

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 19/38 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99803067.8

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1253531C

[22] 申请日 1999.1.26 [21] 申请号 99803067.8

[30] 优先权

[32] 1998. 1. 27 [33] CH [31] 193/98

[86] 国际申请 PCT/IB1999/000136 1999.1.26

[87] 国际公布 WO1999/037735 英 1999.7.29

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.17

[71] 专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 C·比尼克 R·布彻克 G·马克

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 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

液晶光交联混合物

[57] 摘要

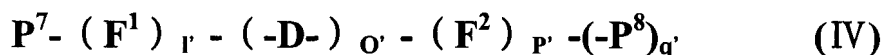
专用于光或电光装置的光聚合的内消旋混合物显示出改进的性质。这种混合物除了含两种或多种有两个可聚合的末端基团的液晶单体外，还含至少一种没有或最多一个脂环或芳族结构单元和至少一个可聚合末端基团的非液晶单体。

1. 至少一种非液晶单体在由光聚合可交联的液晶混合物中的用途，所述液晶混合物中有至少两种液晶单体，每种单体有至少两个可聚合的端基以减少倾斜区的形成。

2. 按照权利要求 1 的至少一种非液晶单体在液晶混合物中的用途，其特征在于非液晶单体没有或最多有一个脂环或芳族结构单元。

3. 按照权利要求 1 或 2 的至少一种非液晶单体在液晶混合物中的用途，其特征在于非液晶单体具有至少一个可聚合端基。

4. 按照权利要求 1 或 2 的至少一种非液晶单体在液晶混合物中的用途，其特征在于非液晶单体是通式 IV 的化合物



其中

D 代表环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基、1, 3-二噁烷-2, 5-二基、由氟、氯、氰基、硝基或最多有 24 个碳原子的烷基或链烯基任选取代或未取代的亚苯基，其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以由选自 -O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O- 和 -C≡C- 取代且其中一个或多个氢原子可以任选地由氟、氯、氰基取代、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、哌啶-1, 4-二基、哌嗪-1, 4-二基、亚苯硫基、[1, 3, 4]噻二唑或 [1, 3, 4]噁二唑；

F<sup>1</sup>, F<sup>2</sup> 代表任选由氟、氯、低级烷基或氰基单或多取代的直链亚烷基，其中一个或多个非相邻亚烷基可能已由选自 -O-、-COO-、-OOC-、-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-COO-、-OCO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-、-CH=CH-、-C≡C-、-O-COO- 的连接基团或原子或由通式为 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>w'</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 的链取代，

其中 R<sup>3</sup> 代表氢或低级烷基，w' 是 0-2 的整数，并且碳原子总数与在 F<sup>1</sup> 和 F<sup>2</sup> 中取代它们的杂原子的总数之和不超过 40；

P<sup>7</sup>, P<sup>8</sup> 相互无关，各代表可交联的基团，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯代丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯酯、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、乙烯基氧、乙烯基氧羰基、任选由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代的苯乙烯衍生物、马来酸衍生物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物；

$q'$  是 0 或 1, 以及

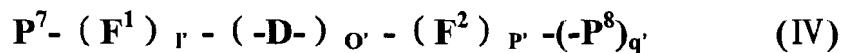
$l', o', p'$  是 0 或 1, 条件是  $l' + o' + p' > 1$ 。

5. 一种在液晶聚合物薄膜中减少倾斜区形成的方法, 其中包含至少两种各具有至少两个可交联端基的液晶单体和另外至少一种液晶单体的液晶混合物采用光聚合法进行交联。

6. 按照权利要求 5 的方法, 其中非液晶单体具有至多一个脂环或芳族结构单元。

7. 按照权利要求 5 或 6 的方法, 其中非液晶单体具有至少一个可聚合端基。

8. 按照权利要求 5 或 6 的方法, 其中非液晶单体是通式 IV 的化合物:



其中

D 代表环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基、1, 3-二噁烷-2, 5-二基、由氟、氯、氰基、硝基或最多有 24 个碳原子的烷基或链烯基任选取代或未取代的亚苯基, 其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可以由选自 -O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O- 和 -C $\equiv$ C- 取代且其中一个或多个氢原子可以任选地由氟、氯、氰基取代、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、哌啶-1, 4-二基、哌嗪-1, 4-二基、亚苯硫基、[1, 3, 4]噻二唑或 [1, 3, 4]噁二唑;

$F^1, F^2$  代表任选由氟、氯、低级烷基或氰基单或多取代的直链亚烷基, 其中一个或多个非相邻亚烷基可能已由选自 -O-、-COO-、-OOC-、-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-COO-、-OCO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-、-CH=CH-、-C $\equiv$ C-、-O-COO- 的连接基团或原子或由通式为 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-]<sub>w'</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 的链取代,

其中 R<sup>3</sup> 代表氢或低级烷基, w' 是 0-2 的整数, 并且碳原子总数与在 F<sup>1</sup>

和  $F^2$  中取代它们的杂原子的总数之和不超过 40;

$P^7$ ,  $P^8$  相互无关, 各代表可交联的基团, 如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯代丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯酯、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、乙烯基氧、乙烯基氧羰基、任选由甲基、甲氧基、氟基和/或卤素取代的苯乙烯衍生物、马来酸衍生物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物;

$q'$  是 0 或 1, 以及

$l'$ ,  $o'$ ,  $p'$  是 0 或 1, 条件是  $l' + o' + p' \geq 1$ 。

## 液晶光交联混合物

本发明涉及光交联的内消旋混合物以及涉及具有交联状态的这些混合物的光学或电光装置。

各向异性薄膜用于极为广泛的光学和电光装置以及各种元件例如光阻滞剂 (optical retarders)、胆甾醇滤色片、偏振滤波器 (polarising interference filters)、介电反射器 (dielectric mirrors)、扩大液晶显示器的视角的阻滞元件、光安全元件 (防复制装置)、波导元件 (带或不带  $x_2$  耦合) 等。生产这种精美有效的各向异性薄膜的方法是通过旋涂将液晶聚合物或液晶单体涂施于适当制备的底材上。如果是液晶单体, 则单体随后在液晶相 (LC 相) 交联。下面称为 LCP 薄膜的光学元件可以实现特殊的任务 (LCP 代表液晶聚合物, 薄膜包括单一层或多层)。

为了生产 LCP 薄膜, 一般是将一定数目的内消旋单体通常同 (光) 引发剂一起溶解于适于此目的的溶剂中。这些作为液晶混合物基础的一个概念是将其某些物理性质设置成所要求的数值, 如熔点、澄清点、旋光各向异性、粘度等。在混合物中所含的具有特殊的物理性质的液晶成分的混合效果使得液晶混合物具有单个液晶成分不能达到的性质。其中一个实例是低共熔混合物, 即依赖各个液晶成分的浓度以找到最低的熔点。一般来说, 液晶混合物可以使其一种或多种物理性质满意地达到最优化。

经过滤后, 将溶液通过旋涂或其他涂布方法涂施于干净的有取向层的底材板 (玻璃、硅氧烷晶片、金属) 上。对于取向层, 主要使用已知的方法, 如 LPP (线型光聚合, 即光取向的聚合物网)、磨光的聚酰亚胺或呈角度蒸汽沉积的  $\text{SiO}_x$ 。然后将这样生产的 LCP 薄膜干燥 (除去溶剂) 并交联, 例如用紫外灯。这样的 LCP 薄膜特点是旋光各向异性, 这种各向异性, 由下面的取向层或由施加的电场确定光轴。也可以用 LPP 取向层空间建立取向。

此法的缺点是，交联后常观察到所谓的倾斜区（tilt domains）的形成。倾斜区和尽管光轴取向相同但倾斜角相反的 LCP 区相邻。这些倾斜区常是缺陷的来源并使效率降低。例如，在波导中，它们会增加散射损失，在光纤中会增加反衬度，即暗态受到不良影响。特别是当 LCP 阻滞层同时用作液晶电池的取向层时，其中以大小和方向精确定义的倾斜角必须存在，则不能容许倾斜区。

令人吃惊的是，现已发现，在所讨论的 LCP 层制造中，当进行光聚合的液晶单体混合物还含至少一种其它的化合物时，没有出现生成倾斜区。这种化合物一方面可以光聚合，但另一方面是非液晶（即非内消旋或各向异性的）。由这些混合物生产的 LCP 薄膜的特点是特别高的反衬度和不均匀的空间（横向）角关系，而对热或光化学稳定性没有任何明显的影响。

原则上，不希望在液晶混合物中加入各向异性化合物，因为随着数量增加，混合物的中间相区明显减少。但是，实际上，当希望得到手性液晶相，如胆甾醇或手性近晶相，使用了旋光化合物形式的各向异性添加剂，本身是液晶的适宜的旋光添加剂不能使用。但是，迄今还不知道为抑制倾斜区在液晶聚合物网络中使用各向异性单体。

为了克服中间相的减少，已知所述的各向异性旋光掺杂剂的化学结构尽可能接近液晶的结构，即它们一般含至少 2 节，最多 6 节环。相反，在本发明混合物中存在的各向异性化合物在抑制倾斜区是特别有效的，这时，就化学结构来说，它们尽可能不同于液晶化合物的一般的结构原则，即它们至多有一个环，此环不一定是 6 节环，或优选完全没有环。此外，这些各向异性的添加剂不一定是旋光的。因此，总的来说，优选是非手性或手性外消旋化合物，但是原则上，也可以使用至少有一个环的各向异性旋光化合物。

因此，本发明涉及可由光聚合反应交联的液晶混合物，这种混合物中含至少两种液晶单体，每种单体至少有两个末端可聚合的基团，此外至少还有一种没有或至多一个脂环或芳族结构单元并至少一个末端可聚合基团的非液晶单体，本发明还涉及有交联状态的这种混合物的光或电

光装置以及涉及将交联状态的这种混合物用于光或电光装置。

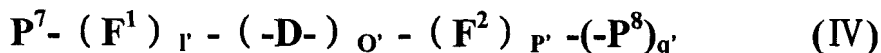
具体地说，本发明公开了以下内容：

1. 至少一种非液晶单体在由光聚合可交联的液晶混合物中的用途，所述液晶混合物中有至少两种液晶单体，每种单体有至少两个可聚合的端基以减少倾斜区的形成。

2. 按照前款 1 的至少一种非液晶单体在液晶混合物中的用途，其特征在于非液晶单体没有或最多有一个脂环或芳族结构单元。

3. 按照前款 1 或 2 的至少一种非液晶单体在液晶混合物中的用途，其特征在于非液晶单体具有至少一个可聚合端基。

4. 按照前款 1 或 2 的至少一种非液晶单体在液晶混合物中的用途，其特征在于非液晶单体是通式 IV 的化合物



其中

D 代表环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基、1, 3-二噁烷-2, 5-二基、由氟、氯、氰基、硝基或最多有 24 个碳原子的烷基或链烯基任选取代或未取代的亚苯基，其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以由选自 -O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O- 和 -C≡C- 取代且其中一个或多个氢原子可以任选地由氟、氯、氰基取代、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、哌啶-1, 4-二基、哌嗪-1, 4-二基、亚苯硫基、[1, 3, 4]噻二唑或 [1, 3, 4]噁二唑；

F<sup>1</sup>, F<sup>2</sup> 代表任选由氟、氯、低级烷基或氰基单或多取代的直链亚烷基，其中一个或多个非相邻亚烷基可能已由选自 -O-、-COO-、-OOC-、-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-COO-、-OCO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-、-CH=CH-、-C≡C-、-O-COO- 的连接基团或原子或由通式为 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>w'</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 的链取代，

其中 R<sup>3</sup> 代表氢或低级烷基，w' 是 0-2 的整数，并且碳原子总数与在 F<sup>1</sup> 和 F<sup>2</sup> 中取代它们的杂原子的总数之和不超过 40；

P<sup>7</sup>, P<sup>8</sup> 相互无关，各代表可交联的基团，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯代丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯酯、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、乙烯基氧、乙烯基氧羰基、任选由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代的苯乙烯衍生物、马来酸衍生

物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物;

$q'$  是 0 或 1, 以及

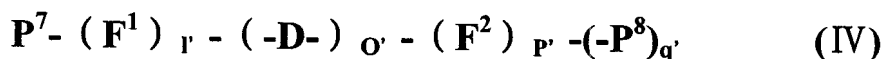
$l', o', p'$  是 0 或 1, 条件是  $l' + o' + p' \geq 1$ 。

5. 一种在液晶聚合物薄膜中减少倾斜区形成的方法, 其中包含至少两种各具有至少两个可交联端基的液晶单体和另外至少一种液晶单体的液晶混合物采用光聚合法进行交联。

6. 按照上款 5 的方法, 其中非液晶单体具有至多一个脂环或芳族结构单元。

7. 按照上款 5 或 6 的方法, 其中非液晶单体具有至少一个可聚合端基。

8. 按照上款 5 或 6 的方法, 其中非液晶单体是通式 IV 的化合物:



其中

D 代表环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基、1, 3-二噁烷-2, 5-二基、由氟、氯、氰基、硝基或最多有 24 个碳原子的烷基或链烯基任选取代或未取代的亚苯基, 其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可以由选自 -O-、-S-、-CO-、-O-CO-、-CO-O- 和  $-C \equiv C-$  取代且其中一个或多个氢原子可以任选地由氟、氯、氰基取代、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、哌啶-1, 4-二基、哌嗪-1, 4-二基、亚苯硫基、[1, 3, 4]噻二唑或[1, 3, 4]噁二唑;

$F^1, F^2$  代表任选由氟、氯、低级烷基或氰基单或多取代的直链亚烷基, 其中一个或多个非相邻亚烷基可能已由选自 -O-、-COO-、-OOC-、-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-COO-、-OCO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-、-CH=CH-、 $-C \equiv C-$ 、-O-COO- 的连接基团或原子或由通式为  $-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2-O-]_{w'}-Si(CH_3)_2-$  的链取代,

其中  $R^3$  代表氢或低级烷基,  $w'$  是 0-2 的整数, 并且碳原子总数与在  $F^1$  和  $F^2$  中取代它们的杂原子的总数之和不超过 40;

$P^7, P^8$  相互无关, 各代表可交联的基团, 如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯代丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯酯、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、乙烯基氧、乙烯基氧羰基、任选由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代的苯乙烯衍生物、马来酸衍生物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物;



$q'$  是 0 或 1, 以及

$l', o', p'$  是 0 或 1, 条件是  $l' + o' + p' \geq 1$ 。

在每一液晶单体上最少两个末端可聚合基团（这样可以在至少两点固定该分子）是生成交联产品的必要条件，其中液晶单体稍后在交联过程保持取向方式足够的稳定性。然而，非液晶单体不一定特别取向，在这种情况下单末端可聚合基团就可以满足。

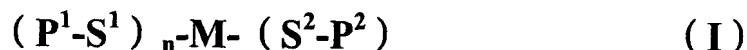
原则上，本发明的抑制倾斜区的效果也可以由掺入不能聚合的各向异性添加剂达到。但是，在此情况下，稍后有经任何上面的液晶物质扩散或溶解出来的风险，这种风险可以由至少一种可聚合的基团的存在加以防止。

过去的经验已经表明，一般来说，没有或至多有一个脂环的或芳族结构单元的非液晶单体必须以至少 1%重量的比例存在以便得到所要求的积极效果。只由至少 5%重量的比例常常得到特别好的结果。

另外，在液晶混合物中作为一个成分的各向异性单体的存在的效果是，随着其浓度的增加，液晶相区日益减少，这样其含量具有一上限，一般为不超过 50%。

可以理解的是，对于两或多种不同的非液晶单体化合物，在每种中可以有至少一个可聚合的末端基团存在。

特别考虑其中含至少两种液晶单体的液晶混合物，其每种单体相当于通式 I 的化合物：



式中，

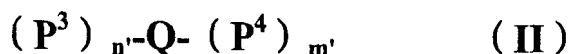
$M$  代表含至少两个 6 节环的内消旋配合基，

$S^1, S^2$  代表相同或不同的间隔基团，

$P^1, P^2$  代表可聚合的基团，

$m, n$  相互无关，各是 1 或 2，

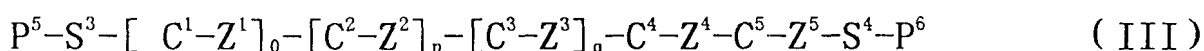
至少一种非液晶单体相当于下面通式 II 的化合物：



式中

Q 代表有 2-40 个碳原子并至多含一个脂环或芳族环的有机基团,  
 $P^4, P^3$  代表可聚合的基团, 以及  
 $m', n'$  相互无关, 各为 0-2, 条件是  $m' + n' \geq 1$ 。

其中至少两种液晶单体都相当于通式 III 的化合物的液晶混合物是特别优选的:



式中

$C^1, C^2, C^3, C^4, C^5$  相互无关, 各为由氟、氯、氰基、硝基或最多有 24 个碳原子的烷基或链烯基任选取代的或未取代的 1, 4-亚苯基(其中一个或多个非相邻的  $\text{CH}_2$  基团 sk 由选自 -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- 和 -C $\equiv$ C-基团取代, 以及其中一个或多个氢原子可以任选地由氟、氯、氰基取代)、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、环己烷-1, 4-二基、1, 3-二噁烷-2, 5-二基、哌啶-1, 4-二基、哌嗪-1, 4-二基、亚苯硫基、亚萘基、[1, 3, 4]噻二唑或[1, 3, 4]噁二唑;

$Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5$  相互无关, 各为共价单键、 $-(\text{CH}_2)_t-$ 、-O-, -CO-, -CO-O-, -O-OC-, -NR<sup>1</sup>-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -R<sup>1</sup>N-CO-,  $-(\text{CH}_2)_u$ -O-, -O- $(\text{CH}_2)_u$ -,  $-(\text{CH}_2)_u$ -NR<sup>1</sup>-或 -NR<sup>1</sup>- $(\text{CH}_2)_u$ -, 其中 R<sup>1</sup> 代表氢或低级烷基, t 是 1-4 中的整数, u 是 1-3 中的整数;

$S^3$  代表共价单键或间隔单元, 如由氟、氯、低级烷基或氰基任选单-或多取代的直链亚烷基 $-(\text{CH}_2)_r-$ , 或者是通式为 $-(\text{CH}_2)_r\text{L}^1-(\text{CH}_2)_s\text{L}^2-$ 的链, 其中 L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 相互无关, 各为单键或连接官能基团, 如 -O-, -COO-, -OOC-, -NR<sup>2</sup>-, -NR<sup>2</sup>-CO-, -CO-NR<sup>2</sup>-, -NR<sup>2</sup>-COO-, -OCO-NR<sup>2</sup>-, -NR<sup>2</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-, -CH=CH-, -C $\equiv$ C-, -O-COO-,

其中 R<sup>2</sup> 代表氢或低级烷基, 以及

r 和 s 都是 1-20 的整数, 条件是  $r+s \leq 24$ ;

$S^4$  代表共价单键或间隔单元, 如由氟、氯、低级烷基或氰基任选单-或多取代的直链亚烷基 $-(\text{CH}_2)_r-$ , 或者是通式为 $-\text{L}^1-(\text{CH}_2)_r\text{L}^2-(\text{CH}_2)_s-$

的链, 其中  $L^1$  和  $L^2$  相互无关, 各为单键或连接官能基团, 如  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-NR^2-CO-$ 、 $-CO-NR^2-$ 、 $-NR^2-COO-$ 、 $-OCO-NR^2-$ 、 $-NR^2-CO-NR^2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-COO-$ ,

其中  $R^2$  代表氢或低级烷基, 以及

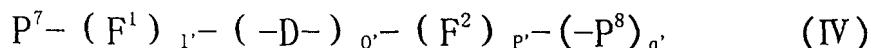
$r$  和  $s$  都是 1-20 的整数, 条件是  $r+s \leq 24$ ;

$o, p, q$  是 0 或 1;

$P^5, P^6$  相互无关, 各代表可交联的基团, 如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯代丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯酯、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、乙烯基氧、乙烯基氧羰基、任选由甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代的苯乙烯衍生物、马来酸衍生物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物。

在本发明的上下文中, “低级烷基” 包括有 1-6 个碳原子的直链或支链的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、叔-丁基、戊基、己基, 但尤其是甲基、乙基、丙基或丁基。

特别优选的是液晶混合物中含至少一种非液晶单体, 此非液晶单体相当于通式 IV 的化合物:



其中  $D$  代表环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基、1, 3-二噁烷-2, 5-二基、由氟、氯、氰基、硝基或最多有 24 个碳原子的烷基或链烯基任选取代或未取代的亚苯基 (其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可以由选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO$ 、 $-O-CO$ 、 $-CO-O$  和  $-C\equiv C-$  取代, 其中一个或多个氢原子可以任选地由氟、氯、氰基取代)、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、哌啶-1, 4-二基、哌嗪-1, 4-二基、亚苯硫基、[1, 3, 4]噻二唑或[1, 3, 4]噁二唑;

$F^1, F^2$  代表任选由氟、氯、低级烷基或氰基单或多取代的直链亚烷基, 其中一个或多个非相邻  $CH_2$  基团可能已由连接基团或如  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-COO-$ 、 $-OCO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-NR^3-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-COO-$  或由通式为  $-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2-O]_w-Si(CH_3)_2-$  的链取代,

其中  $R^3$  代表氢或低级烷基基,  $w'$  是 0-2 的整数, 条件是碳原子总数和在  $F^1$  和  $F^2$  中取代它们的杂原子的总数之和不超过 40;

$P^7$ ,  $P^8$  相互无关, 各代表可交联的基团, 如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、2-氯代丙烯酸酯、丙烯酸 2-苯酯、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、乙烯基氧、乙烯基氧羰基、任选由甲基、甲氧基、氟基和/或卤素取代的苯乙烯衍生物、马来酸衍生物、富马酸衍生物或肉桂酸衍生物;

$q'$  是 0 或 1, 以及

$l', o', p'$  是 0 或 1, 条件是  $l' + o' + p' \geq 1$ .

本发明通过下面的实施例进一步加以说明。

#### 实施例：用于 LCP 薄膜的混合物

在此实施例中, 下面的成分用作可交联的单体:

单体 1:

2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧]苯甲酸戊酯。

单体 2:

4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酸 4-[反式-4-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧]环己基]苯酯

单体 3:

1, 4-二丙烯酰基-丁烷

单体 1 和单体 2 是液晶, 但单体 3 不是液晶。

制备了 70%重量的单体 1, 20%重量的单体 2 和 10%重量的单体 3 的混合物。加入 2%重量的 Ciba-Geigy 的光引发剂 IRGACURE 369 和 2%重量的 2, 6-二叔丁基-对甲酚, 并溶解于苯甲醚 (20%重量) 中, 然后以 1000 转/分钟的速度旋涂于玻璃板上。玻璃板预先用 4-[4-[6-(2-甲基丙烯酰氧)己氧基]苯甲酰氧]-3-甲氧基肉桂酸甲酯涂布并用线型偏振光照射得到 LPP 取向层。然后, 新层用氦灯在真空室在室温下照射。这样得到的 LCP 层没有倾斜区, 具有交联的向列型结构。此层可以用作阻滞层。

不用单体 3, 也可以特别用下面的非液晶成分;

- 1, 4-二乙烯基氧-丁烷
- 1, 6-二乙烯基氧-己烷
- 1, 6-二丙烯酰氧-己烷
- 1, 4-二(2-甲基丙烯酰氧)丁烷
- 1, 6-二(2-甲基丙烯酰氧)己烷
- 1, 6-二(2-甲基丙烯酰氧)-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟己烷
- 1, 4-双(丙烯酰基)哌嗪
- 1, 8-二丙烯酰氧-辛烷
- 1, 8-二(2-甲基丙烯酰氧)辛烷
- 2, 9-二丙烯酰氧-癸烷
- 丙烯酸戊酯
- 甲基丙烯酸戊酯
- 丙烯酸己酯
- 丙烯酸癸酯
- 1, 4-反式-二(丙烯酰氧甲基)环己烷
- 1, 4-反式-二[(6-丙烯酰氧己氧基)甲基]环己烷

在文献中已经讨论了许多具有至少两个可聚合的末端基团的液晶成分例如在 Adv. Mater. 5, 107(1993), Mol. Cryst. Liq. Cryst. 307, 111(1997), J. Mat. Chem. 5, 2047(1995)或专利说明书美国 5 593 617 和美国 5 567 349 中。