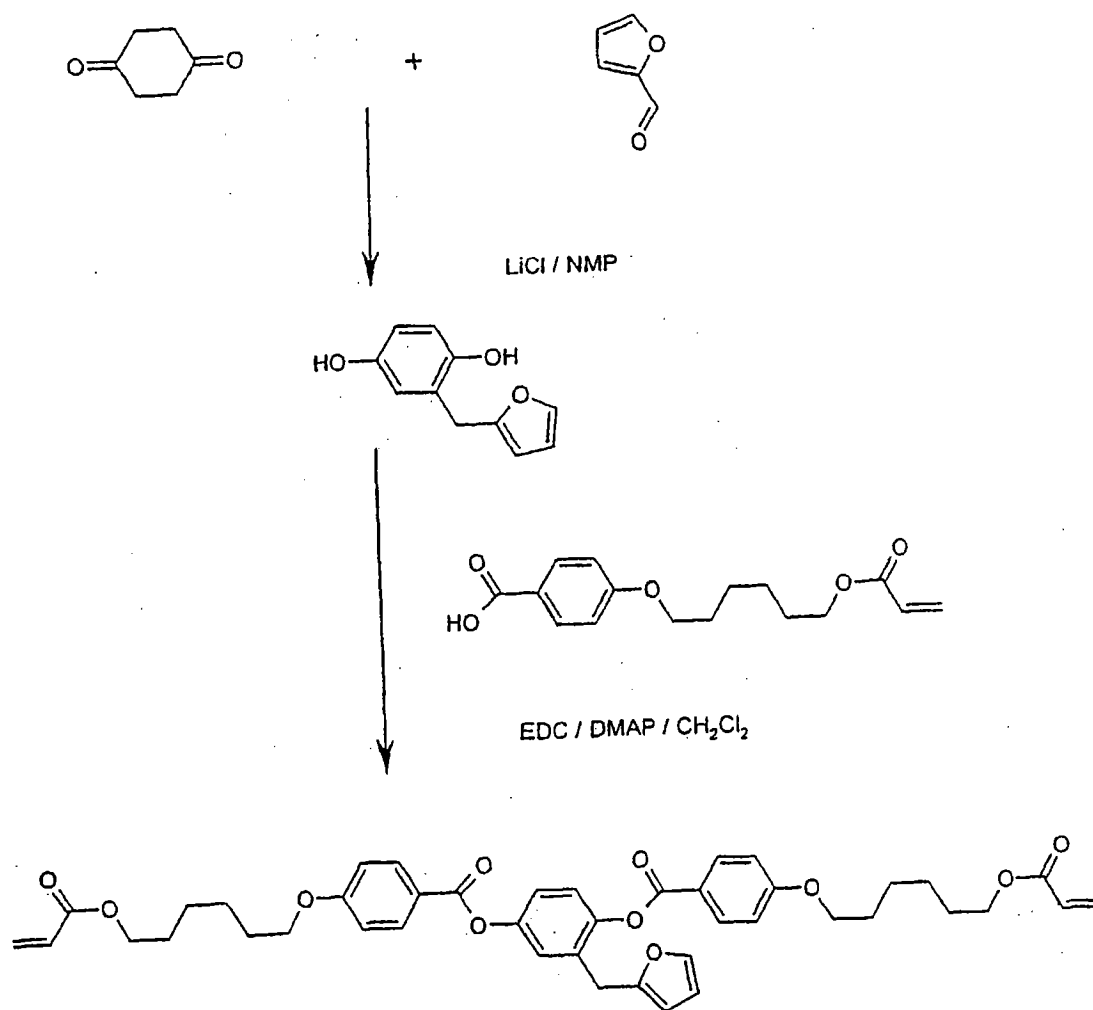
[0075] DBU 是 1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯

[0076] BDC 是 N-(3- 二甲氨基丙基)-N'- 乙基碳化二亚胺盐酸盐

[0077] DMAP 是 4- 二甲氨基吡啶

[0078] 方案 5

[0079]



[0080] 其中：

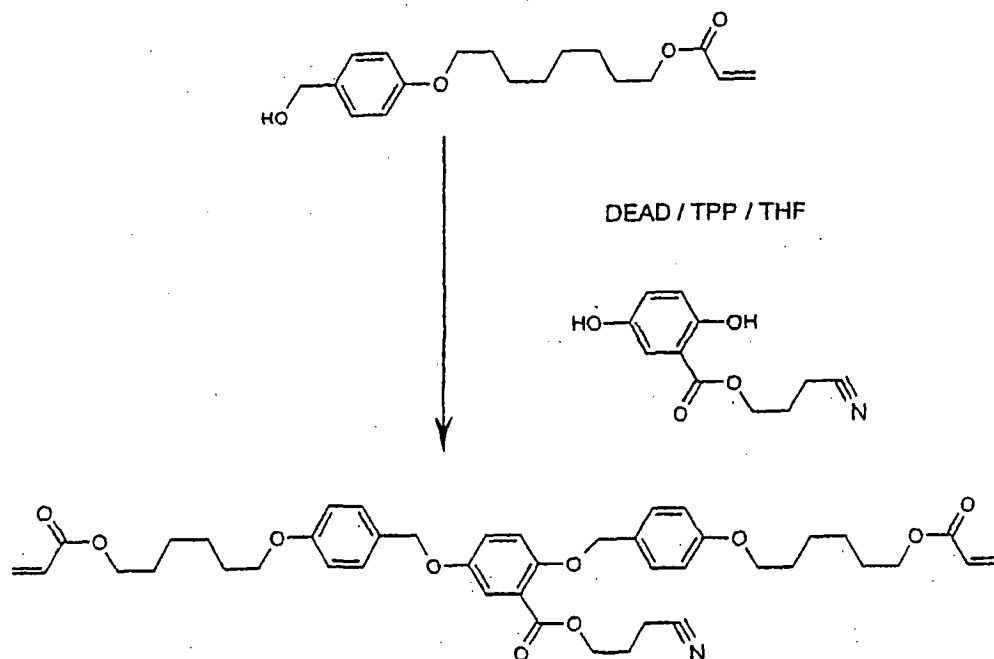
[0081] NMP 是 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮

[0082] EDC 是 N-(3-二甲氨基丙基)-N'-乙基碳化二亚胺盐酸盐

[0083] DMAP 是 4-二甲氨基吡啶

[0084] 方案 6

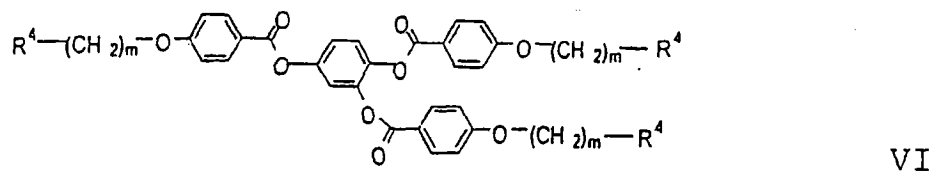
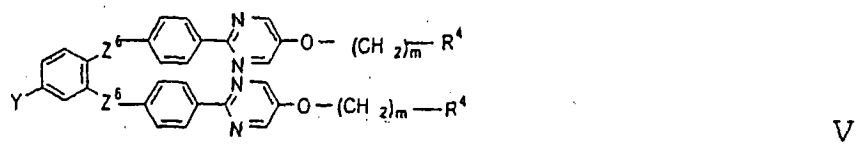
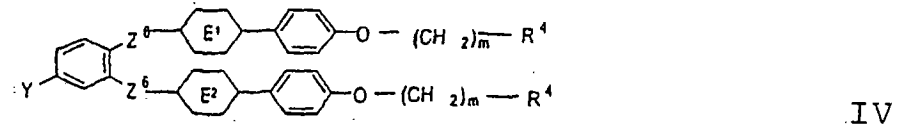
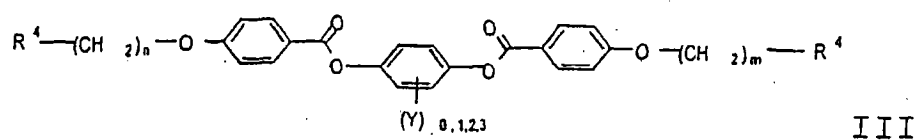
[0085]



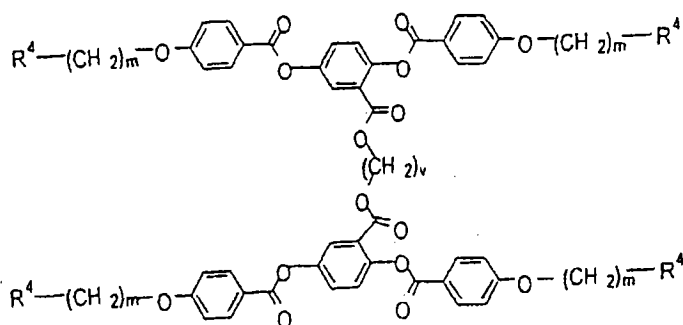
[0086] 用于制备本发明化合物的适合起始原料其中包括苯基和联苯基羧酸化合物以及1,4-环己烷二酮。本发明的化合物优选通过在连接内消旋残基之前形成包含侧基的环来制备。另外,化合物可以通过在连接侧基之前形成包含可聚合的内消旋残基来制备。本发明的第二方面因此提供了式(I)的化合物的制备方法,该方法包括形成包含侧基的环和随后连接内消旋残基到其上。内消旋残基 G^1 和 G^2 优选同时被连接。如上所述,尤其优选的是,内消旋残基 G^1 和 G^2 是相同的。

[0087] 将会知道的是,本发明的化合物可用于制备液晶混合物。这种混合物可以通过混合式(II)的化合物与一种或多种其它组分来制备。有机溶剂可以用于这些混合物的制备。本发明的第三方面因此提供了包括式(I)化合物和一种或多种其它组分的液晶混合物。存在于液晶混合物中的一种或多种其它组分可以是式(I)的其它化合物、其它内消旋化合物、与内消旋分子构型相容的化合物或用于引入螺距的手性掺杂物。LCP混合物还可以包括适合的有机溶剂。可用于制备这种液晶混合物的溶剂的实例包括苯甲醚、己内酯、环己酮、甲基·乙基酮、甲基·丙基酮等。可用于制备根据本发明第三方面的液晶LCP混合物的其它组分的实例包括由式III-X表示的那些化合物。

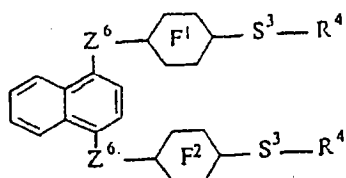
[0088]



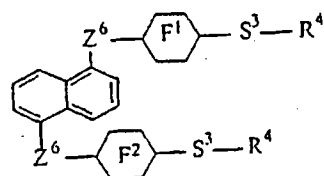
[0089]



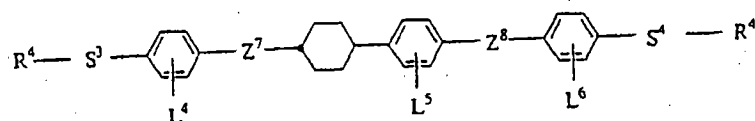
VII



VIII



IX

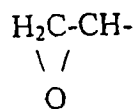


X

[0090] 其中

[0091] R^4 选自 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$ 和

[0092]

[0093] S^3 、 S^4 独立表示 $-(\text{CH}_2)_n-$ 或 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$ ；[0094] E^1 、 E^2 独立选自 1,4-亚苯基、反式-1,4-亚环己基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基和反式-1,4-亚环己基-1,4-亚苯基；[0095] F^1 、 F^2 独立选自 1,4-亚苯基和 2-或 3-氟-1,4-亚苯基；[0096] L^4 、 L^5 、 L^6 独立选自 OH 、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷氧基-羰基、甲酰基、 C_1-C_{20} 烷基羰基、 C_1-C_{20} 烷基羰氧基、卤素、氰基和硝基；[0097] Z^6 选自单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2-$ 和 $-\text{COO}(\text{C}$

$\text{H}_2)_3^-$;

[0098] Z^7 选自单键、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

[0099] Z^8 选自单键、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

[0100] Y 独立选自羟基、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷氧基-羰基、甲酰基、 C_1-C_{20} 烷基羰基、 C_1-C_{20} 烷基羰氧基、氟、氯、溴、氰基和硝基;

[0101] m 是值为 2-20 的整数;和

[0102] v 是值为 2-12 的整数。

[0103] 本发明的化合物还可以用于通过将根据本发明第一方面的 LCP 化合物或根据本发明第三方面的混物流延到基材上的 LCP 涂层的形成。本发明的第四方面因此提供了形成 LCP 网络的方法,它包括形成包含式 (I) 化合物的 LCP 涂层和交联该涂层。根据本发明第三方面的液晶混合物还可以用于用类似方式的 LCP 网络的制造。

[0104] 在本发明的第五方面,本发明还包括了包含交联形式的式 (I) 的化合物的交联 LCP 网络。包含交联形式的根据本发明第三方面的混合物的交联 LCP 网络还可以包括在本发明的这方面。

[0105] 本发明的第六方面提供了式 (I) 的化合物在制备光学或电光设备中的用途。根据本发明第三方面的液晶混合物在制备光学或电光设备中的用途也包括在本发明的这方面。

[0106] 本发明的第七方面提供了包含交联状态的式 (I) 化合物的光学或电光设备。包含根据本发明第三方面的交联状态的 LCP 液晶混合物的光学或电光设备也包括在本发明的这方面。

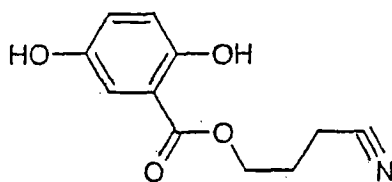
[0107] 现在将根据下面的非限制性实施例来描述本发明。这些实施例仅作为说明来提供。属于本发明范围内的在这些实施例基础上的变型对技术人员来说是显而易见的。

实施例

[0108] 实施例 1

[0109] 2,5-二羟基苯甲酸 3-氰基丙酯的合成

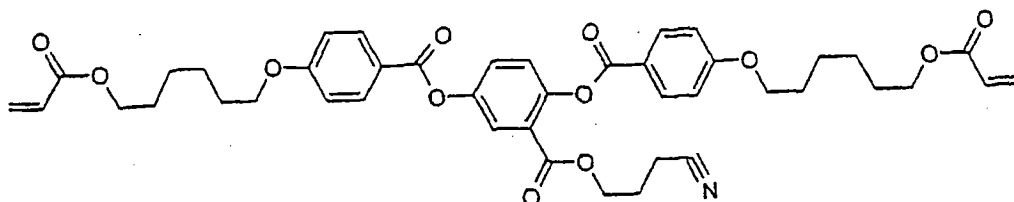
[0110]



[0111] 2,5-二羟基苯甲酸 (4.6 g; 30mmol)、1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (5.0 g; 33mmol)、4-溴丁腈 (4.9 g; 33mmol) 和乙腈 (70ml) 的混合物在回流状态下加热一整夜。将反应混合物加到水中 (500ml) 和用乙酸乙酯 (3×100ml) 萃取。合并的有机层用 1N 盐酸 (150ml) 和水 (2×150ml) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。然后在真空中除去有机溶剂。残余物 (6.2g) 从乙酸乙酯/己烷中再结晶出来,产生了 5.2g (78%) 的所需 2,5-二羟基苯甲酸 3-氰基丙酯。

[0112] 2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 3-氰基丙酯的合成

[0113]

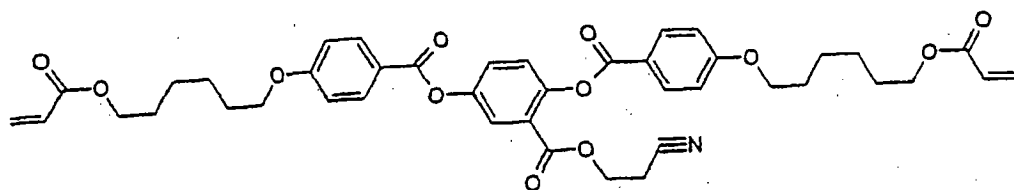


[0114] 将 N-(3-二甲氨基丙基)-N'-乙基碳化二亚胺盐酸盐 (6.5g ;39.9mmol) 在二氯甲烷 (100ml) 中的溶液在 0℃ 缓慢加到 2,5-二羟基苯甲酸 3-氰基丙酯 (9.9g ;33.9mmol)、4-(6-丙烯酰基己氧基)-苯甲酸 (5.7g ;19.5mmol) 和 4-二甲氨基吡啶 (0.8g ;6.7mmol) 在二氯甲烷 (60ml) 中的溶液中。在室温下搅拌该混合物一整夜。然后加到水 (300ml) 中,并用二氯甲烷 (3×100ml) 萃取。合并的有机层用水 (2×130ml) 洗涤,用硫酸镁干燥并过滤。然后在真空下除去有机溶剂。残留物 (14.0g) 通过硅胶柱快速色谱法使用甲苯/乙酸乙酯 (85 : 15) 作为洗脱剂来纯化,产生了 6.3g (60.6%) 的 2,5-双[4-(6-丙烯酰氧基)己氧基苯甲酰氧基]苯甲酸 3-氰基丙酯。Mp = 42℃;Clp(N-I) = 63.7℃。该化合物可以被过冷。

[0115] 以类似方式制备下列化合物。

[0116] 2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 2-氰基乙酯

[0117]

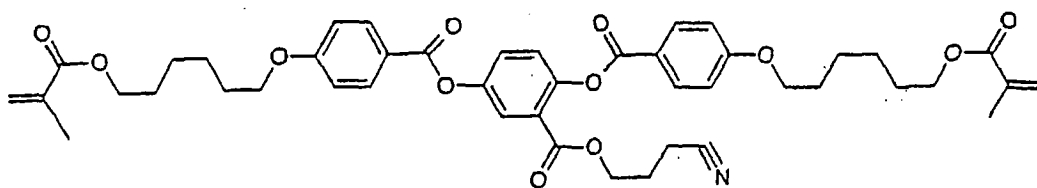


[0118] Mp = 46.5℃ ;Clp(N-I) = 61℃。

[0119] 该化合物可以被过冷。

[0120] 2,5-双-[4-(6-(2-甲基丙烯酰氧基)己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 3-氰基丙酯

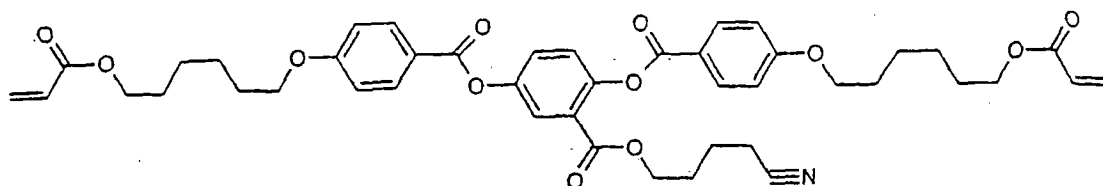
[0121]



[0122] Mp = 10℃ ;Clp(N-I) = 41.4℃。

[0123] 2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 4-氰基丁酯

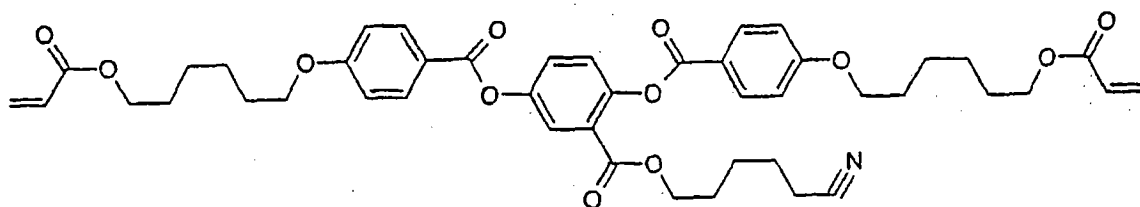
[0124]



[0125] Mp = 79℃ ;Clp(N-I) = 56℃。

[0126] 2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 5-氰基戊酯

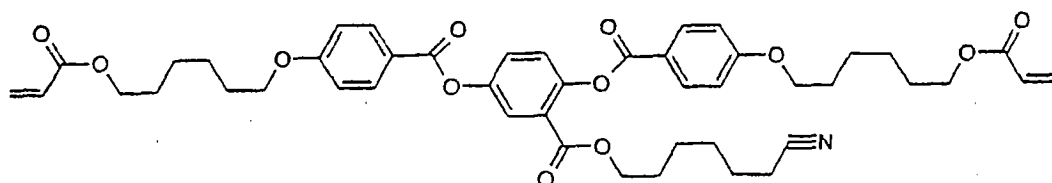
[0127]



[0128] $M_p = 85^{\circ}\text{C}$; $Cl_p(N-I) = 63.1^{\circ}\text{C}$ 。

[0129] 2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸6-氰基己酯

[0130]

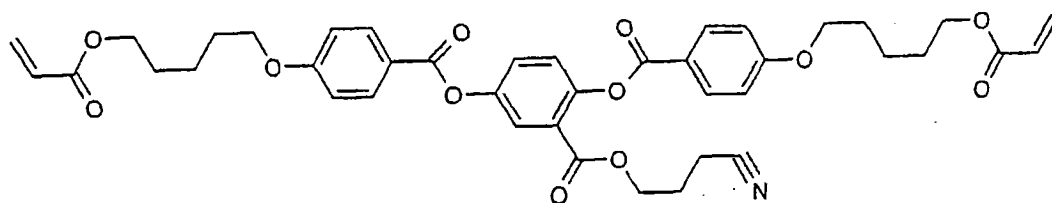


[0131] $M_p = 57^{\circ}\text{C}$; $Cl_p(N-I) = 58.2^{\circ}\text{C}$ 。

[0132] 该化合物可以被过冷。

[0133] 2,5-双-[4-(5-丙烯酰氧基戊氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸3-氰基丙酯

[0134]

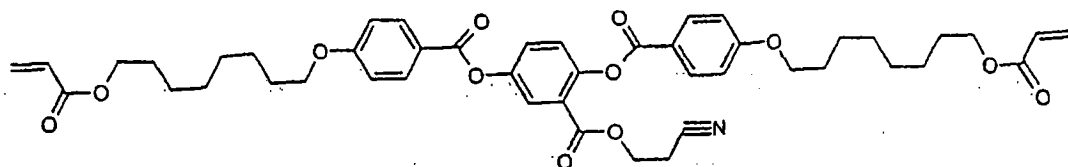


[0135] $M_p = 97^{\circ}\text{C}$; $Cl_p(N-I) = 72.2^{\circ}\text{C}$ 。

[0136] 该化合物可以被过冷。

[0137] 2,5-双-[4-(8-丙烯酰氧基辛氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸3-氰基丙酯

[0138]

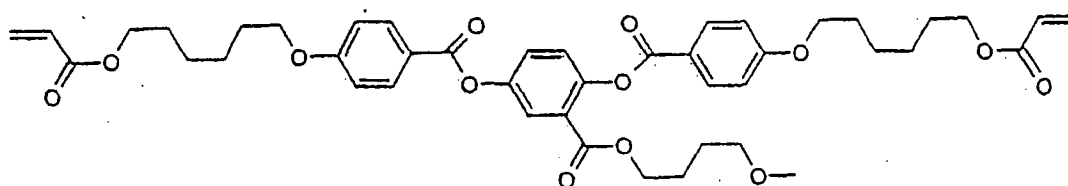


[0139] $M_p = 63.5^{\circ}\text{C}$; $Cl_p(N-I) = 66^{\circ}\text{C}$ 。

[0140] 该化合物可以被过冷。

[0141] 2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸4-甲氧基丁酯

[0142]

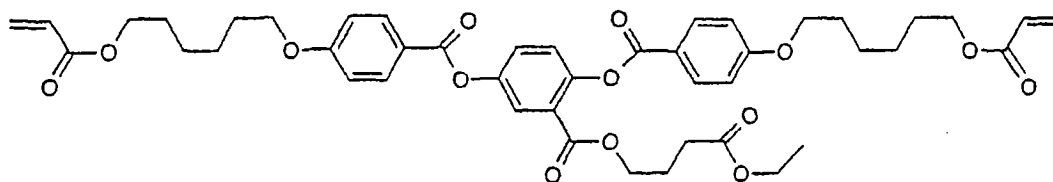


[0143] $Cl_p(N-I) = 59^{\circ}\text{C}$ 。

[0144] 该化合物可以被过冷。

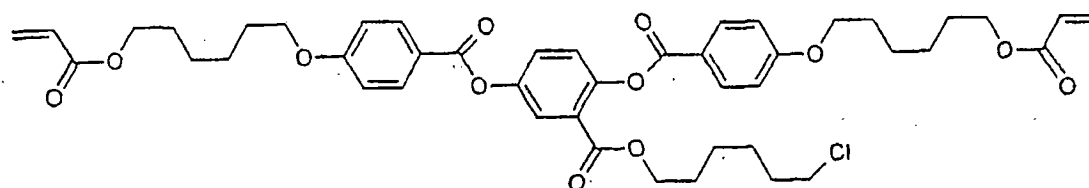
[0145] 双[对[6-(丙烯酰氧基)己氧基]苯甲酸[[3-(乙氧基羰基)丙氧基]羰基]对亚苯酯

[0146]



[0147] [[(6-氯己基)氧]羰基]对亚苯基双[对[6-(丙烯酰氧基)己氧基]苯甲酸酯]

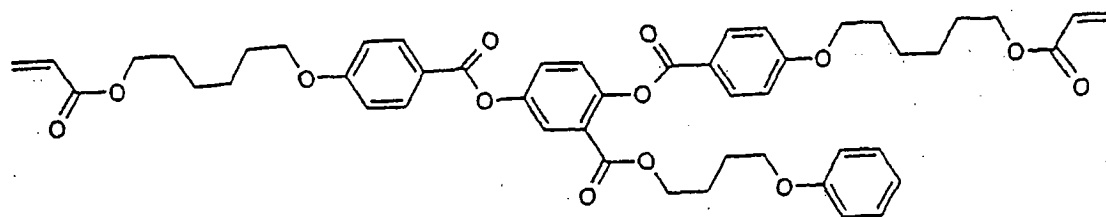
[0148]



[0149] $M_p = 44^\circ\text{C}$; $Cl_p(N-I) = 62.6^\circ\text{C}$

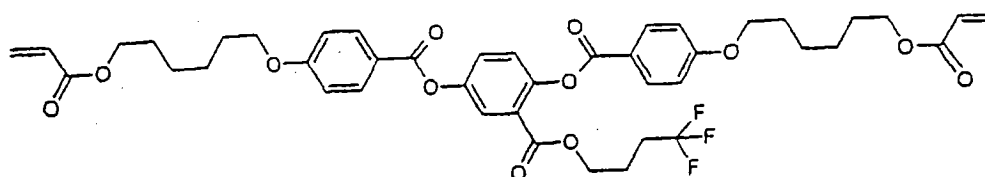
[0150] [(4-苯氧基丁氧基)羰基]-对亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧基)己氧基]苯甲酸酯]

[0151]



[0152] [(4,4,4-三氟丁氧基)羰基]-对亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧基)己氧基]苯甲酸酯]

[0153]

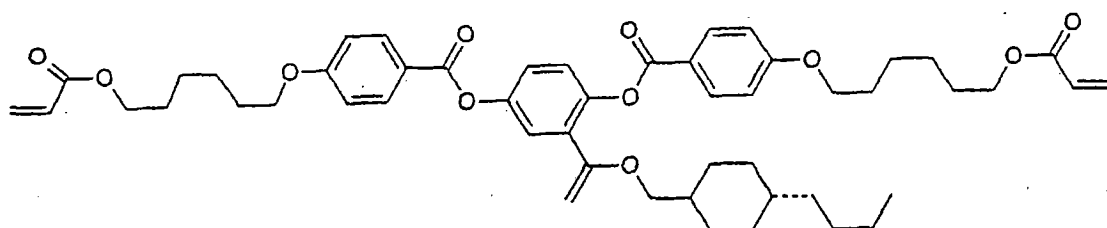


[0154] $M_p = 69.7^\circ\text{C}$; $Cl_p(N-I) = 55.1^\circ\text{C}$ 。

[0155] 该化合物可以被过冷。

[0156] [(反式-4-丁基环己基)甲氧基羰基]-对亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧基)己基]氧]苯甲酸酯

[0157]

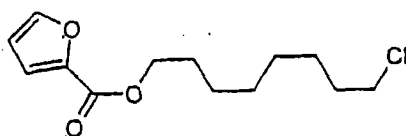


[0158] $M_p = 66^\circ\text{C}$; $Cl_p(N-I) = 59.8^\circ\text{C}$ 。该化合物可以被过冷。

[0159] 实施例 2

[0160] 2-呋喃甲酸 8-氯辛基酯的合成

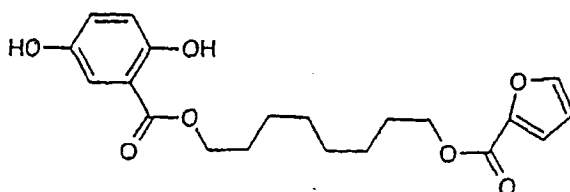
[0161]



[0162] 在 0°C 下将 2-呋喃甲酰氯 (6.5g ; 50mmol) 的溶液滴加到 8-氯-1-辛醇 (6.6g ; 40mmol) 和吡啶 (20g ; 253mmol) 的溶液中,并在室温下搅拌 2 小时。所得混合物再加到 1N 盐酸和冰 (200ml) 的混合物中,用乙酸乙酯 ($3 \times 80\text{ml}$) 萃取。合并的有机层用饱和氯化钠溶液 ($2 \times 80\text{ml}$) 洗涤,用硫酸镁干燥,和过滤。在真空中去除有机溶剂,得到油状的 2-呋喃甲酸 8-氯辛基酯 (9.7g) (94%)。

[0163] 2,5-二羟基苯甲酸 2-呋喃甲酸亚辛基酯的合成

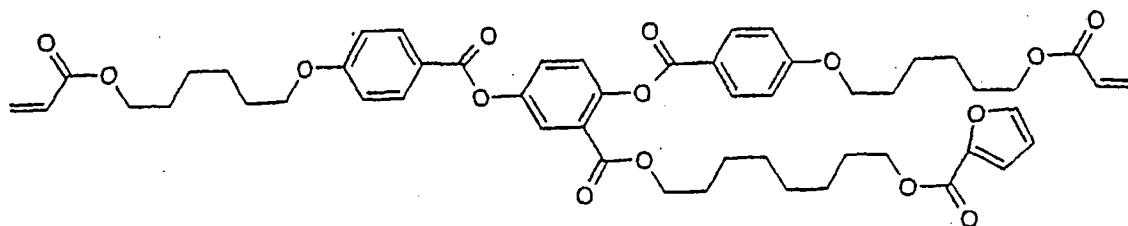
[0164]



[0165] 在回流状态下加热 2,5-二羟基苯甲酸 (5.8g ; 37mmol)、1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (5.7g ; 37mmol)、2-呋喃甲酸 8-氯辛酯 (9.7g ; 37mmol)、碘化钾 (7.8g ; 47mmol) 和乙腈 (150ml) 的混合物 44 小时。将冷却的反应混合物加到水中 (600ml),并用乙酸乙酯 ($3 \times 150\text{ml}$) 萃取。合并的有机层用 1N 盐酸 (150ml) 和水 ($2 \times 150\text{ml}$) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。然后在真空中除去有机溶剂。残余物 (12.3g) 从乙酸乙酯/己烷中再结晶出来,产生了 9.5g (68%) 的 2,5-二羟基苯甲酸 2-呋喃甲酸亚辛基酯的合成。

[0166] 呋喃-2-甲酸 8-{2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酰氧基}辛基酯的合成

[0167]



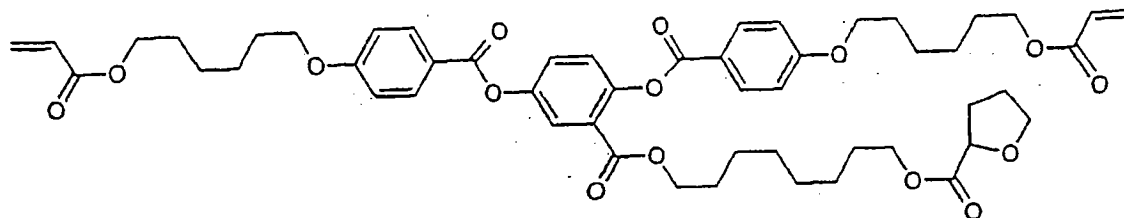
[0168] 将 N-(3-二甲氨基丙基)-N'-乙基碳化二亚胺盐酸盐 (8.9g ; 46.5mmol) 在二氯甲烷 (140ml) 中的溶液缓慢加入到 0°C 下的 2,5-二羟基苯甲酸-2-呋喃甲酸亚辛基酯 (7.0g ; 18.6mmol)、4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸 (13.6g ; 46.5mmol) 和 4-二甲氨基吡啶 (1.1g ; 9.3mmol) 在二氯甲烷 (130mmol) 中的溶液中。在室温下搅拌该混合物一整夜。然后将所得溶液加到水 (600ml) 中,并用二氯甲烷 ($3 \times 250\text{ml}$) 萃取。合并的有机层用水 ($2 \times 200\text{ml}$) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。在真空中去除溶剂。残余物 (21.0g) 通过硅胶柱快速色谱法使用甲苯/乙酸乙酯 (93 : 7) 作为洗脱剂来纯化,得到了 8.3g (48.2%)

的呋喃-2-甲酸 8-{2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酰氧基}辛基酯, $M_p = 36^\circ\text{C}$, $Clp(N-I) = 41.2^\circ\text{C}$ 。该化合物可以被过冷。

[0169] 以类似方式制备的下列化合物。

[0170] (RS)-四氢呋喃-2-甲酸 8-{2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酰氧基}辛酯

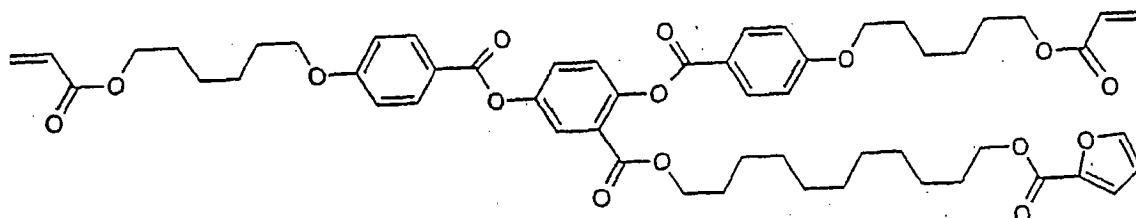
[0171]



[0172] $Clp(N-I) = 27^\circ\text{C}$

[0173] 呋喃-2-甲酸 11-{2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酰氧基}十一烷基酯

[0174]

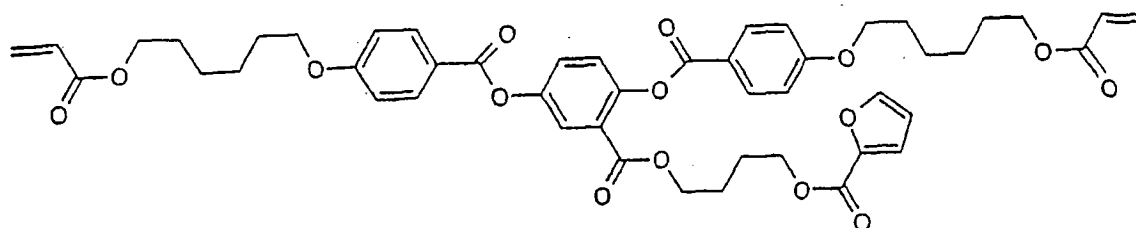


[0175] $M_p = 43.9^\circ\text{C}$; $Clp(N-I) = 45.8^\circ\text{C}$

[0176] 该化合物可以被过冷。

[0177] 呋喃-2-甲酸 4-{2,5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酰氧基}丁酯

[0178]



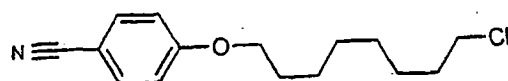
[0179] $M_p = 40.7^\circ\text{C}$

[0180] 该化合物可以被过冷。

[0181] 实施例 3

[0182] 对-[(8-氯辛基) 氧] 苄腈的合成

[0183]

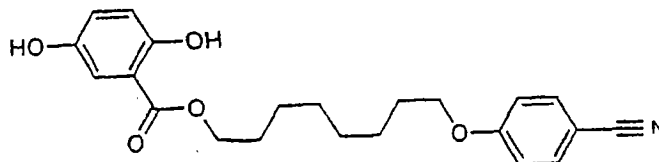


[0184] 在 0°C 将偶氮二甲酸二乙酯 (7.3 g; 42mmol) 和四氢呋喃 (15ml) 的溶液滴加到 4-羟基苄腈 (4.2 g; 35mmol)、8-氯-1-辛醇 (6.9 g; 42mmol)、三苯基膦 (11.0 g; 42mmol) 和

四氢呋喃 (70ml) 的溶液中,在室温下搅拌一整夜。将反应混合物加到水中 (200ml),并用乙酸乙酯 (3×100ml) 萃取,用硫酸镁干燥以及过滤。然后在真空中除去溶剂。残余物通过硅胶柱快速色谱法使用甲苯 / 乙酸乙酯 (97 : 3) 作为洗脱剂来纯化,得到了 8.8g (94%) 的对 -[(8- 氯辛基) 氧] 苄腈的合成。

[0185] 2,5- 二羟基苯甲酸 8-(对 - 氰基苯氧基) 辛酯的合成

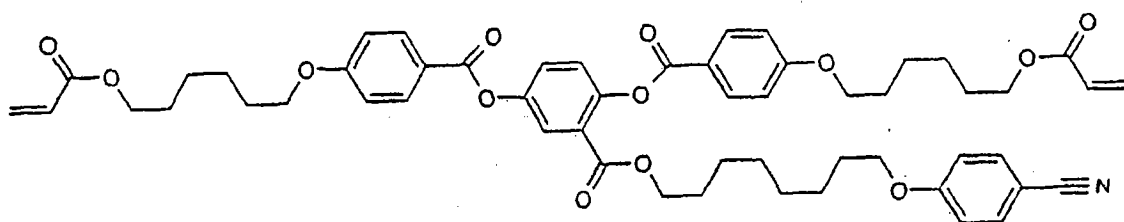
[0186]



[0187] 在回流状态下将 2,5- 二羟基苯甲酸 (4.2g ;27.5mmol)、1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (4.2g ;27.5mmol)、碘化钾 (41.0g ;247mmol)、对 -[(8- 氯辛基) 氧] 苄腈 (6.6g ;25mmol) 和乙腈 (100ml) 的混合物加热 72 小时。冷却反应混合物,倒入水 (500ml) 中以及用乙酸乙酯 (3×150ml) 进行萃取。合并的有机层用 1N 盐酸 (150ml) 和水 (2×150ml) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。在真空中除去溶剂。残余物通过硅胶柱快速色谱法使用 80 : 20 甲苯 / 乙酸乙酯作为洗脱剂来纯化,得到了 8.0g (84%) 的 2,5- 二羟基苯甲酸 8-(对 - 氰基苯氧基) 辛酯。

[0188] 2,5- 双 -[4-(6- 丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基] 苯甲酸 8-(4- 氰基 - 苯氧基) 辛酯的合成

[0189]

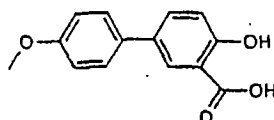


[0190] 将 N-(3- 二甲氨基丙基) -N' - 乙基碳化二亚胺盐酸盐 (3.7g ;19.5mmol) 在二氯甲烷 (60ml) 中的溶液缓慢加入到 0℃ 下的 2,5- 二羟基苯甲酸 -8-(对 - 氰基苯氧基) 辛酯 (3g ;7.8mmol)、4-(丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酸 (5.7g ;19.5mmol) 和 4- 二甲氨基吡啶 (0.5g ;3.9mmol) 在二氯甲烷 (80mmol) 中的溶液中。在室温下搅拌该混合物一整夜。然后将所得混合物加到水 (350ml) 中,并用二氯甲烷 (3×100ml) 萃取。合并的有机层用水 (2×100ml) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。在真空中去除溶剂。残余物 (9.0g) 通过快速色谱法使用硅胶柱和甲苯 / 乙酸乙酯 (98 : 2) 作为洗脱剂来纯化,得到了 4.6g (63%) 的 2,5- 双 -[4-(6- 丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基] 苯甲酸 8-(4- 氰基 - 苯氧基) 辛酯。Mp = 54.5℃ ;Clp (N-I) = 78.4℃ ; (SA-N) = 43.5℃。该化合物可以被过冷。

[0191] 实施例 4

[0192] 4- 羟基 -4' - 甲氧基 -3- 联苯基甲酸的合成

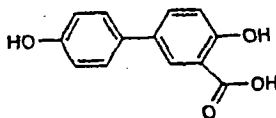
[0193]



[0194] 在氩气下将乙酸钡 (II) (55mg ;0.23mmol) 加入到 5- 溴水杨酸 (5.4g ;22.4mmol)、碳酸钠 (7.2g ;68.1mmol) 和 4- 甲氧基 boronic acid (3.8g ;25mmol) 在水 (125ml) 中的混合物。反应混合物在室温下搅拌 1 小时。将所得淤浆溶解在热水 (1300ml) 中并过滤,得到了滤液和沉淀。滤液用盐酸酸化。沉淀用水洗涤并在真空中干燥,得到了 5.3g (95%) 的 4- 羟基 -4'- 甲氧基 -3- 联苯基甲酸。

[0195] 4,4'- 二羟基 -3- 联苯基甲酸的合成

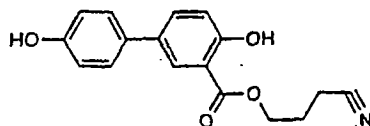
[0196]



[0197] 4- 羟基 -4'- 甲氧基 -3- 联苯基甲酸 (5.3g ;21.6mmol)、四丁基溴化磷 (0.8g ;2.3mmol)、乙酸 (35ml) 和氢溴酸 (35ml 的 48% 溶液) 的溶液在回流状态下加热 6 小时。冷却反应混合物,并倒入水 (400ml) 中。分离所得沉淀,和从乙酸乙酯中再结晶出来,得到了 2.4g (47%) 的 4,4'- 二羟基 -3- 联苯基甲酸。

[0198] 4,4'- 二羟基 -3- 联苯基甲酸 3- 氰基丙酯的合成

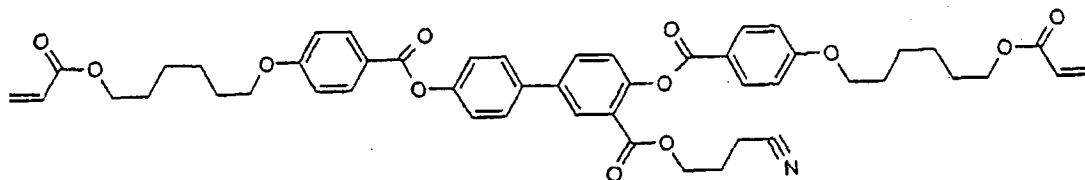
[0199]



[0200] 4,4'- 二羟基 -3- 联苯基甲酸 (2.3g ;10mmol)、1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (1.7g ;11.2mmol)、4- 溴丁腈 (1.7g ;11.2mmol) 和 N, N- 二甲基甲酰胺 (40ml) 的混合物在 70℃ 下加热 4 小时。冷却反应混合物,倒入水 (300ml) 中,以及用乙酸乙酯 (3×100ml) 萃取。合并的有机层用 1N 盐酸 (150ml) 和水 (2×100ml) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。在真空中除去有机溶剂。残余物 (3.0g) 通过快速色谱法使用硅胶柱和甲苯 / 乙酸乙酯 (97 : 3) 作为洗脱剂来纯化,得到了 2.1g (70%) 的 4,4'- 二羟基 -3- 联苯基甲酸 3- 氰基丙酯的合成。

[0201] 3-[(3- 氰基丙氧基) 羰基]-4,4'- 亚联苯基双[对-[6-(丙烯酰氧基) 己氧基] 苯甲酸酯] 的合成

[0202]



[0203] 将 N-(3- 二甲氨基丙基)-N'- 乙基碳化二亚胺盐酸盐 (2.9g ;15.4mmol) 在二氯甲烷 (50ml) 中的溶液缓慢加入到缓慢加入到 0℃ 下的 4,4'- 二羟基 -3- 联苯基甲酸 3- 氰基丙酯 (2.1g ;7.1mmol)、4-(6- 丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酸 (4.5g ;15.4mmol) 和 4- 二甲氨基吡啶 (0.5g ;3.9mmol) 在二氯甲烷 (80mmol) 中的溶液中。在室温下搅拌该混合物一整夜。将所得混合物加到水 (300ml) 中,并用二氯甲烷 (3×100ml) 萃取。合并的有机层用水 (2×100ml) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。在真空中去除有机溶剂。残余物 (6.3g) 通过快速色谱法使用硅胶柱和甲苯 / 乙酸乙酯 (90 : 10) 作为洗脱剂来纯化,得到了 1.3g (20%)

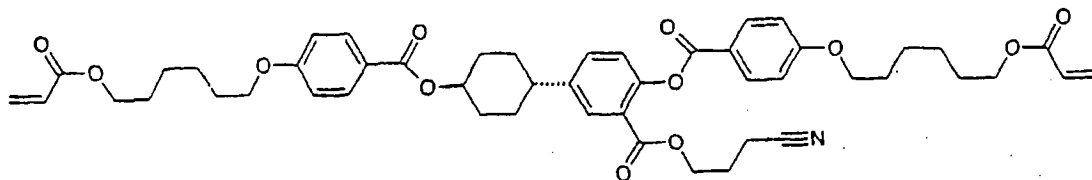
的 3-[(3-氰基丙氧基)羰基]-4,4'-亚联苯基双[对-[6-(丙烯酰氧基)己氧基]苯甲酸酯]。Mp = 85.5°C ;

[0204] Clp(N-I) = 154.5°C。该化合物可以被过冷。

[0205] 以类似方式制备下面的化合物：

[0206] 3-[(3-氰基丙氧基)羰基]-4-(反式-4-环己基)-苯基双[对-[6-(丙烯酰氧基)己基]氧)苯甲酸酯]

[0207]

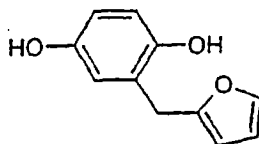


[0208] Mp = 98°C ; Clp(N-I) = 140°C。

[0209] 实施例 5

[0210] 2-糠基氢醌的合成

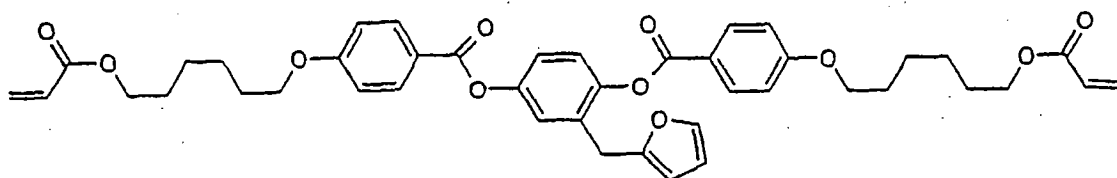
[0211]



[0212] 在大气压下在油浴中在搅拌的同时加热 1,4-环己烷二酮 (5.6g ;50mmol)、呋喃-2-氨基甲醛 (carbaldehyde) (4.8g ;50mmol) 和无水氯化锂 (2.1g ;50mmol) 在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮 (20ml) 中的混合物。热浴的温度保持在 165°C 下 1 小时。将冷却的反应混合物倒入水 (300ml) 和用乙酸乙酯 (2×150ml) 萃取。合并的有机溶剂用水洗涤 (2×100ml) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。在真空中除去有机溶剂。残余物 (9.4g) 通过快速色谱法使用硅胶柱和甲苯 / 乙酸乙酯 (90 : 10) 作为洗脱剂来纯化,得到了 6.7g (70%) 的 3-糠基氢醌。

[0213] 4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸 4-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]-3-呋喃-2-基甲基苯基醚的合成

[0214]



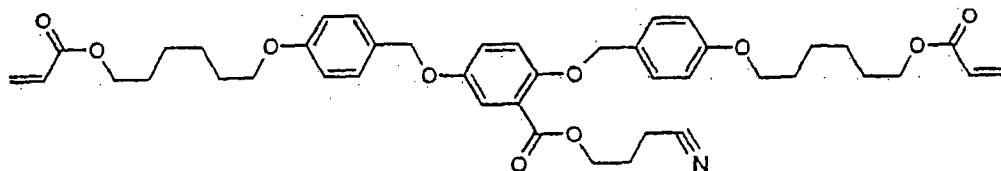
[0215] 将 N-(3-二甲氨基丙基)-N'-乙基碳化二亚胺盐酸盐 (8.8g ;46mmol) 在二氯甲烷 (160ml) 中的溶液缓慢加入到 0°C 下的 2-糠基氢醌 (3.5g ; 18.4mmol)、4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸 (13.4g ;46mmol) 和 4-二甲氨基吡啶 (0.5g ;3.9mmol) 在二氯甲烷 (50mmol) 中的溶液中。混合物在室温下搅拌该一整夜,再加入到水 (350ml) 中,用二氯甲烷 (3×100ml) 萃取。合并的有机层用水 (2×100ml) 洗涤,用硫酸镁干燥以及过滤。在真空中去除有机溶剂。残余物 (18.6g) 通过快速色谱法使用硅胶柱和甲苯 / 乙酸乙酯 (95 : 5)

作为洗脱剂来纯化,得到了 6.4g(47%) 的 4-(6-丙烯氧基己氧基)苯甲酸 4-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]-3-呋喃-2-基甲基苯基醚。Mp = 65°C; Clp(N-I) = 51°C。该化合物可以被过冷。

[0216] 实施例 6

[0217] [[(3-氰基丙氧基) 羧基]-对-亚苯基] 双[氧亚甲基-对-亚苯氧基六亚甲基] 二丙烯酸酯的合成

[0218]

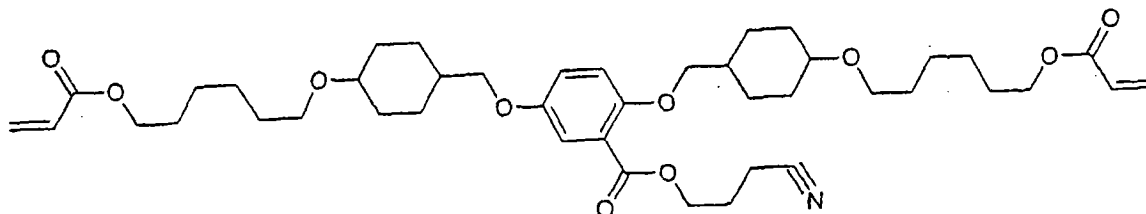


[0219] 在 0°C 将偶氮二甲酸二乙酯 (4.2g; 24mmol) 和四氢呋喃 (20ml) 的溶液滴加到三苯基膦 (6.4g; 24mmol) 在四氢呋喃 (40ml) 中的溶液中, 盐混合物在 0°C 下搅拌 2 小时。在 0°C 将盐混合物缓慢加到丙烯酸 6-[(α -羟基对甲苯基)氧]己酯 (3.1g; 10mmol)、2,5-二羟基苯甲酸 3-氰基丙酯 (2.2g; 10mmol) 和四氢呋喃 (60mmol) 的溶液中后, 在室温下搅拌一整夜。将反应混合物加到水中 (400ml), 并用乙酸乙酯 (3 $\times$ 200ml) 萃取, 合并的有机层用水 (2 $\times$ 200ml) 洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤, 然后在减压下蒸发。残余物 (16.0g) 通过硅胶柱快速色谱法使用 95 : 5 的甲苯 / 乙酸乙酯混合物作为洗脱剂来纯化, 得到了 2.3g (31%) 的所需醚。

[0220] 使用类似方法合成下面的化合物:

[0221] [[(3-氰基丙氧基) 羧基]-对-亚苯基] 双[氧亚甲基(反式-1,4-亚环己基)氧六亚甲基] 二丙烯酸酯

[0222]



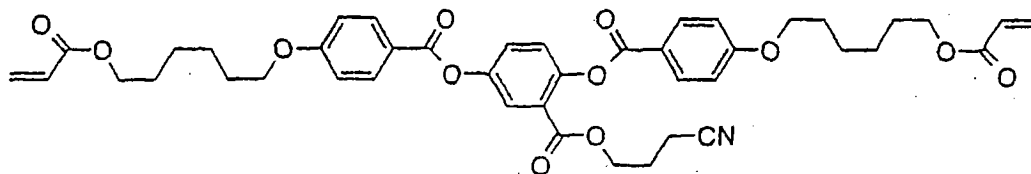
[0223] 实施例 7

[0224] 向列型 LCP 薄膜的制备

[0225] (i) 制备以下组分在苯甲醚中的混合物:

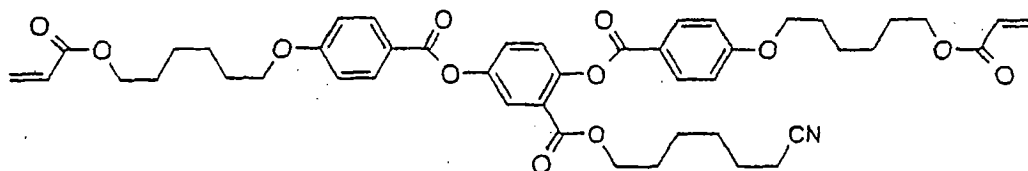
[0226] 70wt% 的

[0227]



[0228] 30wt% 的

[0229]



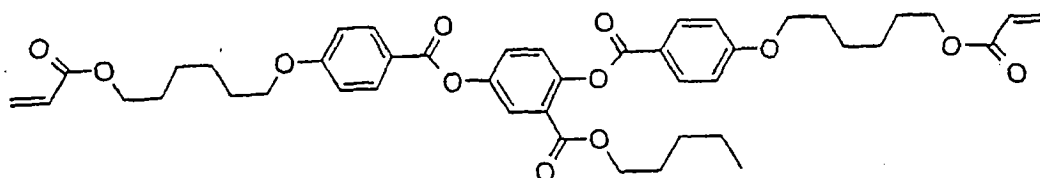
[0230] 将 1000ppm 的 Tinuvin123 稳定剂和 500ppm 的 2,6-二(叔丁基)-4-羟基甲苯(BHT) 抑制剂加到该混合物中。再加入 500ppm 的 Irgacure369 聚合抑制剂(从 Ciba Geigy, Basle, Switzerland 商购)。在室温下搅拌该混合物,然后旋转涂敷在具有取向层的玻璃板上以形成厚度大约 800nm 的 LCP 薄膜。该薄膜在 50℃ 下干燥 1 或 2 分钟,并在室温下在 N₂ 氛围中使用汞灯通过用 UV 光辐射进行光聚合大约 5 分钟。

[0231] 薄膜在室温下表现了向列型中间相。另外该薄膜表现相对于基材平面大约 10° 的倾斜角,如由椭圆光度测量法所显示的那样。非聚合薄膜表现了优异的冷却行为。

[0232] (ii) 根据以上工序 (i) 制备以下组分在苯甲醚中的混合物:

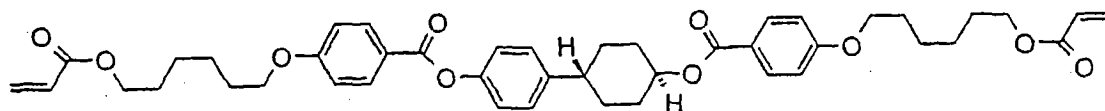
[0233] 60wt% 的

[0234]



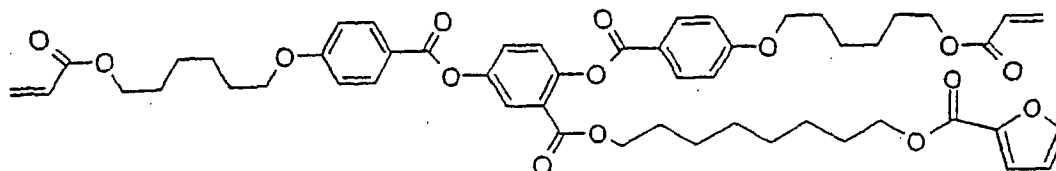
[0235] 20wt% 的

[0236]



[0237] 10wt% 的

[0238]



[0239] 和 10wt% 的 1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (Adlrich)。

[0240] 所形成的向列型薄膜在室温下表现了充分取向的向列型中间相和具有 80℃ 的澄清点。另外该薄膜表现了相对于基材平面的大约 1° 的倾斜角,如由椭圆光度测量法所显示的那样。