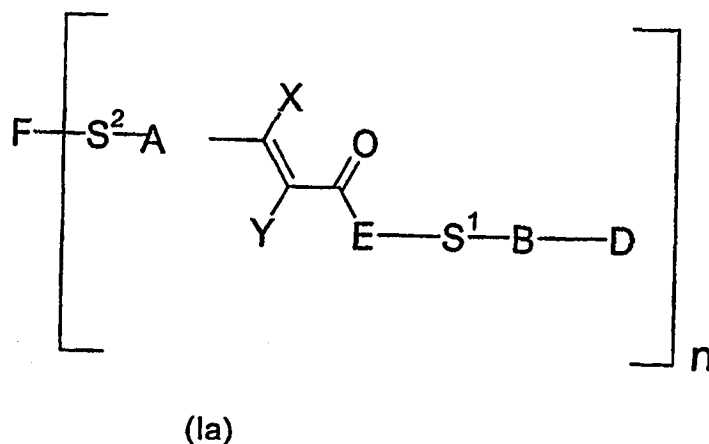


1. 表示为通式 (Ia) 的二胺化合物：



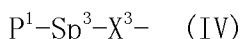
(Ia)

其中：

A 表示未取代或被具有 1 至 10 个碳原子的烷氧基取代的亚苯基，

B 表示亚联苯基、亚萘基或亚苯基，

D 表示氢原子，或具有 1 至 40 个碳原子的环状烷基残基或表示为通式 (IV) 的具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基残基：



其中：

P^1 表示氢，卤素原子

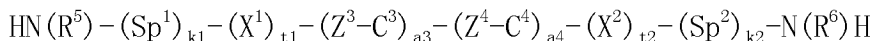
Sp^3 表示甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，甲氧基，乙氧基，n-丙氧基，异丙氧基，丁氧基，戊基氧基，己基氧基，庚基氧基，辛基氧基，壬基氧基，癸基氧基，十一烷基氧基，十二烷基氧基，甲氧基羰基，乙氧基羰基，丙氧基羰基，丁氧基羰基，戊基氧基羰基，己基氧基羰基，辛基氧基羰基，壬基氧基羰基，癸基氧基羰基，十一烷基氧基羰基，十二烷基氧基羰基，乙酰基，丙酰基，丁酰基，戊酰基，己酰基，庚酰基，辛酰基，壬酰基，癸酰基，十一酰基，十二酰基，十三酰基，乙酰氧基，丙酰基氧基，丁酰基氧基，戊酰基氧基，己酰基氧基，庚酰基氧基，辛酰基氧基，壬酰基氧基，癸酰基氧基，十一酰基氧基，十二酰基氧基，十三酰基氧基；可被氟单-或多-取代；和

X^3 为 $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ， $-\text{CH}(\text{OH})-$ ， $-\text{CO}-$ ， $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ ， $-\text{SO}-$ ， $-\text{CH}_2(\text{SO})-$ ， $-\text{SO}_2-$ ， $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$ ， $-\text{COO}-$ ， $-\text{OCO}-$ ， $-\text{OCO}-\text{O}-$ ， $-\text{S}-\text{CO}-$ ， $-\text{CO}-\text{S}-$ ， $-\text{SOO}-$ ， $-\text{OSO}-$ ， $-\text{SOS}-$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ， $-\text{OCH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的基团或单键；和

E 表示氧原子和

S^1 ， S^2 分别独立地表示单键或间隔基单元，

F 表示具有 1 至 40 个碳原子的未取代或取代的芳族二氨基基团，选自结构式 (III)：



(III)

其中：

Sp^1 ， Sp^2 分别独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的未取代或取代的直链或支链亚烷基基团，和

R^5, R^6 是相同的和表示氢原子或甲基、乙基或异丙基 ; 和

k^1, k^2 是 0 ; 和

t^1, t^2 是 0 ; 和

C^3, C^4 分别独立地表示未取代或取代的亚苯基 ; 和

Z^3 表示选自 $-\text{CH}(\text{OH})-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{COCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 的基团, 或单键 ; 和

Z^4 具有 Z^3 的含义之一或表示具有 1 至 16 个碳原子的未取代或取代的直链或支链亚烷基基团, 其中一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 基团可被替换为氧原子 ; 和

a^3, a^4 独立地是整数 0 至 2, 使得 $a^3 + a^4 \leq 3$; 和其中 :

F 通过基团 C^3 和 / 或基团 Z^4 和 / 或基团 C^4 键接至结构式 (Ia) 中的基团 S^2 ,

前提是至少一个 t^1, t^2, a^3 和 a^4 不等于零, 和

X, Y 分别独立地表示氢, 和

n 是 1, 或 2。

2. 根据权利要求 1 的二胺化合物, 其中 B 选自 1,2-, 1,3-, 或 1,4- 亚苯基, 4,4' - 亚联苯基, 2,6- 亚萘基, 或 2,7- 亚萘基。

3. 根据权利要求 1 的二胺化合物, 其中 B 是 1,4- 亚苯基。

4. 根据前述权利要求 1-3 任一项的二胺化合物, 其中 B 是 1,4- 亚苯基, E 是 $-\text{O}-$ 和 S^1 是单键。

5. 根据权利要求 1 的二胺化合物, 其中 P^1 表示氢或氟。

6. 根据前述权利要求 1-3 任一项的二胺化合物, 其中

F 选自或基于选自以下的结构之一 : 苯胺, p- 亚苯基二胺, m- 亚苯基二胺, 二氨基苄或其衍生物 ; 4- 氨基 -2,3,5,6- 四氟苯甲酸, 4- 氨基 -3,5- 二碘苯甲酸, 3,4- 二氨基苯甲酸, 4- 氨基 -3- 甲基苯甲酸, 4- 氨基 -2- 氯苯甲酸, 4- 氨基水杨基酸, 4- 氨基苯甲酸, 4- 氨基邻苯二甲酸 1-(4- 氨基苯基) 乙醇, 4- 氨基苄基醇, 4- 氨基 -3- 甲氧基苯甲酸, 4- 氨基苯基乙基甲醇, 4- 氨基 -3- 硝基苯甲酸, 4- 氨基 -3,5- 二硝基苯甲酸, 4- 氨基 -3,5- 二氯苯甲酸, 4- 氨基 -3- 羟基苯甲酸, 4- 氨基苄基醇盐酸盐, 4- 氨基苯甲酸盐盐酸盐, 副品红碱, 4- 氨基 -5- 氯 -2- 甲氧基苯甲酸, 4-(六氟 -2- 羟基异丙基) 苯胺, 吡嗪 -p- 氨基苯甲酸酯, 4- 氨基 -3,5- 二溴苯甲酸, 异烟碱酸酰肼 p- 氨基水杨酸酯盐, 4- 氨基 -3,5- 二碘水杨基酸, 4- 氨基 -2- 甲氧基苯甲酸, 2-[2-(4- 氨基苯基)-2- 羟基 -1-(羟基甲基) 乙基] 异二氢吡啶 -1,3- 二酮, 4- 氨基 -2- 硝基苯甲酸, 2,4- 二氨基苯甲酸, p- 氨基苯甲酸, [3,5-3h]-4- 氨基 -2- 甲氧基苯甲酸, L-(+)- 苏型 -2- 氨基 -1-(4- 氨基苯基)-1,3- 丙烷二醇, L-(+)- 苏型 -2-(n, n- 二甲基氨基)-1-(4- 氨基苯基)-1,3- 丙烷二醇, 2-(4- 氨基苯基)-3,3,3- 三氟 -2- 羟基丙酸乙基酯, 2-(4- 氨基 -3- 甲基苯基)-3,3,3- 三氟 -2- 羟基丙酸乙基酯, 2-(4- 氨基 -3- 甲氧基苯基)-3,3,3- 三氟 -2- 羟基丙酸乙基酯, 3,4- 二氨基苄基醇二盐酸盐, 4- 氨基萘 -1,8- 二羧酸, 4- 氨基 -3- 氯 -5- 甲基苯甲酸, 4- 氨基 -2,6- 二甲基苯甲酸, 4- 氨基 -3- 氟苯甲酸, 4- 氨基 -5- 溴 -2- 甲氧基苯甲酸, 4,4' - 二氨基八氟联苯, 3,3' - 二氨基联苯胺, 3,3', 5,5' - 四甲基联苯胺, 3,3' - 二甲氧基联苯胺, o- 联甲苯胺, 3,3' - 二硝基联苯胺, 2- 硝基联苯胺, 3,3' - 二羟基联苯胺, o- 联甲苯胺砒, 联苯胺, 3,3' - 二氯联苯胺, 2,2', 5,5' - 四氯联苯胺, 联苯胺 -3,3' - 二羧酸, 4,4' - 二

氨基-1,1'-联萘,4,4'-二氨基二苯基-3,3'-二乙醇酸,二氢乙锭,o-联茴香胺,2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基联苯胺,3-甲氧基联苯胺,3,3'-二氯联苯胺(二苯基-d6),2,7-二氨基-9-芴酮,3,5,3',5'-四溴-联苯-4,4'-二胺,2,2'-二(三氟甲基)联苯胺,2,2'-二氯[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,3,9-二氨基-1,11-二甲基-5,7-二氢-二苯并(a,c)环庚烯-6-酮,3,3'-二(三氟甲基)联苯胺,3,3'-联甲苯胺-5-磺酸,3,3'-二氯联苯胺-d6,四甲基联苯胺,3,3'-二氨基二苯基,3,3'-二氨基二苯基甲烷,4,4'-二-(3-氨基-4-羟基苯基)-戊酸,2,2'-二(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷,2,2'-二(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷,四溴亚甲基二苯胺,2,7-二氨基-9-芴酮,2,2'-二(3-氨基苯基)六氟丙烷,二-(3-氨基-4-氯-苯基)-甲酮,二-(3-氨基-4-二甲基氨基-苯基)-甲酮,3-[3-氨基-5-(三氟甲基)苄基]-5-(三氟甲基)苯胺,1,5-二氨基萘或其衍生物。

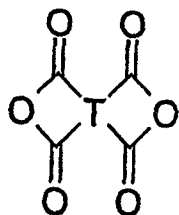
7. 根据前述权利要求 1-3 任一项的二胺化合物,其中 $a^1+a^2 \leq 3$ 。

8. 根据权利要求 7 的二胺化合物,其中 $a^1+a^2 \leq 2$ 。

9. 根据权利要求 7 的二胺化合物,其中 $a^1+a^2 \leq 1$ 。

10. 根据权利要求 1 的二胺化合物,包含可在暴露于可见光,UV 光或激光时光-异构化和/或光-二聚化的光反应性基团。

11. 选自聚酰胺酸,聚酰胺酸酯或聚酰亚胺,或其混合物的聚合物或低聚物,通过将至少一种根据任一前述权利要求的二胺化合物和可有可无的一种或多种另外的其它二胺,与一种或多种具有通式 (V) 的四羧酸酐反应而得到:



(V)

(V)

其中:

T 表示四价有机基团。

12. 根据权利要求 11 的聚合物或低聚物,其中四价有机基团 T 衍生自脂族,脂环族或芳族四羧酸二酸酐。

13. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物或低聚物,其中 T 选自:1,1,4,4-丁烷四羧酸二酸酐,亚乙基马来酸二酸酐,1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酸酐,1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酸酐,2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酸酐,3,5,6-三羧基降冰片基乙酸二酸酐,2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酸酐,rel-[1S,5R,6R]-3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮),4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)四氢萘-1,2-二羧酸二酸酐,5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸-二酸酐,双环[2.2.2]辛-7-基-2,3,5,6-四羧酸二酸酐,双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酸酐,1,8-二

甲基双环 [2.2.2] 辛-7-基-2,3,5,6-四羧酸二酐,均苯四羧酸二酐,3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐,4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐,3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐,1,4,5,8-萘四羧酸二酐,2,3,6,7-萘四羧酸二酐,3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐,3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐,1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐,4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫化物二酐,4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酐,4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐,3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐,乙二醇二(1,2,4-苯三酸)二酐,4,4'-(1,4-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酐,4,4'-(1,3-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酐,4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸二酐,4,4'-氧基二(1,4-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酐,和4,4'-亚甲基二(1,4-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酐。

14. 根据权利要求 11 的聚合物或低聚物,其中一个或多个另外的其它二胺选自:亚乙基二胺,1,3-亚丙基二胺,1,4-亚丁基二胺,1,5-亚戊基二胺,1,6-亚己基二胺,1,7-亚庚基二胺,1,8-亚辛基二胺,1,9-亚壬基二胺,1,10-亚癸基二胺,1,11-亚十一烷基二胺,1,12-亚十二烷基二胺, α, α' -二氨基-m-二甲苯, α, α' -二氨基-p-二甲苯,(5-氨基-2,2,4-三甲基环戊基)甲基胺,1,2-二氨基环己烷,4,4'-二氨基二环己基甲烷,1,3-二(甲基氨基)环己烷,4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺,3,5-二氨基苯甲酸甲基酯,3,5-二氨基苯甲酸己基酯,3,5-二氨基苯甲酸十二烷基酯,3,5-二氨基苯甲酸异丙基酯,4,4'-亚甲基二苯胺,4,4'-亚乙基二苯胺,4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷,3,3',5,5'-四甲基联苯胺,4,4'-二氨基二苯基砜,4,4'-二氨基二苯基醚,1,5-二氨基萘,3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯,3,4'-二氨基二苯基醚,3,3'-二氨基二苯酮,4,4'-二氨基二苯酮,4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯,二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜,1,4-二(4-氨基苯氧基)苯,1,3-二(4-氨基苯氧基)苯,1,3-二(3-氨基苯氧基)苯,2,7-二氨基芴,9,9-二(4-氨基苯基)芴,4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺),4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯,2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基联苯,2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氧基联苯,3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯,4,4'-(1,4-亚苯基亚异丙基)二苯胺,4,4'-(1,3-亚苯基亚异丙基)二苯胺,2,2'-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷,2,2'-二[3-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷,2,2'-二[3-氨基-4-甲基苯基]六氟丙烷,2,2'-二(4-氨基苯基)六氟丙烷,2,2'-二[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷,4,4'-二氨基-2,2'-二(三氟甲基)联苯,和4,4'-二[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]-2,3,5,6,2',3',5',6'-八氟联苯。

15. 根据权利要求 11 或 14 的聚合物或低聚物,包含可在暴露于可见光,UV 光或激光时被光-异构化和/或光-二聚化的光反应性基团作为侧链。

16. 根据权利要求 15 的聚合物或低聚物,其中至少 30%的重复单元包括具有光反应性基团的侧链。

17. 根据权利要求 16 的聚合物或低聚物,其中至少 75%的重复单元包括具有光反应性基团的侧链。

18. 根据权利要求 15 的聚合物或低聚物,其中光反应性基团能够经历光-环化反应。

19. 根据权利要求 18 的聚合物或低聚物,其中所述光-环化反应是[2+2]-光-环化。

20. 根据权利要求 11 或 14 的聚合物或低聚物,其中聚合物或低聚物相应是聚合物凝胶

或聚合物网状结构,或低聚物凝胶或低聚物网状结构。

21. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物或低聚物,具有特性粘度 0.05 至 10dL/g。

22. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物或低聚物,具有特性粘度 0.05 至 5dL/g。

23. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物或低聚物,包含 2 至 2000 个重复单元。

24. 根据权利要求 23 的聚合物或低聚物,包含 3 至 200 个重复单元。

25. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物或低聚物,为均聚物或共聚物。

26. 根据权利要求 25 的聚合物或低聚物,为统计共聚物形式。

27. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物或低聚物,其中聚合物或低聚物是可交联的或交联的。

28. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物或低聚物,另外包含添加剂,即含硅烷的化合物,一种或多种光-敏化剂和/或一种或多种光-自由基生成剂和/或一种或多种阳离子光-引发剂和/或交联剂。

29. 根据权利要求 28 的聚合物或低聚物,其中所述交联剂是含环氧基的交联剂。

30. 根据权利要求 28 的聚合物或低聚物,所述交联剂选自 4,4'-亚甲基-二-(N,N-二缩水甘油基苯胺),三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚,苯-1,2,4,5-四羧酸 1,2,4,5-N,N'-二缩水甘油基二酰亚胺,聚乙二醇二缩水甘油基醚,N,N-二缩水甘油基环己基胺。

31. 用于制备根据任一权利要求 11-30 的聚合物或低聚物的方法,其中在缩聚反应中,将根据任一权利要求 1-10 的二胺化合物与一种或多种具有通式 (V) 的四羧酸酐,任选地在一种或多种另外的其它二胺的存在下反应。

32. 根据权利要求 31 的方法,其中用于制备聚酰胺酸的缩聚反应在溶液中进行。

33. 根据权利要求 32 的方法,其中用于制备聚酰胺酸的缩聚反应在溶液中进行,选自 γ -丁内酯,N,N-二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮或 N,N-二甲基甲酰胺的极性非质子有机溶剂中进行。

34. 根据权利要求 31 或 33 的方法,其中在缩聚之后,在形成聚酰亚胺的同时以热方式进行环化以去除水。

35. 根据权利要求 34 的方法,其中亚酰氨化在将聚合物或低聚物施用到载体上之前或之后进行。

36. 包含根据任一权利要求 11-30 的至少一种聚合物或低聚物的聚合物或低聚物层。

37. 根据权利要求 36 的聚合物或低聚物层,其是取向层。

38. 用于制备根据权利要求 36 或 37 的聚合物层或低聚物层的方法,其中一种或多种根据任一权利要求 11-30 的聚合物或低聚物被施用到载体,和随后蒸发溶剂,和其中,在可能需要的任何亚酰氨化步骤之后,聚合物或低聚物或聚合物混合物或低聚物混合物通过用线性偏振光照射而交联。

39. 根据权利要求 38 的方法,其中聚合物层或低聚物层内的取向方向和倾斜角通过控制线性偏振光的照射方向而改变,和/或其中通过选择性地照射特定区域的聚合物层或低聚物层,将该层的特定区域排列。

40. 根据权利要求 36 或 37 的聚合物层或低聚物层作为用于液晶的取向层的用途。

41. 根据权利要求 40 的聚合物或低聚物层的用途,所述聚合物层或低聚物层是交联形式的。

42. 根据权利要求 40 或 41 的用途,用于诱导相邻液晶层的垂直排列。
43. 根据权利要求 42 的用途,用于操作 MVA 模式的单元。
44. 光学和电-光学未结构化或结构化结构元件,多层和混合层元件,包含至少一根据权利要求 36 或 37 的聚合物层或低聚物层。
45. 根据权利要求 44 的结构元件,其是液晶显示单元。
46. 根据权利要求 39 的方法,其中将所述聚合物或低聚物从聚合物或低聚物材料的溶液中被施用到载体。

光可交联材料

技术领域

[0001] 本发明涉及表示为通式 (Ia) 和 (Ib) 的二胺化合物, 以及涉及通过将表示为通式 (Ia) 和 (Ib) 的二胺化合物和可有可无的一种或多种另外的其它二胺, 与一种或多种四羧酸酐反应而得到的属于聚酰胺酸, 聚酰胺酸酯或聚酰亚胺 (和其任何混合物) 的低聚物和聚合物, 和涉及这些二胺化合物, 低聚物和聚合物用于制备液晶取向层和在构建未结构化和结构化光学元件和多层体系中的用途。

[0002] 本发明的背景

[0003] 液晶显示器 (LCDs) 正日益成为主要的先进显影设备。LCDs 在图像质量 (高亮度, 高分辨率, 颜色和灰阶能力), 功率消耗以及尺寸和重量 (平板显示器) 方面提供有利的特性。商业 LCDs 已被广泛例如用于汽车和电讯仪器, 以及用于笔记本, 台式计算机, 电视机等的显示器。现今非常需要将 LCDs 用于电视应用。最近开发的 LCD 模式具有在获得快响应时间, 宽视角和高亮度方面具有高潜力。在其它新近开发的 LCD 模式中, MVA (多域垂直对齐) 模式似乎最有希望用于现代电视应用。

[0004] 在 MVA 模式中, 液晶分子通常相对基材的表面几乎垂直排列。通过使用在基材表面上的突起 (或其它排列分部), 液晶分子在一个以上的方向上在单个单元内被局部预倾斜, 得到可在不同方向上切换的域。该多域构型具有非常良好的显示性能, 具有在任何方向上的最高 160° 的宽视角, 短响应时间 (低于 20ms), 高对比度比率 (最高 700 : 1) 和高亮度。

[0005] 但通过仅使用突起, 难以清楚地确定在单个像素内的域空间。因此 MVA 模式需要另外的制造步骤以确保对上和下基材的形状作用以及电场效应; 总之会导致复杂的配合物制造步骤。

[0006] 为了绕开该技术挑战, 排列层的可用性是理想的, 这直接导致在每一像素域内的预定排列方向和具有相对基材垂直轴的可得到良好控制的偏轴角。

[0007] 用于制备液晶材料的取向层的方法是熟练人员熟知的。但常用的单轴摩擦聚合物取向层, 例如聚酰亚胺却具有一系列缺点, 例如在摩擦工艺过程中的粉尘的形成和沉积和薄膜晶体管的伴发性部分毁坏。刷导致的刮擦是该技术的另一问题, 这在像素是约 10 微米或甚至更低时, 如在微显示场合中尤其明显。由于显现所显示信息的强光学放大, 刮擦容易变得, 而且造成对比度水平的下降。另外, 摩擦工艺不能生产结构化层。

[0008] 用于得到其中取向方向通过用偏振光照射而产生的取向层的生产步骤不存在于摩擦工艺所固有的问题。利用照射技术, 还可产生具有不同的取向的区域和因此将取向层结构化, 例如描述于 Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), 2155-64 (Schadt 等人)。

[0009] 使用线性光可聚合排列 (LPP) 技术, 数年前已能够实现四域垂直排列向列 (VAN) LCD (K. Schmitt, M. Schadt; EuroDisplay 99 的会议论文集, 1999 年 9 月 6-9 日)。四域 VAN-LCD 具有优异的断开态角亮度性能。

[0010] 除了在现代 TV 应用中所要满足的目前显示性能要求, 为了实现特定光学和电-光学性能, 如与 TFT (薄膜晶体管) 的兼容性, 还需要使用合适的 LPP 材料。必须考虑到该材

料的其它重要的特性,即直接涉及和依赖于该材料的分子性能的那些特性。这些特性主要是:

[0011] • 高电压保持率 (VHR),即 $VHR > 90\%$ (在 80°C 下测定)

[0012] • 针对光和热的诱导预倾斜角的高稳定性

[0013] • 低排列能量分布 (短照射时间和 / 或低照射能量)

[0014] 对于薄膜晶体管型 LCDs,将一定量的电荷在非常短的时间内施加到像素的电极上和必须不随后因为液晶的电阻而被排出。保持该电荷和因此保持在液晶上的电压降的能力通过所谓的“电压保持率”(VHR)而量化。它是在一个帧周期内在像素上的 RMS-电压(均方根电压)和所加电压的起始值的比率用于具有改进的电压保持率(VHR)的取向层的光反应性材料描述于 WO-A-99/49360, JP-A-10-195296 对应于 US6,066,696, JP-A-10-232400(对应于 US 6,027,772), WO-A-99/15576 和 WO-A-99/51662。在 WO-A-99/49360, JP-A-10-195296 和 JP-A-10-232400 中,描述了聚合物化合物的共混物,其中包含光反应性聚合物和聚酰亚胺。

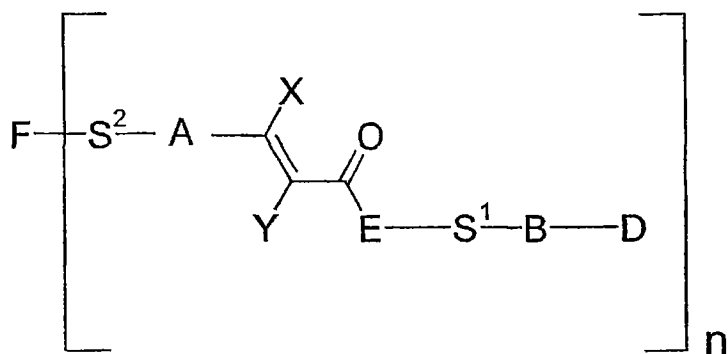
[0015] 在 WO-A-99/15576 和 WO-A-99/51662 中,描述了具有被引入其侧链的光反应性肉桂酸酯基团的聚酰亚胺。WO-A-99/15576 例如公开了包含特定光可交联基团作为侧链的光活性聚合物,其典型的单体单元是 3,5-二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0016] 本发明的综述

[0017] 上述参考文献一般表明,为了实现前述重要的参数,组合有聚酰胺 / 聚酰亚胺主链(即传输分子极性)和具有引入光反应性基团,如肉桂酸残基的侧链的分子结构适用于一般概念的平面取向[仅需要轻微预倾斜角,如用于 TN(扭曲向列)设备]。但主要开发用于 TN 场合的这些类型的分子结构不能直接用于 MVA 场合。从以下提供的对比例可以看出,如果在 TN 模式中提供高电压保持率的分子结构例如简单地通过增加外周烷基链的长度而被轻微改性以诱导垂直排列,那么观察到 VHR 值的明显下降。这表明,在 MVA 模式的情况下,不仅必须考虑到分子极性(在 TN 模式的情况下足够),而且还要考虑到其它分子参数。已经意外地发现,除了分子极性, LPP 材料的分子结构本身也在得到具有优化性能,如所需的高电压保持率,用于 MVA 模式所需的可调节的预倾斜角和其对光和热的稳定性的 MVA 材料是具有重要作用。

[0018] 因此,本发明的第一优选实施方案涉及表示为具有通式 (Ia) 和 (Ib) 之一的二胺化合物和包含这些二胺化合物的排列层 / 材料:

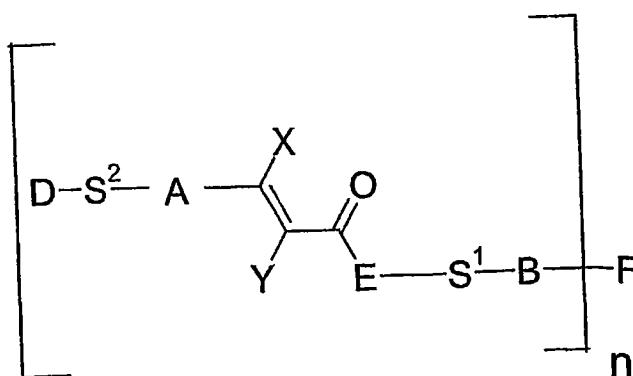
[0019]



(la)

[0020] 和

[0021]



(lb)

[0022] 其中：

[0023] A, B 分别独立地表示碳环或杂环芳族基团, 选自具有 5 或 6 原子的单环, 具有 5 或 6 原子的两个相邻单环, 具有 8, 9 或 10 原子的双环环系, 或具有 13 或 14 原子的三环环系。这些碳环或杂环芳族基团的例子包括但不限于: 嘧啶-二基, 吡啶-二基, 硫代亚苯基, 亚呋喃基, 亚菲基, 亚萘基, 亚联苯基或亚苯基。碳环或杂环芳族基团可以是未取代的或被卤素原子, 羟基基团和 / 或极性基团如硝基, 氰基或羧基基团, 和 / 或被具有 1 至 30 个碳原子的环状, 直链或支链烷基残基单-或多-取代, 所述残基是未取代的, 被甲基, 氟和 / 或氯单-或多-取代, 其中一个或多个优选非相邻, $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, 和 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, 芳族或脂环族基团的基团, 和其中:

[0024] R^1 表示氢原子或低级烷基; 前提是氧原子不直接相互链接。

[0025] 碳环或杂环芳族基团也可独立地被具有 1 至 20 个碳原子, 优选具有 1 至 10 个碳原子的丙烯酰基氧基, 烷氧基, 烷基羰基氧基, 烷基氧基羰基氧基, 烷基氧代羰基氧基甲基丙烯酰基氧基, 乙烯基, 乙烯基氧基和 / 或烯丙基氧基基团取代。

[0026] B 尤其优选选自 1,4-亚苯基, 4,4'-亚联苯基, 2,7-亚菲基或 2,7-或 2,6-萘, 可如上所述被取代。优选的是, 单元 B, 如利用相邻基团 S^1 和 D/F 的连接点, 提供延伸的, 准线性形式, 和长分子轴。

[0027] D 表示氢原子, 卤素原子, 极性基团如硝基, 氰基或羧基, $-\text{CF}_3$, 硅烷基团, 硅氧烷基团, 或具有 1 至 40 个碳原子的环状, 直链或支链烷基残基, 它是未取代的, 被氰基, 氟或氯单-取代, 或被氟和 / 或氯多取代, 或被可聚合基团如 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$, $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CO})\text{O}-$, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})\text{O}-$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 取代, 和其中一个或多个优选非相邻 $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为优选选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{CH} = \text{CH}-$, $-\text{C} \equiv \text{C}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, 或 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 的基团, 其中 R^1 表示氢原子或低级烷基。

[0028] E 表示氧原子, 硫原子, $-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3-$ 或 $-\text{NR}^4-$, 其中:

[0029] R^2 或 R^3 是氢或环状、直链或支链烷基残基, 它是未取代的, 被氰基、氟或氯单取代的, 被氟和 / 或氯多取代的, 具有 1-24 个碳原子, 其中一个或多个, 优选非相邻的 $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{CH} = \text{CH}-$, $-\text{C} \equiv \text{C}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, 其中:

[0030] R^1 表示氢原子或低级烷基;

[0031] 前提是至少一个 R^2 和 R^3 不是氢; 和

[0032] R^4 表示氢原子或低级烷基。

[0033] S^1 , S^2 分别独立地表示单键或间隔基单元如未取代的, 被氰基基团和 / 或通过卤素原子单或多-取代的, 具有 1 至 24 个碳原子的直链或支链亚烷基基团, 其中一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为表示为通式 (II) 的基团:

[0034] $-(\text{Z}^1-\text{C}^1)_{a1}-(\text{Z}^2-\text{C}^2)_{a2}-$ (II)

[0035] 其中:

[0036] C^1 , C^2 分别独立地表示非芳族, 芳族, 视需要取代的碳环或杂环基团, 优选在相对位上通过桥接基团 Z^1 和 Z^2 相互连接, 这样基团 S^1 和 / 或 S^2 具有长分子轴, 和

[0037] Z^1 , Z^2 分别独立地表示桥接基团, 优选选自 $-\text{CH}(\text{OH})-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2(\text{CO})-$, $-\text{SO}-$, $-\text{CH}_2(\text{SO})-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{COCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CO}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{SOO}-$, $-\text{OSO}-$, $-\text{SOS}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH} = \text{CH}-$, $-\text{O} \equiv \text{C}-$, $-\text{CH} = \text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-\text{CH} = \text{CH}-$, $-\text{CH} = \text{N}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{N}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{N} = \text{N}-$ 或单键; 和

[0038] a^1 , a^2 分别独立地表示整数 0 至 3,

[0039] 使得 $a^1+a^2 \leq 4$ 。

[0040] F 表示具有 1 至 40 个碳原子的视需要取代的脂族, 芳族或脂环族二氨基基团, 优选选自结构式 (III):

[0041] $\text{HN}(\text{R}^5)-(\text{Sp}^1)_{k1}-(\text{X}^1)_{t1}-(\text{Z}^3-\text{C}^3)_{a3}-(\text{Z}^4-\text{C}^4)_{a4}-(\text{X}^2)_{t2}-(\text{Sp}^2)_{k2}-\text{N}(\text{R}^6)\text{H}$

[0042] (III)

[0043] 其中:

[0044] Sp^1 , Sp^2 分别独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的视需要取代的直链或支链亚烷基基团, 其中一个或多个, 优选非相邻, C- 原子可被替换为杂原子, 和其中一个或多个碳-碳单键视需要被替换为碳-碳双或碳-碳三键; 和

[0045] R^5 , R^6 分别独立地表示氢原子或低级烷基; 和

[0046] k^1 , k^2 分别独立地是具有值 0 或 1 的整数; 和

[0047] X^1, X^2 分别独立地表示连接基团, 优选选自 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-CH(OH)-$, $-CO-$, $-CH_2(CO)-$, $-SO-$, $-CH_2(SO)-$, $-SO_2-$, $-CH_2(SO_2)-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-SOO-$, $-OSO-$, $-SOS-$, $-CH_2-CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CH=CH-$, 或 $-C\equiv C-$ 或单键; 和

[0048] t^1, t^2 分别独立地是具有值 0 或 1 的整数; 和

[0049] C^3, C^4 分别独立地表示非芳族, 芳族, 视需要取代的碳环或杂环基团, 优选在相对位上通过桥接基团 Z^3 和 Z^4 相互连接; 这样它们对长分子轴的形状有贡献, 和

[0050] Z^3 表示优选选自 $-CH(OH)-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CO-$, $-CH_2(CO)-$, $-SO-$, $-CH_2(SO)-$, $-SO_2-$, $-CH_2(SO_2)-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-COCF_2-$, $-CF_2CO-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-SOO-$, $-OSO-$, $-SOS-$, $-O-CO-O-$, $-CH_2-CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-CH=N-$, $-C(CH_3)=N-$, $-N=N-$ 或单键的桥接基团; 和

[0051] Z^4 具有 Z^3 的含义之一或表示具有 1 至 20 个碳原子的视需要取代的直链或支链亚烷基基团, 其中一个或多个, 优选非相邻, $-CH_2-$ 基团可被替换为杂原子和 / 或定义如上的基团 Z^3 和 / 或一个或多个碳-碳单键视需要被替换为碳-碳双或碳-碳三键; 和

[0052] a^3, a^4 独立地是整数 0 至 3, 使得 $a^3+a^4 \leq 4$ 。

[0053] F 通过基团 Sp^1 和 / 或基团 C^3 和 / 或基团 Z^4 和 / 或基团 C^4 和 / 或基团 Sp^2 被键接至结构式 (Ia) 中的基团 S^2 或结构式 (Ib) 中的基团 B 上; 和前提是至少一个 k^1, k^2, a^3 和 a^4 不等于零。

[0054] X, Y 分别独立地表示氢, 氟, 氯, 氰基, 视需要被氟取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基, 其中视需要一个或多个非相邻 $-CH_2-$ 基团被替换为基团 Z^1 , 和

[0055] n 是 1, 2, 3 或 4。

[0056] 本文所用的术语“低级烷基”在单独或组合如“低级烷氧基”, 等时优选表示具有 1 至 6, 优选 1 至 3, 碳原子的直链和支链饱和烃基团。甲基, 乙基, 丙基和异丙基基团是尤其优选的。

[0057] 在“低级烷氧基”的情况下, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基和异丙氧基基团是尤其优选的。

[0058] 本文所用的术语“脂环族”优选表示具有 3 至 30 个碳原子的视需要取代的非芳族碳环或杂环环系, 如环丙烷, 环丁烷, 环戊烷, 环戊烯, 环己烷, 环己烯, 环己二烯, 十氢萘, 四氢呋喃, 二恶烷, 吡咯烷, 哌啶或甾族骨架如胆固醇。

[0059] 本文所用的术语“芳族”优选表示引入 5, 6, 10 或 14 个环原子的视需要取代的碳环和杂环芳族基团, 如呋喃, 苯, 吡啶, 嘧啶, 萘, 菲, 亚联苯基或四氢萘单元。

[0060] 本文所用的术语“亚苯基”优选表示视需要取代的 1, 2-, 1, 3- 或 1, 4- 亚苯基基团。优选的是, 亚苯基基团是 1, 3- 或 1, 4- 亚苯基基团。1, 4- 亚苯基基团是尤其优选的。

[0061] 术语“卤素”表示氯, 氟, 溴或碘取代基, 优选氯或氟取代基。

[0062] 本文所用的术语“极性基团”主要表示硝基, 氰基, 或羧基基团之类的基团。

[0063] 本文所用的术语“杂原子”主要表示氧, 硫和氮, 优选氧和氮, 在后者情况下优选为 $-NH-$ 的形式。

[0064] 本文所用的术语“视需要取代的”主要是指被低级烷基, 低级烷氧基, 羟基, 卤素或定义如上的极性基团所取代。

[0065] 术语“二胺”或“二胺化合物”要理解为表示具有至少两个氨基基团, 即也可具

有 3 个或更多氨基基团的化学结构。所述至少两个氨基基团优选能够与如酸酐反应,这在以下更详细地描述。

[0066] 对于直链或支链烷基,亚烷基,烷氧基,烷氧基羰基,烷基羰基,烷基羰基氧基基团,要重复指出的是,一些或几个 $-\text{CH}_2-$ 基团可被替换为如杂原子,以及其它基团。在这些情况下一般优选的,这些替代基团不直接相互键接。另外优选的是,杂原子,和尤其是氧原子不直接相互键接。

[0067] 对于具有几个连接至残基 F 上的侧链 (即 $n > 1$) 的可能性,必须提及,侧链 [即没有基团 F 的结构 (Ia) 和 (Ib)] 可在基团 F 内的一个原子位上键接至基团 F,如两个或三个连接至基团 F 内的一个单个碳原子上,或它们可在基团 F 内的不同的原子位上,如在基团 F 内但进一步隔开的相邻原子位上键接至基团 F 上。

[0068] 本发明另一优选的实施方案涉及表示为通式 (Ia) 或 (Ib) 之一的二胺化合物 (参见任何的前述定义),和涉及包含这些二胺化合物的排列材料,其中:

[0069] A, B 分别独立地表示亚菲基,亚联苯基,亚萘基,或亚苯基,它是未取代的或被卤素原子,羟基基团和 / 或极性基团如硝基,氰基,羧基,和 / 或丙烯酰基氧基,甲基丙烯酰基氧基,乙烯基,乙烯基氧基,烯丙基,烯丙基氧基,和 / 或环状,直链或支链烷基残基单 - 或多 - 取代的,所述残基是未取代的,被氟和 / 或氯单 - 或多 - 取代的和具有 1 至 20 个碳原子,其中一个或多个,优选非相邻 $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为优选选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ 的基团。

[0070] D 表示氢原子,卤素原子,氰基基团, $-\text{CF}_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 或具有 1 至 30 个碳原子的直链或支链烷基残基,它是未取代的,被氟或氯,或丙烯酰氧基,甲基丙烯酰氧基单 - 取代的或被氟,氯多 - 取代的,和其中一个或多个优选非相邻 $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 和 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 的基团,其中

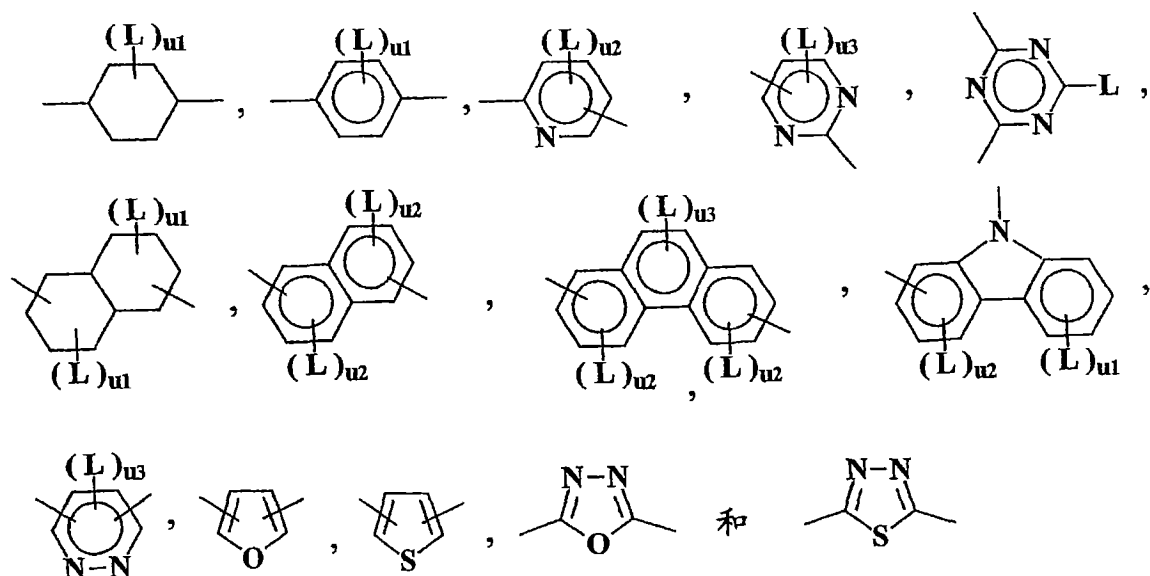
[0071] R^1 表示氢原子或低级烷基;和

[0072] E 表示氧原子或 $-\text{N}(\text{H})-$ 基团。

[0073] S^1, S^2 分别独立地表示单键或间隔基单元如具有 1 至 24 个碳原子的直链或支链亚烷基基团,其中一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为表示为结构式 (II) 的基团,其中:

[0074] C^1, C^2 选自:

[0075]



[0076] 其中：

[0077] "—" 表示 C^1 和 C^2 与相邻基团的连接键；和

[0078] L 是 $-CH_3$, $-COCH_3$, 硝基, 氰基, 卤素, $CH_2=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-(CO)O-$, $CH_2=CH-O-$, $CH_2=C(CH_3)-(CO)O-$, 或 $CH_2=C(CH_3)-O-$,

[0079] u_1 是整数 0 至 4；和

[0080] u_2 是整数 0 至 3；和

[0081] u_3 是整数 0 至 2；和

[0082] Z^1, Z^2 分别独立地表示 $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-COCF_2-$, $-CF_2CO-$, $-CH_2-CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$ 或单键；

[0083] 前提是杂原子不直接相互键接, 和

[0084] a^1, a^2 分别独立地表示整数 0 至 3, 使得

[0085] $a^1+a^2 \leq 4$ 。

[0086] F 表示具有 1 至 40 个碳原子的视需要取代的脂族, 芳族或脂环族二氨基基团, 优选选自结构式 (III), 其中：

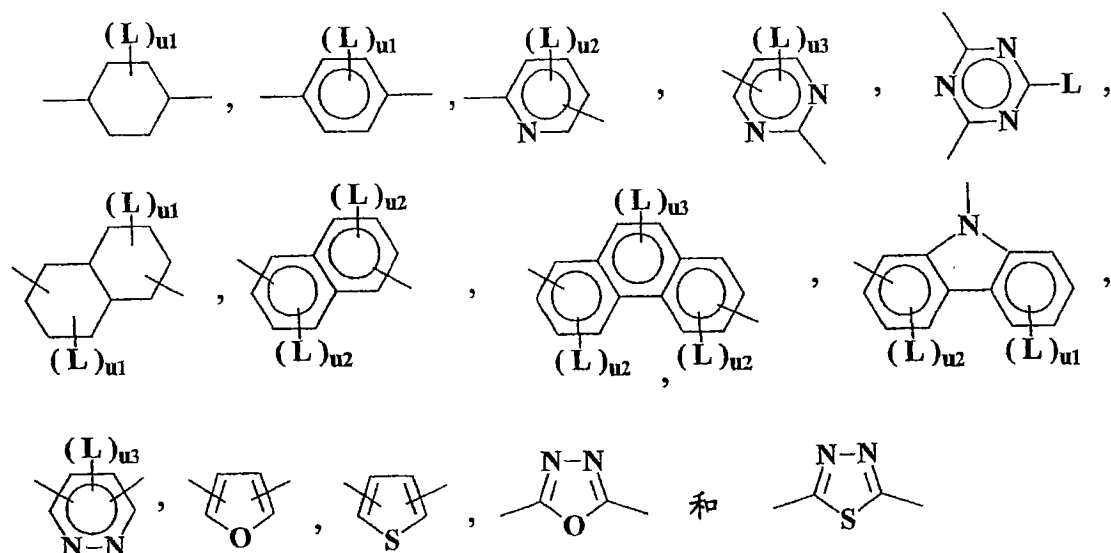
[0087] k^1, k^2 是 0 或 1, 和

[0088] t^1, t^2 是 0, 和

[0089] R^5, R^6 是相同的和表示氢原子, 甲基, 乙基或异丙基基团；和

[0090] C^3, C^4 相互独立地选自：

[0091]



[0092] 其中：

[0093] "—"表示 C^3 和 C^4 与相邻基团的连接键；和

[0094] L是 $-CH_3$ ， $-COCH_3$ ，硝基，氰基，卤素， $CH_2=CH-$ ， $CH_2=C(CH_3)-$ ， $CH_2=CH-(CO)O-$ ， $CH_2=CH-O-$ ， $CH_2=C(CH_3)-(CO)O-$ 或 $CH_2=C(CH_3)-O-$ ，

[0095] u_1 是整数0至4；和

[0096] u_2 是整数0至3；和

[0097] u_3 是整数0至2；和

[0098] Z^3 表示选自 $-CH(OH)-$ ， $-CH(CH_3)-$ ， $-C(CH_3)_2-$ ， $-CO-$ ， $-COO-$ ， $-COCF_2-$ ， $-CF_2CO-$ 或单键的基团；和

[0099] Z^4 具有 Z^3 的含义之一或表示具有1至16个碳原子的视需要取代的直链或支链亚烷基基团，其中一个或多个，优选非相邻， $-CH_2-$ 基团可被替换为杂原子和/或定义如上的基团 Z^3 和/或一个或多个碳-碳单键视需要被替换为碳-碳双或碳-碳三键；和

[0100] a^3 ， a^4 分别独立地表示整数0至2，使得 $a^3+a^4 \leq 3$ 。

[0101] F通过基团 Sp^1 和/或基团 C^3 和/或基团 Z^4 和/或基团 C^4 和/或基团 Sp^2 键接至结构式(Ia)中的 S_2 或结构式(Ib)中的B上；和

[0102] 前提是至少一个 k^1 ， k^2 ， a^3 和 a^4 不等于零。

[0103] X，Y是氢原子，和

[0104] n是1,2或3。

[0105] 本发明另一优选的实施方案涉及表示为通式(Ia)或(Ib)之一的二胺化合物(参见任何的前述定义)，和涉及包含这些二胺化合物的排列材料，其中：

[0106] A，B分别独立地表示亚联苯基，亚萘基或亚苯基基团，它是未取代的或被卤素原子，羟基基团，和/或丙烯酰基氧基，和/或甲基丙烯酰基氧基基团，和/或被直链或支链烷基，烷氧基，烷基羰基氧基，和/或具有1至20个碳原子的烷基氧基羰基基团单-或多-取代的。

[0107] D表示氢原子，卤素原子， $-CF_3$ ， $-Si(CH_3)_3$ ， $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$ ，或具有1至20个碳原子的优选选自结构式(IV)的直链或支链烷基残基：

[0108] $P^1-Sp^3-X^3-(IV)$

[0109] 其中：

[0110] P^1 表示氢，卤素，硅烷基团或可聚合基团，如： $CH_2=CH-$ ， $CH_2=C(CH_3)-$ ， $CH_2=CH-(CO)O-$ ， $CH_2=CH-O-$ ， $CH_2=C(CH_3)-(CO)O-$ 或 $CH_2=C(CH_3)-O-$ ；

[0111] Sp^3 表示具有 1 至 30 个碳原子的直链或支链烷基基团，它被氟和 / 或氯单 - 或多 - 取代和其中视需要一个或多个，优选非相邻的存在于烃链中的 $-CH_2-$ 基团可独立地被替换为一个或多个选自 $-O-$ ， $-CO-$ ， $-CO-O-$ ， $-O-CO-$ ， $-NR^1-CO-$ ， $-CO-NR^1-$ ， $-NR^1-CO-O-$ ， $-O-CO-NR^1-$ ， $-CH=CH-$ ， $-C\equiv C-$ 和 $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 的基团，其中：

[0112] R^1 表示氢原子或低级烷基；前提是氧原子不直接相互键接；和其中：

[0113] 尤其优选的 Sp^3 基团是 C_1-C_{20} - 烷基， C_1-C_{20} - 烷氧基， C_1-C_{20} - 烷氧基羰基， C_1-C_{20} - 烷基羰基或 C_1-C_{20} - 烷基羰基氧基基团，例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，甲氧基，乙氧基，n- 丙氧基，异丙氧基，丁氧基，戊基氧基，己基氧基，庚基氧基，辛基氧基，壬基氧基，癸基氧基，十一烷基氧基，十二烷基氧基，甲氧基羰基，乙氧基羰基，丙氧基羰基，丁氧基羰基，戊基氧基羰基，己基氧基羰基，辛基氧基羰基，壬基氧基羰基，癸基氧基羰基，十一烷基氧基羰基，十二烷基氧基羰基，乙酰基，丙酰基，丁酰基，戊酰基，己酰基，庚酰基，辛酰基，壬酰基，癸酰基，十一酰基，十二酰基，十三酰基，乙酰氧基，丙酰基氧基，丁酰基氧基，戊酰基氧基，己酰基氧基，庚酰基氧基，辛酰基氧基，壬酰基氧基，癸酰基氧基，十一酰基氧基，十二酰基氧基，十三酰基氧基和类似物，它可以是被氟单 - 或多 - 取代的；和

[0114] X^3 具有 X^1 的含义之一。

[0115] E 表示氧原子或 $-N(H)-$ 基团。

[0116] S^1 ， S^2 分别独立地表示单键或间隔基单元如具有 1 至 14 个碳原子的直链或支链亚烷基基团，其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可独立地被替换为表示为通式 (II) 的基团，其中：

[0117] C^1 ， C^2 分别独立地表示 1,4- 亚苯基，1,4- 环亚己基或 4,4'- 亚联苯基基团；和

[0118] Z^1 ， Z^2 分别独立地表示 $-COO-$ ， $-OCO-$ ， $-CH_2-CH_2-$ ， $-OCH_2-$ ， $-CH_2O-$ ， $-CH=CH-$ ， $-C\equiv C-$ ， $-CH=CH-COO-$ ， $-OCO-CH=CH-$ 或单键；和

[0119] a^1 ， a^2 独立地是 0 或 1。

[0120] F 表示具有 1 至 40 个碳原子的视需要取代的脂族，芳族或脂环族二氨基基团，表示为结构式 (III) 和优选得自或选自以下结构：苯胺，p- 亚苯基二胺，m- 亚苯基二胺，联苯胺，二氨基苄，或其衍生物，前提是不携带两个氨基基团的所列举的化合物被认为是具有至少一个另外氨基基团的衍生物，和更优选得自或选自以下市售氨基化合物：

[0121] 4- 氨基 -2,3,5,6- 四氟苯甲酸，4- 氨基 -3,5- 二碘苯甲酸，3,4- 二氨基苯甲酸，4- 氨基 -3- 甲基苯甲酸，4- 氨基 -2- 氯苯甲酸，4- 氨基水杨基酸，4- 氨基苯甲酸，4- 氨基邻苯二甲酸，1-(4- 氨基苯基) 乙醇，4- 氨基苄基醇，4- 氨基 -3- 甲氧基苯甲酸，4- 氨基苯基乙基甲醇，4- 氨基 -3- 硝基苯甲酸，4- 氨基 -3,5- 二硝基苯甲酸，4- 氨基 -3,5- 二氯苯甲酸，4- 氨基 -3- 羟基苯甲酸，4- 氨基苄基醇盐酸盐，4- 氨基苯甲酸盐盐酸盐，副品红碱，4- 氨基 -5- 氯 -2- 甲氧基苯甲酸，4-(六氟 -2- 羟基异丙基) 苯胺，哌嗪 -p- 氨基苯甲酸酯，4- 氨基 -3,5- 二溴苯甲酸，异烟碱酸酰肼 p- 氨基水杨酸盐，4- 氨基 -3,5- 二碘水杨基酸，4- 氨基 -2- 甲氧基苯甲酸，2-[2-(4- 氨基苯基)-2- 羟基 -1-(羟基甲基) 乙基] 异二氢吡啶 -1,3- 二酮，4- 氨基 -2- 硝基苯甲酸，2,4- 二氨基苯甲酸，p- 氨基苯甲酸，[3,5-3h]-4- 氨

基-2-甲氧基苯甲酸, L-(+)-苏型-2-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3-丙烷二醇, L-(+)-苏型-2-(N,N-二甲基氨基)-1-(4-氨基苯基)-1,3-丙烷二醇, 2-(4-氨基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯, 2-(4-氨基-3-甲基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯, 2-(4-氨基-3-甲氧基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯, 3,4-二氨基苄基醇二盐酸盐, 4-氨基萘-1,8-二羧酸, 4-氨基-3-氯-5-甲基苯甲酸, 4-氨基-2,6-二甲基苯甲酸, 4-氨基-3-氟苯甲酸, 4-氨基-5-溴-2-甲氧基苯甲酸, 2,7-二氨基苄基, 4,4'-二氨基八氟联苯, 3,3'-二氨基联苯胺, 3,3',5,5'-四甲基联苯胺, 3,3'-二甲氧基联苯胺, o-联甲苯胺, 3,3'-二硝基联苯胺, 2-硝基联苯胺, 3,3'-二羟基联苯胺, o-联甲苯胺, 联苯胺, 3,3'-二氯联苯胺, 2,2',5,5'-四氯联苯胺, 联苯胺-3,3'-二羧酸, 4,4'-二氨基-1,1'-联萘, 4,4'-二氨基二苯基-3,3'-二乙醇酸, 二氢乙锭, o-联茴香胺, 2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基联苯胺, 3-甲氧基联苯胺, 3,3'-二氯联苯胺(二苯基-d6), 2,7-二氨基-9-苄基, 2,5,3',5'-四溴-联苯-4,4'-二胺, 2,2'-二(三氟甲基)联苯胺, 2,2'-二氯[1,1'-联苯]-4,4'-二胺, 3,9-二氨基-1,11-二甲基-5,7-二氢-二苯并(a,c)环庚烯-6-酮, 3,3'-二(三氟甲基)联苯胺, 二苯并(1,2)dithiine-3,8-二胺, 3,3'-联甲苯胺-5-磺酸, 3,3'-二氯联苯胺-d6, 四甲基联苯胺, 3,3'-二氨基二苯酮, 3,3'-二氨基二苯基甲烷, 4,4'-二-(3-氨基-4-羟基苯基)-戊酸, 2,2'-二(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷, 2,2'-二(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷, 四溴亚甲基二苯胺, 2,7-二氨基-9-苄基, 2,2'-二(3-氨基苯基)六氟丙烷, 二-(3-氨基-4-氯-苯基)-甲酮, 二-(3-氨基-4-二甲基氨基-苯基)-甲酮, 3-[3-氨基-5-(三氟甲基)苄基]-5-(三氟甲基)苯胺, 1,5-二氨基萘或其衍生物, 同样前提是不携带两个氨基基团的所列举的化合物被认为是具有至少一个另外氨基基团的衍生物, 和

[0122] n 是 1 或 2。

[0123] 本发明最优选的二胺化合物表示为通式 (Ia) 或 (Ib) 之一的二胺化合物(参见任何的前述定义), 和涉及包含这些二胺化合物的排列材料, 其中:

[0124] A, B 分别独立地表示 1,4-亚苯基, 它是未取代的或被卤素原子, 和 / 或丙烯酰基氧基或甲基丙烯酰基氧基, 和 / 或具有 1 至 10 个碳原子的烷氧基, 烷基羰基氧基或烷基氧基羰基基团单-或多-取代的。

[0125] D 表示氟, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$, 或具有 1 至 16 个碳原子的直链或支链烷基残基, 优选选自结构式 (IV), 其中:

[0126] P^1 表示氢或氟; 和

[0127] Sp^3 表示 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷氧基羰基, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基羰基或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基羰基氧基基团, 可被氟单-或多-取代。

[0128] E 表示氧原子。

[0129] S^1, S^2 分别独立地表示单键或间隔基单元如具有 1 至 12 个碳原子的直链亚烷基基团, 其中一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 基团可独立地被替换为具有结构式 (II) 的基团, 其中:

[0130] C^1, C^2 分别独立地表示 1,4-亚苯基; 和

[0131] Z^1, Z^2 分别独立地表示 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}\text{C}(\text{O})-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$, 或单键; 和

[0132] a^1, a^2 分别独立地表示 0 或 1, 和

[0133] n 是 1。

[0134] 本发明另一优选的实施方案涉及表示为通式 (Ia) 和 (Ib) 的二胺化合物, 它原样或与一种或多种另外的其它二胺相结合而用于随后制造工艺。

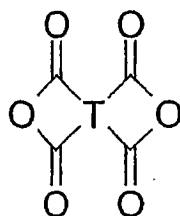
[0135] 另外的其它二胺的优选例子是:

[0136] 亚乙基二胺, 1,3-亚丙基二胺, 1,4-亚丁基二胺, 1,5-亚戊基二胺, 1,6-亚己基二胺, 1,7-亚庚基二胺, 1,8-亚辛基二胺, 1,9-亚壬基二胺, 1,10-亚癸基二胺, 1,11-亚十一烷基二胺, 1,12-亚十二烷基二胺, α, α' -二氨基-m-二甲苯, α, α' -二氨基-p-二甲苯, (5-氨基-2,2,4-三甲基环戊基) 甲基胺, 1,2-二氨基环己烷, 4,4'-二氨基二环己基甲烷, 1,3-二(甲基氨基) 环己烷, 4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺, 3,5-二氨基苯甲酸甲基酯, 3,5-二氨基苯甲酸己基酯, 3,5-二氨基苯甲酸十二烷基酯, 3,5-二氨基苯甲酸异丙基酯, 4,4'-亚甲基二苯胺, 4,4'-亚乙基二苯胺, 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷, 3,3',5,5'-四甲基联苯胺, 4,4'-二氨基二苯基砜, 4,4'-二氨基二苯基醚, 1,5-二氨基萘, 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯, 3,4'-二氨基二苯基醚, 3,3'-二氨基二苯酮, 4,4'-二氨基二苯酮, 4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯, 二[4-(4-氨基苯氧基) 苯基] 砜, 1,4-二(4-氨基苯氧基) 苯, 1,3-二(4-氨基苯氧基) 苯, 1,3-二(3-氨基苯氧基) 苯, 2,7-二氨基芴, 9,9-二(4-氨基苯基) 芴, 4,4'-亚甲基-二(2-氯苯胺), 4,4'-二(4-氨基苯氧基) 联苯, 2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基联苯, 2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氧基联苯, 3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯, 4,4'-(1,4-亚苯基亚异丙基) 二苯胺, 4,4'-(1,3-亚苯基亚异丙基) 二苯胺, 2,2-二[4-(4-氨基苯氧基) 苯基] 丙烷, 2,2-二[3-(4-氨基苯氧基) 苯基] 六氟丙烷, 2,2-二[3-氨基-4-甲基苯基] 六氟丙烷, 2,2-二(4-氨基苯基) 六氟丙烷, 2,2'-二[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基) 苯基] 六氟丙烷, 4,4'-二氨基-2,2'-二(三氟甲基) 联苯, 和 4,4'-二[(4-氨基-2-三氟甲基) 苯氧基]-2,3,5,6,2',3',5',6'-八氟联苯,

[0137] 以及公开于 US6,340,506, WO 00/59966 和 WO 01/53384 的二胺, 都在此作为参考特意并入本发明。

[0138] 本发明进一步优选的实施方案涉及通过或可通过将至少一种表示为通式 (Ia) 和 (Ib) 的二胺化合物和可有可无的一种或多种另外的其它二胺(作为如给定以上), 与一种或多种具有通式 (V) 的四羧酸酐反应而得到的选自聚酰胺酸, 聚酰胺酸酯或聚酰亚胺的聚合物材料或低聚物材料(和其任何混合物)

[0139]



(V)

[0140] 其中:

[0141] T 表示四价有机基团。

[0142] 四价有机基团 T 优选衍生自脂族,脂环或芳族四羧酸二酸酐。

[0143] 脂族或脂环四羧酸二酸酐的优选例子是:

[0144] 1,1,4,4-丁烷四羧酸二酸酐,亚乙基马来酸二酸酐,1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酸酐,1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酸酐,2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酸酐,3,5,6-三羧基降冰片基乙酸二酸酐,2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酸酐,rel-[1S,5R,6R]-3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮),4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)四氢萘-1,2-二羧酸二酸酐,5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酸酐,双环[2.2.2]辛-7-基-2,3,5,6-四羧酸二酸酐,双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酸酐,1,8-二甲基双环[2.2.2]辛-7-基-2,3,5,6-四羧酸二酸酐,和类似物。

[0145] 芳族四羧酸二酸酐的优选例子是:

[0146] 均苯四酸二酸酐,3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐,4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酸酐,3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酸酐,1,4,5,8-萘四羧酸二酸酐,2,3,6,7-萘四羧酸二酸酐,3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酸酐,3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酸酐,1,2,3,4-呋喃四羧酸二酸酐,4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫化物二酸酐,4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砜二酸酐,4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酸酐,3,3',4,4'-联苯四羧酸二酸酐,乙二醇二(1,2,4-苯三酸)二酸酐,4,4'-(1,4-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酸酐,4,4'-(1,3-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酸酐,4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸二酸酐,4,4'-氧基二(1,4-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酸酐,4,4'-亚甲基二(1,4-亚苯基)二(邻苯二甲酸)二酸酐,和类似物。

[0147] 更优选,用于形成四价有机基团 T 的四羧酸二酸酐选自:

[0148] 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酸酐,1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酸酐,2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酸酐,5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酸酐,4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)四氢萘-1,2-二羧酸二酸酐,4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸二酸酐和双环[2.2.2]辛-7-基-2,3,5,6-四羧酸二酸酐。

[0149] 本发明优选的聚酰胺酸,聚酰胺酸酯或聚酰亚胺(和其任何混合物)涉及包含可在暴露于可见光,UV 光或激光时光-异构化和/或光-二聚化的光反应性基团作为侧链的那些。优选的是,至少 30% 重复单元包括具有光反应性基团的侧链。

[0150] 优选,光反应性基团能够经历光-环化反应,尤其是[2+2]-光环化。

[0151] 优选,光反应性基团对可见和/或 UV 光,尤其是对线性偏振 UV 光敏感。

[0152] 根据本发明的侧链聚合物或低聚物可以均聚物的形式以及以共聚物的形式存在。术语“共聚物”要理解为尤其表示统计共聚物。

[0153] 根据本发明的二胺化合物可使用本领域熟练技术人员已知的方法而制备。

[0154] 根据本发明的聚酰胺酸,聚酰胺酸酯和聚酰亚胺可使用已知的方法,这些例如描述于 Plast. Eng. 36 (1996), (聚酰亚胺,基础和应用), Marcel Dekker, Inc. 的方法而在线制备

[0155] 例如,用于制备聚酰胺酸的缩聚反应在溶液中在极性质子惰性有机溶剂,如 γ -丁内酯,N,N-二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮或 N,N-二甲基甲酰胺中进行。在大多数

情况下,使用等摩尔量的二酸酐和二胺,即一个氨基基团/酸酐基团。如果需要稳定化聚合物或低聚物的分子量,可为此加入过量或低于化学计量量的一种两种组分或加入二羧酸单酸酐形式或单胺形式的单-官能化合物。这些单-官能化合物的例子是马来酸酐,邻苯二甲酸酐,苯胺和类似物。优选反应在低于 100°C 的温度下进行。

[0156] 聚酰胺酸可通过加热,即通过去除水的缩合或通过使用合适的试剂的其它亚酰氨化反应而环化形成聚酰亚胺。如果纯热方式进行,聚酰胺酸的亚酰氨化不总是完全的,即所得聚酰亚胺可仍包含一定的聚酰胺酸。一般来说,亚酰氨化反应在温度 60 至 250°C,优选在低于 200°C 的温度下进行。为了实现在较低温度下的亚酰氨化,将有助于去除水的其它的试剂加入反应混合物。这些试剂是,例如,由酸酐,如乙酸酐,丙酸酐,邻苯二甲酸酐,三氟乙酸酐或叔胺,如三乙基胺,三甲基胺,三丁基胺,吡啶,N,N-二甲基苯胺,卢剔啶,可力丁等组成的混合物。有助于去除水的前述其它的试剂的量优选为至少 4 当量酸酐和 2 当量胺/当量所要缩合的聚酰胺酸。

[0157] 亚酰氨化反应可在施用到载体之前或之后进行。

[0158] 本发明的聚酰胺酸和聚酰亚胺具有特性粘度优选 0.05 至 10dL/g,更优选 0.05 至 5dL/g。在此,特性粘度 ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$) 通过在 0.5g/100ml 溶液的浓度下使用 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂测量包含聚合物或低聚物的溶液而确定,这样评估其在 30°C 下的粘度。

[0159] 本发明的聚酰胺酸链或聚酰亚胺链优选包含 2 至 2000 个重复单元,尤其 3 至 200 个重复单元。

[0160] 添加剂如含硅烷的化合物和含环氧的交联剂可被加入本发明的聚合物或低聚物中,这样提高聚合物或低聚物与基材的粘附性。

[0161] 合适的含硅烷的化合物描述于 Plast Eng. 36(1996), (聚酰亚胺,基础和应用), Marcel Dekker, Inc。

[0162] 合适的含环氧的交联剂包括 4,4'-亚甲基-二-(N,N-二缩水甘油基苯胺),三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚,苯-1,2,4,5-四羧酸 1,2,4,5-N,N'-二缩水甘油基二酰亚胺,聚乙二醇二缩水甘油基醚,N,N-二缩水甘油基环己基胺和类似物。

[0163] 其它的添加剂这些一种或多种光敏剂和/或一种或多种光自由基生成剂和/或一种或多种阳离子光-引发剂也可被加入本发明的聚合物或低聚物。

[0164] 合适的光活性添加剂包括 2,2-二甲氧基苯基乙酮,二苯基甲酮和 N,N-二甲基苯并烯胺的混合物或乙基 4-(二甲基氨基)苯甲酸酯,氧杂蒽酮,硫代氧杂蒽酮,Irgacure® 184,369,500,651 和 907(Ciba),Michler 酮,三芳基脲盐和类似物。

[0165] 根据本发明的聚合物或低聚物可以单独聚合物层或低聚物层的形式或与其它聚合物,低聚物,单体,光活性聚合物,光活性低聚物和/或光活性单体相结合而使用,这取决于所要加入聚合物或低聚物层的场合。因此可以理解,通过改变聚合物或低聚物层的组成,可控制特定和所需的性能,如诱导预倾斜角,良好的表面润湿,高电压保持率,比结合能,等。

[0166] 聚合物或低聚物层可容易由本发明聚合物或低聚物制成和本发明的另一实施方案涉及包含交联形式的根据本发明的聚合物或低聚物的聚合物或低聚物层。

[0167] 聚合物或低聚物层优选通过将根据本发明的一种或多种聚合物或低聚物施用到

载体上和,在可能需要的任何亚酰氨化步骤之后,将聚合物或低聚物或聚合物混合物或低聚物混合物用线性偏振光照射进行交联而制备。可通过控制线性偏振光的照射方向而改变在聚合物或低聚物层内的取向方向和倾斜角。可以理解,通过选择性地照射特定区域的聚合物或低聚物层,可排列该层的非常特定区域和提供具有确定的倾斜角的层。诱导取向和倾斜角通过交联过程而保留在聚合物或低聚物层中。

[0168] 可以理解,本发明的聚合物或低聚物层(聚合物凝胶,聚合物网状结构,聚合物膜,等形式)也可作为取向层用于液晶和本发明进一步优选的实施方案涉及包含一种或多种交联形式的根据本发明的聚合物或低聚物的取向层。这些取向层可用于制造未结构化或结构化光学-或电-光学元件,优选用于生产混合层元件。

[0169] 取向层合适地由聚合物或低聚物材料的溶液制备。将聚合物或低聚物溶液施用到视需要涂有电极的载体[例如涂有氧化锡铟(ITO)的玻璃板]上,这样得到0.05至50 μm厚度的均相层。在该工艺中,可以使用不同的涂覆技术如旋涂,弯月面涂覆,线涂,狭槽涂覆,胶印,柔性印刷,凹印。然后,或视需要在一个在先的亚酰氨化步骤之后,将所要取向的区域例如用高压汞蒸气灯,氙灯或脉冲UV激光,使用偏振器和可有可无的用于产生结构图像的掩模照射。

[0170] 照射时间取决于各个灯的输出和可以是几秒至几小时。但光反应(二聚反应,聚合反应,交联)也可通过使用例如,仅允许适用于交联反应的射线经过的滤光片照射均相层而进行。

[0171] 可以理解,本发明聚合物或低聚物层可用于生产具有至少一取向层的光学或电-光学设备以及未结构化和结构化光学元件和多层体系。

[0172] 本发明的另一实施方案涉及包含一种或多种交联形式的根据本发明的聚合物或低聚物的光学或电-光学设备。电-光学设备可包含一层以上。该层,或每层可包含一个或多个具有不同的空间取向的区域。

[0173] 按照本发明的二胺化合物和聚合物或低聚物通过以下详细实施例而进一步说明,这不应被理解为限定在权利要求中概述的本发明范围。

[0174] 优选实施方案的详细描述

[0175] 涉及本发明和以下列举的化合物的化学结构使用IR-,¹H NMR-和/或质量-光谱而确认。

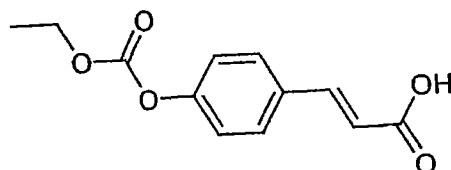
[0176] 实施例1

[0177] 合成

[0178] 按照以下步骤制备3,5-二氨基苯甲酸6-[4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基]己基酯。

[0179] 1.1 (2E)-3-{4-[(乙氧基羰基)氧基]苯基}丙烯酸

[0180]

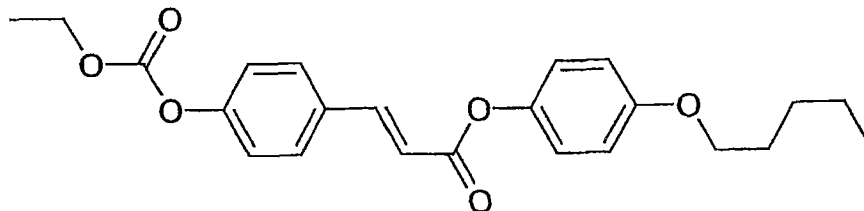


[0181] 67g(0.41mol)p-香豆酸加入50.4g(0.90mol)氢氧化钾和600ml水的混合物。

53.1g (0.50mol) 氯甲酸乙酯在 0℃ 下滴加。反应温度升至 10℃。反应混合物随后在 25℃ 下反应 2h 和用 200ml 氢氯酸 7N 酸化至 pH = 1。将产物过滤,用水洗涤和真空干燥,得到 95.3g (2E)-3-{4-[(乙氧基羰基)氧基]苯基}丙烯酸作为白色粉末。

[0182] 1.2 (2E)-3-{4-[(乙氧基羰基)氧基]苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯

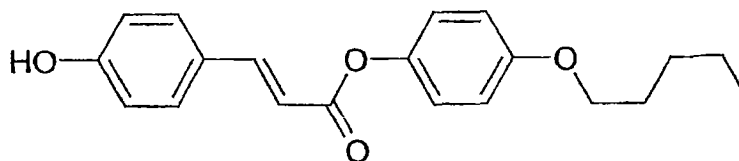
[0183]



[0184] 23.00g (97mmol) 4-戊氧基苯酚, 17.6g (97mmol) (2E)-3-{4-[(乙氧基羰基)氧基]苯基}丙烯酸和 1.18g (9.7mmol) 4-二甲基氨基吡啶溶解在 300ml 二氯甲烷中。将 18.6g (97mmol) N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐和 200ml 二氯甲烷的悬浮液在 40 分钟内滴加。在室温下 22h 之后,将反应混合物在二氯甲烷和水之间分配;有机相重复用水洗涤,在硫酸钠上干燥,过滤和通过旋转蒸发而浓缩。将残余物在 200g 硅胶上使用环己烷:乙酸乙酯 (7 : 3) 随后 (1 : 1) 作为洗脱剂而色谱处理,得到 36.4g (94%) (2E)-3-{4-[(乙氧基羰基)氧基]苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯作为无色晶体。

[0185] 1.3. (2E)-3-{4-羟基苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯

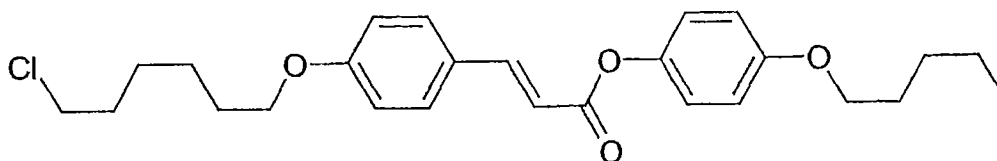
[0186]



[0187] 将 7.65g (23.45mmol) (2E)-3-{4-[(乙氧基羰基)氧基]苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯, 70ml 吡啶和 40ml 丙酮混合。滴加 12.5ml 氢氧化铵 25% 在水和 30ml 丙酮中的溶液。反应混合物随后在 25℃ 下反应 18h 和用氢氯酸 7N 酸化至 pH = 1。将产物过滤,用水洗涤和真空干燥,得到 7.35g (2E)-3-{4-羟基苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯作为无色粉末。

[0188] 1.4 (2E)-3-{4-(6-氯己基氧基)苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯

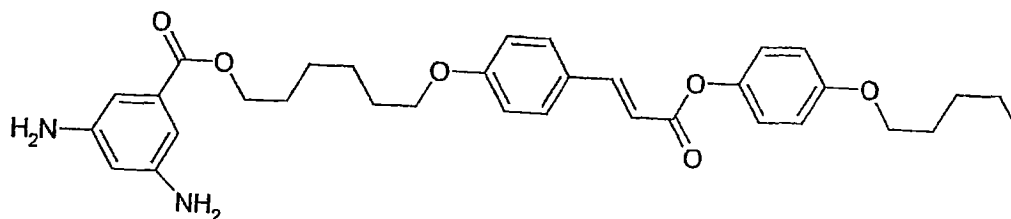
[0189]



[0190] 7.35g (22.5mmol) (2E)-3-{4-羟基苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯, 3.36g (24.6mmol) 6-氯-1-己醇和 6.45g (24.6mmol) 三苯基膦溶解在 100ml 四氢呋喃中。将无色溶液随后冷却至 0℃ 并在 25 分钟内向其中滴加 4.28g (24.6mmol) 偶氮二羧酸二乙基酯在甲苯中的 40% 溶液。混合物随后在 0℃ 下反应 4h。反应混合物通过蒸发而减少体积。所得残余物加入甲醇和水的混合物 (3 : 2) 和是随后用叔丁基-甲基醚:己烷 1 : 1 的混合物提取。叔丁基-甲基醚。己烷相重复用水洗涤,在硫酸镁上干燥,过滤和通过旋转蒸发而浓缩,得到 7.5g (2E)-3-{4-(6-氯己基氧基)苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯作为黄色晶体。

[0191] 1.5 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯

[0192]



[0193] 7. 50g (16.85mmol) (2E)-3-{4-(6-氯己基氧基)苯基}丙烯酸 4-戊氧基苯基酯, 2.82g (18.54mmol) 3,5-二氨基苯甲酸和 0.62g (1.69mmol) 四丁基碘化铵溶解在 80ml 二甲基甲酰胺中。将 3.00ml (20.22mmol) 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-基(1,5-5)(DBU) 在 10 分钟内滴加。反应温度升至 30℃。混合物随后在 80℃ 下加热 22h。将反应混合物冷却并随后在乙酸乙酯和饱和碳酸氢钠溶液之间分配;有机相重复用水洗涤,在硫酸钠上干燥,过滤和通过旋转蒸发而浓缩。将残余物在 1kg 硅胶上使用环己烷:乙酸乙酯 1:1 作为洗脱剂而色谱处理,得到 6.6g 3,5 二氨基-苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0194] 以下二胺按照类似方式合成:

[0195] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0196] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0197] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0198] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0199] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0200] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0201] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0202] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0203] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0204] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0205] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0206] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0207] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0208] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0209] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0210] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0211] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0212] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0213] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0214] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0215] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0216] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0217] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0218] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0219] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0220] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0221] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0222] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0223] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0224] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0225] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]

苯氧基} 乙基酯。

[0226] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 丙基酯。

[0227] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 戊基酯。

[0228] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 庚基酯。

[0229] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 辛基酯。

[0230] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 十一烷基酯。

[0231] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 乙基酯。

[0232] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 丙基酯。

[0233] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 戊基酯。

[0234] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 庚基酯。

[0235] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 辛基酯。

[0236] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 十一烷基酯。

[0237] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 乙基酯。

[0238] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 丙基酯。

[0239] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 戊基酯。

[0240] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 庚基酯。

[0241] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 辛基酯。

[0242] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 十一烷基酯。

[0243] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 乙基酯。

[0244] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基] 苯氧基} 丙基酯。

[0245] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0246] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0247] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0248] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0249] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-(4,4,4-三氟丁基氧基)苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0250] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-(4,4,4-三氟丁基氧基)苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0251] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-(4,4,4-三氟丁基氧基)苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0252] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-(4,4,4-三氟丁基氧基)苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0253] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-(4,4,4-三氟丁基氧基)苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0254] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-环戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0255] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-(3-甲基戊基氧基)苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0256] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-[3-甲氧基-1-戊基氧基]苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0257] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-[3-甲氧基-1-戊基氧基]苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0258] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(3-甲氧基-4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0259] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(2,3-二氟-4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0260] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-(4-丙基环己基)羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0261] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0262] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0263] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0264] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代

丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0265] 3,5-二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0266] 3,5-二氨基苯甲酸 7-{2-乙氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0267] 3,5-二氨基苯甲酸 8-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0268] 3,5-二氨基苯甲酸 11-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0269] 3,5-二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}乙基酯。

[0270] 3,5-二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}丙基酯。

[0271] 3,5-二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}戊基酯。

[0272] 3,5-二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}庚基酯。

[0273] 3,5-二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}辛基酯。

[0274] 3,5-二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}十一烷基酯。

[0275] 3,5-二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}乙基酯。

[0276] 3,5-二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}丙基酯。

[0277] 3,5-二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}戊基酯。

[0278] 3,5-二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}庚基酯。

[0279] 3,5-二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}辛基酯。

[0280] 3,5-二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}十一烷基酯。

[0281] 3,5-二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}乙基酯。

[0282] 3,5-二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}丙基酯。

[0283] 3,5-二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}戊基酯。

[0284] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}庚基酯。

[0285] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}辛基酯。

[0286] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}十一烷基酯。

[0287] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}乙基酯。

[0288] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}丙基酯。

[0289] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}戊基酯。

[0290] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}庚基酯。

[0291] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}辛基酯。

[0292] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-戊基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}十一烷基酯。

[0293] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}乙基酯。

[0294] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}丙基酯。

[0295] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}戊基酯。

[0296] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}庚基酯。

[0297] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}辛基酯。

[0298] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-丁基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}十一烷基酯。

[0299] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}乙基酯。

[0300] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}丙基酯。

[0301] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}戊基酯。

[0302] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}庚基酯。

[0303] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]

苯基羰基氧基}辛基酯。

[0304] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-己基羰基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}十一烷基酯。

[0305] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}乙基酯。

[0306] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}丙基酯。

[0307] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}戊基酯。

[0308] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}庚基酯。

[0309] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}辛基酯。

[0310] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}十一烷基酯。

[0311] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基羰基}己基酯。

[0312] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0313] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0314] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯，

[0315] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基羰基}戊基酯，

[0316] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基羰基}戊基酯，

[0317] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0318] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4'-戊基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0319] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4'-戊基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0320] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4'-戊基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯

[0321] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4'-戊基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯

[0322] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4'-戊基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0323] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4'-戊基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0324] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4'-戊基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0325] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4'-丙基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0326] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4'-丙基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0327] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4'-丙基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯

[0328] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4'-丙基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯

[0329] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4'-丙基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0330] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4'-丙基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0331] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4'-丙基-1,1'-联苯-4-基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0332] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(6-戊基氧基-2-萘基氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0333] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(6-戊基氧基-2-萘基氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0334] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(6-戊基氧基-2-萘基氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯

[0335] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(6-戊基氧基-2-萘基氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯

[0336] 3,5 二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(6-戊基氧基-2-萘基氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0337] 3,5 二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(6-戊基氧基-2-萘基氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0338] 3,5 二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(6-戊基氧基-2-萘基氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0339] 3,5 二氨基苯甲酸 2-{4-[(1E)-3-(4-环己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}乙基酯。

[0340] 3,5 二氨基苯甲酸 3-{4-[(1E)-3-(4-环己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丙基酯。

[0341] 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-环己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯

[0342] 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-环己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}

基}己基酯

[0343] 3,5-二氨基苯甲酸 7-{4-[(1E)-3-(4-环己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}庚基酯。

[0344] 3,5-二氨基苯甲酸 8-{4-[(1E)-3-(4-环己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基酯。

[0345] 3,5-二氨基苯甲酸 11-{4-[(1E)-3-(4-环己基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基酯。

[0346] 实施例 2

[0347] 聚合反应步骤 A(形成聚酰胺酸)

[0348] 将 630mg (3.210mmol) 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐加入 2.000g (3.570mmol) 3,5-二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯(实施例 1) 在 14.0ml 四氢呋喃(THF) 中的溶液。随后在 0℃ 下搅拌 2h。随后加入另外 0.070mg (0.357mmol) 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。混合物随后在室温下反应 21h。将聚合物混合物用 14ml THF 稀释,沉淀到 800ml 二乙基醚中和通过过滤而收集。将聚合物从 THF (40ml) 再沉淀到 1400ml 水中,在室温下在真空下干燥之后,得到 2.35g 聚酰胺酸 No. 1, 白色粉末形式; $[\eta] = 0.71 \text{ dL/g}$ 。

[0349] 实施例 3

[0350] 聚合反应步骤 B(形成聚酰亚胺)

[0351] 0.50g 在以上实施例 2 中得到的聚酰胺酸 No. 1 溶解在 3ml 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 中。向其中加入 0.28g (3.57mmol) 吡啶和 364mg (3.57mmol) 乙酸酐,和在 80℃ 下进行脱水和闭环反应 2h。聚合物混合物用 1.5ml NMP 稀释,沉淀到 100ml 二乙基醚中和通过过滤而收集。将聚合物从 THF (10ml) 中再沉淀到 200ml 水中,在室温下在真空下干燥之后,得到 0.55g 聚酰亚胺 No. 1; $[\eta] = 0.30 \text{ dL/g}$ 。

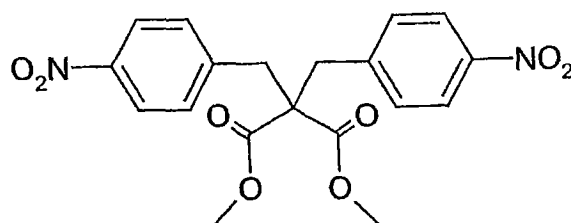
[0352] (实施例 4)

[0353] 合成

[0354] 制备 2,2-二(氨基苄基)丙二酸二[6-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基]酯。

[0355] 4.1 二(4-硝基苄基)丙二酸二甲基酯

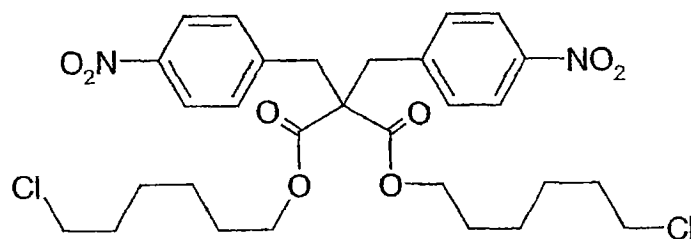
[0356]



[0357] 16.25g (0.123mol) 二甲基丙二酸盐溶解在 500ml 四氢呋喃中。将 10.74g (0.246mol) 氢化钠在矿物油中的 55% 分散体和 20ml 四氢呋喃的悬浮液在 0℃ 下在 1h 内加入。在 0.5h 之后,滴加 53.2g (0.246mol) 4-硝基苄基溴和 200ml 四氢呋喃的混合物。在室温下 18.5h 之后,将反应混合物加入水。产物通过过滤而收集和用许多水洗涤,得到 52.8g 二(4-硝基苄基)丙二酸二甲基酯作为黄色粉末。产物没有进一步纯化而使用。

[0358] 4.2 2,2 二 (4- 硝基苄基) 丙二酸二 [6- 氯己基] 酯

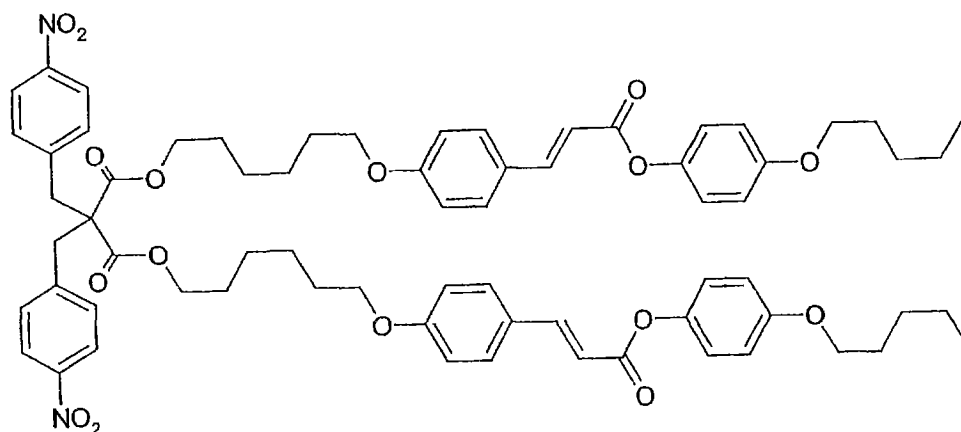
[0359]



[0360] 26.1g(0.065mol) 二 (4- 硝基苄基) 丙二酸二甲基酯,84g(0.61mol)6- 氯己醇,23.0g(0.10mol) 邻苯二甲酸四乙基酯悬浮在 50ml 甲苯中。反应混合物随后在回流温度下反应 72h。反应混合物在水和乙酸乙酯之间分配;有机相重复用水洗涤,在硫酸镁上干燥,过滤和通过旋转蒸发而浓缩。产物用 200ml 环己烷沉淀,通过过滤而收集和用己烷洗涤,得到 27.6g 2,2 二 (4- 硝基苄基) 丙二酸二 [6- 氯己基] 酯作为米色粉末。

[0361] 4.3 2,2 二 (4- 硝基苄基) 丙二酸二 [6- {4- [(1E)-3-(4- 戊基氧基苯氧基)-3- 氧代丙-1- 烯基] 苯氧基 } 己基] 酯

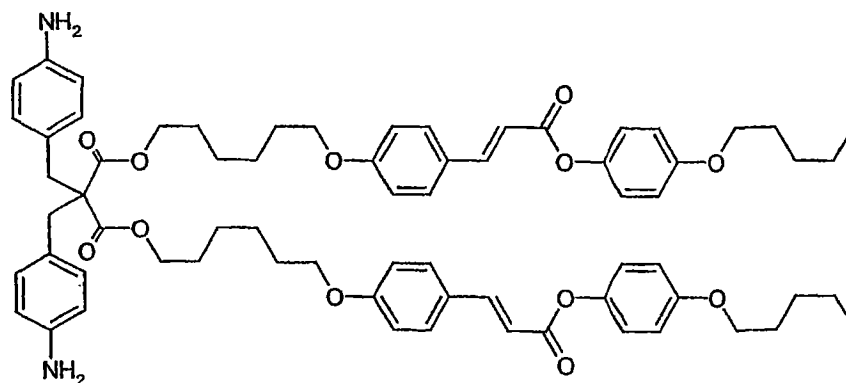
[0362]



[0363] 2.80g(4.6mmol)2,2 二 (4- 硝基苄基) 丙二酸二 [6- 氯己基] 酯,3.0g(9.2mmol) (2E)-3-{4- 羟基苯基 } 丙烯酸 4- 戊氧基苯基酯和 0.17g(0.46mmol) 四丁基碘化铵溶解在 30ml 2- 丁酮中。加入 2.53g(18.3mmol) 碳酸钾。所得悬浮液在回流温度下加热和反应 48h。在冷却至室温之后,将反应混合物在乙酸乙酯和水之间分配。有机相重复用水洗涤,在硫酸钠上干燥,过滤和通过旋转蒸发而浓缩,得到 3.6g 2,2 二 (4- 硝基苄基) 丙二酸二 [6- {4- [(1E)-3-(4- 戊基氧基苯氧基)-3- 氧代丙-1- 烯基] 苯氧基 } 己基] 酯。

[0364] 4.4. 2,2 二 (4- 氨基苄基) 丙二酸二 [6- {4- [(1E)-3-(4- 戊基氧基苯氧基)-3- 氧代丙-1- 烯基] 苯氧基 } 己基] 酯

[0365]



[0366] 1.54g (1.36mmol) 2,2-二(4-硝基苄基)丙二酸二[6-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基]酯溶解在 25ml N,N-二甲基甲酰胺和 2.8ml 水的混合物。加入 2.21g (8.18mmol) 氯化高铁六水合物和 0.716g (10.95mmol) 锌粉末。混合物反应 1h。反应混合物随后在乙酸乙酯和水之间分配和过滤。有机相重复用水洗涤,在硫酸钠上干燥,过滤和通过旋转蒸发而浓缩,得到 1.1g 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[6-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基]酯。

[0367] 以下二胺按照类似方式合成:

[0368] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[4-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丁基]酯。

[0369] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[11-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基]酯。

[0370] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[4-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丁基]酯。

[0371] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[6-{4-[(1E)-3-(4-己基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基]酯。

[0372] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[4-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丁基]酯。

[0373] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[6-{4-[(1E)-3-(4-丁基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基]酯。

[0374] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[4-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}丁基]酯。

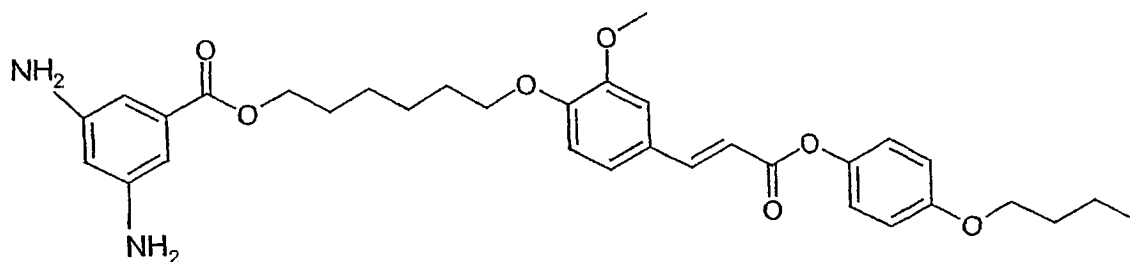
[0375] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[8-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}辛基]酯。

[0376] 2,2-二(4-氨基苄基)丙二酸二[11-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}十一烷基]酯。

[0377] 实施例 5

[0378] 5.1 类似于实施例 1,合成 3,5-二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0379]

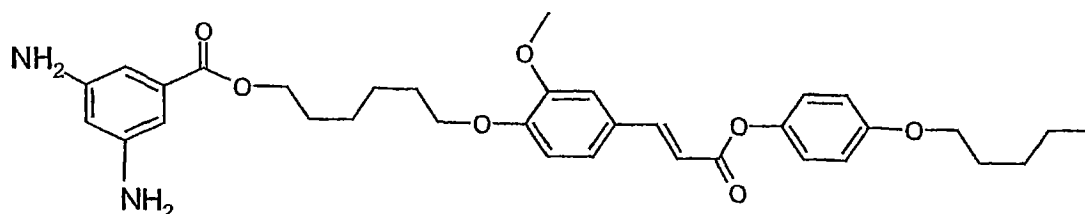


[0380] 5.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 1.500g (2.601mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 和 510.11mg (2.601mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酐而进行, 得到 0.56g 聚酰胺酸 No. 2; $[\eta] = 0.72\text{dL/g}$ 。

[0381] 实施例 6

[0382] 6.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0383]

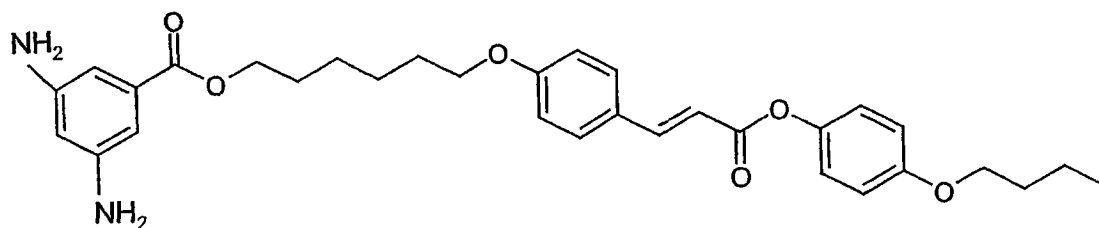


[0384] 6.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 1.722mg (3.000mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 和 88.3mg (3.000mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酐而进行, 得到 0.56g 聚酰胺酸 No. 3; $[\eta] = 2.05\text{dL/g}$ 。

[0385] 实施例 7

[0386] 7.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0387]

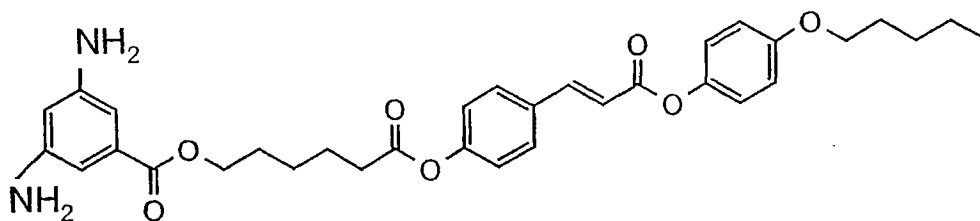


[0388] 7.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 1.328g (2.429mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 和 0.477g (2.429mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酐而进行, 得到 1.65g 聚酰胺酸 No. 4; $[\eta] = 0.81\text{dL/g}$ 。

[0389] 实施例 8

[0390] 8.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}戊基酯。

[0391]

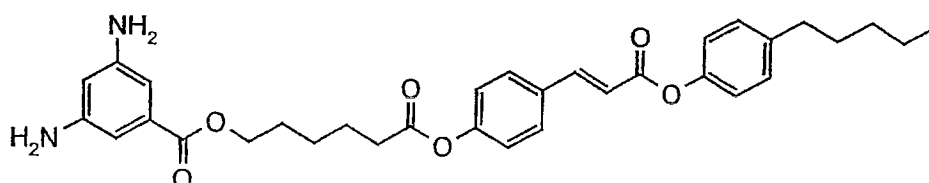


[0392] 8.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 700.0mg (1.2181mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基羰基}戊基酯, 238.9mg (1.2181mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酸酐而进行, 得到 0.90g 聚酰胺酸 No. 5; $[\eta] = 0.73\text{dL/g}$ 。

[0393] 实施例 9

[0394] 9.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基羰基}戊基酯。

[0395]

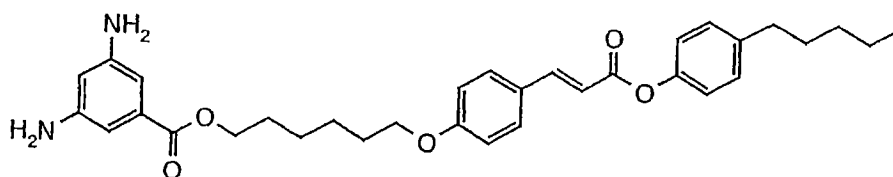


[0396] 9.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 744.7mg (1.333mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基羰基}戊基酯, 261.4mg (1.333mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酸酐而进行, 得到 0.93g 聚酰胺酸 No. 6; $[\eta] = 0.74\text{dL/g}$ 。

[0397] 实施例 10

[0398] 10.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0399]

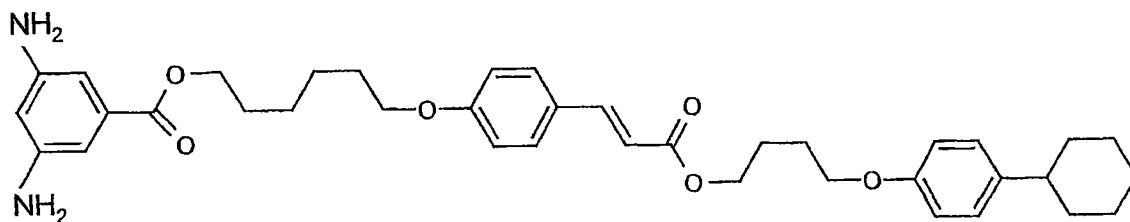


[0400] 10.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 1.000g (1.836mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 168.3mg (1.836mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酸酐而进行, 得到 1.27g 聚酰胺酸 No. 7; $[\eta] = 0.47\text{dL/g}$ 。

[0401] 实施例 11

[0402] 11.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0403]



[0404] 11.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 0.500g (0.7952mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 144.9mg (0.7952mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酐酐而进行, 得到 0.62g 聚酰胺酸 No. 8; $[\eta] = 1.18\text{dL/g}$ 。

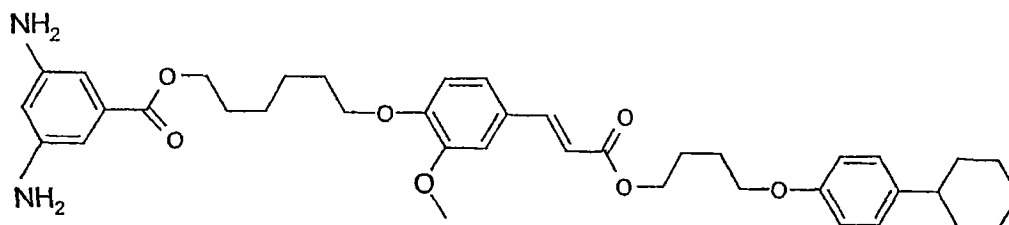
[0405] 11.3 类似于实施例 2, 共聚酰胺酸的制备使用 0.450mg (0.7156mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 73.80mg (0.1789mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯和 175.4mg (0.8945mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酐酐而进行, 得到 0.65g 共聚酰胺酸 No. 1; $[\eta] = 0.81\text{dL/g}$ 。

[0406] 11.4 类似于实施例 2, 共聚酰胺酸的制备使用 0.500mg (0.7952mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 21.50mg (0.1988mmol) 1,3-亚苯基二胺和 194.5mg (0.9938mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酐酐而进行, 得到 0.57g 共聚酰胺酸 No. 2; $[\eta] = 0.28\text{dL/g}$ 。

[0407] 实施例 12

[0408] 12.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0409]

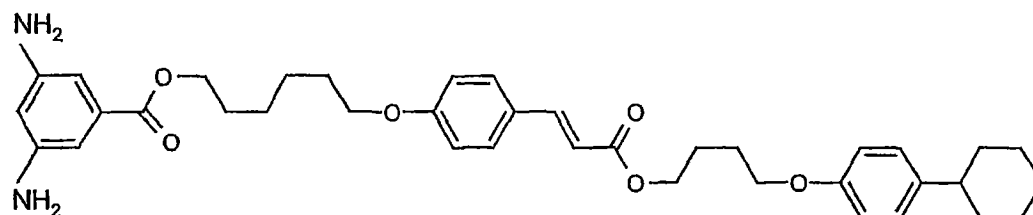


[0410] 12.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 0.5138mg (0.7799mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 152.9mg (0.7799mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酐酐而进行, 得到 0.65g 聚酰胺酸 No. 9; $[\eta] = 1.09\text{dL/g}$ 。

[0411] 实施例 13

[0412] 13.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯。

[0413]

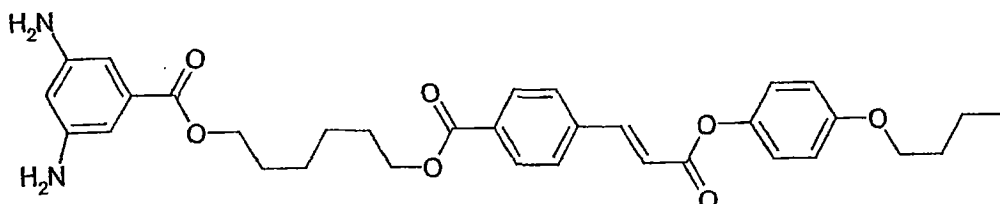


[0414] 13.2 类似于实施例 2, 共聚酰胺酸的制备使用 0.500g (0.7952mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-[4-(4-环己基苯氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 21.5mg (0.1988mmol) 1,3-亚苯基二胺和 194.9mg (0.9938mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酸酐而进行, 得到 0.62g 共聚酰胺酸 No. 3; $[\eta] = 0.28\text{dL/g}$ 。

[0415] 实施例 14

[0416] 14.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}己基酯。

[0417]

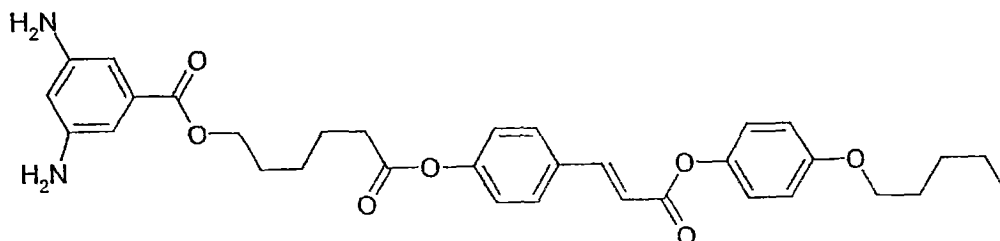


[0418] 14.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 433.5mg (0.754mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}己基酯和 335.1mg (0.754mmol) 4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸二酸酐而进行, 在室温下在真空下干燥之后, 得到 0.499g 聚酰胺酸 No. 10, 白色粉末形式; $[\eta] = 0.37\text{dL/g}$ 。

[0419] 实施例 15

[0420] 15.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基氧基羰基}戊基酯。

[0421]

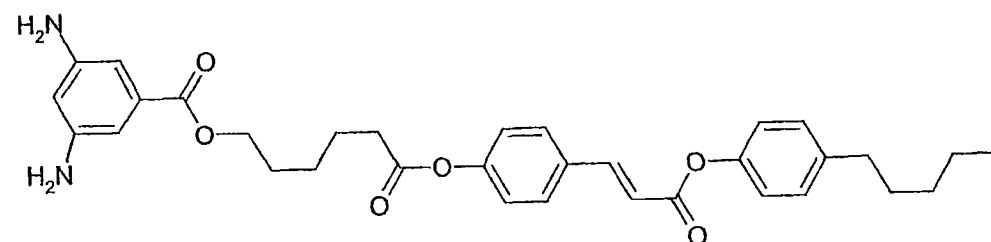


[0422] 15.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 1.000g (1.740mmol) 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基氧基羰基}戊基酯, 512.0mg (1.705mmol) 4-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)四氢萘-1,2-二羧酸二酸酐而进行, 得到 0.81g 聚酰胺酸 No. 11; $[\eta] = 0.17\text{dL/g}$ 。

[0423] 实施例 16

[0424] 16.1 类似于实施例 1, 合成 3,5 二氨基苯甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基氧基羰基}戊基酯。

[0425]



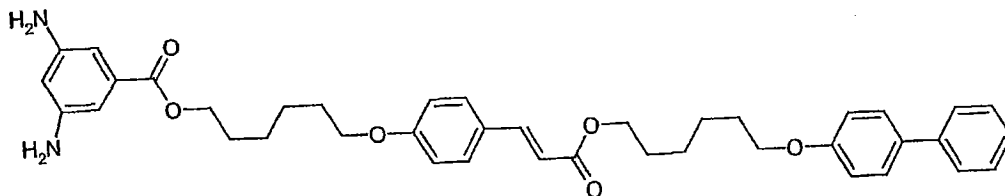
[0426] 16.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 1.000g (1.790mmol) 3,5 二氨基苯

甲酸 5-{4-[(1E)-3-(4-戊基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基氧基羰基}戊基酯, 393.2mg (1.754mmol) 2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酸酐而进行, 得到 0.71g 聚酰胺酸 No. 12; $[\eta] = 0.38\text{dL/g}$ 。

[0427] 实施例 17

[0428] 17.1 类似于实施例 1, 合成 3,5-二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(1,1'-联苯-4-基氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基}苯氧基}己基酯。

[0429]

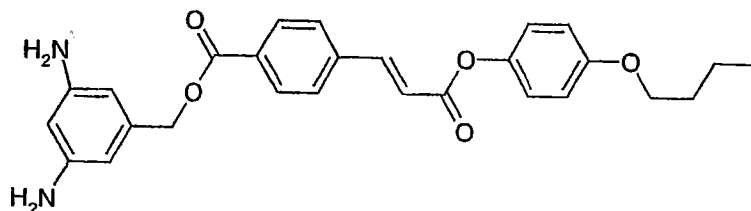


[0430] 17.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 0.500mg (0.8029mmol) 3,5-二氨基苯甲酸 6-{4-[(1E)-3-(1,1'-联苯-4-基氧基)丁氧基]-3-氧代丙-1-烯基}苯氧基}己基酯, 157.5mg (0.8029mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酸酐而进行, 得到 0.62g 聚酰胺酸 No. 13; $[\eta] = 0.66\text{dL/g}$ 。

[0431] 实施例 18

[0432] 18.1 类似于实施例 1, 合成 {4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}甲基 3,5-二氨基苄基。

[0433]



[0434] 18.2 类似于实施例 2, 聚酰胺酸的制备使用 0.660mg (1.401mmol) {4-[(1E)-3-(4-丁基氧基苯氧基)-3-氧代丙-1-烯基]苯基羰基氧基}甲基 3,5-二氨基苄基, 274.78mg (1.401mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酸酐而进行, 得到 0.81g 聚酰胺酸 No. 14; $[\eta] = 0.48\text{dL/g}$ 。

[0435] 为了对比评估, 聚酰胺酸使用上述已有技术所覆盖和以下描述的二胺制成:

[0436] 对比例 1 (垂直排列)

[0437] 聚合反应步骤 A (形成聚酰胺酸)

[0438] 制备类似于实施例 2 使用 500.0mg (0.858mmol) 3,5-二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-十一烷基氧基-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 168.3mg (0.858mmol) 1,2,3,4-环丁四羧酸二酸酐而进行, 得到 0.56g 对比聚酰胺酸 No. 1; $[\eta] = 0.73\text{dL/g}$ 。

[0439] 对比例 2 (平面排列)

[0440] 聚合反应步骤 A (形成聚酰胺酸)

[0441] 制备类似于实施例 2 使用 501.3mg (1.1328mmol) 3,5-二氨基苯甲酸 6-{2-甲氧基-4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基酯, 222.2mg (1.1328mmol) 1,2,

3,4- 环丁四羧酸二酐而进行,得到 0.61g 对比聚酰胺酸 No. 2 ; $[\eta] = 0.84\text{dL/g}$ 。

[0442] 对比例 3(垂直排列)

[0443] 聚合反应步骤 A(形成聚酰胺酸)

[0444] 制备类似于实施例 2 使用 500.0mg(0.849mmol)3,5- 二氨基苯甲酸 6-[[((2E)-3-{4-[(4- 戊基氧基苯甲酰基)氧基]苯基}丙-2-烯酰基)氧基]己基酯, 166.6mg(0.849mmol)1,2,3,4- 环丁四羧酸二酐而进行,得到 0.52g 对比聚酰胺酸 No3 ; $[\eta] = 0.31\text{dL/g}$ 。

[0445] 对比例 4(平面排列)

[0446] 聚合反应步骤 A(形成聚酰胺酸)

[0447] 制备类似于实施例 2 使用 2.000g(3.653mmol)3,5- 二氨基苯甲酸 6-[[((2E)-3-{4-[(4- 甲氧基苯甲酰基)氧基]苯基}丙-2-烯酰基)氧基]己基酯, 716.5mg(3.653mmol)1,2,3,4- 环丁四羧酸二酐而进行,得到 2.55g 对比聚酰胺酸 No. 4 ; $[\eta] = 0.33\text{dL/g}$ 。

[0448] 实施例 19

[0449] 为了生产具有确定的倾斜角的取向层的实施例

[0450] 聚酰胺酸 No. 1(实施例 2) 在环戊酮中的 2%溶液在 $0.2\mu\text{m}$ Teflon 过滤器上过滤并在旋涂装置中在 3000rev/min 下在 60 秒内施用到已涂有铟-氧化锡(ITO) 的玻璃板上。所得膜随后在 130°C 下预干燥 15 分钟并随后在 200°C 下亚酰胺化 1h 以形成聚酰亚胺膜。将如此得到的 LPP 膜用线性偏振 UV 光 ($30\text{mJ}/\text{cm}^2$) 照射,光的入射方向相对板垂直线倾斜 20° 至 40° 。光的偏振方向被保持在光的入射方向和板垂直线所确定的平面上。由这两个板得到具有 $20\mu\text{m}$ 间距的单元,使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。将单元随后在 100°C 下填充以各向同性相的液晶混合物 MLC6609(来自 Merck)。该单元随后在 $0.1^{\circ}/\text{min}$ 至 $2^{\circ}/\text{min}$ 的速率下逐渐冷却至室温。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。该平行单元通过晶体旋转方法测定的倾斜角是 88.5° 。

[0451] 实施例 20

[0452] 确定倾斜角的光-稳定性

[0453] 例如在前述实施例 19 中提供的具有确定的倾斜角 88.5° 的取向层使用 HANAU SUN 测试仪装置进行光-稳定性实验。在该样品上的光冲击具有在 400nm 处的截断值和 $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照射度。倾斜角在 800h 时间内保持稳定。

[0454] 实施例 21

[0455] 确定电压保持率(VHR)

[0456] 将两个按照以上实施例 19 涂覆的玻璃板在 4 分钟内用线性偏振 UV 光垂直地照射。由这两个板得到具有 $10\mu\text{m}$ 间距的单元,使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。该单元随后在高真空下在 120°C 下保持 14h 和然后在真空下在室温下填充以 TFT 液晶混合物 MLC6610(来自 Merck)。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。在测试电压保持率(VHR) 之前,将该单元首先在 120°C 下老化 50h。 V_0 (在 $t = 0$ 时的 V) = 0.2V 的具有电压浪涌 $64\mu\text{s}$ 的电压衰减 $V(T = 20\text{ms})$ 随后 $T = 20\text{ms}$ 内测定。由 $\text{VHR} = V_{\text{rms}}(t = T)/V_0$ 给出的随后确定的电压保持率是 96% (在室温下) 和 92% (在 80°C 下)。

[0457] 实施例 22

[0458] 用于生产具有确定的倾斜角的取向层的对比例 A

[0459] 两个涂有对比聚酰胺酸 No. 1 (用于实施例 19 的相同步骤) 的玻璃板用线性偏振 UV 光 ($90\text{mJ}/\text{cm}^2$) 照射, 光的入射方向相对板垂直线倾斜 40° 。光的偏振方向被保持在光的入射方向和板垂直线所确定的平面上。由这两个板得到具有 $20\text{ }\mu\text{m}$ 间距的单元, 使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。将单元随后在 100°C 下填充以各向同性相的液晶混合物 MLC6609 (来自 Merck)。该单元随后在 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率下逐渐冷却至室温。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。该平行单元通过晶体旋转方法测定的倾斜角是 89° 。

[0460] 实施例 23

[0461] 用于确定电压保持率 (VHR) 的对比例 A

[0462] 两个涂有对比聚酰胺酸 No. 1 (用于实施例 19 的相同步骤) 的玻璃板用线性偏振 UV 光在 4 分钟内垂直地照射。由这两个板得到具有 $10\text{ }\mu\text{m}$ 间距的单元, 使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。该单元随后在高真空下在 120°C 下保持 14h 和然后在真空下在室温下填充以 TFT 液晶混合物 MLC6610 (来自 Merck)。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。在测试电压保持率 (VHR) 之前, 将该单元首先在 120°C 下老化 50h。 V_0 (在 $t = 0$ 时的 V) = 0.2V 的具有电压浪涌 $64\text{ }\mu\text{s}$ 的电压衰减 $V(T = 20\text{ms})$ 随后 $T = 20\text{ms}$ 内测定。由 $\text{VHR} = V_{\text{rms}}(t = T)/V_0$ 给出的随后确定的电压保持率是 96% (在室温下) 和 77% (在 80°C 下)。

[0463] 实施例 24

[0464] 用于确定倾斜角的光 - 稳定性的对比例 A

[0465] 按照实施例 22 的具有确定的倾斜角的取向层使用 HANAU SUN 测试仪装置进行光 - 稳定性实验。在该样品上的光冲击具有在 400nm 处的截断值和 $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照射度。倾斜角在 800h 时间内不稳定。

[0466] 实施例 25

[0467] 用于生产具有确定的倾斜角的取向层的对比例 B

[0468] 两个涂有对比聚酰胺酸 No. 2 (用于实施例 19 的相同步骤) 的玻璃板用线性偏振 UV 光 ($90\text{mJ}/\text{cm}^2$) 照射, 光的入射方向相对板垂直线倾斜 40° 。光的偏振方向被保持在光的入射方向和板垂直线所确定的平面上。由这两个板得到具有 $20\text{ }\mu\text{m}$ 间距的单元, 使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。将单元随后在 100°C 下填充以各向同性相的液晶混合物 MLC6609 (来自 Merck)。该单元随后在 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率下逐渐冷却至室温。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。该平行单元通过晶体旋转方法测定的倾斜角是 0° 。

[0469] 实施例 26

[0470] 用于确定电压保持率 (VHR) 的对比例 B

[0471] 两个涂有对比聚酰胺酸 No. 2 (用于实施例 19 的相同步骤) 的玻璃板用线性偏振 UV 光在 4 分钟内垂直地照射。由这两个板得到具有 $10\text{ }\mu\text{m}$ 间距的单元, 使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。该单元随后在高真空下在 120°C 下保持 14h 和然后在真空下在室温下填充以 TFT 液晶混合物 MLC6610 (来自 Merck)。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。在测试电压保持率 (VHR) 之前, 将该单元首先在 120°C 下老化 50h。

V_0 (在 $t = 0$ 时的 V) = 0.2V 的具有电压浪涌 $64 \mu s$ 的电压衰减 $V(T = 20ms)$ 随后 $T = 20ms$ 内测定。由 $VHR = V_{rms}(t = T)/V_0$ 给出的随后确定的电压保持率是 99% (在室温下) 和 94% (在 $80^\circ C$ 下)。

[0472] 实施例 27

[0473] 用于生产具有确定的倾斜角的取向层的对比例 C

[0474] 两个涂有对比聚酰胺酸 3 (用于实施例 19 的相同步骤) 的玻璃板用线性偏振 UV 光 ($50mJ/cm^2$) 照射, 光的入射方向相对板垂直线倾斜 20° 至 40° 。光的偏振方向被保持在光的入射方向和板垂直线所确定的平面上。由这两个板得到具有 $20 \mu m$ 间距的单元, 使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。将单元随后在 $100^\circ C$ 下填充以各向同性相的液晶混合物 MLC6609 (来自 Merck)。该单元随后在 $0.1^\circ C/min$ 至 $2^\circ C/min$ 的速率下逐渐冷却至室温。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。该平行单元通过晶体旋转方法测定的倾斜角是 88.5° 。

[0475] 实施例 28

[0476] 用于确定电压保持率 (VHR) 的对比例 C

[0477] 两个涂有对比聚酰胺酸 3 (用于实施例 19 的相同步骤) 的玻璃板用线性偏振 UV 光在 4 分钟内垂直地照射。由这两个板得到具有 $10 \mu m$ 间距的单元, 使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。该单元随后在高真空下在 $120^\circ C$ 下保持 14h 和然后在真空下在室温下填充以 TFT 液晶混合物 MLC6610 (来自 Merck)。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。在测试电压保持率 (VHR) 之前, 将该单元首先在 $120^\circ C$ 下老化 50h。 V_0 (在 $t = 0$ 时的 V) = 0.2V 的具有电压浪涌 $64 \mu s$ 的电压衰减 $V(T = 20ms)$ 随后 $T = 20ms$ 内测定。由 $VHR = V_{rms}(t = T)/V_0$ 给出的随后确定的电压保持率是 82% (在室温下) 和 56% (在 $80^\circ C$ 下)。

[0478] 实施例 29

[0479] 用于确定倾斜角的光 - 稳定性的对比例 C

[0480] 按照实施例 27 的具有确定的倾斜角的取向层使用 HANAU SUN 测试仪装置进行光 - 稳定性实验。在该样品上的光冲击具有在 $400nm$ 处的截断值和 $60mW/cm^2$ 的照射度。倾斜角在 800h 时间内稳定。

[0481] 实施例 30

[0482] 用于生产具有确定的倾斜角的取向层的对比例 D

[0483] 两个涂有对比聚酰胺酸 No. 4 (用于实施例 19 的相同步骤) 的玻璃板用线性偏振 UV 光 ($30mJ/cm^2$) 照射, 光的入射方向相对板垂直线倾斜 20° 至 40° 。光的偏振方向被保持在光的入射方向和板垂直线所确定的平面上。由这两个板得到具有 $20 \mu m$ 间距的单元, 使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。将单元随后在 $100^\circ C$ 下填充以各向同性相的液晶混合物 MLC6609 (来自 Merck)。该单元随后在 $0.1^\circ C/min$ 至 $2^\circ C/min$ 的速率下逐渐冷却至室温。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。该平行单元通过晶体旋转方法测定的倾斜角是 0° 。

[0484] 实施例 31

[0485] 用于确定电压保持率 (VHR) 的对比例 D

[0486] 将两个按照实施例 30 涂覆的玻璃板在 4 分钟内用线性偏振 UV 光垂直地照射。由

这两个板得到具有 $10\ \mu\text{m}$ 间距的单元,使得照明表面相互面对且以前的照明偏振方向是平行的。该单元随后在高真空下在 120°C 下保持 14h 和然后在真空下在室温下填充以 TFT 液晶混合物 MLC6610(来自 Merck)。在交叉偏振器之间观察到均匀取向的液晶层。在测试电压保持率 (VHR) 之前,将该单元首先在 120°C 下老化 50h。 V_0 (在 $t = 0$ 时的 V) = 0.2V 的具有电压浪涌 $64\ \mu\text{s}$ 的电压衰减 $V(T = 20\text{ms})$ 随后 $T = 20\text{ms}$ 内测定。由 $\text{VHR} = V_{\text{rms}}(t = T)/V_0$ 给出的随后确定的电压保持率是 99.5% (在室温下) 和 93.9% (在 80°C 下)。