



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216364 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201080003200. 2

C08J 5/22 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 12

G02F 1/133 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2009-0002316 2009. 01. 12 KR

10-2010-0002496 2010. 01. 12 KR

(56) 对比文件

WO 2009/091227 A2, 2009. 07. 23,

CN 101098840 A, 2008. 01. 02, 权利要求

1-19.

WO 2009/091227 A2, 2009. 07. 23,

CN 1989226 A, 2007. 06. 27, 权利要求 1-12.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2010/000171 2010. 01. 12

审查员 王欢

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/080010 KO 2010. 07. 15

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 柳东雨 全成浩 崔大胜 元永喆

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08G 61/02 (2006. 01)

C08G 61/00 (2006. 01)

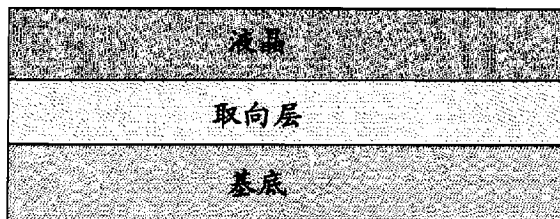
权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

包含含有卤素取代基的光反应性官能团的降冰片烯聚合物、该聚合物的制备方法、和使用该聚合物的取向层

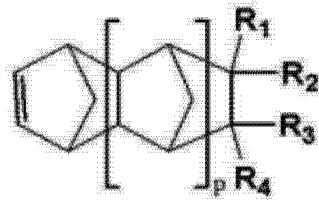
(57) 摘要

本发明涉及一种光反应性降冰片烯聚合物、该聚合物的制备方法、和使用该聚合物的取向层，其中所述光反应性降冰片烯聚合物包含具有卤素取代基团、特别是氟取代基团的光反应性官能团，从而使取向层内产生组分梯度而提高取向率、取向性和粘合性。



1. 一种取向层,包含一种包括化学式 1 所代表的降冰片烯单体的光反应性降冰片烯聚合物和丙烯酸酯粘合剂树脂,

其中所述取向层是通过将光反应性降冰片烯聚合物与丙烯酸酯粘合剂树脂和光敏引发剂混合,将其溶解于有机溶剂中,然后将其涂在基底上并 UV- 固化而制备:



化学式 1

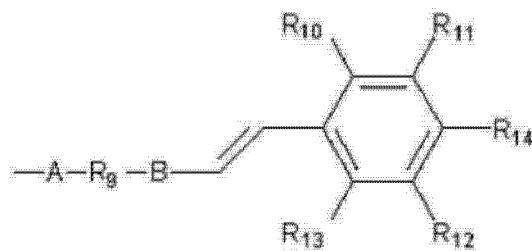
在所述化学式 1 中,

p 是 0 至 4 的整数 ;和

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少一个为选自化学式 1a 所代表的基团的基团 ;

它们的剩余部分是相同的或彼此不同的并且独立地选自氢 ;卤素 ;直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1 - C_{20} 烷基基团 :卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基 ;直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2 - C_{20} 烯基基团 :卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基 ;直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2 - C_{20} 炔基基团 :卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基 ;未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_3 - C_{12} 环烷基基团 :卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基 ;未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_6 - C_{40} 芳基基团 :卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基 ;和包含氧、氮、磷、硫、硅和硼中的至少一个的极性基团 ;和

当所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均不为氢、卤素或极性基团时, R_1 和 R_2 二者或 R_3 和 R_4 二者可彼此连接形成 C_1 - C_{10} 亚烷基基团,或 R_1 或 R_2 可连接 R_3 和 R_4 中的一个而形成饱和的或不饱和的 C_4 - C_{12} 脂肪环或 C_6 - C_{24} 芳香环 ;和



化学式 1a

在所述化学式 1a 中,

A 是直连键 ;和

B 选自直连键、取代的或未取代的 C_1-C_{20} 亚烷基、羰基、羧基、酯、取代的或未取代的 C_6-C_{40} 亚芳基,和取代的或未取代的 C_6-C_{40} 亚杂芳基 ;

R_9 是直连键 ;和

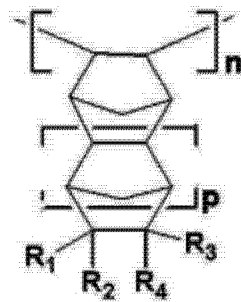
R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 中的至少一个为卤素或卤素取代的 C_1-C_{20} 烷基 ;

它们的剩余部分为相同的或彼此不同的并且独立选自氢、取代的或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、取代的或未取代的 C_1-C_{20} 烷氧基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基、取代的或未取代的 C_6-C_{40} 芳基、包含 14 族、15 族或 16 族的杂原子的 C_6-C_{40} 杂芳基、取代的或未取代的 C_6-C_{40} 烷氧芳基。

2. 权利要求 1 的取向层,其中,所述化学式 1a 中的卤素选自 F、Cl、Br 和 I。

3. 权利要求 1 的取向层,其中,所述化学式 1 的 R_1 是由化学式 1a 所代表,化学式 1a 的 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 中的至少一个为 F 或用 F 取代的 C_1-C_{20} 烷基,并且它们的剩余部分为氢。

4. 权利要求 1 的取向层,其中,所述光反应性降冰片烯聚合物包括化学式 2 所代表的重复单元 :



化学式 2

在所述化学式 2 中, n 为 50 至 5,000, 并且 p 、 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 与化学式 1 中所定义的相同。

5. 权利要求 1 的取向层,其中所述光反应性降冰片烯聚合物的重均分子量在 10,000 至 1,000,000 的范围。

6. 权利要求 1 的取向层,其中所述丙烯酸酯粘合剂树脂包括选自以下的至少一种丙烯酸酯:季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯。

7. 权利要求 1 的取向层,其中所述取向层形成于基底上,并且光反应性降冰片烯聚合物在取向层的上部比靠近基底的取向层的下部有更高的含量。

8. 一种取向层,包含一种光反应性降冰片烯聚合物,选自:聚[(4-氟-肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯]、聚[(3-氟-肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯]、聚[(3,4-二氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯]、聚[(全氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯]和聚[(4-氟-肉桂酸)-5-降冰片烯-2-酯],

和

丙烯酸酯粘合剂树脂,

其中所述取向层是通过将光反应性降冰片烯聚合物与丙烯酸酯粘合剂树脂和光敏引发剂混合,将其溶解于有机溶剂中,然后将其涂在基底上并 UV- 固化而制备。

包含含有卤素取代基的光反应性官能团的降冰片烯聚合物、该聚合物的制备方法、和使用该聚合物的取向层

技术领域

[0001] 本发明涉及包含光反应性降冰片烯单体的光反应性降冰片烯聚合物、该聚合物的制备方法、和使用该聚合物的取向层,并且更具体地,涉及包含具有优异粘合性并且可在液晶取向率和取向性上改进的光反应性降冰片烯单体的光反应性降冰片烯聚合物、该聚合物的制备方法、和使用该聚合物的取向层。本申请要求 2009 年 1 月 12 日在韩国特许厅提交的韩国专利 10-2009-0002316 的优先权,其公开内容在此通过引证的方式纳入本文。

背景技术

[0002] 近来,随着液晶显示器大型化,其用途从如手机或笔记本电脑等个人用途向如壁挂式电视机等家庭用途扩张,从而要求液晶显示器具有高清晰度、高保真度和宽视角。具体而言,通过薄膜晶体管驱动的薄膜晶体管-液晶显示器(TFT-LCD),由于单个像素独立作用,因此具有非常快的液晶反应速度,从而能够实现高清晰度动态图像,因此其应用范围逐渐扩大。

[0003] 为了用作 TFT-LCD 中的光开关,应该首先将液晶以规定方向取向于显示单元最内层部分的 TFT 层上,为此使用液晶取向层。

[0004] 至今以来、将液晶取向在 LCD 中的方法——称作“摩擦方法(rubbing process)”——包括将耐热聚合物如聚酰亚胺涂敷于透明玻璃上形成聚合物取向层,将用尼龙或人造丝等摩擦布包裹的旋转辊快速旋转并摩擦取向层,从而进行取向。

[0005] 然而,所述摩擦方法可能会在液晶取向剂表面留下机械划痕或产生大量的静电,从而破坏薄膜晶体管。而且,由摩擦布产生的细小纤维等可引起不良的产生,从而阻碍生产率的提高。

[0006] 为了克服这些摩擦方法中存在的问题并在生产力方面创新,一种将液晶取向的新的设计方法是通过 UV 即光来进行液晶取向(在下文中称作“光控取向”)。

[0007] 光控取向指用如下的机制,即:用预极化的 UV 射线诱导聚合物的光敏基团发生光反应,在该过程中聚合物的主链以规定方向取向,结果、形成液晶取向的光聚合取向层。

[0008] 光控取向的代表性实例有 M. Schadt 等(Jpn. J. Appl. Phys., 31 卷,1992,2155)、Dae S. Kang 等(美国专利 5,464,669)、Yuriy Reznikov (Jpn. J. Appl. Phys., 34 卷,1995, L1000)发表的通过光聚合进行的光控取向。

[0009] 在以上文献和专利中,主要将聚肉桂酸酯聚合物如 PVCN (poly (vinyl cinnamate))和 PVMC (poly (vinyl methoxycinnamate))用作光控取向聚合物。在光控取向所述聚合物时,UV 辐射可使肉桂酸酯基团中的双键经历 [2+2] 环加成反应而形成环丁烷(cyclobutane),从而形成各向异性,使液晶分子取向于一个方向,诱导液晶的取向。

[0010] 关于常规的光控取向聚合物,在日本专利公开文本平 11-181127 中公开了一种聚合物取向层的制备方法及由此方法制备的取向层,其中,该聚合物在聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯等主链上具有包含光反应性基团如肉桂酸酯基团等的侧链。然而,由于所述聚合

物主链的热稳定性差,以至于对取向层的稳定性也产生不良影响。而且,不容易控制经肉桂酸酯取代基团的光反应速率。

[0011] 韩国专利公开文本 2002-006819 公开了一种由聚甲基丙烯酸酯聚合物制成的光控取向层的使用,但是、当为记载的聚合物情况时,具有表面硬度和粘合力差的缺点。

[0012] 为解决所述问题,可通过将含有光反应性基团的聚合物和作为粘合剂的单体如丙烯酸酯或环氧进行结合,并进行涂布硬化处理。这样,可以通过光诱导得到更高硬度的取向层。然而,该方法导致影响液晶取向的光反应基团浓度降低,最终导致取向性降低。

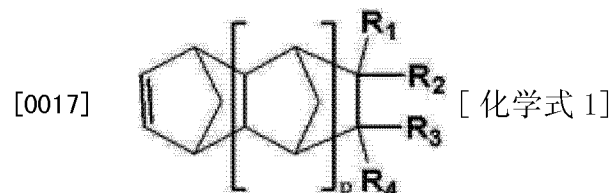
发明内容

[0013] 技术目的

[0014] 为解决这些问题,本发明的目标是提供一种通过改变光反应性官能团的取代基来改变光控取向层的组成从而提高取向层取向能力的聚合物。

[0015] 技术方案

[0016] 本发明提供一种包括如下化学式 1 所代表的降冰片烯单体的光反应性降冰片烯聚合物:



[0018] 在化学式 1 中,

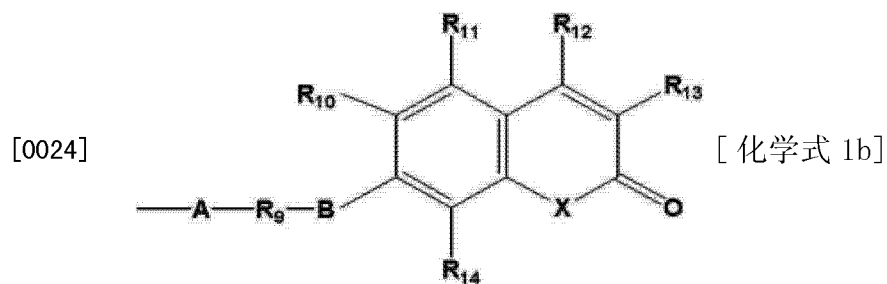
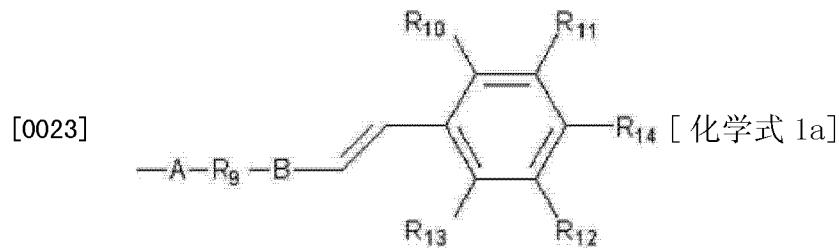
[0019] p 是 0 至 4 的整数;并且

[0020] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少一个为选自化学式 1a 所代表的基团和化学式 1b 所代表的基团的基团;

[0021] 它们的剩余部分是相同的或彼此不同的并且独立地选自氢;卤素;直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1 - C_{20} 烷基基团:卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基;直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2 - C_{20} 烯基基团:卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基;直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2 - C_{20} 炔基基团:卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基;未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_3 - C_{12} 环烷基基团:卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基;未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_6 - C_{40} 芳基基团:卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基;和包含氧、氮、磷、硫、硅和硼中的

至少一个的极性基团(polar group);并且

[0022] 当所述 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均不为氢、卤素或极性基团时, R_1 和 R_2 二者或 R_3 和 R_4 二者可彼此连接形成 C_1 - C_{10} 亚烷基基团, 或 R_1 或 R_2 可连接 R_3 和 R_4 中的一个而形成饱和的或不饱和的 C_4 - C_{12} 脂肪环或 C_6 - C_{24} 芳香环;



[0025] 在化学式 1a 和 1b 中,

[0026] A 是直连键、-O-、-S- 或 -NH-; 和

[0027] B 选自直连键、取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基、羰基、羧基、酯、取代的或未取代的 C_6 - C_{40} 亚芳基, 和取代的或未取代的 C_6 - C_{40} 亚杂芳基; 和

[0028] X 为 -O- 或 -S-; 和

[0029] R_9 选自直连键、取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基、取代的或未取代的 C_2 - C_{20} 亚烯基、取代的或未取代的 C_3 - C_{12} 亚环烷基、取代的或未取代的 C_6 - C_{40} 亚芳基、取代的或未取代的 C_7 - C_{15} 亚芳基烷基、取代的或未取代的 C_2 - C_{20} 亚炔基; 和

[0030] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 中的至少一个为卤素或卤素取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

[0031] 它们的剩余部分为相同的或彼此不同的并且独立选自取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 芳氧基、取代的或未取代的 C_6 - C_{40} 芳基、包括 14 族、15 族或 16 族的杂原子的 C_6 - C_{40} 杂芳基、取代的或未取代的 C_6 - C_{40} 烷氧芳基。

[0032] 本发明还提供一种光反应性降冰片烯聚合物的制备方法, 所述方法包括将化学式 1 代表的降冰片烯单体于 10 - 200°C 在催化剂组合物的存在下进行聚合的步骤, 其中, 催化剂组合物包括包含 10 族过渡金属的前催化剂(procatalyst) 和共催化剂。

[0033] 本发明还提供一种包含所述光反应性降冰片烯聚合物的取向层。

[0034] 本发明还提供一种包含所述光反应性降冰片烯聚合物的取向膜。

[0035] 发明效果

[0036] 由于本发明的所述光反应性降冰片烯聚合物包含卤素取代基团, 当使用所述光反应性降冰片烯聚合物制备取向层时, 比其他添加剂更向表面暴露, 因此能够提高取向率、取向性和粘合性。

附图说明

[0037] 图 1 是示出本发明的取向层的一种结构的视图。

[0038] 图 2 是将本发明一个实施例的光反应性降冰片烯聚合物与常规的聚(乙烯醇肉桂酸酯)在热稳定方面进行比较的视图。

[0039] 图 3 是表示通过使用 UV-可见光谱仪(UV-Vis spectrometer)研究各向异性和反应性的视图。

[0040] 图 4 是表示本发明试验例 3 的取向层的 ESCA 结果的视图。

具体实施方式

[0041] 在下文中,将更加详细地说明本发明。

[0042] 本发明的光反应性降冰片烯聚合物的特征在于,包含一种如上化学式 1 所代表的降冰片烯单体。本发明的光反应性降冰片烯聚合物在结构上结实,并且 Tg (>300° C) 高,因此、在热稳定性方面优于任何已知的使用丙烯酸酯聚合物的光反应性聚合物。(见图 2)

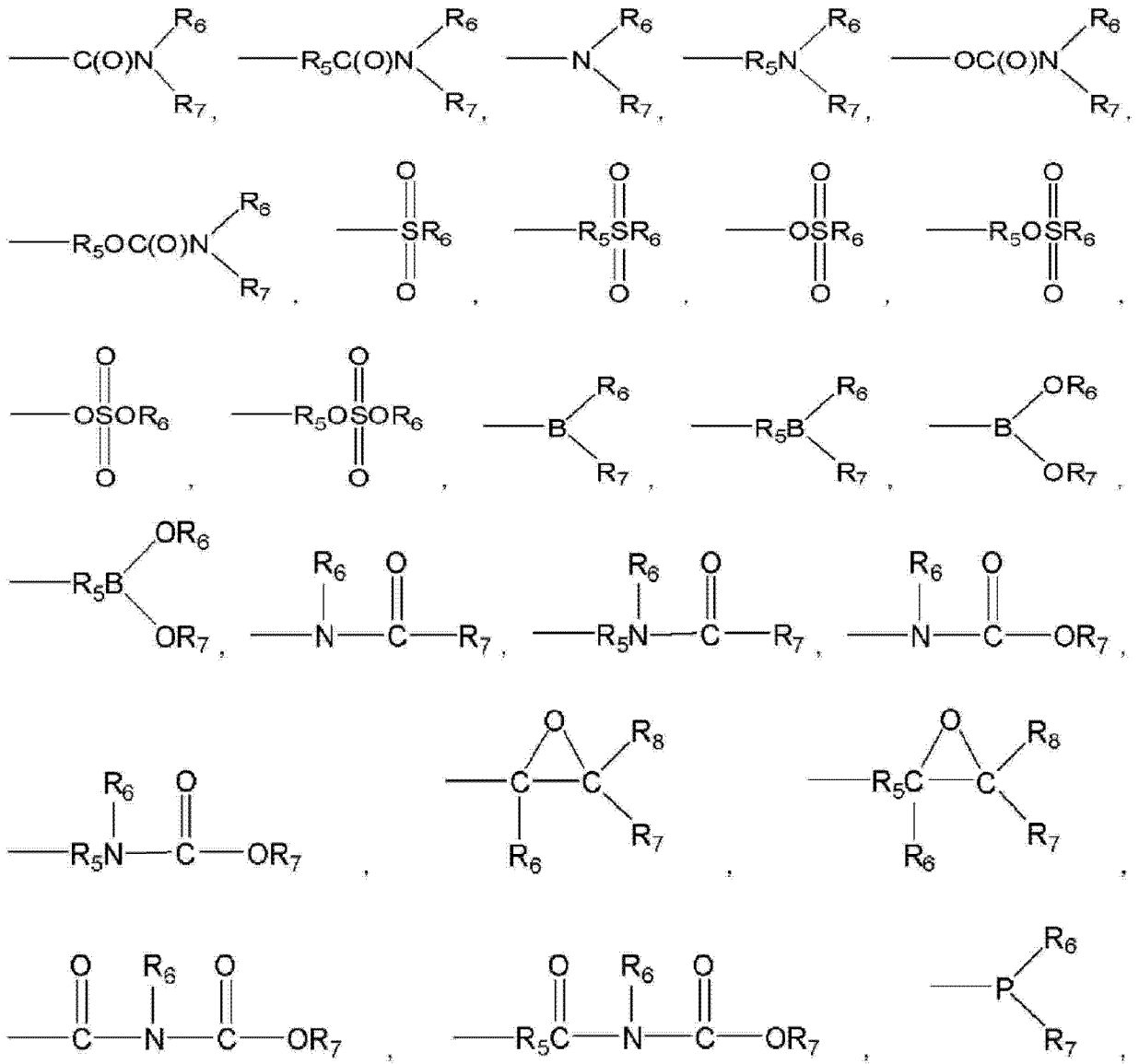
[0043] 本发明的光反应性降冰片烯聚合物包括包含一种光反应性官能团的降冰片烯单体,通过嵌入卤素取代基团,从而提高 UV 辐射的光反应性和粘合性。

[0044] 具体而言,本发明的光反应性降冰片烯聚合物包括一种降冰片烯单体,在单体中光反应性肉桂酸酯基团与降冰片烯共价键合。通过在光反应性基团中嵌入卤素取代基团,包含所述光反应性降冰片烯聚合物的取向层产生取向层中的“组分梯度”并因此改进液晶取向能力。所述取向层中的“组分梯度”是指一种现象,即:将粘合剂和形成取向层的取向层聚合物涂至基底上之后,越靠近于基底则越大量存在粘合剂,而越更远离基底则越大量存在取向层物质;或反之亦然。在本发明中,具有卤素取代基团的光反应性物质与其他取代基团相比更强烈地造成关于基底的该组分梯度现象。特别是,当光反应性物质用氟取代时,依靠基底的组分梯度由于独特低极性而更加严重地发生。例如,如果基底具有高的极性,则因排斥力使得粘合剂更加大量存在于基底附近且光反应性物质更加大量存在于表面附近,即与液晶相遇的地方偏多。取向物质在它和液晶相遇的地方存在的越多,则越提高液晶的取向性。

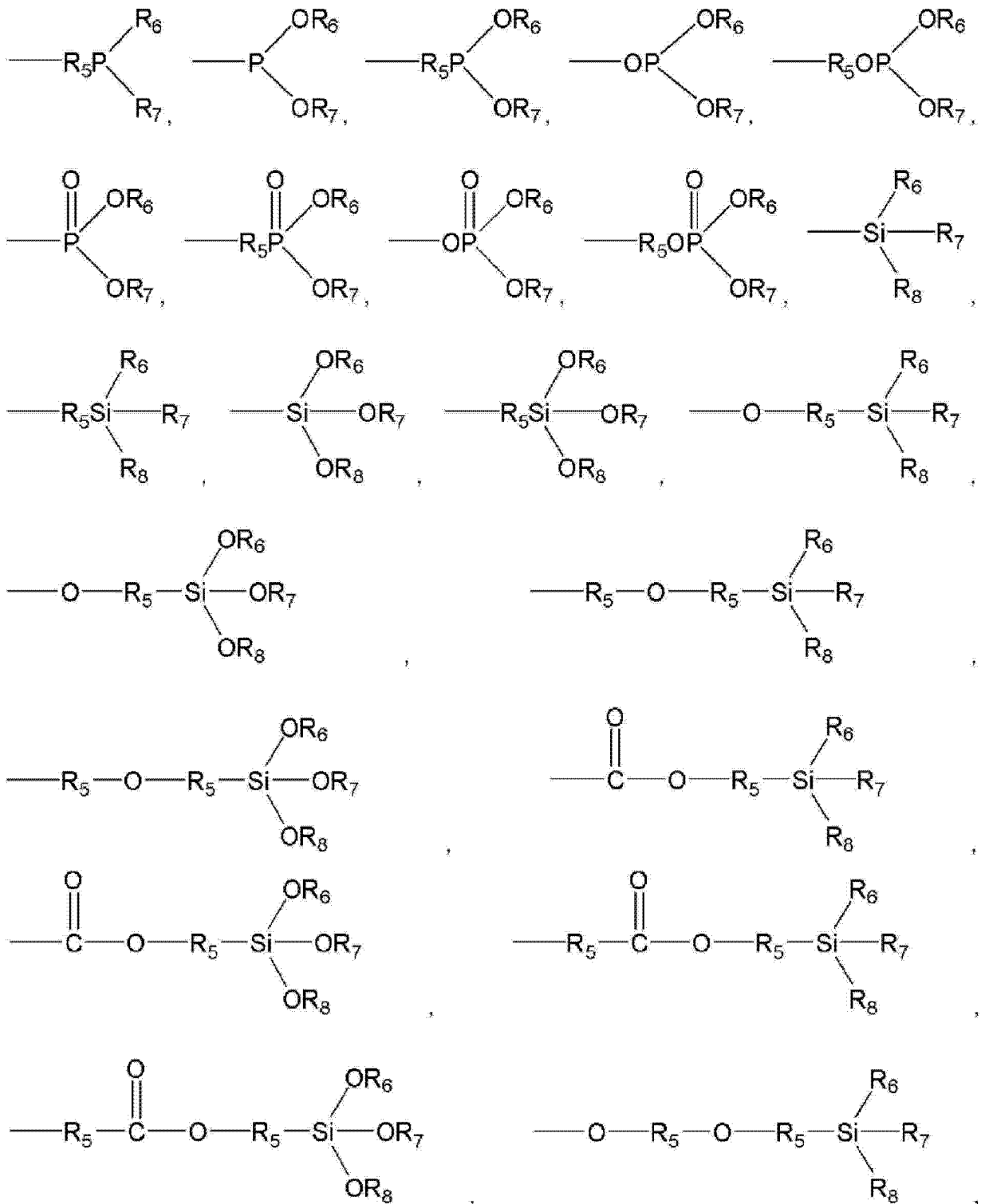
[0045] 在本发明的光反应性降冰片烯聚合物中,对化学式 1 所代表的降冰片烯单体进行更详细的说明如下。

[0046] 特别地,化学式 1 中的极性基团为 $-R_5OR_6$ 、 $-OR_6$ 、 $-OC(O)OR_6$ 、 $-R_5OC(O)OR_6$ 、 $-C(O)OR_6$ 、 $-R_5C(O)OR_6$ 、 $-C(O)R_6$ 、 $-R_5C(O)R_6$ 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-R_5OC(O)R_6$ 、 $-(R_5O)_m-OR_6$ 、 $-(OR_5)_m-OR_6$ 、 $-C(O)-O-C(O)R_6$ 、 $-R_5C(O)-O-C(O)R_6$ 、 $-SR_6$ 、 $-R_5SR_6$ 、 $-SSR_6$ 、 $-R_5SSR_6$ 、 $-S(=O)R_6$ 、 $-R_5S(=O)R_6$ 、 $-R_5C(=S)R_6$ 、 $-R_5C(=S)SR_6$ 、 $-R_5SO_3R_6$ 、 $-SO_3R_6$ 、 $-R_5N=C=S$ 、 $-N=C=S$ 、 $-NCO$ 、 $-R_5-NCO$ 、 $-CN$ 、 $-R_5CN$ 、 $-NNC(=S)R_6$ 、 $-R_5NNC(=S)R_6$ 、 $-NO_2$ 、 $-R_5NO_2$ 、

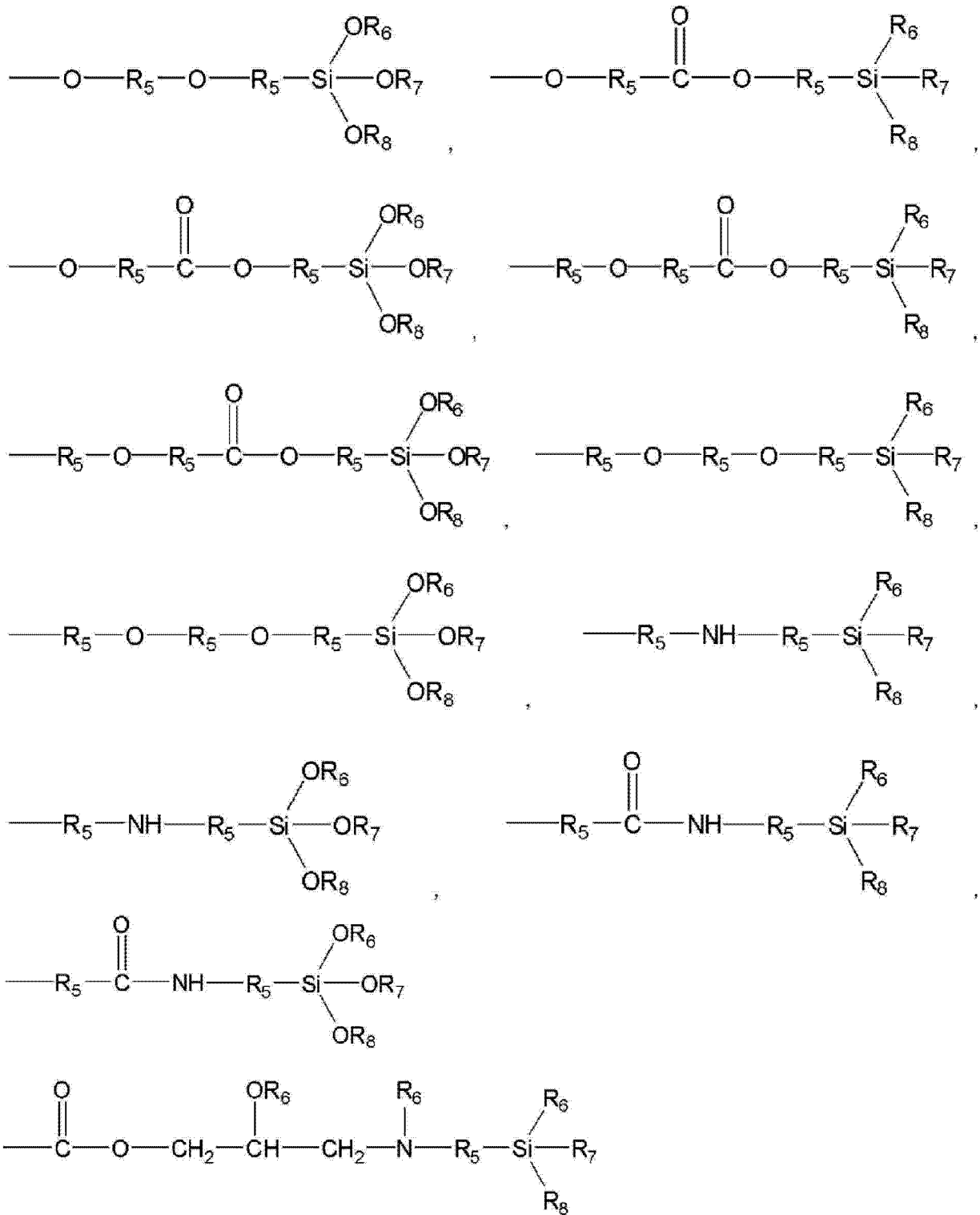
[0047]



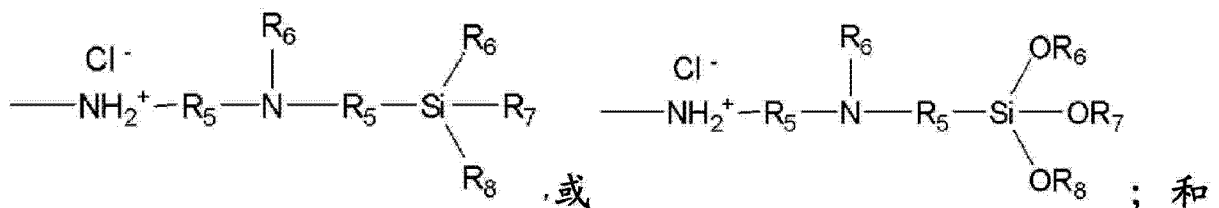
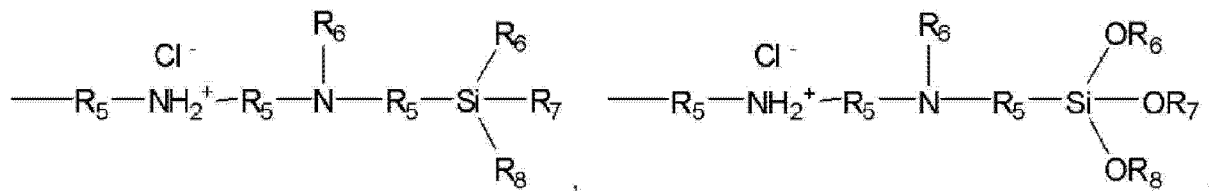
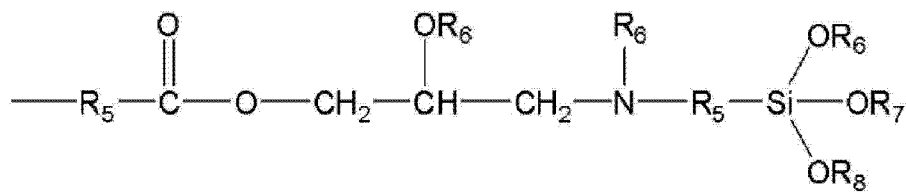
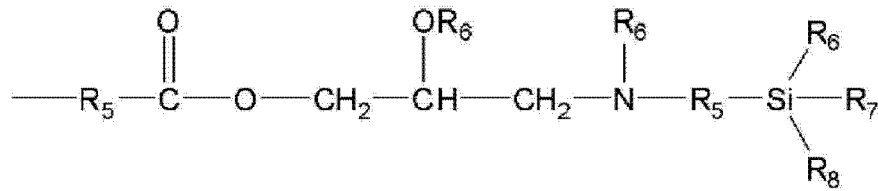
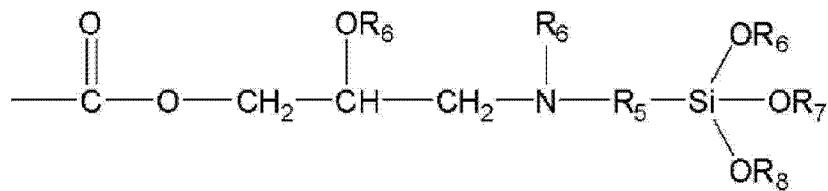
[0048]



[0049]



[0050]



或

; 和

[0051] 在所述极性基团中,

[0052] R_5 是相同的或彼此不同的并且独立地为直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基: 卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基; 直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2 - C_{20} 亚烯基: 卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基; 直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2 - C_{20} 亚炔基: 卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基; 未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_3 - C_{12} 亚环烷基: 卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基; 未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_6 - C_{40} 亚芳基: 卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅

烷基和甲硅烷氧基；未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1-C_{20} 亚烷氧基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；或未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1-C_{20} 亚羰氧基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；和

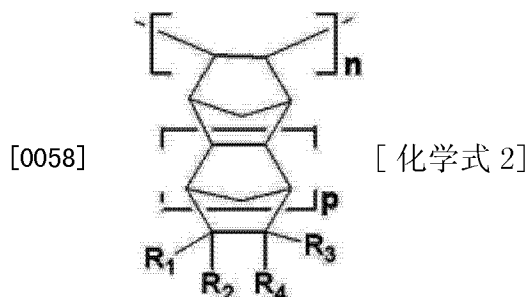
[0053] R_6 、 R_7 和 R_8 是相同的或彼此不同的并且独立地为氢；卤素；直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1-C_{20} 烷基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2-C_{20} 烯基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；直链的或支化的未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_2-C_{20} 炔基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_3-C_{12} 环烷基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_6-C_{40} 芳基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1-C_{20} 烷氧基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；或未取代的或由一个或多个选自以下的取代基基团取代的 C_1-C_{20} 羰氧基：卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基和甲硅烷氧基；和

[0054] m 独立地为 1 至 10 的整数。

[0055] 在本发明的光反应性降冰片烯聚合物中，所述化学式 1a 和 1b 中的卤素包括 F、Cl、Br 和 I，更优选为 F，但不限于此。

[0056] 在本发明的光反应性降冰片烯聚合物中，更优选所述化学式 1 中的 R_1 由所述化学式 1a 所代表并且 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 中的至少一个为 F 或 F 取代的 C_1-C_{20} 烷基。

[0057] 本发明的光反应性降冰片烯聚合物可包括如下化学式 2 所代表的重复单元：



[0059] 在化学式 2 中, n 为 50 至 5,000, 并且 p 、 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 与化学式 1 中的定义相同。

[0060] 如上所述取代基的定义现将详细描述。

[0061] 术语“烷基”指具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的一价的饱和烃, 优选 1 至 10 个碳原子, 更优选 1 至 6 个碳原子。烷基基团可用一个或多个卤素取代。所述烷基基团的实例包括甲基、乙基、丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、十二烷基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、碘甲基、溴甲基等。

[0062] 术语“烯基”指具有 2 至 20 个碳原子的直链或支链的一价的包含至少一个 C-C 双键的烃, 优选 2 至 10 个碳原子, 更优选 2 至 6 个碳原子。烯基基团可通过包括有 C-C 双键的碳原子或饱和碳原子键合。烯基基团可用一个或多个卤素取代。所述烯基基团的实例包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、戊烯基、5-己烯基、十二碳烯基等。

[0063] 术语“环烷基”指具有 3 至 12 个环碳的饱和的或不饱和的非芳香族的一价的单环、双环或三环烃。环烷基基团可用一个或多个卤素取代。所述环烷基基团的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环辛基、十氢萘基、金刚烷基 (adamantly)、降冰片基 (即二环 [2.2.1] 庚-5-烯基) 等。

[0064] 术语“芳基”指具有 6 至 20 个环原子的一价的单环、双环或三环芳香烃, 优选 6 至 12 个环原子。芳基基团可用一个或多个卤素取代。所述芳基基团的实例包括苯基、萘基、茚基等。

[0065] 术语“烷氧基芳基”指如上定义的芳基中有一个或多个氢原子用烷氧基基团取代的基团。所述烷氧基芳基基团的实例包括甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、丁氧基苯基、戊氧基苯基、己氧基苯基、庚氧基苯基、辛氧基苯基、壬氧基苯基 (nonyloxyphenyl)、甲氧基联苯基、乙氧基联苯基、丙氧基联苯基、甲氧基萘基、乙氧基萘基、丙氧基萘基、甲氧基蒎基、乙氧基蒎基、丙氧基蒎基、甲氧基茚基等。

[0066] 术语“芳烷基”指如上所定义的烷基基团中至少一个氢原子用芳基基团取代的基团。芳烷基基团可用一个或多个卤素取代。所述芳烷基基团的实例包括苄基、二苯甲基、三苯甲基等。

[0067] 术语“炔基”指具有 2 至 20 个碳原子的直链或支链的一价的包括至少一个 C-C 三键的烃, 优选 2 至 10 个碳原子, 更优选 2 至 6 个碳原子。炔基基团可通过包括有 C-C 三键的碳原子或饱和的碳原子键合。炔基基团可用一个或多个卤素取代。炔基基团的实例包括乙炔基、丙炔基等。

[0068] 术语“亚烷基”指具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的二价的饱和烃, 优选 1 至 10 个碳原子, 更优选 1 至 6 个碳原子。亚烷基基团可用一个或多个卤素取代。所述亚烷基基团的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基等。

[0069] 术语“亚烯基”指具有 2 至 20 个碳原子的直链或支链的二价的包括至少一个 C-C 双键的烃, 优选 2 至 10 个碳原子, 更优选 2 至 6 个碳原子。亚烯基基团可通过包括有 C-C 双键的碳原子和 / 或饱和的碳原子键合。亚烯基基团可用一个或多个卤素取代。

[0070] 术语“亚环烷基”指具有 3 至 12 个环碳的饱和的或不饱和的非芳香族的二价的单环、双环或三环烃。亚环烷基基团可用一个或多个卤素取代。亚环烷基基团的实例包括亚环丙基、亚环丁基等。

[0071] 术语“亚芳基”指具有 6 至 20 个环原子的二价的单环、双环或三环芳香烃, 优选 6

至 12 个环原子。亚芳基基团可用一个或多个卤素取代。亚芳基基团的芳香族部分只包括碳原子。亚芳基基团的实例包括亚苄基等。

[0072] 术语“亚芳基烷基”指如上定义的亚烷基基团的至少一个氢原子用芳香基团取代的二价部分,并且它可用一个或多个卤素取代。亚芳基烷基基团的实例包括亚苄基等。

[0073] 术语“亚炔基”指具有 2 至 20 个碳原子的直链或支链的包括至少一个 C-C 三键的二价烃,优选 2 至 10 个碳原子,更优选 2 至 6 个碳原子。亚炔基基团可通过包括有 C-C 三键的碳原子或饱和的碳原子键合。亚炔基基团可用一个或多个卤素取代。亚炔基基团的实例包括亚乙炔基、亚丙炔基等。

[0074] 本发明的光反应性降冰片烯聚合物的重均分子量优选为 10,000 至 1,000,000 但不限于此。

[0075] 本发明的光反应性降冰片烯聚合物通过将所述化学式 1 所代表的降冰片烯单体于 10-200° C 在包括包含 10 族过渡金属的前催化剂和共催化剂的催化剂组合物的存在下进行聚合的步骤而制备。

[0076] 在制备本发明的光反应性降冰片烯聚合物的方法中,当所述反应温度低于 10° C 时,由于可能产生聚合活性明显降低的问题,因而不优选。当反应温度高于 200° C 时,由于可能造成催化剂分解,因此也不优选。

[0077] 在制备本发明的光反应性降冰片烯聚合物的方法中,作为所述包含 10 族过渡金属的前催化剂,可使用带有路易斯碱官能团的化合物,该路易斯碱官能团可容易地参与到路易斯酸-碱反应中而从中心过渡金属分出,以使前催化剂可容易地被提供路易斯酸的共催化剂分开,使中心过渡金属转变为催化剂活性物。前催化剂的实例包括烯丙基氯化钯二聚物($[(Allyl)Pd(Cl)]_2$)、乙酸钯(II) ($(CH_3CO_2)_2Pd$)、乙酰丙酮钯(II) ($[CH_3COCH=C(O)CH_3]_2Pd$)、NiBr(NP(CH₃)₃)₄、 $[PdCl(NB)O(CH_3)]_2$ 等。

[0078] 在制备本发明的光反应性降冰片烯聚合物的方法中,所述共催化剂可为选自以下的至少一种:提供能够与前催化剂的金属形成弱的配位键的路易斯碱的第一共催化剂;和提供包含中性 15 族电子供体配体的化合物的第二共催化剂。

[0079] 作为提供可与所述前催化剂中的金属形成弱的配位键的路易斯碱的第一共催化剂,可使用一种容易与路易斯碱反应而在过渡金属中形成空位并且也能为稳定这样形成的过渡金属而与过渡金属化合物弱配位键合的化合物,或使用提供所述化合物的化合物。第一共催化剂的实例包括硼烷如 $B(C_6F_5)_3$ 、硼酸盐如二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐(dimethylanilinium tetrakis(penta fluorophenyl)borate)、烷基铝如甲基铝氧烷(MAO)或 $Al(C_2H_5)_3$,以及过渡金属卤化物如 $AgSbF_6$ 。

[0080] 提供包括中性 15 族电子供体配体的化合物的第二共催化剂的实例包括烷基膦、环烷基膦、苯基膦等。

[0081] 在制备本发明的光反应性降冰片烯聚合物的方法中,优选的所述催化剂组合物包含相对于 1 摩尔的前催化剂的 1 至 1,000 摩尔的第一共催化剂和 1 至 1,000 摩尔的第二共催化剂。如果所述第一和第二共催化剂的含量低于 1 摩尔,则催化剂活化可能不发生。如果第一和第二共催化剂的含量高于 1,000 摩尔,则催化剂活化的水平可降低。

[0082] 还可将所述第一共催化剂和第二共催化剂制备在一起形成盐,并用其活化催化剂。例如,可使用通过将烷基膦与硼烷离子键合而制备的化合物。

[0083] 此外,本发明提供一种包含所述光反应性降冰片烯聚合物的取向层。

[0084] 此外,本发明提供一种包含所述光反应性降冰片烯聚合物的取向膜。

[0085] 所述取向层和取向膜可通过使用本领域已知的任意组分和方法制备,除了包含本发明的光反应性降冰片烯聚合物。

[0086] 例如,所述取向层和取向膜可通过将本发明光反应性降冰片烯聚合物与粘合剂树脂和光敏引发剂混合,将其溶解于有机溶剂,然后将其涂在基底上并 UV- 固化而制备。

[0087] 丙烯酸酯可用作所述粘合剂树脂,更具体地,可举出季戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol triacrylate)、二季戊四醇六丙烯酸酯(dipentaerythritol hexaacrylate)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate)、三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯(tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanurate)等实例。

[0088] 作为所述光敏引发剂可以举出 Irgacure907、Irgacure819 等实例。

[0089] 作为所述有机溶剂可以举出甲苯(toluene)、苯甲醚(anisole)、氯苯(chlorobenzene)、二氯乙烷(dichloroethane)、环己烷(cyclohexane)、环戊烷(cyclopentane)、丙二醇甲基醚乙酸酯(propylene glycol methyl ether acetate)等实例。

[0090] 在光反应性降冰片烯聚合物、粘合剂树脂和光敏引发剂混合并将其溶解于有机溶剂中,溶液的固体含量适当地为溶液的 1-15%,为了将其流延成膜优选地为 10-15%,为了将其制成薄膜优选为 1-5%。

[0091] 所述基底的实例包括包含环状聚合物的基底、包含丙烯酸聚合物的基底、包含纤维素聚合物的基底等。作为所述涂布方法,可使用棒式涂布、旋转涂布、刮刀涂布等。

[0092] 在下文中,根据下列实施例更加详细解释本发明,然而应该理解为这些实施例仅举例说明本发明而非想要限制本发明的范围。

[0093] < 实施例 >

[0094] < 制备实施例 1 > 4- 氟肉桂酸(4-F cinnamic acid) 的合成

[0095] 将 4- 氟苯甲醛(4-F benzaldehyde, 10g, 80.6mmol)、丙二酸(malonic acid, 29.5g, 2eq.) 和哌啶(piperidine, 1.21g, 0.1eq.) 加入到吡啶(pyridine, 33.7g, 3eq.) 中并在室温下搅拌约 1 小时。加热至 80° C 后,将混合物搅拌 12 小时。反应后,将生成的溶液冷却至室温并缓慢加入 1M HCl 直至滴定至约 pH4。将生成的粉末过滤并用水洗涤,然后在真空干燥箱中干燥。(收率:90%)

[0096] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 6.42 (d, 1H) 7.44 (d, 2H) 7.75 (d, 2H) 7.80 (d, 1H).

[0097] < 制备实施例 2 > 3- 氟肉桂酸(3-F cinnamic acid) 的合成

[0098] 将 3- 氟苯甲醛(3-F benzaldehyde, 5g, 40.1mmol)、丙二酸(malonic acid, 8.38g, 2eq.) 和哌啶(pyridine, 0.34g, 0.1eq.) 加入到吡啶(pyridine, 9.52g, 3eq.) 中并在室温下搅拌约 1 小时。加热至 80° C 后,将混合物搅拌 12 小时。反应后,将生成的溶液冷却至室温并缓慢加入 1M HCl 直至滴定至约 pH4。将生成的粉末过滤并用水洗涤,然后在真空干燥箱中干燥。(收率:84%)

[0099] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 6.43 (d, 1H) 7.12-7.41 (m, 4H) 7.75 (d, 1H).

[0100] < 制备实施例 3 > 3,4- 二氟肉桂酸(3,4-di-F cinnamic acid) 的合成

[0101] 将 3,4- 二氟苯甲醛(3,4-di-F benzaldehyde, 10g, 70.4mmol)、丙二酸(malonic acid

acid, 14.65g, 2eq.) 和吡啶(pyridine, 0.59g, 0.1eq.) 加入到吡啶(pyridine, 16.7g, 3eq.) 中并在室温下搅拌约 1 小时。加热至 80° C 后, 将混合物搅拌 12 小时。反应后, 将生成的溶液冷却至室温并缓慢加入 1M HCl 直至滴定至约 pH4。将生成的粉末过滤并用水洗涤, 然后在真空干燥箱中干燥。(收率: 95%)

[0102] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 6.41 (d, 1H) 7.15-7.45 (m, 3H) 7.68 (d, 1H).

[0103] <制备实施例 4> 五氟肉桂酸(penta-F cinnamic acid) 的合成

[0104] 将五氟苯甲醛(penta-F benzaldehyde, 20g, 42mmol)、丙二酸(malonic acid, 21.23g, 2eq.) 和吡啶(pyridine, 0.85g, 0.1eq.) 加入到吡啶(pyridine, 24g, 3eq.) 中并在室温下搅拌约 1 小时。加热至 80° C 后, 将混合物搅拌 12 小时。反应后, 将生成的溶液冷却至室温并缓慢加入 1M HCl 直至滴定至约 pH4。将生成的粉末过滤并用水洗涤, 然后在真空干燥箱中干燥。(收率: 13%)

[0105] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 6.76 (d, 1H) 7.80 (d, 1H)

[0106] <制备实施例 5> 5-降冰片烯-2-甲醇(5-norbornene-2-methanol) 的合成

[0107] 将二环戊二烯(dicyclopentadiene, 132g, 1mol) 和烯丙醇(allyl alcohol, 116.2g, 2mol) 置于 300ml 高压反应器中并于 190° C 搅拌 3 至 4 小时。将生成的溶液在真空下于 80° C 蒸馏得到 5-降冰片烯-2-甲醇(5-norbornene-2-methanol)。(收率: 67%, 166g)

[0108] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.5 (dd, 1H) 1.1 (m, 1H) 1.2-1.45 (m, 2H) 1.58-1.8 (m, 1H) 2.31 (b, 1H) 2.76-2.92 (m, 2H) 3.25-4.6 (m, 2H) 5.96-6.17 (m, 2H)

[0109] <制备实施例 6> 5-降冰片烯-2-醇(5-norbornene-2-ol) 的合成

[0110] 将二环戊二烯(dicyclopentadiene, 132g, 1mol) 和乙酸乙烯酯(vinyl acetate, 172.2g, 2mol) 置于 300ml 高压反应器中并于 190° C 搅拌 3 至 4 小时。将生成的溶液在真空下于 80° C 蒸馏得到 5-降冰片烯-2-乙酸酯(5-norbornene-2-acetate)。(收率: 61%, 186g)

[0111] 将 5-降冰片烯-2-乙酸酯(5-norbornene-2-acetate, 100g) 和 NaOMe (2eq.) 溶于 MC (300ml), 然后回流(reflux) 5 小时。用水萃取后, 将生成的产物用 1M HCl 酸化(acidification) 至 pH2-3, 然后使用 EA 萃取 5-降冰片烯-2-醇(5-norbornene-2-ol)。(收率: 80%, 72g)

[0112] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.5 (dd, 1H) 1.15-1.56 (m, 3H) 2.28 (b, 1H) 2.66-2.38 (m, 2H) 4.1-4.32 (m, 1H) 5.88-6.32 (m, 2H)

[0113] <实施例 1> (4-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)] 的合成

[0114] 将 4-氟肉桂酸(4-F-cinnamic acid, 10g, 60mmol)、5-降冰片烯-2-甲醇(5-norbornene-2-methanol, 7.45g, 60mmol) 和氢氧化乙酸锆(zirconium(IV) acetate hydroxide, 0.3g, 0.02eq.) 加入甲苯(toluene, 50ml) 中并搅拌。将混合物在 N_2 气氛下加热至 145° C 并共沸回流(azeotropic reflux) 24 小时。反应后, 将混合物冷却至室温并加入 100v% 的乙酸乙酯(Ethyl acetate)。将生成的产物用 1M HCl 萃取并用水再次洗涤。将有机层用 Na_2SO_4 干燥并蒸除溶剂得到高度粘稠的物质。(收率: 68%, 纯度(GC): 92%)

[0115] <实施例 2> (3-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(3

-F-cinnamate)] 的合成

[0116] 将 3-氟肉桂酸(3-F-cinnamic acid, 5g, 43mmol)、5-降冰片烯-2-甲醇(5-norbornene-2-methanol, 5.35g, 43mmol) 和氢氧化乙酸锆(zirconium(IV)acetate hydroxide, 0.21g, 0.02eq.) 加入甲苯(toluene, 50ml)中并搅拌。将混合物在 N₂ 气氛下加热至 145° C 并共沸回流(azeotropic reflux) 24 小时。反应后, 将混合物冷却至室温并加入 100 体积%的乙酸乙酯(Ethyl acetate)。将生成的产物用 1M HCl 萃取并用水再次洗涤。将有机层用 Na₂SO₄ 干燥并蒸除溶剂, 得到高粘稠度的液状物质。(收率: 54%, 纯度(GC): 73%)

[0117] < 实施例 3>(3, 4-二氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(3, 4-di-F-cinnamate)] 的合成

[0118] 将 3, 4-二氟肉桂酸(3, 4-di-F-cinnamic acid, 5g, 27.2mmol)、5-降冰片烯-2-甲醇(5-norbornene-2-methanol, 3.38g, 1eq.) 和氢氧化乙酸锆(zirconium(IV)acetate hydroxide, 0.13g, 0.02eq.) 加入二甲苯(xylene, 50ml)中并搅拌。将混合物在 N₂ 气氛下加热至 145° C 并共沸回流(azeotropic reflux) 24 小时。反应后, 将混合物冷却至室温并加入 100 体积%的乙酸乙酯(Ethyl acetate)。将生成的产物用 1M HCl 萃取并用水再次洗涤。将有机层用 Na₂SO₄ 干燥并蒸除溶剂, 得到高粘稠度的液状物质。(收率: 63%, 纯度(GC): 80%)

[0119] < 实施例 4>(全氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(per-F-cinnamate)] 的合成

[0120] 将五氟肉桂酸(penta-F-cinnamic acid, 10g, 42mmol)、5-降冰片烯-2-甲醇(5-norbornene-2-methanol, 5.7g, 1eq.) 和氢氧化乙酸锆(zirconium(IV)acetate hydroxide, 0.2g, 0.02eq.) 加入二甲苯(xylene, 50ml)中并搅拌。将混合物在 N₂ 气氛下加热至 145° C 并共沸回流(azeotropic reflux) 24 小时。反应后, 将混合物冷却至室温并加入 100 体积%的乙酸乙酯(Ethyl acetate)。将生成的产物用 1M HCl 萃取并用水再次洗涤。将有机层用 Na₂SO₄ 干燥并蒸除溶剂, 得到高粘稠度的液状物质。(收率: 32%, 纯度(GC): 85%)

[0121] < 实施例 5>(4-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-酯 [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)] 的合成

[0122] 将 4-氟肉桂酸(4-F-cinnamic acid, 10g, 60mmol)、5-降冰片烯-2-醇(5-norbornene-2-ol, 6.6g, 60mmol) 和氢氧化乙酸锆(zirconium(IV)acetate hydroxide, 0.3g, 0.02eq.) 加入甲苯(toluene, 50ml)中并搅拌。将混合物在 N₂ 气氛下加热至 145° C 并共沸回流(azeotropic reflux) 24 小时。反应后, 将混合物冷却至室温并加入 100 体积%的乙酸乙酯(Ethyl acetate)。将生成的产物用 1M HCl 萃取并用水再次洗涤。将有机层用 Na₂SO₄ 干燥并蒸除溶剂, 得到高粘稠度的液状物质。(收率: 72%, 纯度(GC): 95%)

[0123] < 实施例 6>(4-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)] 的聚合

[0124] 将 (4-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)] (5g, 18.4mmol) 溶于甲苯(toluene, 15ml)后, 将溶液搅拌 30 分钟同时吹入 N₂。将溶液加热至 90° C, 加入溶解于二氯甲烷(methylene chloride, 1ml)的 Pd(醋酸盐)₂ (4.13mg,

18.4 μmol) 和三(环己基)氢膦基四(五氟苯)硼酸盐(tris(cyclohexyl)hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 37.2mg, 38.6 μmol), 然后于 90° C 搅拌 15 小时。反应后, 将生成的产物冷却至室温并加入乙醇得到沉淀物。将沉淀物过滤并在真空干燥箱中干燥。(收率: 85%, Mw: 158,000 (PDI=2.88))

[0125] < 实施例 7 > (3-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(3-F-cinnamate)] 的聚合

[0126] 将 (3-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(3-F-cinnamate)] (5g, 18.4mmol) 溶于甲苯 (toluene, 15ml) 后, 将溶液搅拌 30 分钟同时吹入 N_2 。将溶液加热至 90° C, 加入溶解于二氯甲烷 (methylene chloride, 1ml) 的 Pd(醋酸盐)₂ (4.1mg, 18.4 μmol) 和三(环己基)氢膦基四(五氟苯)硼酸盐(tris(cyclohexyl)hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 37.1mg, 38.6 μmol), 然后于 90° C 搅拌 15 小时。反应后, 将生成的产物冷却至室温并加入乙醇得到沉淀物。将沉淀物过滤并在真空干燥箱中干燥。(收率: 42%, Mw: 23,000 (PDI=2.05))

[0127] < 实施例 8 > (3,4-二氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(3,4-di-F-cinnamate)] 的聚合

[0128] 将 (3,4-二氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(3,4-di-F-cinnamate)] (5g, 17.2mmol) 溶于甲苯 (toluene, 15ml) 后, 将溶液搅拌 30 分钟同时吹入 N_2 。将溶液加热至 90° C, 加入溶解于二氯甲烷 (methylene chloride, 1ml) 的 Pd(醋酸盐)₂ (1.29mg, 5.7 μmol) 和三(环己基)氢膦基四(五氟苯)硼酸盐(tris(cyclohexyl)hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 11.5mg, 11.97 μmol), 然后于 90° C 搅拌 15 小时。反应后, 将生成的产物冷却至室温并加入乙醇得到沉淀物。将沉淀物过滤并在真空干燥箱中干燥。(收率: 65%, Mw: 85,000 (PDI=2.11))

[0129] < 实施例 9 > (全氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(per-F-cinnamate)] 的聚合

[0130] 将 (全氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(per-F-cinnamate)] (5g, 14.3mmol) 溶于甲苯 (toluene, 15ml) 后, 将溶液搅拌 30 分钟同时吹入 N_2 。将溶液加热至 90° C, 加入溶解于二氯甲烷 (methylene chloride, 1ml) 的 Pd(醋酸盐)₂ (1.07mg, 4.7 μmol) 和三(环己基)氢膦基四(五氟苯)硼酸盐(tris(cyclohexyl)hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 11.5mg, 11.97 μmol), 然后于 90° C 搅拌 15 小时。反应后, 将生成的产物冷却至室温并加入乙醇得到沉淀物。将沉淀物过滤并在真空干燥箱中干燥。(收率: 23%, Mw: 25,000 (PDI=3.55))

[0131] < 实施例 10 > (4-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-酯 [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)] 的聚合

[0132] 将 (4-氟肉桂酸)-5-降冰片烯-2-酯 [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)] (4.75g, 18.4mmol) 溶于甲苯 (toluene, 15ml) 后, 将溶液搅拌 30 分钟同时吹入 N_2 。将溶液加热至 90° C, 加入溶解于二氯甲烷 (methylene chloride, 1ml) 的 Pd(醋酸盐)₂ (4.13mg, 18.4 μmol) 和三(环己基)氢膦基四(五氟苯)硼酸盐(tris(cyclohexyl)hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 37.2mg, 38.6 μmol), 然后于 90° C 搅拌 15 小时。反应后, 将生成的产物冷却至室温并加入乙醇得到沉淀物。将沉淀物过滤并在真

空干燥箱中干燥。(收率:78%, Mw:132,000 (PDI=2.13))

[0133] < 实验实施例 1 >

[0134] 为了确认自所述实施例 6 和 7 获得的光反应性降冰片烯聚合物的光反应性和各向异性,使用 UV-可见光谱仪测定吸收率(absorbance)。将实施例 6 或实施例 7 的光反应性降冰片烯聚合物(2 重量 %)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)(2 重量 %)和 Irgacure819 (0.2 重量 %)溶于溶剂中。将生成的溶液旋涂(spin-coating, 30 秒, 4,000rpm)至石英片(quartz plate)上,并于 80° C 干燥 2 分钟,然后在 UV 灯(lamp)前面放置偏振光片的情况下,用 UV 辐照器用 15mw/cm² 的光辐照。测定每个样品(sample)随着辐照时间的推移在垂直方向和水平方向的吸收率(absorbance),之后计算各向异性((A_⊥-A_{//})/(A_⊥+A_{//}))。通过肉桂酸酯基团的剩余双键的量((A_⊥+A_{//})/2)来计算反应性。将所述结果在图 3 中示出。

[0135] < 实验实施例 2 >

[0136] 为了确认由所述实施例 6 或实施例 7 形成的聚合物的取向层的液晶取向性,制备如实验实施例 1 中所述的溶液,将其棒涂(bar-coating)至如上所述的基底上,然后在烘箱(oven)中于 60° C 干燥 2 分钟。而且,对可展开(splay)的液晶也进行棒涂,于 80° C 干燥 2 分钟。之后,用肉眼和偏光显微镜确认取向。另外,作为对比实验实施例,还用含有烷氧基取代基团或烷基取代基团的光控取向聚合物作对照。所述实验结果如下表 1 中示出。

[0137] 表 1

[0138]

	聚合物	粘合剂	取向性 ¹	粘合性 ²
实验实施例 2-1	3F	PETA	○	○
实验实施例 2-2	3F	DPHA	△	○
实验实施例 2-3	3F	异氰脲酸酯	△	○
实验实施例 2-4	4F	PETA	○	○
实验实施例 2-5	4F	DPHA	○	○
实验实施例 2-6	4F	异氰脲酸酯	△	○
实验实施例 2-7	4F (2)	PETA	○	○
实验实施例 2-8	4F (2)	DPHA	○	○
实验实施例 2-9	4F (2)	异氰脲酸酯	△	○

[0139]

对比实验实施例 2-1	EtO	PETA	○	△
对比实验实施例 2-2	EtO	DPHA	×	△

对比实验实施例 2-3	EtO	异氰脲酸酯	×	×
对比实验实施例 2-4	Et	PETA	○	△
对比实验实施例 2-5	Et	DPHA	×	△
对比实验实施例 2-6	Et	异氰脲酸酯	×	×
对比实验实施例 2-7	PVCi	PETA	△	△
对比实验实施例 2-8	PVCi	DPHA	×	△
对比实验实施例 2-9	PVCi	异氰脲酸酯	×	×

[0140] 3F : (3- 氟肉桂酸) -5- 降冰片烯 -2- 甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(3-F-cinnamate)]

[0141] 4F : (4- 氟肉桂酸) -5- 降冰片烯 -2- 甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)]

[0142] 4F (2) : (4- 氟肉桂酸) -5- 降冰片烯 -2- 酯 [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)]

[0143] EtO : (4- 乙氧基肉桂酸) -5- 降冰片烯 -2- 甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(4-ethoxy cinnamate)]

[0144] Et : (4- 乙基肉桂酸) -5- 降冰片烯 -2- 甲基酯 [5-norbornene-2-methyl-(4-ethylcinnamate)]

[0145] PVCi : 聚 (乙烯醇肉桂酸酯) (Poly vinyl cinnamate)

[0146] PETA : 季戊四醇三丙烯酸酯 (pentaerythritol triacrylate)

[0147] DPHA : 二季戊四醇六丙烯酸酯 (dipentaerythritol hexaacrylate)

[0148] 异氰脲酸酯 : 三 (2- 丙烯酰氧基乙基) 异氰脲酸酯 (tris(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate)

[0149] 关于所述表 1 中的“取向性”，是对每个取向层用恒定的辐射强度 $100\text{mJ}/\text{cm}^2\text{UV}$ - 固化后，而对液晶的取向性进行评价。(评价标准：○ = 整个表面取向极好；△ = 观察到白雾；X = 无取向发生)。

[0150] 还有，所述“粘合性”通过使用胶带测试方法来评价。(评价标准：○ = 胶带测试 >95%；△ = 胶带测试 >50%；X = 胶带测试 <50%)。

[0151] 由所述表 1 的结果证实，用氟取代的聚合物比用其他取代基团取代的聚合物在取向性和粘合性中得到更好的结果。由于氟在薄膜中发生物质梯度，因此取向层材料在表面附近偏多，且粘合剂在基底附近偏多。由此得到优秀的取向性和对基底的优异的粘合性。还有，与 PVCi 比较时，PVCi 在取向性和粘合性中都差于降冰片烯。因为 PVCi 不能具有如降冰片烯具有的热稳定性、结构稳定性，物质浓度梯度没有发生而使取向性较差或没有，并且未产生粘合性或粘合性较差。

[0152] < 实验实施例 3 >

[0153] 用 ESCA 测定深度轮廓 (depth profile)，使用的取向层通过如实验实施例 1 中

所描述的相同方式使用自实施例 3 获得的光反应性降冰片烯聚合物制备。对化学物质氟 (Fluorine) 进行确认, 结果在图 4 中示出。

[0154] 自图 4 可知, 对于每个基底而言, 都是氟的分量在表面上多, 向基底逐渐降低。

[0155] 在取向层中, 取向液晶的能力取决于取向层表面上的取向材料的浓度。当取向层完全由取向材料组成时, 取向材料的浓度高从而提高取向能力, 但取向层的硬度将变低。因此, 会混合粘合剂如丙烯酸酯, 但是、由于取向材料的浓度降低而造成取向能力降低。

[0156] 自图 3 中示出的结果可知, 当取向层完全由取向材料组成时, 无关乎取代基团, 取向层具有高的各向异性。还有, 如图 3, 当取向材料与粘合剂混合时, 无关乎取代基团而取向层具有相似的各向异性。

[0157] 但是, 由于是用 UV- 可见光谱仪测定各向异性和反应性, 因而不能鉴别在取向层的表面附近存在多少取向材料。当我们在实际中取向液晶时, 我们发现液晶的取向程度根据取代基团的类型而存在差异。(见表 1)

[0158] 如此结果, 我们推测原因是从基底至表面形成梯度 (gradient), 并通过 ESCA 得到证实。(见图 4)

[0159] 当为 F 时, 与基底无关, 在表面上分布最多并且其分量向基底逐渐降低, 这意味着含有氟取代基团的取向材料在表面上最多。作为对照, 当取代基团为甲氧基 (methoxy) 和乙氧基 (ethoxy) 时, 随着基底而产生差异, 并且梯度 (gradient) 没有在氟取代基团中那么大。因此, 通过氟取代基使取向材料向取向层的表面上升, 因而与具有不同取代基团的其他肉桂酸酯取向材料相比具有更好的取向性能。

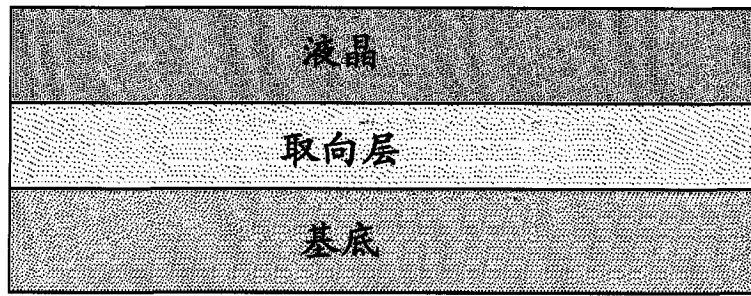


图 1

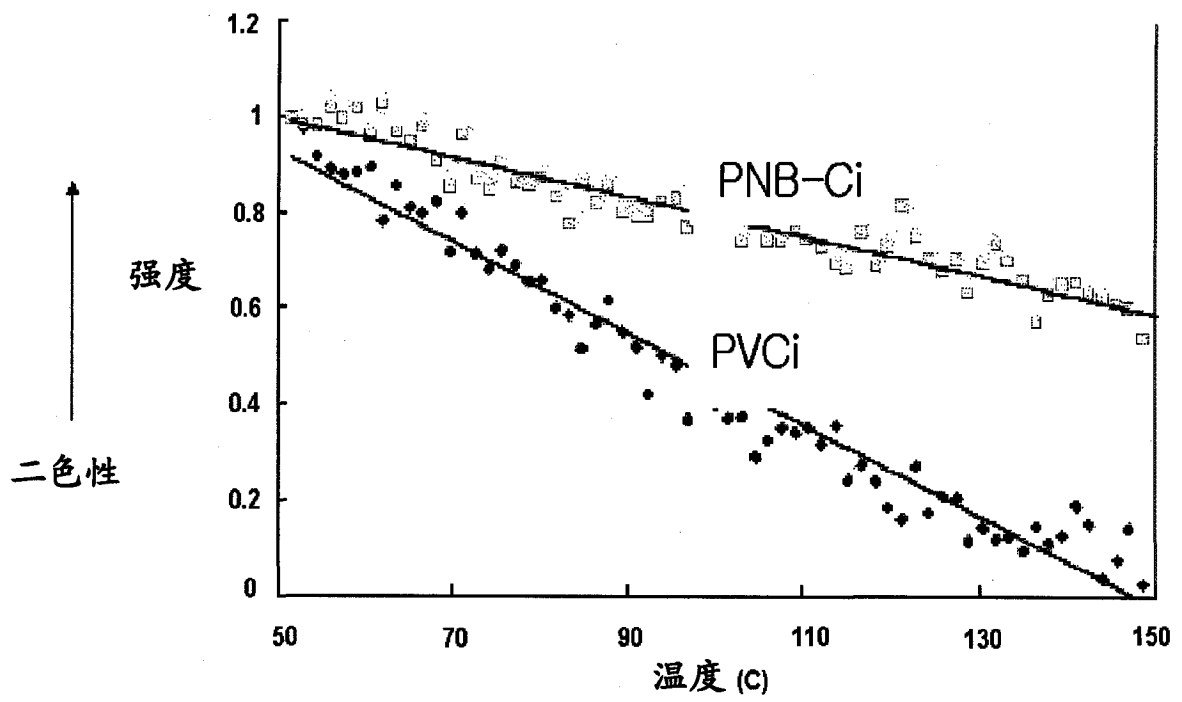


图 2

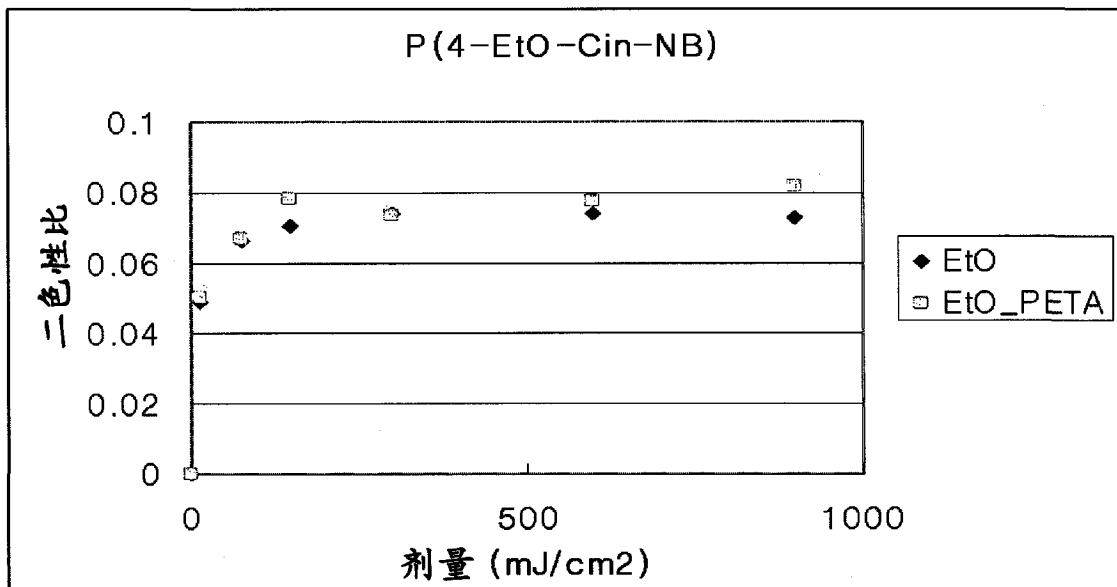
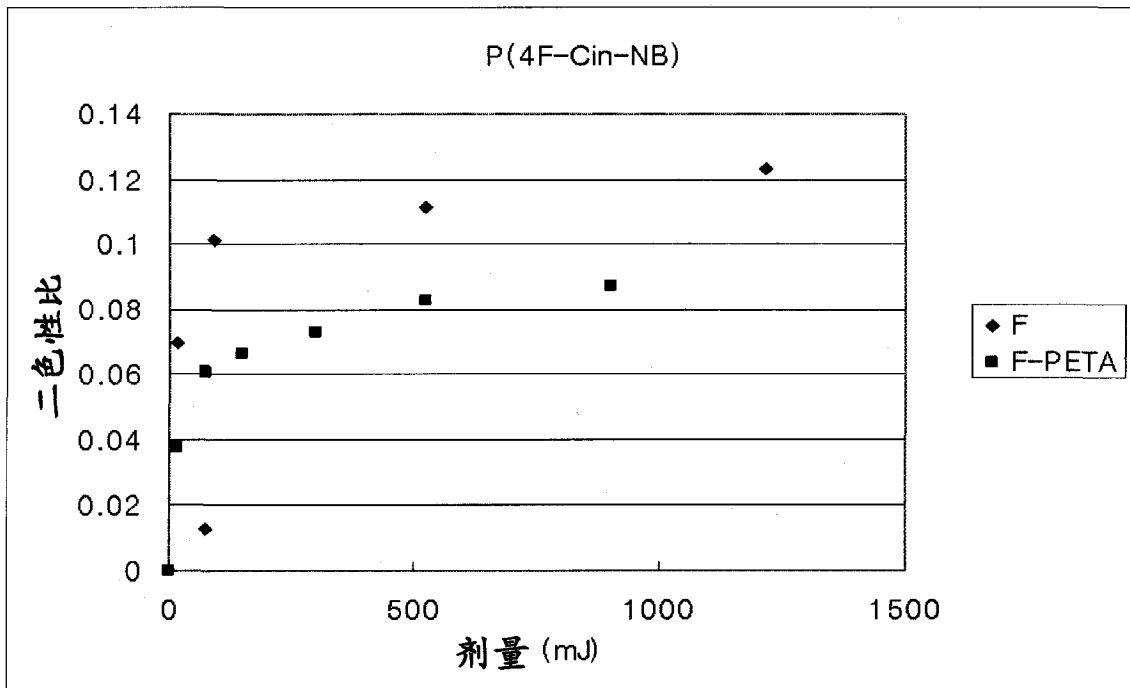
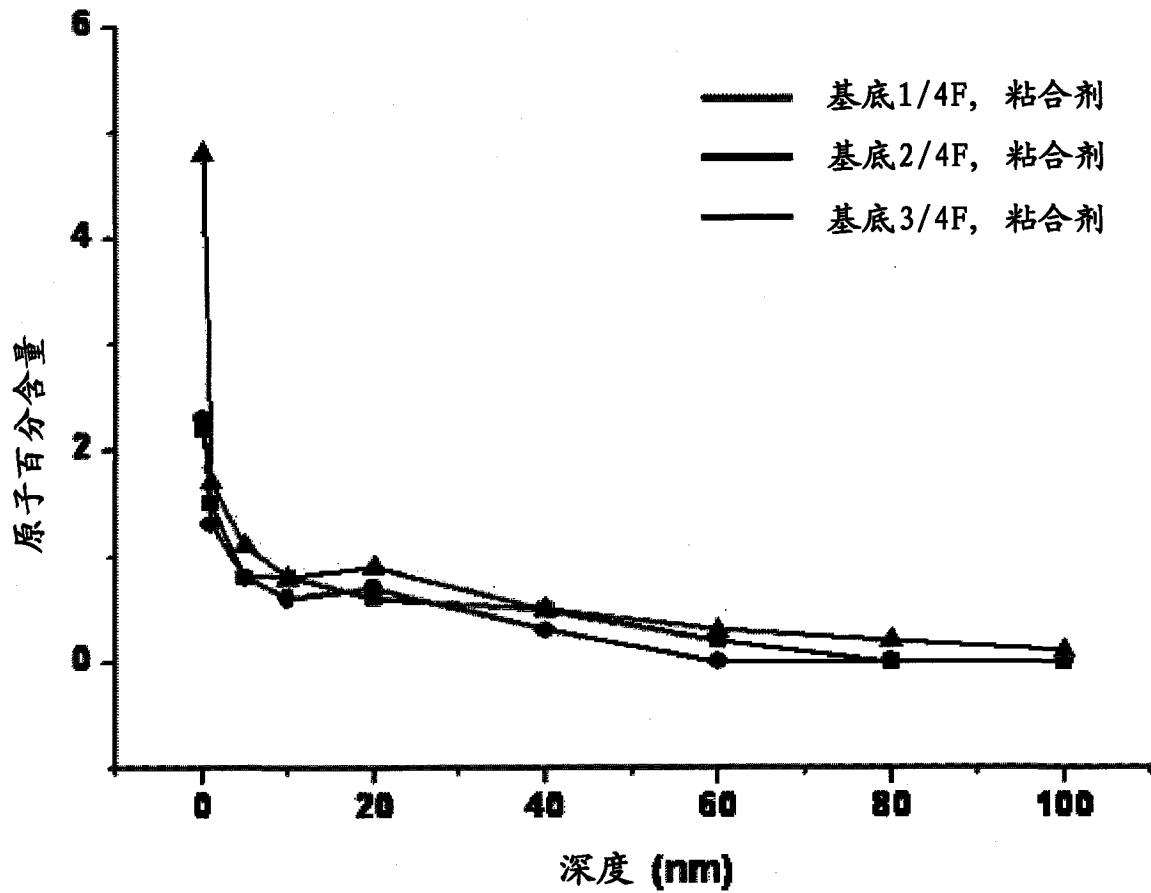


图 3



基底1: COC膜, 粘合剂: 季戊四醇三丙烯酸酯

基底2: COC膜, 粘合剂: 二季戊四醇六丙烯酸酯

基底3: COP膜, 粘合剂: 季戊四醇三丙烯酸酯

图4