

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 73/10

G02F 1/1337



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01804047.0

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1152906C

[22] 申请日 2001.1.22 [21] 申请号 01804047.0

[30] 优先权

[32] 2000.1.24 [33] GB [31] 0001543.8

[32] 2000.3.6 [33] GB [31] 0005383.5

[86] 国际申请 PCT/CH2001/000044 2001.1.22

[87] 国际公布 WO2001/053384 英 2001.7.26

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.24

[71] 专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 R·布切克 G·马克 O·穆勒

审查员 李 丽

[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

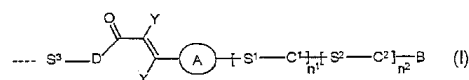
代理人 唐伟杰

权利要求书 9 页 说明书 28 页

[54] 发明名称 带有侧链可光致交联基团的光活性
聚酰亚胺、聚酰胺酸或其脂

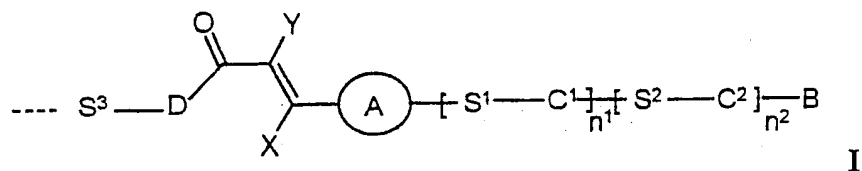
[57] 摘要

一种来自聚酰亚胺类、聚酰胺酸类及其酯类的光活性聚合物，其包括作为侧链的通式 I 可光致交联的基团：其中虚线表示键合至聚酰亚胺主链的点，并且其中：B 为直链或支链烷基残基，其任选地被取代，其中一个或多个非邻接 CH₂ 基团独立地被基团 Q 取代；D 表示氧原子或 -NR¹ -，其中 R¹ 表示氢原子或低级烷基；S³ 表示间隔单元。聚合物可用作液晶用的定向层并且可用于非结构及结构的光学元件和多层系统的构成。



ISSN 1008-4274

1. 来自聚酰亚胺类、聚酰胺酸类及其酯类的光活性聚合物，其特征在于其包括作为侧链的通式 I 可光致交联的基团：



其中虚线表示键合至聚酰亚胺主链的点并且其中：

A 表示嘧啶-2,5-二基，吡啶-2,5-二基，2,5-硫苯撑，2,5-呋喃撑，1,4 或 2,6-萘撑，或苯撑；任选地被选自氟、氯、氰基的基团取代或被 C₁₋₁₈ 环状、直链或支链烷基残基取代，其任选地被单一氰基取代或被一个或多个卤素原子取代并且其中一个或多个非邻接烷基-CH₂-基可任选地被 Q 基取代；

B 为具有 3 至 18 个碳原子的直链或支链烷基残基，其为未被取代，被氰基或卤素单取代，或被卤素多取代，其中一个或多个非邻接 CH₂ 基团独立地被 Q 基取代；

C¹ 及 C₂ 各自独立地表示芳族或脂族基团，其为未被取代或被氟、氯、氰基取代，或被具有 1 至 18 个碳原子的环状、直链或支链烷基残基取代，它们未被取代，被氰基或卤素单取代，或被卤素多取代，并且其中一个或多个非邻接 CH₂ 基团可独立地被基团 Q 取代；

D 表示氧原子或-NR¹-, 其中 R¹ 表示氢原子或低级烷基；

S¹ 及 S² 各自独立地表示单共价键或间隔单元；

S³ 表示间隔单元；

Q 表示选自 -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-, -NR¹-, -NR¹-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-NR¹-, -CH=CH-, -C≡C- 及 -O-CO-O- 的基团，其中 R¹ 表示氢原子或低级烷基；

n^1 及 n^2 各自独立为 0 或 1, 并且

X, Y 各自独立地表示氢、氟、氯、氰基、任选地被氟取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基, 其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可被 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ 和/或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代。

2. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中 A 基任选地被 C_{1-12} 环状、直链或支链烷基残基取代, 该烷基任选地被一个或多个卤素原子取代并且其中一个或多个非邻接烷基 $-\text{CH}_2-$ 基可独立地任选地被选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 及 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的基团取代。

3. 根据权利要求 2 的聚合物, 其中 A 基团包括苯撑, 任选地被 C_{1-12} 直链或支链烷基残基取代, 该烷基被一个或多个氟原子取代, 并且其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可独立地任选地被选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ 及 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的基团取代。

4. 根据权利要求 3 的聚合物, 其中苯撑基团包括 1, 3-或 1, 4-苯撑。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中基团 B 包括具有 3 至 18 个碳原子的直链或支链烷基残基, 其为未被取代、被氰基或卤素单取代或被卤素多取代, 其中一个或多个 CH_2 基可独立地被 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代, 其条件是氧原子彼此不直接互相连接。

6. 根据权利要求 5 的聚合物, 其中基团 B 的烷基残基具有 3 至 12 个碳原子, 其中一个或多个 CH_2 基可独立地被 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ 取代, 其条件是氧原子彼此不直接互相连接。

7. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中 C^1 及 C^2 基团选自环己烷-1, 4-二基, 嘧啶-2, 5-二基, 吡啶-2, 5-二基, 1, 4-或 2, 6-萘撑及苯撑; 任选地被一或多个选自氟、氯、氰基及 C_{1-12} 环状、直链或支链烷基残基取代, 其任选地被单一氰基取代或被一个或多个卤素原子取代并且其中一个或多个非邻接烷基 $-\text{CH}_2-$ 基任选地被选自 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 及 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 的基团取代。

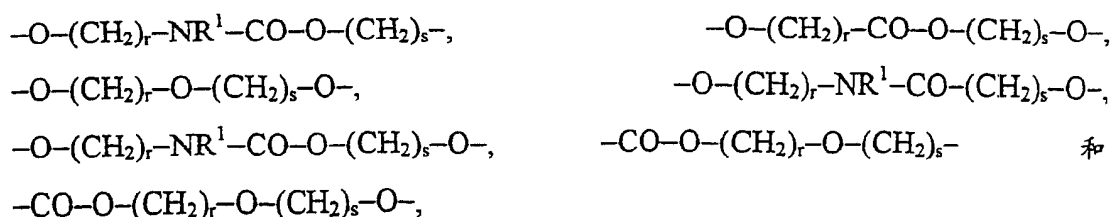
8. 根据权利要求 7 的聚合物, 其中 C^1 及 C^2 基团选自环己烷-1,4-二基, 嘧啶-2,5-二基, 吡啶-2,5-二基, 2,6-萘撑及苯撑; 任选地被一个或多个氟原子或 C_{1-8} 直链或支链烷基残基取代, 其任选地被一个或多个氟原子取代, 并且其中一个或多个非邻接烷基- CH_2 -基独立地任选地被选自-0-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-及-CH=CH-的基团取代。

9. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中 D 为氧原子或-NH-。

10. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中 S^1 及 S^2 基团选自单共价键, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR¹-, -NR¹-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-NR¹-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-及直链或支链烷撑基团, 其中二个或三个非邻接烷撑- CH_2 -基独立地任选地被基团 Q 取代, 其条件是在烷撑基中的链碳原子的总数不超过 24, 其中 R^1 表示氢原子或低级烷基。

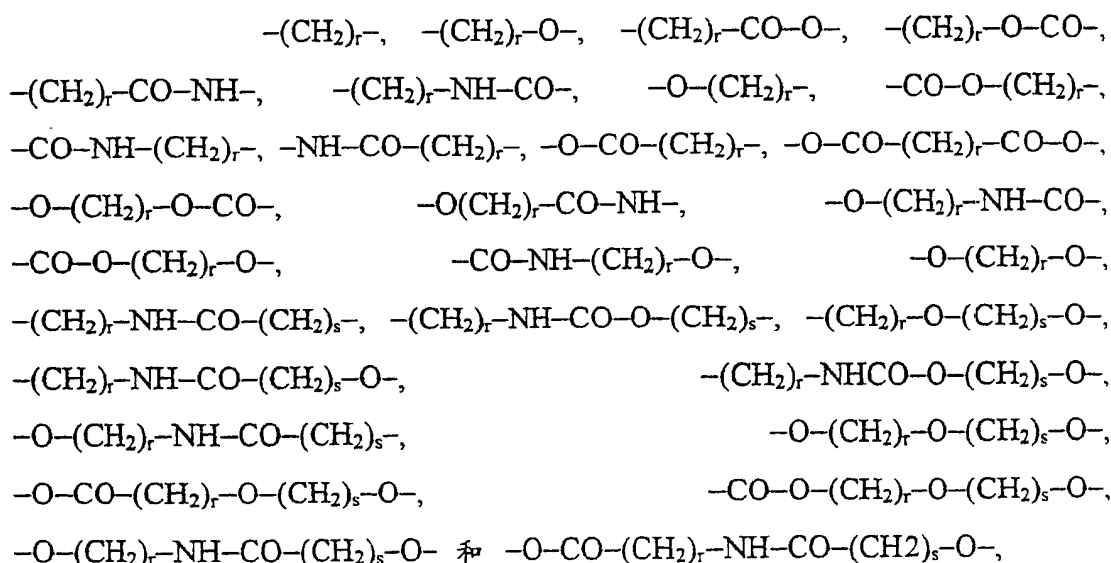
11. 根据权利要求 10 的聚合物, 其中 S^1 及 S^2 是选自单共价键,

-CO-O-, -O-CO-, $-(CH_2)_r-$, $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-CO-$,
 $-(CH_2)_r-CO-O-$, $-(CH_2)_r-O-CO-$, $-(CH_2)_r-CO-NR^1-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1-$, $-O-(CH_2)_r-$, $-CO-O-(CH_2)_r-$, $-O-CO-(CH_2)_r-$,
 $-NR^1-CO-(CH_2)_r-$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r-$, $-NR^1-(CH_2)_r-$, $-O-(CH_2)_r-CO-O-$,
 $-O-(CH_2)_r-O-CO-$, $-O-(CH_2)_r-CO-NR^1-$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-$, $-O-(CH_2)_r-O-$,
 $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-$, $-NR^1-(CH_2)_r-CO-O-$, $-NR^1-(CH_2)_r-O-$,
 $-NR^1-(CH_2)_r-NR^1-$, $-NR^1-(CH_2)_r-O-CO-$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r-O-$,
 $-CO-NR^1-(CH_2)_r-NR^1-$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r-O-CO-$, $-O-CO-(CH_2)_r-CO-$,
 $-O-CO-(CH_2)_r-O-$, $-O-CO-(CH_2)_r-NR^1-$, $-O-CO-(CH_2)_r-CO-NR^1-$,
 $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1CO-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-O-$,
 $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-O-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-O-$, $-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$,
 $-O-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-$,



其中 R^1 如权利要求 10 项所定义, r 及 s 各自表示 1 至 20 的整数。

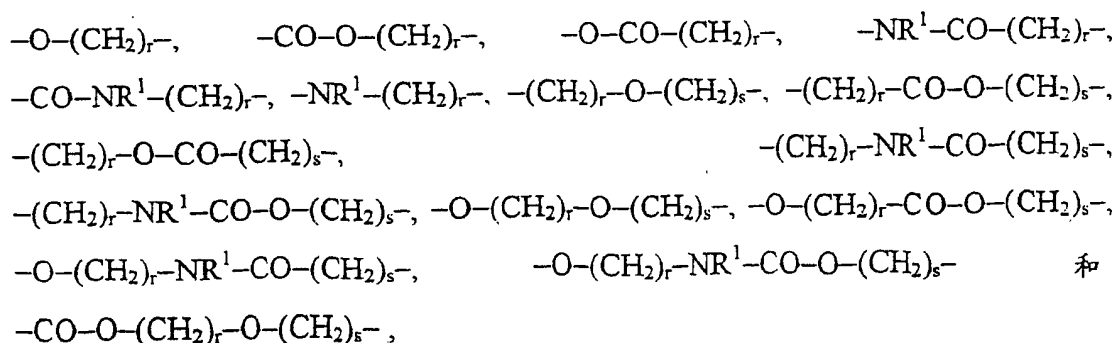
12. 根据权利要求 11 的聚合物, 其中 S^1 及 S^2 选自单共价键,



其中 r 及 s 各自表示 1 至 12 的整数, 并且 $r+s \leq 15$ 。

13. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中 S^3 基团包括具有 6 至 24 个碳原子的直链或支链烷撑残基, 其为未被取代, 被氰基或卤素单取代或被卤素多取代, 其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可独立地被芳族、脂环族或基团 Q 取代, 其中基团 Q 如权利要求 1 中的定义。

14. 根据权利要求 13 的聚合物, 其中 S^3 是选自 $-(\text{CH}_2)_{r-1}-$,

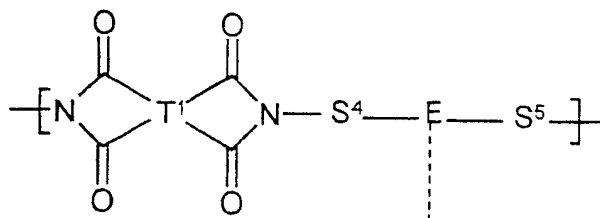


其中 R^1 代表氢原子或低级烷基, r 及 s 各自表示 1 至 20 的整数, 并且 $r+s \leq 21$ 。

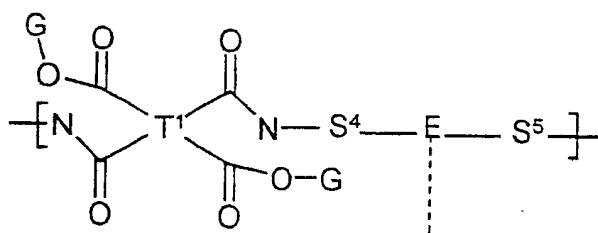
15. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中 X 及 Y 基团表示氢。

16. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中 $n^1=n^2=0$ 。

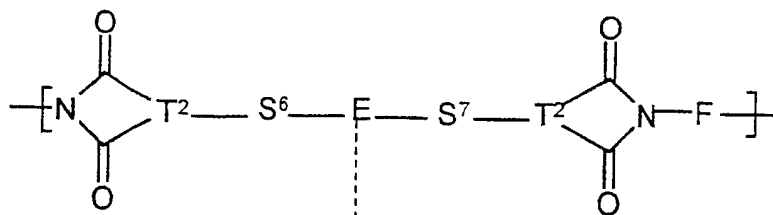
17. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其中建构主链的单体单元包括通式 II, IV 及 VI 的二酰亚胺基团和/或通式 III, V 及 VII 的类似酰胺酸基团及酰胺酸酯基团:



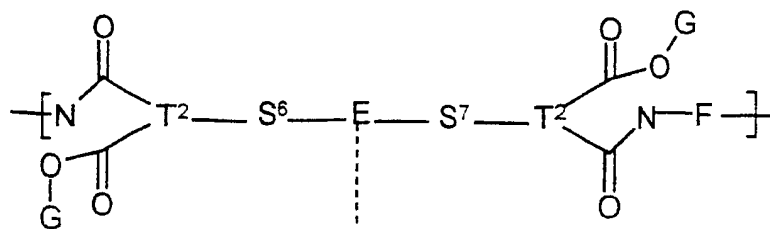
II



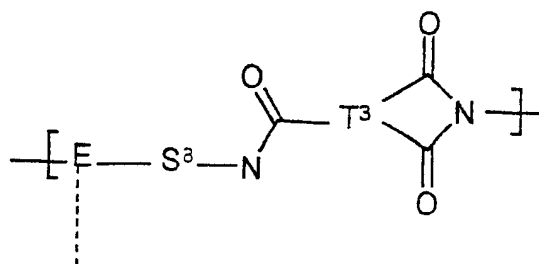
III



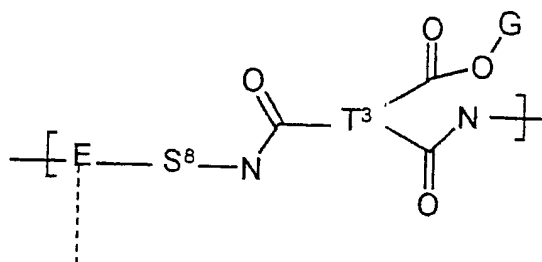
IV



V



VI



VII

其中：

虚线代表与 S^3 相连的键；

T^1 表示四价有机基团；

T^2 , T^3 各自独立地表示三价芳族或脂环基团，其任选地被选自氟、氯、氰基及 C_{1-18} 环状、直链或支链烷基残基取代，其任选地被一个或多个卤素基团取代及其中一个或多个非邻接烷基- CH_2 -基独立地任选地被选自- O -, - CO -, - $CO-O$ -, - $O-CO$ -, - $CH=CH$ -及- $C\equiv C$ -的基团取代；

S^4 至 S^8 各自独立选自单共价键及 C_{1-24} 直链或支链烷撑残基，其中任选地被单一氰基或被一个或多个卤素原子取代及其中一个或多个非邻接烷撑- CH_2 -基独立地任选地被基团 Q 取代；

E 是选自包括氮原子、- CR^1 -基团及芳族或脂环族二价、三价或四价基团，其任选地被一个或多个选自氟、氯、氰基及 C_{1-18} 、环状、直链或支链烷基残基的基取代，其任选地被单一氰基取代或被一个或多个卤素原子取代及其中一个或多个非邻接 CH_2 基团分别任

选地被选自 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 及 $-C\equiv C-$ 的基团取代, 其中 R^1 表示氢原子或低级烷基;

F 表示脂族、脂环族或芳族二价基团; 及

G 表示氢原子或单价有机基团。

18. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中四价有机基团 T^1 衍生自脂族、脂环族或芳族四羧酸二酐。

19. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中一或多个 T^2 及 T^3 基团衍生自脂族、脂环族或芳族二羧酸酐。

20. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中 S^4 基团选自单共价键,
 $-(CH_2)_r-$, $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-CO-$,

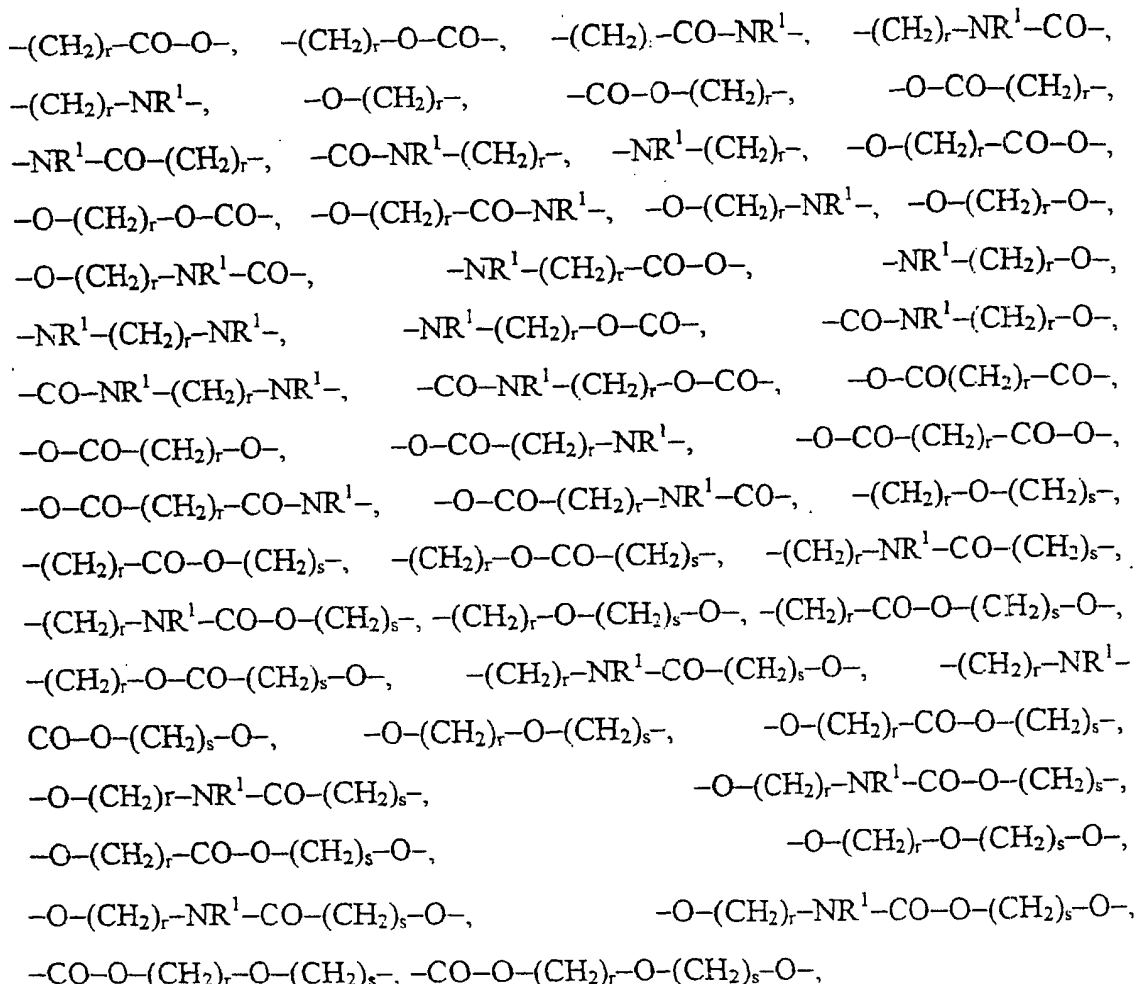
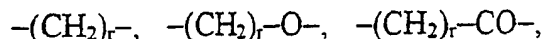
$-(CH_2)_r-CO-O-$, $-(CH_2)_r-O-CO-$, $-(CH_2)_r-CO-NR^1-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-O-$,
 $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-O-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-CO-O-$ 和
 $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-CO-$,

其中 R^1 代表氢原子或低级烷基; r 及 s 各自表示 1 至 20 的整数;
 并且 $r+s \leq 21$ 。

21. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中 S^5 及 S^8 基团选自单键,
 $-(CH_2)_r-$, $-O-(CH_2)_r-$, $-CO-(CH_2)_r-$,
 $-CO-O-(CH_2)_r-$, $-O-CO-(CH_2)_r-$, $-NR^1-CO-(CH_2)_r-$, $-NR^1-(CH_2)_r-$,
 $-CO-NR^1-(CH_2)_r-$, $-NR^1-CO-(CH_2)_r-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-$, $-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-O-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$,
 $-O-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-$,
 $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-$, $-O-CO-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$ 和
 $-CO-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$,

其中 R^1 代表氢原子或低级烷基; r 及 s 各自表示 1 至 20 的整数;
 并且 $r+s \leq 21$ 。

22. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中 S^6 及 S^7 基团选自单键,



其中 R^1 代表氢原子或低级烷基; r 及 s 各自表示 1 至 20 的整数; 并且 $r+s \leq 21$.

23. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其具有在 0.05 到 10 dL/g 范围的固有粘度, 固有粘度 ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$) 是通过在 30 °C 下使用 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂测量含有 0.5 克/100 毫升浓度的聚合物的溶液而测定的。

24. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 其包含从 2 到 2000 个单体单元。

25. 根据权利要求 1-4 任一项的聚合物, 进一步包括一种包含含硅烷化合物、含环氧基-交链剂、光敏剂、光自由基产生剂和/或阳离子光起始剂的添加剂。

26. 一种聚合物层，其包括交联形式的根据前述权利要求任一项的聚合物。

27. 一种制备根据权利要求 26 的聚合物层的方法，其包括将一种或多种的聚合物涂覆到支持物上并在任何必需的亚酰胺化步骤之后，通过线性偏振光照射，交联聚合物或聚合物混合物。

28. 一种液晶用的定向层，其包括一种或多种交联形式的根据权利要求 1 至 25 中任一项的聚合物。

29. 一种光学结构元件，其包括根据权利要求 28 的定向层。

30. 一种光学或电光装置，其包括一种或多种交联形式的根据权利要求 1 至 25 中任一项的聚合物。

31. 根据权利要求 1 至 25 中任一项的交联形式聚合物作为液晶用的定向层的用途。

32. 根据权利要求 1 至 25 中任一项的交联形式聚合物在非结构和/或结构的光学元件的构成中的用途。

33. 根据权利要求 1 至 25 中任一项的交联形式聚合物在多层系统的构成中的用途。

带有侧链可光致交联基团的光活性

聚酰亚胺、聚酰胺酸或其酯

本发明涉及以聚酰亚胺，聚酰胺酸及其酯为基础的新颖光活性聚合物和它们作为用于液晶的定向层及在非结构和结构光学元件和多层系统的构成中的用途。

液晶装置的成功功能依赖装置内的 LC 分子采取及维持施加于它们的对准 (alignment) 的能力。LC 分子的对准是通过利用限定装置的 LC 分子取向方向的定向层实现的，结果分子纵轴变成对准于定向层限定的取向方向。除这个方向对准之外，定向层也能够赋予 LC 分子倾斜角致使这些分子本身以一角度而非横向平行对准定向层的表面。

在 1° 和 15° 的间的倾斜角对于向列型 LCD 是常见的。然而一些用于液晶显示装置 (LCD) 的电-光效应需要具有非常高预倾斜角的对准层。例如垂直对准向列型 (VAN) LCDs 需要的预倾角在 85° 和 90° 之间，由刨面机 (SURFACE PLANE) 测量。在混合对准向列型 (HAN) LCD 的情况下，其中一个基底 (substrate) 的预倾斜角必须是在上述范围内，而另一基底的倾斜角比较低 (典型为 $0-10^\circ$)。

制造结构及非结构定向层的方法为本领域技术人员已知。然而常惯采用的单轴磨擦聚合物定向层例如聚酰亚胺产生一系列的缺点，像在摩擦期间产生灰尘，薄膜晶体管的破坏和结构 (structuring) 缺乏。摩擦过程因此不允许结构化层的产生。其中对于取向方向可通过偏振光照射预定的定向层已知一段时间了。用这样的方法可能避免在摩擦过程中的固有问题。除此之外，提供具有不同取向的区域是可能的并且因此构成定向层，如在 Jpn. J. Appl. Phys, 31(1992), 2155-64 中所述者 (Schadt 等)。在该方法中，采用线性偏振光照射而诱发的聚合物-键合的光反应性肉桂酸

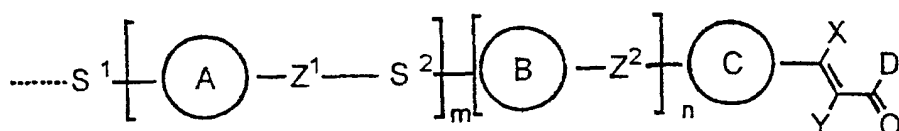
基团的二聚合作用导致各向异性的聚合物网络。可以使用那些光定向的聚合物网络，无论哪里是否需要结构或非结构的液晶定向层。除它们在 LCDs 用途中的之外，该定向层也可被用于例如所谓的混合层的制造中，如欧洲专利申请 EP-A-0611981，EP-A-0689084 和 EP-A-0753785(所有均属 F. Hoffmann-LaRoche AG)所列举。使用那些光结构定向聚合物和可交联的低分子量液晶的混合层可获得光学元件例如，非吸收滤色器、线性和圆形起偏振器、光延迟层等等。

EP-A-0611786 和 WO-A-96/10049(二者均属 F.Hoffmann-La Roche AG)，和 EP-A-0763552(Rolic AG)描述了原则上适合于合成这类液晶用的各向异性地交联的光结构定向层的肉桂酸聚合物。在 EP-A-0763552 和 WO-A-96/10049 所描述的化合物中，除了诱发所要的定向之外，用线性偏振光照射可能同时诱发倾斜角。因此就表面定向和倾斜角而言可能产生具有结构的层。

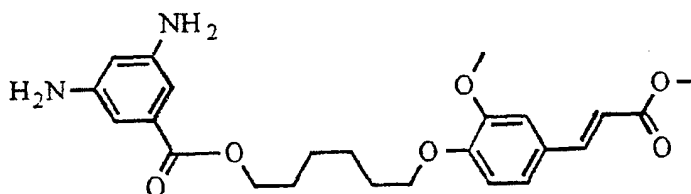
然而，上述光结构定向层对于某些应用具有缺点，尤其是用于 TFT 显示装置中，他们造成具有不足电阻值的相邻液晶混合物。在 TFT 显示装置中，太低的液晶介质的电阻值造成不足的“固定比(holding ratio)”，其是在断开电压后对显示装置中电压降的测量。然而，低的固定比值造成不期望的亮度及对比度随时间的变化，并因此造成灰度的不稳定分度。

最近 WO-A-99/49360(Rolic AG)，JP-A-10-195296，JP-A-10-232400(两个皆属 Samsung 电子装置股份有限公司)，WO-A-99/15576(Rolic Ag)和 WO-A-99/51662(Kanegafuchi Kagaku Kogyo KK)描述了具有改良固定比的用于定向层的光反应性材料。在 WO-A-99/49360，JP-A-10-195296 和 JP-A-10-232400 中建议包含一方面为光活性聚合物另一方面为聚酰亚胺的聚合物的掺合物。该掺合物的缺点是它们的溶混性有限。然而低含量光反应性聚合物导致取向性质的损失和因此欲定向的液晶层的对照比(contrast ratio)降低，而减少的聚酰亚胺含量导致不足的固定比。

WO-A-99/15576 和 WO-A-99/51662 中描述了在它们的侧链中掺入有光活性的肉桂酸酯基的聚酰亚胺。WO-A-99/15576 公开了包含作为侧链的具下式的可光致交联基团的光活性聚合物：

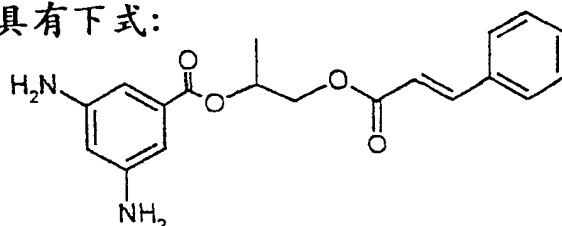


典型的单体单元为 3,5-二氨基苯甲酸 6-[2-甲氧基-4-(2-甲氧羰基乙烯基)苯氧基]己基酯：



WO-A-99/15576 中所公开的肉桂酸衍生物连接至聚酰亚胺骨架，以使光反应性基团远离骨架。

WO-A-99/51662 公开了具有肉桂骨架结构的光活性聚合物。所公开的典型单体具有下式：



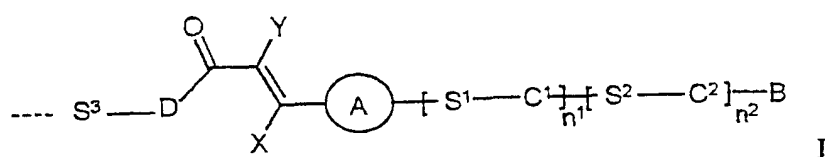
这种聚酰亚胺组成被认为是组合了肉桂酸骨架结构的光反应性和热反应性特性，没有教导液晶定向的改进。

因此，迄今为止，就高预倾斜角与足够高的固定比而言，稳定的光可调准材料还是未知的。因此，本发明的问题是发现光活性聚合物，当以偏振光照射时，它们产生具有非常高倾斜角并同时在相邻液晶介质中具有足够高固定比的稳定、高解析度定向图案 (orientation pattern)。

令人惊讶地，现已发现在聚酰亚胺的侧链上以下述方式掺入有

肉桂酸衍生物的聚酰亚胺，即肉桂酸基团借助柔韧性间隔通过羧酸基团连接至聚酰亚胺骨架上，可以很好地符合上述需求。用线性偏振光照射这些化合物导致液晶的优良定向、液晶足够高的固定比并同时导致高至 90° 的倾斜角的显著增加。

因此本发明的第一个方面提供一种来自聚酰亚胺类、聚酰胺酸类及其酯类的光活性聚合物，其特征在于它们包括作为侧链的通式 I 可光致交联的基团：



其中虚线表示键合至聚酰亚胺主链的点并且其中：

A 表示嘧啶-2,5-二基，吡啶-2,5-二基，2,5-硫苯撑，2,5-呋喃撑，1,4 或 2,6-萘撑，或苯撑；其任选被选自氟、氯、氰基的基团取代或被 C₁₋₁₈ 环状、直链或支链烷基残基取代，其任选地被单一氰基取代或被一个或多个卤素原子取代并且其中一个或多个非邻接烷基-CH₂-基团可任选地被基团 Q 取代；

B 为具有 3 至 18 个碳原子的直链或支链烷基残基，其为未被取代，被氰基或卤素单取代，或被卤素多取代，其中一个或多个非邻接 CH₂ 基团独立地被基团 Q 取代；

C¹ 及 C₂ 各自独立地表示芳族或脂族基团，其为未被取代或被氟、氯、氰基取代，或被具有 1 至 18 个碳原子的环状、直链或支链烷基残基取代，它们未被取代，被氰基或卤素单取代，或被卤素多取代，且其中一个或多个非邻接 CH₂ 基团可独立地被基团 Q 取代；

D 表示氧原子或 -NR¹，其中 R¹ 表示氢原子或低级烷基；

S¹ 及 S² 各自独立地表示单共价键或间隔单元，例如具有 1 至 24 个碳原子的直链或支链烷撑 (alkylene, 又称亚烷基) 残基，其为未被取代，被氰基或卤素单取代，或被卤素多取代，其中一个或多个非邻接 CH₂ 基团可分别被基团 Q 取代；

S^3 表示间隔单元,例如具有2至24个碳原子的直链或支链烷撑基残基,其为未被取代,被氟基或卤素单取代,或被卤素多取代,其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可独立地被芳族、脂环族基团或 Q 基取代;

Q 表示选自 $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$, $-NR^1-$, $-NR^1-CO-$, $-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-O-$, $-O-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-NR^1-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ 及 $-O-CO-O-$ 的基团,其中 R^1 表示氢原子或低级烷基;

n^1 及 n^2 各自独立为 0 或 1, 并且

X, Y 各自独立地表示氢、氟、氯、氟基、任选地被氟取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基,其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可被 $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ 和/或 $-CH=CH-$ 取代。

应了解的是术语“芳族”包括任选地被取代的结合五、六或十个环原子的碳环及杂环像呋喃、苯基、吡啶、嘧啶、萘或 1, 2, 3, 4-四氢化萘单元。

应了解的是术语“环状、直链或支链烷基,其任选地被单一氟基取代或被一个或多个卤素原子取代并且其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可任选地被基团 Q 取代”应包括选自下列的基团: 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 异戊基, 环戊基, 己基, 环己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 3-甲基戊基, 烯丙基, 丁-3-烯-1-基, 戊-4-烯-1-基, 己-5-烯-1-基, 丙炔基, 丁炔基, 戊炔基, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 异戊氧基, 环戊氧基, 己氧基, 环己氧基, 庚氧基, 辛氧基, 壬氧基, 癸氧基, 十一烷氧基, 十二烷氧基, 3-甲基戊氧基, 烯丙氧基, 丁-3-烯氧基, 戊-4-烯氧基, 环己基甲氧基, 环戊基甲氧基, 甲氧羰基, 乙氧羰基, 丙氧羰基, 异丙氧羰基, 丁氧羰基, 异丁氧羰基, 仲丁氧羰基, 叔丁氧羰基, 戊氧羰基, 异戊氧羰基, 环戊氧基羰基, 己氧羰基, 环己氧羰基, 辛基氧羰基, 壬氧基羰基, 癸氧

羰基, 十一烷氧羰基, 十二烷氧羰基, 3-甲基戊氧羰基, 烯丙氧羰基, 丁-3-烯氧羰基, 戊-4-烯氧羰基, 环己基甲氧羰基, 环戊基甲氧羰基, 乙酰氧基, 乙基羰氧基, 丙基羰氧基, 异丙基羰氧基, 丁基羰氧基, 异丁基羰氧基, 仲丁基羰氧基, 叔丁基羰氧基, 戊基羰氧基, 异戊基羰氧基, 环戊基羰氧基, 己基羰氧基, 环己基羰氧基, 辛基羰氧基, 壬基羰氧基, 癸基羰氧基, 十一烷基羰氧基, 十二烷基羰氧基, 3-甲基戊基羰氧基, 丁-3-烯基氧基, 戊-4-烯基氧基, 乙酰基, 乙羰基, 丙羰基, 异丙羰基, 丁羰基, 异丁羰基, 仲丁羰基, 戊羰基, 异戊羰基, 环己羰基, 辛羰基, 壬羰基, 癸羰基, 十一烷羰基, 十二烷羰基, 甲氧基乙酰氧基, 1-甲氧基-2-丙氧基, 3-甲氧基-1-丙氧基, 2-甲氧基乙氧基, 2-异丙氧基乙氧基, 1-乙氧基-3-戊氧基, 3-丁炔氧基, 4-戊炔氧基, 5-氯戊炔基, 4-戊炔羰氧基, 6-丙氧基-己基, 6-丙氧基己氧基, 2-氟乙基, 三氟甲基, 2, 2, 2-三氟乙基, 1H, 1H-十五烷氟辛基, 1H, 1H, 7H-十二烷氟庚基, 2-(全氟辛基)乙基, 2-(全氟丁基)乙基, 2-(全氟己基)乙基, 2-(全氟癸基)乙基, 全氟丙基, 全氟丁基, 全氟庚基, 全氟辛基, 全氟壬基, 1-氟丙氧基, 1-氟戊氧基, 2-氟丙氧基, 2, 2-二氟丙氧基, 3-氟丙氧基, 3, 3-二氟丙氧基, 3, 3, 3-三氟丙氧基, 三氟甲氧基等等。

应了解的是术语“低级烷基”包括具有1至6个碳原子、优选1至3个碳原子的直链或支链烃基。特别优选为甲基、乙基、丙基及异丙基。

应了解的是术语“脂环族”包括具有3至10个碳原子的非芳族碳环或杂环系统, 像环丙烷、环丁烷、环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯、环己二烯及萘烷。

基团A还优选选自噻啉-2, 5-二基, 吡啉-2, 5-二基, 2, 5-硫苯撑, 2, 5-呋喃撑, 1, 4或2, 6-萘撑及苯撑, 其任选地被C₁₋₁₂环状、直链或支链烷基残基取代, 该烷基任选地被一个或多个卤素原子取代并且其中一个或多个非邻接烷基-CH₂-基可独立地任选地被选自

-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-及-C≡C-的基取代。

特别优选基团 A 选自苯撑, 其任选地被 C₁₋₁₂ 直链或支链烷基残基取代, 该烷基被一个或多个氟原子取代, 并且其中一个或多个非邻接 CH₂ 基团可独立地任选地被选自-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-及-CH=CH-的基团取代。

应了解的是术语“苯撑”包括 1,2-, 1,3 或 1,4-苯撑, 其任选地被取代。优选苯撑为 1,3-或 1,4-苯撑。

优选基团 B 是选自具有 3 至 18 个碳原子的直链或支链烷基残基, 其为未被取代, 被氟基或卤素单取代, 或被多卤素取代, 其中一个或多个 CH₂ 基可分别被-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-取代, 条件是氧原子彼此不直接互相连接。

特别优选 B 是选自具有 3 至 12 个碳原子的直链或支链烷基残基, 其为未被取代, 被卤素单取代或多取代, 其中一个或多个 CH₂ 基可独立地被-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-取代, 其条件为氧原子彼此不直接互相连接。

优选各 C¹ 及 C² 基团选自环己烷-1,4-二基, 嘧啶-2,5-二基, 吡啶-2,5-二基, 1,4-或 2,6-萘撑及苯撑, 其任选地被一个或多个选自氟、氯、氟基及 C₁₋₁₂ 环状、直链或支链烷基残基取代, 其任选地被单一氟基取代或被一个或多个卤素原子取代并且其中一个或多个非邻接烷基-CH₂-基独立地任选地被选自-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-及-O-CO-O-的基团取代。

特别优选 C¹ 及 C² 基团选自环己烷-1,4-二基, 嘧啶-2,5-二基, 吡啶-2,5-二基, 2,6-萘撑及苯撑, 其任选地被一个或多个氟原子或 C₁₋₈ 直链或支链烷基残基取代, 其任选地被一个或多个氟原子取代, 并且其中一个或多个非邻接烷基-CH₂-基独立地任选地被选自-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-及-CH=CH-的基团取代。

优选基团 D 为氧原子或-NH-。

特别优选 D 为氧原子。

优选 S¹ 及 S² 基选自单共价键, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR¹-,

$-\text{NR}^1-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 及直链或支链烷撑, 其中二个或三个
 非邻接烷撑 $-\text{CH}_2-$ 基团独立地任选地被基团 Q 取代, 其条件为在烷
 撑中的链碳原子的总数不超过 24, 其中 R^1 表示氢原子或低级烷基。

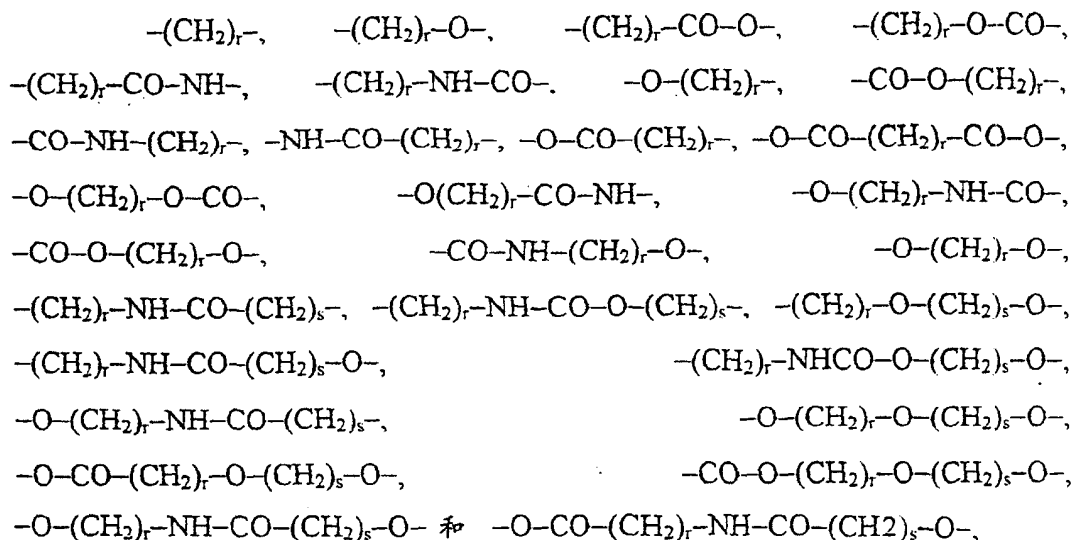
更优选为 S^1 及 S^2 选自单共价键,

$-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-$,
 $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-$,
 $-\text{CO}-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-\text{CO}-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-$,
 $-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$, $-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-$,
 $-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-$,
 $-\text{CO}-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$,
 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{NR}^1-$,
 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$,
 $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$,
 $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$,
 $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ 和
 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-$,

其中 R^1 如上述所定义, r 及 s 各表示 1 至 20 的整数, 优选 1 至 12,
 并且 $r+s \leq 21$, 优选 ≤ 15 。

应了解的是术语 $-(\text{CH}_2)_r-$ 及 $-(\text{CH}_2)_s$ 包括分别含有 r 或 s 个碳原
 子的直链或支链烷撑基团。

其特别优选为 S^1 及 S^2 选自单共价键,



其中 r 及 s 各表示 1 至 12 的整数, 并且 $r+s \leq 15$.

优选的基团 S^1 及 S^2 的例子包括 1,2-乙撑, 1,3-丙撑, 1,4-丁撑, 1,5-戊撑, 1,6-己撑, 1,7-庚撑, 1,8-辛撑, 1,9-壬撑, 1,10-癸撑, 1,11-十一撑, 1,12-十二撑, 3-甲基-1,4-丁撑, 甲撑氧基, 2-乙撑氧基, 3-丙撑氧基, 3-丙撑氧羰基, 2-乙撑羰氧基, 4-丁撑氧基, 4-丁撑氧羰基, 3-丙撑羰氧基, 5-戊撑氧基, 5-戊撑氧羰基, 4-丁撑羰氧基, 6-己撑氧基, 6-己撑氧羰基, 5-戊撑羰氧基, 7-庚撑氧基, 7-庚撑氧羰基, 6-己撑羰氧基, 8-辛撑氧基, 8-辛撑氧羰基, 7-庚撑羰氧基, 9-壬撑氧基, 9-壬撑氧羰基, 8-辛撑羰氧基, 10-癸撑氧基, 10-癸撑氧羰基, 9-壬撑羰氧基, 11-十一撑氧基, 11-十一撑氧羰基, 10-癸撑羰氧基, 12-十二撑氧基, 12-十二撑氧羰基, 11-十一撑羰氧基, 3-丙撑亚氨基羰基, 4-丁撑亚氨基羰基, 5-戊撑亚氨基羰基, 6-己撑亚氨基羰基, 7-庚撑亚氨基羰基, 8-辛撑亚氨基羰基, 9-壬撑亚氨基羰基, 10-癸撑亚氨基羰基, 11-十一撑亚氨基羰基, 12-十二撑亚氨基羰基, 2-乙撑羰基亚氨基, 3-丙撑羰基亚氨基, 4-丁撑羰基亚氨基, 5-戊撑羰基亚氨基, 6-己撑羰基亚氨基, 7-庚撑羰基亚氨基, 8-辛撑羰基亚氨基, 9-壬撑羰基亚氨基, 10-癸撑羰基亚氨基, 11-十一撑羰基亚氨基, 6-(3-丙撑亚氨基羰基氧基)己撑, 6-(3-丙撑氧基)己撑, 6-(3-丙撑氧基)己撑氧基, 6-(3-丙撑亚氨基羰氧基)己撑氧基, 6-(3-丙撑亚氨基

羰基)己基, 6-(3-丙撑亚氧基羰基)己氧基, 1,2-乙撑二氧基, 1,3-丙撑二氧基, 1,4-丁撑二氧基, 1,5-戊撑二氧基, 1,6-己撑二氧基, 1,7-庚撑二氧基, 1,8-辛撑二氧基, 1,9-壬撑二氧基, 1,10-癸撑二氧基, 1,11-十一撑二氧基, 1,12-十二撑二氧基等等。

优选基团 S^3 是选自间隔单元, 例如具有 5 至 24 个碳原子的直链或支链烷撑残基, 其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可独立被基团 Q 取代。更优选基团 S^3 具有 6 至 24 个碳原子, 并且特别是 7 至 20 个碳原子, 其中一个或多个非邻接 CH_2 基团可独立地被基团 Q 取代。注意, 当聚酰亚胺主链包括键合可聚合基团的芳族环时, 该环被认为是主链的一部分并不认为是间隔的一部分。

更优选 S^3 是选自 $-(CH_2)_{r-1}-$, $-O-(CH_2)_r-$,

$-CO-O-(CH_2)_r-$, $-O-CO-(CH_2)_r-$, $-NR^1-CO-(CH_2)_r-$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r-$,
 $-NR^1-(CH_2)_r-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-$,
 $-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-$, $-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-O-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$,
 $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-$ 和
 $-CO-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$,

其中 R^1 如上述所定义, r 及 s 各表示 1 至 20 的整数, 优选 2 至 12, 并且 $r+s \leq 21$, 优选 ≤ 15 。

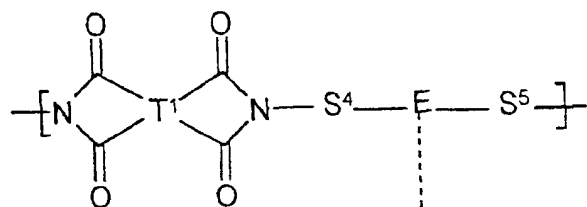
优选 S^3 基的例子为 1,2-乙撑, 1,3-丙撑, 1,4-丁撑, 1,5-戊撑, 1,6-己撑, 1,7-庚撑, 1,8-辛撑, 1,9-壬撑, 1,10-癸撑, 1,11-十一撑, 1,12-十二撑, 3-甲基-1,4-丁撑, 2-氧基乙撑, 3-氧基丙撑, 4-氧基丁撑, 5-氧基戊撑, 6-氧基己撑, 7-氧基庚撑, 8-氧基辛撑, 9-氧基壬撑, 10-氧基癸撑, 11-氧基十一撑, 12-氧基十二撑, 2-(氧羰基)乙撑, 3-(氧羰基)丙撑, 4-(氧羰基)丁撑, 5-(氧羰基)戊撑, 6-(氧羰基)己撑, 7-(氧羰基)庚撑, 8-(氧羰基)辛撑, 9-(氧羰基)壬撑, 10-(氧羰基)癸撑, 11-(氧羰基)十一撑, 12-(氧羰基)-十二撑, 2-(氧基)乙撑, 3-(羰氧基)丙撑, 4-(羰氧基)-丁撑, 5-(羰氧基)戊撑, 6-(羰氧基)己撑, 7-(羰氧基)-庚撑, 8-(羰

氧基)辛撑, 9-(羰氧基)壬撑, 10-(羰氧基)-癸撑, 11-(羰氧基)十一撑, 12-(羰氧基)十二撑, 2-(羰基-亚氨基)乙撑, 3-(羰基亚氨基)丙撑, 4-(羰基亚氨基)丁撑, 5-(羰基亚氨基)戊撑, 6-(羰基亚氨基)己撑, 7-(羰基亚氨基)-庚撑, 8-(羰基亚氨基)辛撑, 9-(羰基亚氨基)壬撑, 10-(羰基-亚氨基)癸撑, 11-(羰基亚氨基)十一撑, 12-(羰基亚氨基)十二撑, 2-亚氨基乙撑, 3-亚氨基丙撑, 4-亚氨基丁撑, 5-亚氨基戊撑, 6-亚氨基己撑, 7-亚氨基庚撑, 8-亚氨基辛撑, 9-亚氨基壬撑, 10-亚氨基癸撑, 11-亚氨基十一撑, 12-亚氨基十二撑, 2-亚氨基羰基乙撑, 3-亚氨基羰基丙撑, 4-亚氨基羰基丁撑, 5-亚氨基羰基戊撑, 6-亚氨基羰基己撑, 7-亚氨基羰基庚撑, 8-亚氨基羰基辛撑, 9-亚氨基羰基壬撑, 10-亚氨基羰基癸撑, 11-亚氨基羰基十一撑, 12-亚氨基羰基十二撑, 2-(2-乙撑氧基)乙撑, 2(3-丙撑氧基)-乙撑, 6-(4-丁撑氧基)己撑, 2-(2-乙撑亚氨基羰基)乙撑, 2-(3-丙撑亚氨基羰基)乙撑, 6-(4-丁撑亚氨基羰基)己撑, 6-(3-丙撑亚氨基羰基氧基)己撑, 6-(3-丙撑亚氨基羰基)己撑等等。

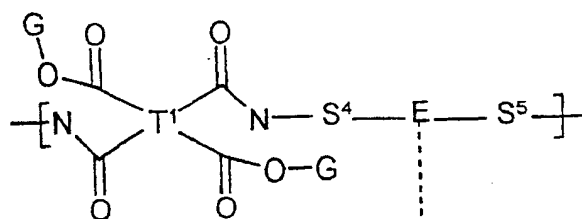
优选 X 及 Y 基表示氢。

优选 $n^1+n^2=0$ 或 1, 且特别优选为 $n^1=n^2=0$ 。

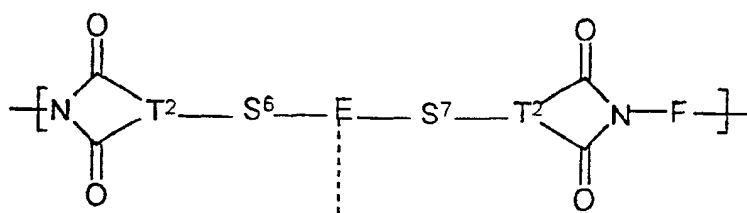
本发明侧键聚合物的主链由其构成的优选单体单元为通式 II, IV 及 VI 的二酰亚胺基团和/或通式 III, V 及 VII 的类似的酰胺酸基团及酰胺酸酯基团; 特别优选为式 II, III, VI 及 VII:



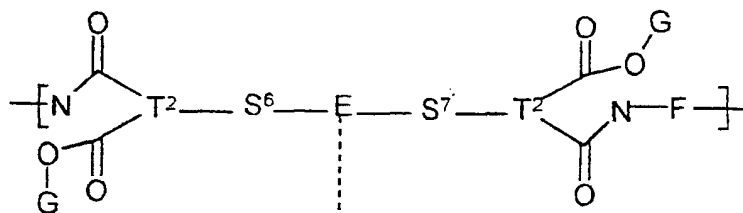
II



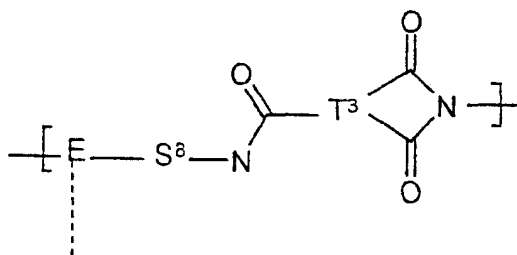
III



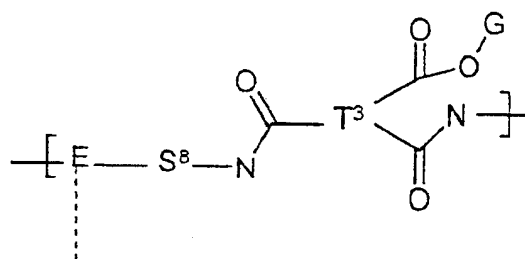
IV



V



VI



VII

其中:

虚线代表与 S^3 相连的键;

T^1 表示四价有机基团;

T^2 , T^3 各自独立地表示三价芳族或脂环基团, 其任选地被选自氟、氯、氰基及 C_{1-18} 环状、直链或支链烷基残基取代, 其任选地被

一个或多个卤素基团取代及其中一个或多个非邻接烷基-CH₂-基独立地任选地被选自-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-及-C≡C-的基团取代;

S⁴至S⁸各自独立选自单共价键及C₁₋₂₄直链或支链烷撑残基,其中任选地被单一氟基或被一个或多个卤素原子取代及其中一个或多个非邻接烷撑-CH₂-基独立地任选地被Q基团取代;

E是选自包括氮原子、-CR¹-基团及芳族或脂环族二价、三价或四价基团,其任选地被一个或多个选自氟、氯、氟基及C₁₋₁₈、环状、直链或支链烷基残基的基取代,其任选地被单一氟基取代或被一个或多个卤素原子取代及其中一个或多个非邻接CH₂基团分别任选地被选自-O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-及-C≡C-的基团取代,其中R¹如上述所定义;

F表示脂族、脂环族或芳族二价基团;及

G表示氢原子或单价有机基团。

应了解的是术语“脂族”包括饱和及不饱和的直链及支链烷基,其可为任选地被取代及其中一个或多个非邻接CH₂基团可被一个或多个杂原子取代。任选地取代基包括烷基、芳基、环烷基、氨基、氟基、环氧基、卤素、羟基、硝基及氧基。取代一个或多个-CH₂-基的杂原子的例子包括氮、氧及硫。取代氮原子可进一步被例如烷基、芳基及环烷基取代。

四价有机基团T¹优选衍生自脂族、脂环族或芳族的四羧酸二酐。脂环族或脂族四羧酸酐类优选选自1,1,4,4-丁烷-四羧酸二酐,乙撑顺丁烯二酸二酐,1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐,2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐,3,5,6-三羧基-降冰片基乙酸二酐,2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐,4-(2,5-二氧基四氢呋喃-3-基)四氢萘-1,2-二羧酸二酐,5-(2,5-二氧四氢呋喃-3-基)-3-甲基-3-环己烷-1,2-二羧酸二酐,双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐,双环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐及1,8-二甲基双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐。

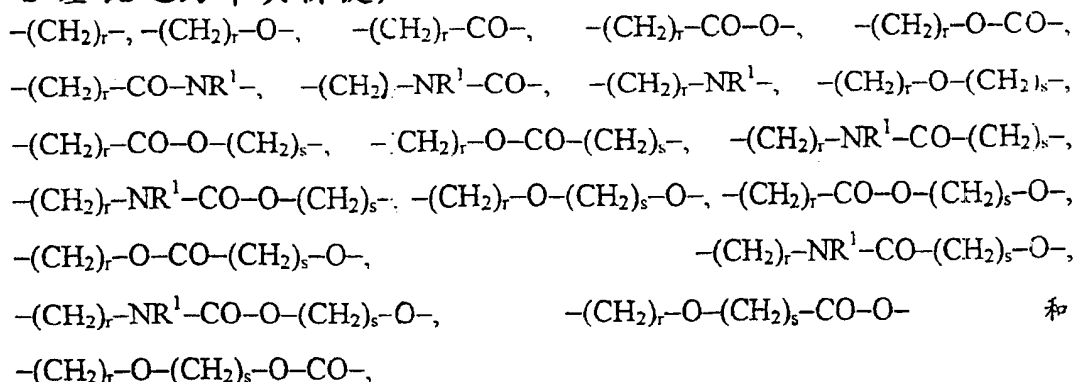
芳族四羧酸二酐优选选自苯均四酸二酐, 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐, 4, 4'-氧基二苯二甲酸二酐, 3, 3', 4, 4'-二苯基砷四羧酸二酐, 1, 4, 5, 8-萘四羧酸二酐, 2, 3, 6, 7-萘四二酐, 3, 3', 4, 4'-二甲基-二苯基硅烷-四羧酸二酐, 3, 3', 4, 4'-四苯基硅烷四羧二酐, 1, 2, 3, 4-呋喃四羧酸二酐, 4, 4'-双(3, 4-二羧酸苯氧基)二苯基硫醚(sulfide)二酐, 4, 4'-双(3, 4-二羧酸苯氧基)二苯基砷二酐, 4, 4'-双(3, 4-二羧酸苯氧基)二苯基丙烷二酐, 3, 3', 4, 4'-联苯基四羧酸二酐, 乙二醇双(偏苯三酸)二酐, 4, 4'-(1, 4-苯撑)双(苯二甲酸)二酐, 4, 4'-(1, 3-苯撑)-双(苯二甲酸)二酐, 4, 4'-(六氟异亚丙基)二苯二甲酸二酐, 4, 4'-氧基二(1, 4-苯撑)双(苯二甲酸)二酐及 4, 4'-亚甲基二(1, 4-苯撑)双(苯二甲酸)二酐。

特别优选用以形成四价有机基团 T^1 的四羧酸二酐选自 1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐, 1, 2, 3, 4-环戊烷四羧酸二酐, 2, 3, 5-三羧基环戊基乙酸二酐, 5-(2, 5-二氧四氢呋喃-3-基)-3-甲基-3-环己烷-1, 2-二羧酸二酐, 4-(2, 5-二氧基四氢呋喃-3-基)四氢萘-1, 2-二羧酸二酐, 4, 4'-(六氟异亚丙基)二苯二甲酸二酐及 [2, 2, 2]辛-7-烯-2, 3, 5, 6-四羧酸二酐。

每个 T^2 及 T^3 基团可衍生自脂族、脂环或芳族二羧酸酐。

T^2 及 T^3 基团优选为三价芳族或脂环基团, 其三价分布于三个不同个碳原子的间, 其条件为该化合价的二个位于连接的碳原子。特别优选 T^2 及 T^3 基团为三价苯衍生物。

S^4 基优选为单共价键,

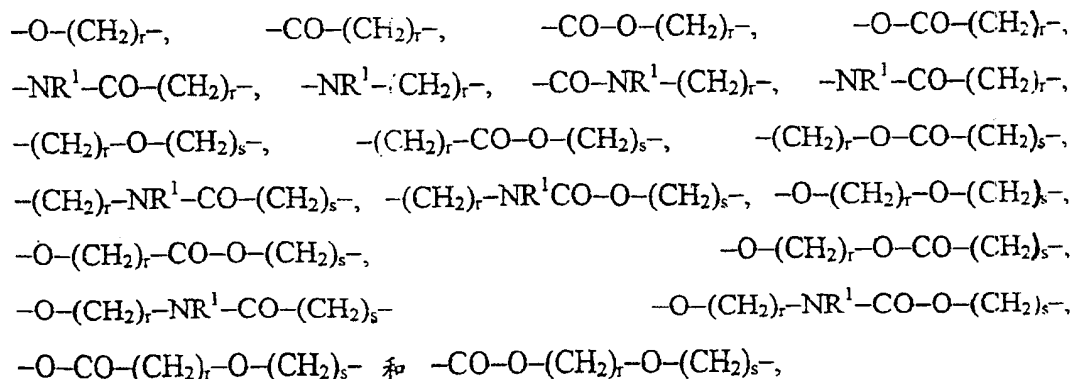


其中 R^1 如上述所定义, r 及 s 各表示 1 至 20 的整数; 并且 $r+s \leq 21$ 。

更优选 r 及 s 各表示 2 至 12 的整数。特别优选 $r+s \leq 15$ 。

优选 S^4 基团的例子包括 1,2-乙撑, 1,3-丙撑, 1,4-丁撑, 1,5-戊撑, 1,6-己撑, 1,7-庚撑, 1,8-辛撑, 1,9-壬撑, 1,10-癸撑, 1,11-十一撑, 1,12-十二撑, 3-甲基-1,4-丁撑, 3-丙撑氧基, 3-丙撑氧羰基, 2-乙撑氧基, 4-丁撑氧基, 4-丁撑氧羰基, 3-丙撑氧基, 5-戊撑氧基, 5-戊撑氧羰基, 4-丁撑氧基, 6-己撑氧基, 6-己撑氧羰基, 5-戊撑氧基, 7-庚撑氧基, 7-庚撑氧羰基, 6-己撑氧基, 8-辛撑氧基, 8-辛撑氧羰基, 7-庚撑氧基, 9-壬撑氧基, 9-壬撑氧羰基, 8-辛撑氧基, 10-癸撑氧基, 10-癸撑氧羰基, 9-壬撑氧基, 11-十一撑氧基, 11-十一撑氧羰基, 10-癸撑氧基, 12-十二撑氧基, 12-十二撑氧羰基, 11-十一撑氧基, 3-丙撑亚氨基羰基, 4-丁撑亚氨基羰基, 5-戊撑亚氨基羰基, 6-己撑亚氨基羰基, 7-庚撑亚氨基羰基, 8-辛撑亚氨基羰基, 9-壬撑亚氨基羰基, 10-癸撑亚氨基羰基, 11-十一撑亚氨基羰基, 12-十二撑亚氨基羰基, 2-乙撑羰基亚氨基, 3-丙撑羰基亚氨基, 4-丁撑羰基亚氨基, 5-戊撑羰基亚氨基, 6-己撑羰基亚氨基, 7-庚撑羰基亚氨基, 8-辛撑羰基亚氨基, 9-壬撑羰基亚氨基, 10-癸撑羰基亚氨基, 11-十一撑羰基亚氨基, 6-(3-丙撑亚氨基氧基)己撑, 6-(3-丙撑氧基)己撑, 6-(3-丙撑氧基)己撑氧基, 6-(3-丙撑亚氨基羰基)己撑氧基, 6-(3-丙撑亚氨基羰基)己撑氧基等等。

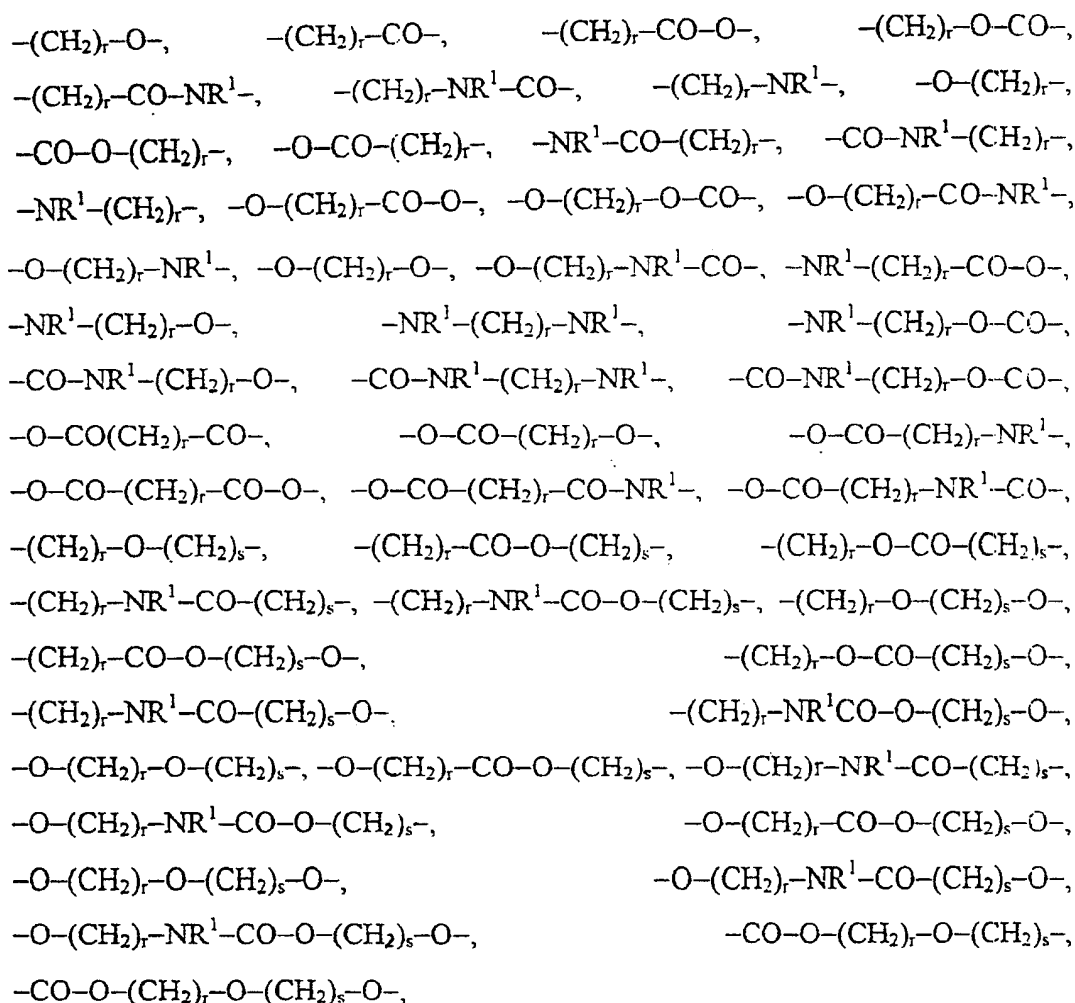
S^5 及 S^8 基团优选选自单键, $-(CH_2)_r-$,



其中 R^1 如上述所定义, r 及 s 各表示 1 至 20 的整数; 并且 $r+s \leq 21$. 更优选 r 及 s 各表示 2 至 12 的整数. 特别优选 $r+s \leq 15$.

优选 S^5 及 S^8 基团的例子包括 1,2-乙撑, 1,3-丙撑, 1,4-丁撑, 1,5-戊撑, 1,6-己撑, 1,7-庚撑, 1,8-辛撑, 1,9-壬撑, 1,10-癸撑, 1,11-十一撑, 1,12-十二撑, 3-甲基-1,4-丁撑, 2-氧基乙撑, 3-氧基丙撑, 4-氧基丁撑, 5-氧基戊撑, 6-氧基己撑, 7-氧基庚撑, 8-氧基辛撑, 9-氧基壬撑, 10-氧基癸撑, 11-氧基十一撑, 12-氧基十二撑, 2-(氧羰基)乙撑, 3-(氧羰基)丙撑, 4-(氧羰基)丁撑, 5-(氧羰基)戊撑, 6-(氧羰基)己撑, 7-(氧羰基)庚撑, 8-(氧羰基)辛撑, 9-(氧羰基)壬撑, 10-(氧羰基)癸撑, 11-(氧羰基)十一撑, 12-(氧羰基)十二撑, 2-(羰氧基)乙撑, 3-(羰氧基)丙撑, 4-(羰氧基)丁撑, 5-(羰氧基)戊撑, 6-(羰氧基)己撑, 7-(羰氧基)庚撑, 8-(羰氧基)辛撑, 9-(羰氧基)壬撑, 10-(羰氧基)癸撑, 11-(羰氧基)十一撑, 12-(羰氧基)十二撑, 2-(羰基亚氨基)乙撑, 3-(羰基亚氨基)丙撑, 4-(羰基亚氨基)丁撑, 5-(羰基亚氨基)戊撑, 6-(羰基亚氨基)己撑, 7-(羰基亚氨基)庚撑, 8-(羰基亚氨基)辛撑, 9-(羰基亚氨基)壬撑, 10-(羰基亚氨基)癸撑, 11-(羰基亚氨基)十一撑, 12-(羰基亚氨基)十二撑, 2-亚氨基乙撑, 3-亚氨基丙撑, 4-亚氨基丁撑, 5-亚氨基戊撑, 6-亚氨基己撑, 7-亚氨基庚撑, 8-亚氨基辛撑, 9-亚氨基壬撑, 10-亚氨基癸撑, 11-亚氨基十一撑, 12-亚氨基十二撑, 2-亚氨基羰基乙撑, 3-亚氨基羰基丙撑, 4-亚氨基羰基丁撑, 5-亚氨基羰基戊撑, 6-亚氨基羰基己撑, 7-亚氨基羰基庚撑, 8-亚氨基羰基辛撑, 9-亚氨基羰基壬撑, 10-亚氨基羰基癸撑, 11-亚氨基羰基十一撑, 12-亚氨基羰基十二撑, 2-(2-乙撑氧基)乙撑, 2-(3-丙撑氧基)乙撑, 6-(4-丁撑氧基)己撑, 2-(2-乙撑亚氨基羰基)乙撑, 2-(3-丙撑亚氨基羰基)乙撑, 6-(4-丁撑亚氨基羰基)己撑, 6-(3-丙撑亚氨基羰氧基)己撑, 6-(3-丙撑亚氨基羰基)己撑, 等等.

S^6 及 S^7 基团优选选自单键, $-(CH_2)_r-$,



其中 R^1 如上述的定义; r 及 s 各表示 1 至 20 的整数; 并且 $r+s \leq 21$.
更优选 r 及 s 各表示 2 至 12 的整数. 特别优选 $r+s \leq 15$.

优选 S^6 及 S^7 基团的例子包括 1, 2-乙撑, 1, 3-丙撑, 1, 4-丁撑, 1, 5-戊撑, 1, 6-己撑, 1, 7-庚撑, 1, 8-辛撑, 1, 9-壬撑, 1, 10-癸撑, 1, 11-十一撑, 1, 12-十二撑, 3-甲基-1, 4-丁撑, 3-丙撑氧基, 3-丙撑氧羰基, 2-乙撑氧基, 4-丁撑氧基, 4-丁撑氧羰基, 3-丙撑氧羰基, 5-戊撑氧基, 5-戊撑氧羰基, 4-丁撑氧羰基, 6-己撑氧基, 6-己撑氧羰基, 5-戊撑氧羰基, 7-庚撑氧基, 7-庚撑氧羰基, 6-己撑氧羰基, 8-辛撑氧基, 8-辛撑氧羰基, 7-庚撑氧羰基, 9-壬撑氧基, 9-壬撑氧羰基, 8-辛撑氧羰基, 10-癸撑氧基, 10-癸撑氧羰基, 9-壬撑氧羰基, 11-十一撑氧基, 11-十一撑氧羰基, 10-癸撑氧羰基, 12-十二撑氧基, 11-十一撑氧羰基, 3-丙撑亚氨基羰基

基, 4-丁撑亚氨基羰基, 5-戊撑亚氨基羰基, 6-己撑亚氨基羰基, 7-庚撑亚氨基羰基, 8-辛撑亚氨基羰基, 9-壬撑亚氨基羰基, 10-癸撑亚氨基羰基, 11-十一撑亚氨基羰基, 12-十二撑亚氨基羰基, 2-乙撑羰基亚氨基, 3-丙撑羰基亚氨基, 4-丁撑羰基亚氨基, 5-戊撑羰基亚氨基, 6-己撑羰基亚氨基, 7-庚撑羰基亚氨基, 8-辛撑羰基亚氨基, 9-壬撑羰基亚氨基, 10-癸撑羰基亚氨基, 11-十一撑羰基亚氨基, 6-(3-丙撑亚氨基羰氧基)己撑, 6-(3-丙撑氧基)-己撑, 6-(3-丙撑氧基)己撑氧基, 6-(3-丙撑亚氨基羰氧基)-己撑氧基, 6-(3-丙撑亚氨基羰基)己撑, 6-(3-丙撑亚氨基羰基)己撑氧基, 1,2-乙撑二氧基, 1,3-丙撑二氧基, 1,4-丁撑二氧基, 1,5-戊撑二氧基, 1,6-己撑二氧基, 1,7-庚撑二氧基, 1,8-辛撑二氧基, 1,9-壬撑二氧基, 1,10-癸撑二氧基, 1,11-十一撑二氧基, 1,2-十二撑二氧基等等。

脂族、脂环族或芳族二价基团 F 是衍生自被形式(formal)除去氨基的脂族、脂环族或芳族二胺。从其衍生 F 基团的脂族或脂环族二胺的例子包括乙二胺, 1,3-丙二胺, 1,4-丁二胺, 1,5-戊二胺, 1,6-己二胺, 1,7-庚二胺, 1,8-辛二胺, 1,9-壬二胺, 1,10-癸二胺, 1,11-十一烷二胺, 1,12-十二烷二胺, 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)甲胺, 1,2-二氨基环己烷, 4,4'-二氨基二环己基-甲烷, 1,3-双(甲氨基)环己烷及 4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺。

从其衍生 F 基团的芳族二胺的例子包括 3,5-二氨基苯甲酸甲酯, 3,5-二氨基苯甲酸己基酯, 3,5-二氨基苯甲酸十二基酯, 3,5-二氨基苯甲酸异丙基酯, 4,4'-亚甲基二苯胺, 4,4'-乙撑二苯胺, 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'-二氨基二苯甲酮, 4,4'-二氨基二苯甲酮, 4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯, 双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜, 1,4-双(4-氨基苯氧基)

苯, 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯, 1,3-双(3-氨基苯氧基)苯, 2,7-二氨基芴, 9,9-双(4-氨基苯基)芴, 4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺), 4,4'-双(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-苯撑异亚丙基)双苯胺, 4,4'-(1,3-苯撑异亚丙基)双苯胺, 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-丙烷, 2,2-双[3-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷, 2,2-双[3-氨基-4-甲基苯基]六氟丙烷, 2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷, 2,2'-双[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'-双(三氟甲基)联苯, 及 4,4'-双[(4-氨基-2-三氟甲基)-苯氧基]-2,3,5,6,2',3',5',6'-八氟联苯。

E可为二价、三价或四价。当E为二价时,其分别用来键连至III至VII基团的 S^4 及 S^5 , S^6 及 S^7 或 S^8 及N基团。应了解的是当E为二价基团时,E形成其一部分的单体单元不键连至式(I)的侧链。当E为三价或四价基团时,其分别用来键连E形成其一部分的单体单元至一个或二个式(I)的侧链基团。优选光活性聚合物包括少于75%的包括二价E基团的单体单元,优选少于50%及特别是少于30%。包括三价E基团的单体单元为优选。

式III, V及VII的结构单元为酰胺酸基或酰胺酸酯基团(亦即羧酰胺-羧酸基或羧酰胺-羧酸酯基),其一方面可作为聚酰亚胺链中不完全酰亚胺化的结果而发生。另一方面,仅由式III, V或VII的结构单元组成的聚合物,也就是说聚酰胺酸或聚酰胺酸酯,为用于制备根据本发明的聚酰亚胺的重要前体并且也包括在本发明中。在包含式III, V或VII基团的这些聚合物中,优选为其中G为氢的那些,也就是说仅包括、或包含一些聚酰胺酸基团的那些。

本发明的聚合物可使用本领域内技术人员已知的方法制备,且本发明的第二个方面提供了一种制备如上定义的式(I)化合物的方法。

本发明的聚酰胺酸和聚酰亚胺可依照已知的方法制备,例如描

述于 Plast, Eng. 36(聚酰亚胺, 基本原理和应用)中的那些方法。

例如, 用于制备聚酰胺酸的缩聚反应是在极性非质子有机溶剂中进行的, 例如 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。在大部分的情形下, 使用等摩尔量的二酐和二胺, 也就是说每一酸酐基团对一个氨基。如果需要稳定聚合物的分子量, 为此目的可以加入过量或少于二个成分其中一个的化学计量数量或加入以二羧酸单酐的形式或以一元胺的形式存在的单官能化合物。该单官能化合物的例子为顺丁烯酸酐、苯二甲酸酐、苯胺等等。反应优选在低于 100℃ 的温度进行。

聚酰胺酸形成聚酰亚胺的环化作用可通过加热进行, 也就是说除去水的缩合或通过与试剂的其他亚酰胺化反应。当纯以热进行时, 聚酰胺酸的亚酰胺化作用不总是完全的, 也就是说所产生的聚酰亚胺仍可包含一定比例的聚酰胺酸。通常亚酰胺化反应在 60 到 250℃ 的温度进行, 但优选小于 200℃。为了在较低温度实现亚酰胺化作用, 额外地将帮助去除水的试剂混合于反应混合物内。这类试剂为, 例如, 由酸酐例如乙酸酐、丙酸酐、苯二甲酸酐、三氟乙酸酐和叔胺例如三乙胺、三甲胺、三丁胺、吡啶、N,N-二甲基苯胺、二甲基吡啶及三甲基吡啶(collidine)等等所组成的混合物。使用于该情形中的试剂量优选为至少二当量的胺和四当量的酸酐/每当量的欲缩合的聚酰胺酸。

亚酰胺化反应可在涂覆至一支持物之前或者仅在之后进行。当所讨论的聚酰亚胺在常规溶剂中溶解度较差时, 后一种变化为特别优选的。

本发明的聚酰胺酸和聚酰亚胺优选具有在 0.05 到 10 dL/g 范围的固有粘度, 更优选 0.05 到 5dL/g。在此处, 固有粘度($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$)是通过在 30℃ 下使用 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂测量含有 0.5 克/100 毫升浓度的聚合物的溶液而测定的。

本发明的聚酰胺酸链或聚酰亚胺链优选包含从 2 到 2000 个、尤其从 3 到 200 个单体单元。

添加剂例如含硅烷化合物和含环氧基-交链剂可加到本发明的聚合物中以便改善聚合物对基底的粘着。适当的含硅烷-化合物描述于 Plast. Eng. 36(1996)(聚酰亚胺, 基本原理和应用)。适当的含环氧基-交联剂包括 4, 4' 亚甲基双-(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-二缩水甘油基环己胺等等。

进一步的添加剂例如光敏剂、光自由基产生剂和/或阳离子光起始剂也可被加至本发明的聚合物中。适当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-二甲基苯胺的混合物或 4-(二甲氨基)苯甲酸乙基酯、占吨酮、噻吨酮、IRGACURE™ 184、369、500、651 和 907(Ciba), 米克勒(Michler)酮、三芳基铈盐和等等。

本发明聚合物可独自使用或与其他聚合物、寡聚合物、单体、光活性聚合物、光活性寡聚合物和/或光活性单体组合使用, 视欲使用聚合物层的应用而定。因此其应了解通过改变聚合物层的组成有可能控制性质例如诱导的预倾斜角、好表面湿润性、高电压固定比及其他特定的结合(anchoring)能量等等。

可容易地从本发明聚合物制备聚合物层, 并且本发明的第三个方面提供了包含交联形式的本发明聚合物的聚合物层。优选通过将一种或多种的本发明聚合物涂覆到支持物上并在任何必需的亚酰胺化步骤的后, 通过线性偏振光照射使聚合物或聚合物混合物进行交联制得该聚合物层。通过控制线性偏振光的照射方向改变聚合物层中的取向方向和倾斜角是可能的。应了解的是通过选择性地照射聚合物层的特定区域, 其可能对准所述层的非常特定区域并提供具有限定倾斜角的层。这个取向和倾斜通过交联方法保留在聚合物层中。

应了解的是本发明的聚合物层也作为液晶用定向层使用, 并且本发明第三个方面的优选实施方案提供了包含一种或多种交联形

式的本发明聚合物的定向层。该等定向层可用于光学结构元件的制造，优选用于混合层元件的生产。

这种定向层合适从聚合物材料的溶液制备。通过旋转涂布法，将聚合物溶液涂覆至任选地配备有电极的支持物上(例如涂布氧化铟-锡(indium-tin oxide)的玻璃板(ITO))，产生 0.05 到 50 μm 厚度均匀层。为了涂覆聚合物材料，通常可使用不同涂布技术像旋转涂布、miniscuscoating，线材涂布(wirecoating)、狭槽涂布(slotcoating)、胶版印刷(offsetprinting)、曲面印刷(flexoprinting)和凹版印刷(gravurprinting)。

如果需要的话，将所产生的层亚酰胺化，然后可以选择性地用高压汞蒸汽灯、氙灯或脉冲 UV 激光照射、使用起偏振器和任选地可用于产生结构图像的罩(mask)进行定向。照射时间依个别的灯的输出而定，并且可从几秒变化到几个小时。交联反应也可通过使用滤光器的照射进行，例如，只允许适合于交联反应的射线通过的滤光器。

应了解的是本发明的聚合物层可用于制造具有至少一个定向层的光学或电光装置以及非结构和结构的光学元件和多层系统；特别是用于垂直对准向列型(VAN)LCD 及混合对准向列型(HAN)LCD 的制造。

本发明第三个方面的进一步的实施方案提供了一种光学或电-光装置，其包含一种或多种交联形式的本发明第一个方面的聚合物。电-光装置可包含超过一层。该定向层或每一定向层可含有一个或多个不同空间定向区域。

下列实施例将更详细举例说明本发明的聚合物。

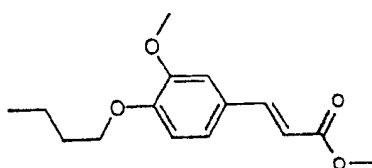
实施例 1

将 182.5 毫克(0.9306mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐加至 0.501 克(1.0339mmol)的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯于 3.5 毫升的四氢呋喃中的溶液内。然后于 0℃ 进行搅拌 2 小时。然后加入另外的 20.3 毫克

(0.1035mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。接着使混合物在室温反应 44 小时。聚合物混合物用 3.5 毫升 THF 稀释,沉淀于 200 毫升乙醚中并通过过滤收集。聚合物从 THF(10 毫升)沉淀进入 600 毫升水内,在室温真空下干燥后产生 0.61 克米色粉末形式的聚酰胺酸 1: $[\eta]=0.52\text{dL/g}$ 。

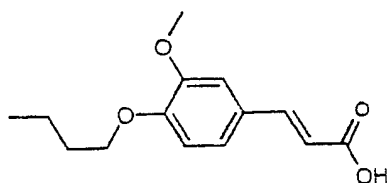
依照下列步骤制备作为起始物质使用的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯。

(E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸甲基酯的制备



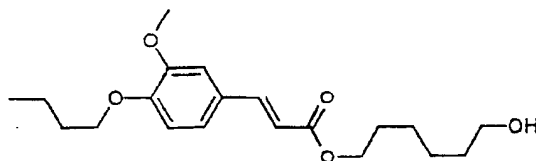
将 4.16 克 (20.0mmol) 阿魏酸甲酯溶解在 115 毫升 2-丁酮中。加入 2.09 毫升 (22.0mmol) 正-丁基溴和 11.06 克 (80mmol) 碳酸钾。然后在回流温度下加热反应悬浮液 20 小时。过滤反应混合物。通过蒸发浓缩滤液。从 42 毫升异丙醇重结晶粗产物且产生 4.85 克 (92%) 呈白色结晶的 (E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸甲基酯。

(E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸的制备



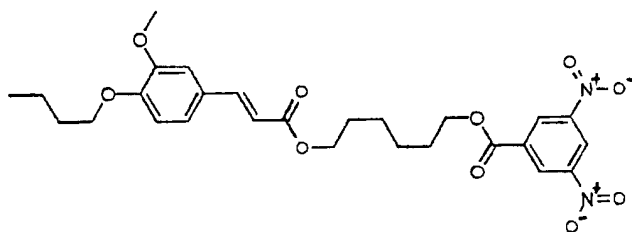
将 10 克 (0.15mol) 氢氧化钾溶解在 200 毫升甲醇和 5 毫升水的混合物中。加入 4.85 克 (18.35mmol) (E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸甲酯。接着将反应混合加热到 60℃。在 2.5 小时的后通过蒸发浓缩混合物。将残余物溶解在 100 毫升冷水中并用 13.5 毫升的 37 重量%盐酸酸化至 pH=1。滤集产物,以水洗涤并在 50℃ 真空下干燥以产生 4.24 克 (92%) 呈白色结晶的 (E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸。

(E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸-6-羟己基酯的制备



将 1.38 克 (5.50mmol) 的 (E)-4-丁氧基-3-氧基肉桂酸悬浮在 3 毫升乙腈中。在 5 分钟期间逐滴加入 0.84 克 (5.50mmol) 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯 (1,5-5) (DBU) 和 3 毫升乙腈的混合物。加入 0.46 克 (1.25mmol) 碘化四丁基铵和 0.68 克 (5.00mmol) 6-氯己醇, 然后将所产生的混合物回流 6 小时。冷却反应混合物, 然后使用乙酸酯和水萃取。乙酸乙酯相以水洗涤, 硫酸钠干燥, 过滤并通过旋转蒸发浓缩。残余物通过硅胶柱层析 (120 克) 纯化, 以甲苯: 乙酸乙酯 (1:1) 作为洗脱液, 产生 1.39 克 (79%) 呈无色油状物的 (E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸-6-羟己基酯。

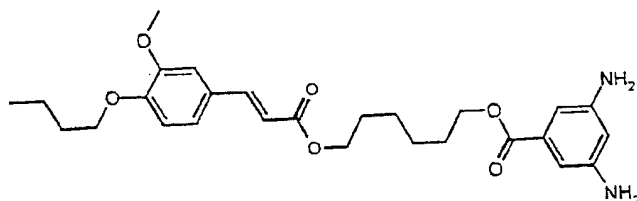
3,5-二硝基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯



将 3.00 克 (8.56mmol) 的 (E)-4-丁氧基-3-甲氧基肉桂酸 6-羟己基酯, 2.07 克 (8.98mmol) 的 3,5-二硝基苯甲酰氯和 10 毫克的 4-二甲基-氨基吡啶溶解在 30 毫升二氯甲烷中。接着冷却溶液至 0℃, 然后在 20 分钟期间逐滴加入 3.5 毫升 (43.36mmol) 吡啶。于 0℃ 下 2.5 小时后将反应混合物在二氯甲烷和水之间分配。有机相重复地用水洗涤, 硫酸钠干燥, 过滤和通过转蒸发浓缩。残余物在 50 克硅胶上使用甲苯: 乙酸乙酯 (9:1) 进行层析, 以产生 3.80 克 (81%) 呈黄色油状物的 3,5-二硝基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯

基)丙烯酰氧基]己基酯。

3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯



将 3.80 克(6.98mmol)的 3,5-二硝基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯和 1.47 克(27.48mmol)氯化铵悬浮在 75 毫升由甲醇:水=9:1 所组成的混合物中。然后一次性加入 9.07 克(0.139mol)的锌粉。将反应温度升高到 36℃。然后于 40℃加热悬浮液 1.5 小时。将反应悬浮液在二氯甲烷和水之间进行分配。过滤所产生的悬浮液,有机相以饱和碳酸氢钠溶液洗涤并用水重复地洗涤。有机相然后经过硫酸钠干燥,过滤并通过蒸发浓缩以产生 3.47 克(99%)呈黄色油状物的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯。

实施例 2

将 177.0 毫克(0.9025mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐加至 0.500 克(1.0028mmol)3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-戊氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯在 3.1 毫升四氢呋喃中溶液内。然后于 0℃下搅拌 2 小时。加入另外的 19.7 毫克(0.1003mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。接着使混合物在室温反应 21 小时。聚合物混合物以 3.5 毫升 THF 稀释,沉淀于 200 毫升乙醚中并收集。聚合物从 THF(10 毫升)沉淀进入 600 毫升水内,在室温真空下干燥后产生 0.59 克米色粉末形式的聚酰胺酸 2; $[\eta]=0.52\text{dL/g}$ 。

使用实施例 1 的步骤制备作为起始物质使用的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-戊氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯。

实施例 3

将 182.1 毫克(0.9285mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐加

至 0.2572 克(0.5158mmol)的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-戊氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯和 0.2500 克(0.5159mmol)的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯在 3.5 毫升的四氢呋喃溶液内。然后于 0℃ 进行搅拌 2 小时。然后加入另外的 20.2 毫克(0.1030mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。接着使混合物在室温反应 22 小时。聚合物混合物用 3.5 毫升 THF 稀释,于 200 毫升乙醚内沉淀并收集。聚合物从 THF(10 毫升)再沉淀进入 600 毫升水内,在室温真空下干燥后产生 0.65 克米色粉末形式的聚酰胺酸 3; $[\eta]=0.52$ dL/g.

实施例 4

将 148.4 毫克(0.7567mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐加至 500.0 克(0.8406mmol)的 3,5-二氨基苯甲酸 11-[3-(3-甲氧基-4-环己基甲氧基苯基)丙烯酰氧基]十一基酯在 3.5 毫升的四氢呋喃溶液内。然后于 0℃ 进行搅拌 2 小时。然后加入 16.5 毫克(0.0841mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。接着使混合物在室温反应 21 小时。聚合物混合物用 3.5 毫升 THF 稀释,于 200 毫升乙醚内沉淀并收集。聚合物从 THF(10 毫升)沉淀进入 600 毫升水内,在室温真空下干燥后产生 0.55 克米色粉末形式的聚酰胺酸 4; $[\eta]=0.31$ dL/g.

实施例 5

类似于实施例 1 进行制备,使用 208.3 毫克(0.1062mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 480.7 克(1.062mmol)的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(4-戊基苯基)丙烯酰氧基]己基酯,产生 0.60 克米色粉末形式的聚酰胺酸 5; $[\eta]=0.94$ dL/g.

实施例 6

类似实施例 1 进行制备,使用 215.7 毫克(0.1100mmol)的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐和 480.7 克(1.100mmol)的 3,5-二氨基苯甲酸 6-[3-(4-丁氧基苯基)丙烯酰氧基]己基酯,产生 0.67 克米色粉末形式的聚酰胺酸 6; $[\eta]=0.86$ dL/g.

实施例 7：定向层的制备

将聚酰胺酸 1 在环戊酮中的 2%溶液经过 $0.2\mu\text{m}$ Teflon 滤器过滤并在旋转涂布装置上于 3000 转/分钟在 60 秒期间涂覆至玻璃板上，玻璃板已用氧化铟-锡(ITO)涂布。所产生的薄膜于 130°C 预干燥 15 分钟，然后于 180°C 亚酰胺化 1 小时以形成聚酰亚胺。

然后，用 350W 高压汞蒸汽灯的线性偏振 UV 光照射 4 分钟如此涂覆的玻璃板。然后通过旋转涂布将二丙烯酸酯的液晶混合物涂覆至被照射层上和接着通过各向同性的 UV 光交联 30 分钟。在偏振化显微镜下，观察定向的液晶分子的单轴向两倍-折射层。使用倾斜补偿器，它可以确定定向方向符合用于聚酰亚胺层照射的 UV 光的偏振方向。

实施例 8：具有限定倾斜角的定向层的制备

如实施例 7 用线性偏振 UV 光照射用聚酰胺酸 1 涂布的二个玻璃板 4 分钟。相对于板铅垂线 (plate normal) 光的入射方向倾斜 40° 。光的偏振方向保持在由光入射方向和板铅垂线所限定的平面中。从两板构成 $20\mu\text{m}$ 间隔的槽(cell)以使照射表面彼此面对，并且照射先前的偏振方向是平行的。然后于 105°C 下将得自 Merck 的各向同性相中的液晶混合物 MLC6610 填充进槽。然后以 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 范围的速率逐渐地将槽冷却到室温。在交叉起偏振器之间观察均匀定向的液晶层。通过结晶旋转方法测得，此平行槽的倾斜角为 86° 。

实施例 9：固定比(HR)的测定

用线性偏振 UV 光垂直照射依照实施例 7 涂布的二个玻璃板 4 分钟。从两板构成 $4\mu\text{m}$ 间隔的槽以使照射表面彼此面对，并且照射先前偏振方向是平行的。然后使这个槽在高真空下于 120°C 维持 14 小时，然后在室温真空下填充得自的 Merck 的 TFT 液晶混合物 MLC6610。在交叉起偏振器之间观察均匀定向的液晶层。在测试固定比(HR)之前，该槽先于 120°C 进行老化 50 小时。然后在 $T=20\text{ms}$ 的期间内测量具有 $V_0(t=0 \text{ 时的 } V)=0.2$ 的 $64\mu\text{s}$ 的电压波动的电压

减弱 $V(T=20\text{ms})$ 。然后，测定固定比，结果以 $HR=V_{\text{rms}}(t=T)/V_0$ 给出，其在室温为 98% 并且在 80°C 为 91%。