



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105504273 B

(45)授权公告日 2019.08.23

(21)申请号 201510998802.0

(22)申请日 2011.12.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105504273 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(30)优先权数据

10196725.5 2010.12.23 EP

(62)分案原申请数据

201180061662.4 2011.12.21

(73)专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

(72)发明人 H·塞伯勒

(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 11038

代理人 宁家成

(51)Int.Cl.

G08G 73/00(2006.01)

G08F 120/30(2006.01)

G08F 220/30(2006.01)

G09K 19/38(2006.01)

G02F 1/1337(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2005-326439 A, 2005.11.24,

JP 特开2002-37759 A, 2002.02.06,

CN 1151411 A, 1997.06.11,

CN 1271370 A, 2000.10.25,

审查员 郭春亮

权利要求书4页 说明书25页

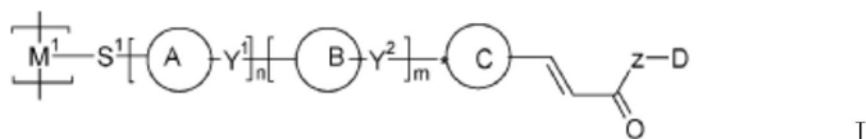
(54)发明名称

光活性聚合物材料

(57)摘要

本发明涉及新型光活性聚合物材料,它们作为液晶取向层的用途,所述取向层用于生产非-结构化和结构化的光学元件或光电元件与多层体系。

1. 聚合物材料,它包括化学式(I)的重复单元:



其中

M¹是选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的单体单元,

环A是未取代的亚苯基或被烷基或烷氧基取代的亚苯基,

环B是未取代的亚苯基或被氟、烷基或烷氧基取代的亚苯基,

Y¹,Y²各自独立地为单一的共价键,-CO-O-, -O-OC-,

m,n各自独立地为0或1;

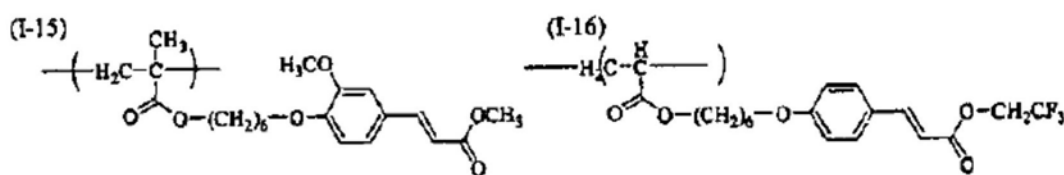
环C是未取代的亚苯基或被烷基或烷氧基取代的亚苯基;

S¹是间隔基单元,其中若m和n为0,则间隔基单元是S²;和若m或n中的至少一个为1,则间隔基单元是S³;其中S²是取代或未取代的、直链或支链的-(CH₂)_r-, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_rCO-, -(CH₂)_rCO-O-, -(CH₂)_rO-CO-, -(CH₂)_rNR²-, -(CH₂)_rCO-NR²-, -(CH₂)_rNR²-CO-, -(CH₂)_rNR²-CO-O-或-(CH₂)_rNR²-CO-NR³-,其中下标“r”是介于5和8之间的整数,并且其中r与s的和是不大于24的整数,和S³是取代或未取代的、直链或支链的-(CH₂)_r-, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_rCO-, -(CH₂)_rCO-O-, -(CH₂)_rO-CO-, -(CH₂)_rNR²-, -(CH₂)_rCO-NR²-, -(CH₂)_rNR²-CO-, -(CH₂)_rNR²-CO-O-或-(CH₂)_rNR²-CO-NR³-,其中下标“r”是介于9和12之间的整数,并且其中r与s的和是不大于24的整数,并且其中R²和R³各自独立地表示氢或C₁-C₆烷基;

Z为-O-,

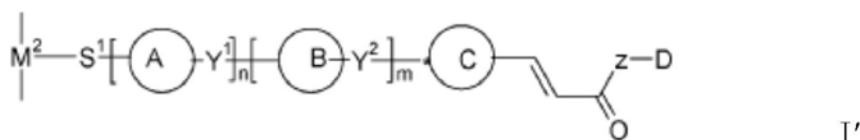
D是氢,未取代的C₁-C₂₀直链烷基,未取代的C₃-C₂₀支链烷基,被氟或氯取代的C₁-C₂₀直链亚烷基,被氟或氯取代的支链C₃-C₂₀烷基,具有3-8个环原子的未取代的环烷基残基,或被氟、氯、烷基或烷氧基取代的具有3-8个环原子的环烷基残基,

前提是所述聚合物材料不是下式之一的材料:



2. 权利要求1所述的聚合物材料,其中D选自甲基、乙基和丙基。

3. 制备聚合物材料的方法,所述聚合物材料包括权利要求1或2所述的化学式(I)的重复单元,该方法包括使化学式(I')的单体化合物聚合:

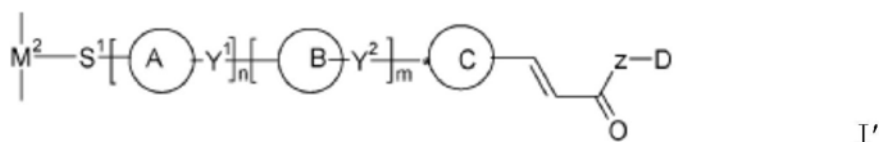


其中

M²是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

和S¹,A,B,C,D,Y¹,Y²,n,m和z具有权利要求1中描述的含义。

4. 化学式(I')的单体化合物:



其中

M^2 是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

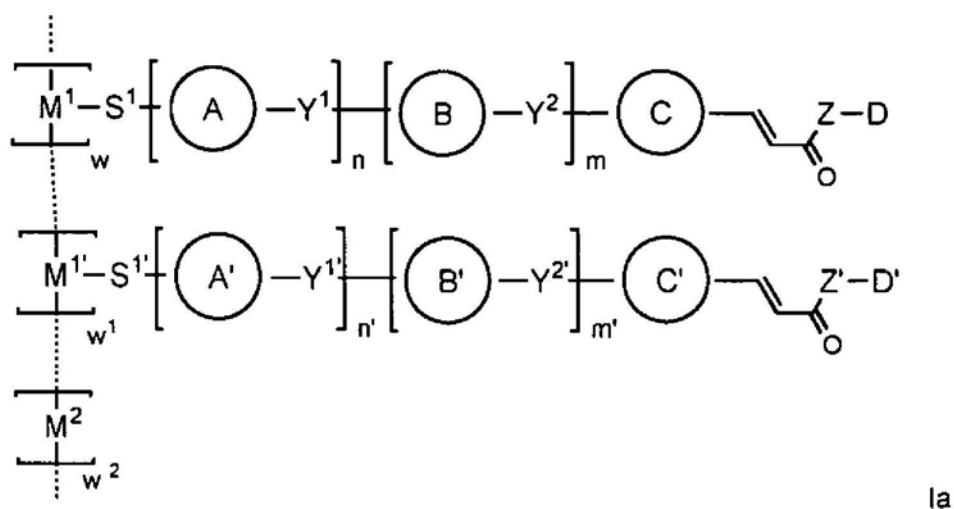
和 S^1 , A, B, C, D, Y^1 , Y^2 , n, m和z具有权利要求1中描述的含义。

5. 一种组合物, 它包括权利要求4所述的化学式(I')的单体化合物和任选的溶剂。

6. 权利要求5所述的组合物, 其包含非质子或质子极性溶剂。

7. 权利要求5或6所述的组合物, 其中所述的溶剂选自 γ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、甲乙酮、乙酸1-甲氧基丙酯和1-甲氧基丙醇。

8. 权利要求1的聚合物材料, 它包括化学式(Ia)的重复单元:



其中

M^1 选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;

$\text{M}^{1'}$ 是选自下述中的重复单体单元: 丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 2-氯丙烯酸酯, 2-苯基丙烯酸酯; 任选地N-低级烷基取代的丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 2-氯丙烯酰胺和2-苯基丙烯酰胺; 乙烯醚, 乙烯酯, 苯乙烯衍生物, 硅氧烷, 二胺, 酰胺, 酰亚胺, 酰胺酸酯, 和酰胺酸;

S^1 是间隔基单元, 其中若m和n为0, 则间隔基单元是 S^2 ; 和若m或n中的至少一个为1, 则间隔基单元是 S^3 , 其中 S^2 和 S^3 如权利要求1中所定义;

$\text{S}^{1'}$ 是间隔基单元, 其中若 m' 和 n' 为0, 则间隔基单元是 $\text{S}^{2'}$; 和若 m' 或 n' 中的至少一个为1, 则间隔基单元是 $\text{S}^{3'}$; 其中

$\text{S}^{2'}$ 或 $\text{S}^{3'}$ 是直链或支链的 $-(\text{CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{O}-(\text{CH}_2)_s\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{COO}-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{O}-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{NR}^2-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{CO}-\text{NR}^2-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{NR}^2\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_r\text{NR}^2\text{COO}-$ 或 $-(\text{CH}_2)_r\text{NR}^2\text{CO}-\text{NR}^3-$, 其是未取代的或被 C_1 - C_{24} -烷基, 羟基, 氟, 氯, 氰基, 醚, 酯, 氨基, 酰胺基单-或多-取代; 和其中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 基可被连接基、脂环族或芳族基团取代; 和其中r与s各自是1-20的整数,

条件是针对 S^2 来说, $3 \leq r+s \leq 24$; 和对于 S^3 来说, $9 \leq r+s \leq 24$; 以及 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢或低级烷基; 和

环A'表示未取代或者被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,1,3-二噁烷-2,5-二基,环己烷-1,4-二基,哌啶-1,4-二基,或哌嗪-1,4-二基;

环B'表示未取代或者被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,1,4-或2,6-亚萘基,1,3-二噁烷-2,5-二基,或环己烷-1,4-二基;

$Y^{1'}$, $Y^{2'}$ 各自独立地表示单一的共价键, $-(CH_2)_t-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-OC-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-NR^4-$, $-CO-NR^4-$, $-R^4N-CO-$, $-(CH_2)_u-O-$, $-O-(CH_2)_u-$, $-(CH_2)_u-NR^4-$ 或 $-NR^4-(CH_2)_u-$, 其中

R^4 表示氢或低级烷基;

t 表示整数1-4;

u 表示整数1-3;

环C'表示未取代或者被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,或嘧啶-2,5-二基,吡啶-2,5-二基,2,5-亚噻吩基,2,5-亚呋喃基,1,4-或2,6-亚萘基;

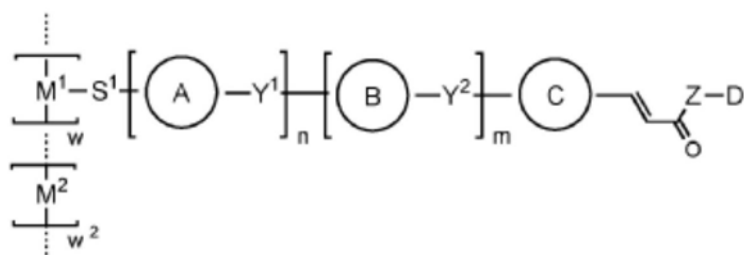
Z' 表示 $-O-$ 或 $-NR^5-$, 其中 R^5 表示氢或低级烷基,或化学式D的第二基团,其中D, D' 各自独立地选自氢,未取代或被氟或氯取代的具有1-20个碳原子的直链或支链亚烷基,未取代或被氟、氯、烷基或烷氧基取代的具有3-8个环原子的环烷基残基;

M^2 表示选自下述中的重复单体单元:丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯;任选地N-低级烷基取代的丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯丙烯酰胺和2-苯基丙烯酰胺;乙烯醚,乙烯酯;丙烯酸或甲基丙烯酸的直链或支链烷酯,丙烯酸或甲基丙烯酸的烯丙酯,烷基乙烯醚或酯,丙烯酸苯氧基烷酯或甲基丙烯酸苯氧基烷酯,丙烯酸苯基烷酯或甲基丙烯酸苯基烷酯,其中烷基残基具有1-20个碳原子的丙烯酸羟烷酯或甲基丙烯酸羟烷酯,丙烯腈,甲基丙烯腈,苯乙烯,4-甲基苯乙烯,和硅氧烷;

w , w^1 和 w^2 是共聚单体的摩尔分数,其中 $0 < w < 1$, $0 < w^1 < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$;并且

环A、环B、环C、 Y^1 、 Y^2 和Z如权利要求1中所定义。

9. 权利要求1的聚合物材料,它包括化学式(Ib)的重复单元:



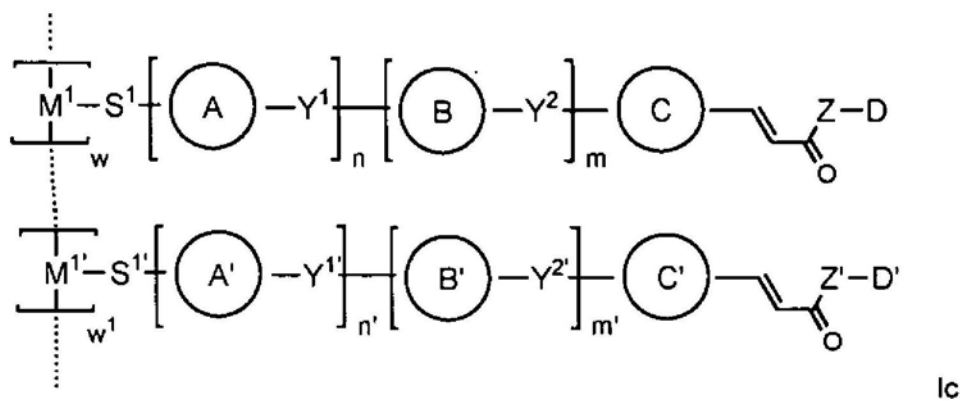
Ib

其中

M^1 , M^2 , S^1 , A, B, C, D, Z, Y^1 , Y^2 , m 和 n 如权利要求8中所定义,和

w 和 w^2 是共聚单体的摩尔分数,且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$ 。

10. 权利要求1的聚合物材料,它包括化学式(Ic)的重复单元:



其中

$M^1, S^1, A, B, C, D, Z, Y^1, Y^2, m$ 和 n 以及 $M^{1'}, S^{1'}, A', B', C', D', Z', Y^{1'}, Y^{2'}, m'$ 和 n' 如权利要求 8 中所述; 和 w 和 w^1 是共聚单体的摩尔分数, 且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^1 < 1$ 。

11. 权利要求 1 的聚合物材料, 它包括聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯]。

12. 权利要求 4 的化学式 (I') 的单体化合物, 它用 (2Z)-2-甲基丁-2-烯酸 6-{4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基} 己酯代表。

13. 一种组合物, 它包含权利要求 1 的化学式 (I) 的聚合物材料和任选的溶剂。

14. 权利要求 1 的含化学式 (I) 的重复单元的聚合物材料或者权利要求 13 的组合物作为液晶取向层的用途。

15. 制备液晶取向层的方法, 该方法包括用校准光辐照权利要求 1 的包含化学式 (I) 的重复单元的聚合物材料或者权利要求 13 的组合物。

16. 取向层, 它包括权利要求 1 的包含化学式 (I) 的重复单元的聚合物材料或者权利要求 13 的组合物。

17. 一种光学或光电元件, 它包括权利要求 1 的聚合物材料和/或权利要求 13 的组合物和/或通过使用权利要求 1 的聚合物材料制备的取向层。

光活性聚合物材料

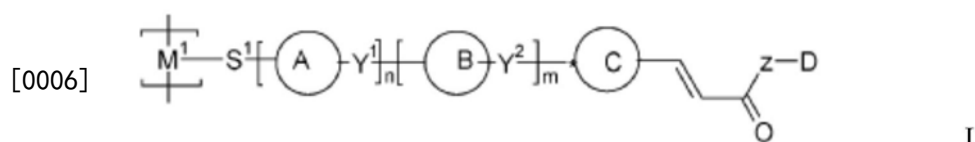
[0001] 本申请是申请日为2011年12月21日、申请号为201180061662.4、发明名称为“光活性聚合物材料”的中国专利申请(PCT/EP2011/073540)的分案申请。

[0002] 本发明涉及新型光活性聚合物材料,它们作为液晶取向层的用途,所述液晶被用于生产非结构化和结构化光学元件或光电元件和多层体系。

[0003] 光学元件或光电元件例如用作安全器件,液晶器件(LCD),光学薄膜,例如延迟器,例如3D延迟器。在US 6,107,427中描述的光反应性化合物可用作液晶的取向层。然而,对提供有效制造工艺,例如辊对辊法(roll-to-roll-processes)的高级取向材料存在日益增加的需求,和所述材料可涂布在不同基底上,并提供液晶的良好取向。

[0004] 因此,本发明的目的是提供新型光反应性聚合物,所述光反应性聚合物提供良好的取向,并提供有效的制造工艺。

[0005] 本发明涉及含下式(I)的重复单元的聚合物材料:



[0007] 其中

[0008] M^1 是选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯丙烯酰胺,2-苯基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的丙烯酰胺,N-低级烷基取代的甲基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-氯丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-苯基丙烯酰胺,乙烯醚,乙烯酯,苯乙烯,二胺,酰胺,酰亚胺,硅氧烷,酰胺酸酯,酰胺酸中的单体单元;

[0009] 优选选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯丙烯酰胺,2-苯基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的丙烯酰胺,N-低级烷基取代的甲基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-氯丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-苯基丙烯酰胺,乙烯醚,乙烯酯,苯乙烯,硅氧烷,二胺,酰胺,酰胺酸酯,酰胺酸中的单体单元;

[0010] 更优选选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯,乙烯醚,乙烯酯,苯乙烯,硅氧烷中的单体单元;最优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,

[0011] 环A是未取代的亚苯基,被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,1,3-二噁烷-2,5-二基,环己烷-1,4-二基,哌啶-1,4-二基,或哌嗪-1,4-二基;优选亚苯基;

[0012] 环B是未取代的亚苯基,被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,1,4-亚萘基,2,6-亚萘基,1,3-二噁烷-2,5-二基,或环己烷-1,4-二基;优选亚苯基,

[0013] Y^1, Y^2 各自独立地为共价单键, $-(CH_2)_t-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-OC-$, $-NR^4-$, $-CO-NR^4-$, $-R^4N-CO-$, $-(CH_2)_u-O-$, $-O-(CH_2)_u-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-(CH_2)_u-NR^4-$, 或 $-NR^4-(CH_2)_u-$, 其中

[0014] R^4 是氢或低级烷基;

[0015] t 是1-4的整数;

[0016] u 是1-3的整数;

[0017] m,n各自独立地为0或1;

[0018] 环C是未取代的亚苯基,被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,嘧啶-2,5-二基,吡啶-2,5-二基,2,5-亚噻吩基,2,5-亚呋喃基,1,4-亚萘基,或2,6-亚萘基;

[0019] S^1 是间隔基单元,其中若m和n为0,则间隔基单元是 S^2 ,和若m或n中的至少一个为1,优选若m为1和n为0,则间隔基单元是 S^3 ;其中 S^2 是 C_4 - C_{24} 亚烷基,和 S^3 是 C_9 - C_{24} 亚烷基,优选 C_{10} - C_{24} 亚烷基,和其中亚烷基是未取代或取代的、直链或支链亚烷基,其中一个或多个 $-CH_2-$ 基可被至少一个连接基、脂环族和/或芳族基团取代,

[0020] Z是 $-O-$ 或 $-NR^5-$,其中 R^5 是氢或低级烷基,或化学式D的第二基团,其中

[0021] D是氢或未取代的 C_1 - C_{20} 直链亚烷基,未取代的 C_1 - C_{20} 支链亚烷基,被氟或氯取代的 C_1 - C_{20} 直链亚烷基,被氟或氯取代的支链 C_1 - C_{20} 亚烷基,具有3-8个环原子的未取代的环烷基残基,或被氟、氯、烷基或烷氧基取代的具有3-8个环原子的环烷基残基。

[0022] 在本发明的上下文中所使用的术语“连接基”优选选自 $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-N<$, $-NR^1-$, $-NR^1-CO-$, $-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-O-$, $-O-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-NR^1-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-O-CO-O-$,和 $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$,和其中:

[0023] R^1 代表氢原子或 C_1 - C_6 烷基;

[0024] 条件是,连接基中的氧原子彼此不直接相连。

[0025] 优选地,在 S^2 或 S^3 中的亚烷基的取代基是 C_1 - C_{24} 烷基,优选 C_1 - C_{12} 烷基,更优选 C_1 - C_8 烷基;或羟基,氟,氯,氰基,醚,酯,氨基,酰胺基。

[0026] 在本发明的上下文中术语“聚合物材料”表示低聚物,聚合物,共聚物或均聚物材料。

[0027] 在本发明的上下文中术语“烷基”是具有最大20个碳原子的取代或未取代的、直链或支链的饱和烃残基,其中一个或多个 $-CH_2-$ 或 $-CH_3-$ 基可未取代或者被至少一个连接基和/或脂环族和/或芳族基团取代。

[0028] 本文之前和本文之后单独的术语“低级烷基”或者结合使用的例如“低级烷氧基”,“羟基-低级烷基”,“苯氧基-低级烷基”,“苯基-低级烷基”表示具有1-6,优选具有1-3个碳原子的直链或支链饱和烃残基,例如甲基,乙基,丙基或异丙基。

[0029] 本文之前和本文之后单独的术语“烷基”或者结合使用的例如“烷氧基”,表示具有最大20个碳原子的直链或支链饱和烃残基。

[0030] 烷基的取代基是羟基,氟,氯,氰基,醚,酯,氨基,酰胺基,脂环族或芳族基团,其中在各自内一个或多个 $-CH_2-$ 基可被至少一个连接基取代。

[0031] 在本发明的上下文中,直链烷基例如是甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,十九烷基,二十烷基,二十一烷基,二十二烷基,二十三烷基,或二十四烷基,然而不限于这些。

[0032] 在本发明的上下文中,脂环族基团优选表示取代或未取代的非芳族碳环或杂环基团,且表示例如具有3-30个碳原子的环体系,例如环丙烷,环丁烷,环戊烷,环戊烯,环己烷,环己烯,环己二烯,萘烷,金刚烷,四氢呋喃,二噁烷,二氧戊环,吡咯烷,哌啶或类固醇骨架,例如胆固醇,其中取代基优选是甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,更优选甲

基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,和最优选甲基,乙基,丙基。优选的脂环族基团是环戊烷,环戊烯,环己烷,环己烯,和更优选环戊烷或环己烷。

[0033] 在本发明的上下文中,芳族基团优选表示5,6,10或14个环原子,例如呋喃,苯或亚苯基,吡啶,嘧啶,蔡,它们可形成环组合,例如联亚苯基或亚三苯基(它们未被中断或者被至少一个单一的杂原子和/或至少一个单一连接基中断);或稠合的多环体系,例如菲,1,2,3,4-四氢化蔡。优选地,芳族基团是苯,亚苯基,亚联苯基或亚三苯基。更优选的芳族基团是苯,亚苯基和亚联苯基。最优选亚苯基。

[0034] 在本发明的范围内,术语“未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基”包括1,2-,1,3-或1,4-亚苯基,然而,特别地未取代或者被氟,氯,氰基,烷基或烷氧基(优选被氟,甲基,乙基,丙基,丁基,甲氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基或氰基)单-或者多-取代的1,3-或1,4-亚苯基。

[0035] 特别优选1,4-亚苯基残基。

[0036] 优选的亚苯基残基的实例是1,3-或1,4-亚苯基,4-或5-甲基-1,3-亚苯基,4-或5-甲氧基-1,3-亚苯基,4-或5-乙基-1,3-亚苯基,4-或5-乙氧基-1,3-亚苯基,2-或3-甲基-1,4-亚苯基,2-或3-乙基-1,4-亚苯基,2-或3-丙基-1,4-亚苯基,2-或3-丁基-1,4-亚苯基,2-或3-甲氧基-1,4-亚苯基,2-或3-乙氧基-1,4-亚苯基,2-或3-丙氧基-1,4-亚苯基,2-或3-丁氧基-1,4-亚苯基,2,3-,2,6-或3,5-二甲基-1,4-亚苯基,2,6-或3,5-二甲氧基-1,4-亚苯基,2-或3-氟-1,4-亚苯基,2,3-,2,6-或3,5-二氟-1,4-亚苯基,2-或3-氯-1,4-亚苯基,2,3-,2,6-或3,5-二氯-1,4-亚苯基,2-或3-氰基-1,4-亚苯基,和类似基团。

[0037] 在本发明更优选的实施方案中, S^2 或 S^3 是取代或未取代的、直链或支链的 $-(CH_2)_r-$,以及 $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-CO-$, $-(CH_2)_r-CO-O-$, $-(CH_2)_r-O-CO-$, $-(CH_2)_r-NR^2-$, $-(CH_2)_r-CO-NR^2-$, $-(CH_2)_r-NR^2-CO-$, $-(CH_2)_r-NR^2-CO-O-$ 或 $-(CH_2)_r-NR^2-CO-NR^3-$;优选 S^2 或 S^3 被 C_1 - C_{24} -烷基,优选 C_1 - C_{12} -烷基,更优选 C_1 - C_8 -烷基任选地单-或多-取代,其中烷基具有以上给出的含义和优先性(preferences);或者 S^2 或 S^3 任选被羟基,氟,氯,氰基,醚,酯,氨基,酰胺基单-或多-取代;和其中一个或多个 $-CH_2-$ 基可被连接基、脂环族和/或芳族基团取代;

[0038] 其中对于 S^2 来说,单一下标“r”是4-24,优选5-12和更优选5-8的整数,特别是6;和

[0039] 对于 S^3 来说,单一下标“r”是9-24,优选9-12的整数,和特别地9,10,11或12;和

[0040] 其中对于 S^2 来说,单一下标“r”和“s”之和是1-24,优选2-12和更优选5-8的整数;和对于 S^3 来说,单一下标“r”和“s”之和是7-24,优选7-12的整数,和特别地9,10,11或12;以及 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢或低级烷基。

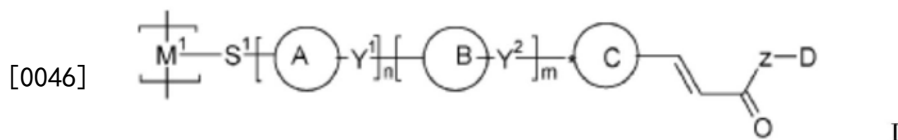
[0041] 在本发明最优选的实施方案中, S^2 或 S^3 是未取代或者未取代的、直链或支链的 $-(CH_2)_r-$,以及 $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-CO-$, $-(CH_2)_r-CO-O-$, $-(CH_2)_r-O-CO-$,特别地, $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-CO-$, $-(CH_2)_r-CO-O-$, $-(CH_2)_r-O-CO-$,更特别地, $-(CH_2)_r-O-$ (它任选被 C_1 - C_{24} -烷基,优选 C_1 - C_{12} -烷基,更优选 C_1 - C_8 -烷基;或者羟基,氟,氯,氰基,醚,酯,氨基,酰胺基单-或多-取代);和其中一个或多个 $-CH_2-$ 基可被连接基或脂环族或芳族基团取代;和其中单一下标r和s以及下标r和s之和具有以上给出的相同含义和优先性;以及 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢或低级烷基。

[0042] 优选的“间隔基单元” S^2 的实例是1,6-亚己基,1,7-亚庚基,2-甲基-1,2-亚丙基;1,3-亚丁基,亚乙基氧基羰基,亚乙基酰基氧基(ethyleneoxyloxy),亚丙基氧基,亚丙基氧基羰基,亚丙基酰基氧基(propyleneoxyloxy),亚丁基氧基,亚丁基氧基羰基,亚丁基酰基氧基,亚苯基氨基,亚丁基氨基,亚戊基氨基,亚己基氨基,亚庚基氨基,亚乙基氨基羰基,亚丙基氨基羰基,亚丁基氨基羰基,亚乙基羰基氨基,亚丙基羰基氨基,亚丁基羰基氨基,亚戊基羰基氨基,亚己基羰基氨基,亚庚基羰基氨基,亚戊基氨基羰基,亚己基氨基羰基,亚庚基氨基羰基,亚戊基氧基,亚戊基氧基羰基,亚戊基酰基氧基,亚己基氧基,亚己基氧基羰基,亚己基酰基氧基,亚庚基氧基,亚庚基氧基羰基,亚庚基酰基氧基,特别优选亚己基氧基。优选的“间隔基单元” S^3 的实例是1,9-亚壬基,1,10-亚癸基,1,11-亚十一烷基,1,12-亚十二烷基,亚壬基氧基,1,11-亚十一烷基氧基,1,12-亚十二烷基氧基,1,11-亚十一烷基氧基羰基,1,12-亚十二烷基氧基羰基,亚壬基氧基羰基,1,11-亚十一烷基酰基氧基,1,12-亚十二烷基酰基氧基,亚壬基酰基氧基,1,11-亚十一烷基氨基,1,12-亚十二烷基氨基,亚壬基氨基,1,11-亚十一烷基氨基羰基,1,12-亚十二烷基氨基羰基,亚壬基氨基羰基,1,11-亚十一烷基羰基氨基,1,12-亚十二烷基羰基氨基,亚壬基羰基氨基,和类似物。

[0043] 特别优选的“间隔基单元” S^2 是用 $-(CH_2)_r-$ 表示的直链亚烷基(其中 r 为6),以及 $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-CO-O-$, 和 $-(CH_2)_r-O-CO-$ 。

[0044] 进一步地,特别优选的“间隔基单元” S^3 是用 $-(CH_2)_r-$ 表示的直链亚烷基(其中 r 为9,10,11,12),以及 $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-CO-O-$, 和 $-(CH_2)_r-O-CO-$ 。

[0045] 优选含化学式(I)的重复单元的聚合物材料:



[0047] 其中

[0048] M^1 是选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯中的单体单元,

[0049] 环A是未取代的亚苯基或被烷基或烷氧基取代的亚苯基,

[0050] 环B是未取代的亚苯基或被氟、烷基或烷氧基取代的亚苯基,

[0051] γ^1 , γ^2 各自独立地为单一的共价键, $-CO-O-$, $-O-OC-$, 其中

[0052] m, n 各自独立地为0或1;

[0053] 环C是未取代的亚苯基或被烷基或烷氧基取代的亚苯基;

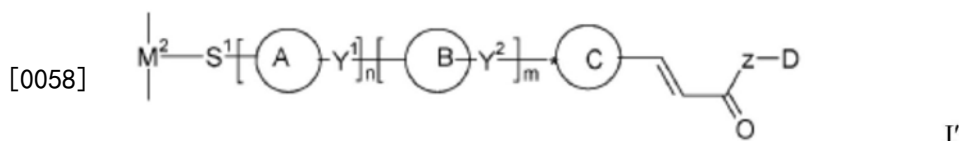
[0054] S^1 是间隔基单元,其中若 m 和 n 为0,则间隔基单元是 S^2 ;和若 m 或 n 中的至少一个为1,优选若 m 为1和 n 为0,则间隔基单元是 S^3 ;其中 S^2 是 C_4-C_{24} 亚烷基,优选亚烷基氧基,或亚烷基氧基羰基,特别地亚丙基氧基,亚丁基氧基,亚戊基氧基,亚己基氧基,亚庚基氧基,亚辛基氧基,亚壬基氧基,亚癸基氧基,或亚丙基氧基羰基,亚丁基氧基羰基,亚戊基氧基羰基,亚己基氧基羰基,亚庚基氧基羰基,亚辛基氧基羰基,亚壬基氧基羰基,亚癸基氧基羰基,和 S^3 是 C_9-C_{24} 亚烷基,优选 $C_{10}-C_{24}$ 亚烷基,和其中亚烷基是未取代或取代的、直链或支链亚烷基,其中一个或多个 $-CH_2-$ 基可被至少一个连接基、脂环族和/或芳族基团取代;

[0055] Z 为 $-O-$,

[0056] D 是氢或未取代的 C_1-C_{20} 直链烷基,未取代的 C_1-C_{20} 支链烷基,被氟或氯取代的 C_1-C_{20} 直链亚烷基,被氟或氯取代的支链 C_1-C_{20} 烷基,具有3-8个环原子的未取代的环烷基残基,

或被氟、氯、烷基或烷氧基取代的具有3-8个环原子的环烷基残基,优选C₁-C₂₀烷基是甲基,乙基,丙基。

[0057] 另外,本发明涉及化学式(I')的单体化合物:



[0059] 其中

[0060] M²是丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯丙烯酰胺,2-苯基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的丙烯酰胺,N-低级烷基取代的甲基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-氯丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-苯基丙烯酰胺,乙醚,乙烯酯,苯乙烯,硅氧烷,二胺,酰胺,酰亚胺和硅氧烷,酰胺酸酯;优选丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯丙烯酰胺,2-苯基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的丙烯酰胺,N-低级烷基取代的甲基丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-氯丙烯酰胺,N-低级烷基取代的2-苯基丙烯酰胺,乙醚,乙烯酯,苯乙烯,硅氧烷;最优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,和S¹,A,B,C,D,Y¹,Y²,n,m和z具有以上给出的含义和优先性。

[0061] 优选化学式(I')的单体化合物:

[0062] 其中

[0063] M²是选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯中的单体单元,

[0064] 环A是未取代的亚苯基或者被烷基或烷氧基取代的亚苯基,

[0065] 环B是未取代的亚苯基或者被氟、烷基或烷氧基取代的亚苯基,

[0066] Y¹,Y²各自独立地为单一共价键,-CO-O-, -O-OC-,其中m,n各自独立地为0或1;

[0067] 环C是未取代的亚苯基或被烷基或烷氧基取代的亚苯基;

[0068] S¹是间隔基单元,其中若m和n为0,则间隔基单元是S²;和若m或n中的至少一个为1,优选若m为1和n为0,则间隔基单元是S³;其中S²是C₄-C₂₄亚烷基,优选亚烷基氧基,或亚烷基氧基羰基,特别地亚丙基氧基,亚丁基氧基,亚戊基氧基,亚己基氧基,亚庚基氧基,亚辛基氧基,亚壬基氧基,亚癸基氧基,或亚丙基氧基羰基,亚丁基氧基羰基,亚戊基氧基羰基,亚己基氧基羰基,亚庚基氧基羰基,亚辛基氧基羰基,亚壬基氧基羰基,亚癸基氧基羰基,和S³是C₉-C₂₄亚烷基,优选C₁₀-C₂₄亚烷基,和其中亚烷基是未取代或取代的、直链或支链亚烷基,其中一个或多个-CH₂-基可被至少一个连接基、脂环族和/或芳族基团取代;

[0069] Z为-O-,

[0070] D是氢或未取代的C₁-C₂₀直链烷基,未取代的C₁-C₂₀支链烷基,被氟或氯取代的C₁-C₂₀直链亚烷基,被氟或氯取代的支链C₁-C₂₀烷基,具有3-8个环原子的未取代的环烷基残基,或被氟、氯、烷基或烷氧基取代的具有3-8个环原子的环烷基残基,优选C₁-C₂₀烷基是甲基,乙基,丙基。

[0071] 本发明还涉及制备含式(I)的重复单元的聚合物材料的方法,该方法包括聚合化学式(I')的单体化合物。

[0072] 这些单体可通过本领域已知的方法获得,例如优选在DCC存在下通过羟基肉桂酸酯衍生物与甲基丙烯酸反应,或者优选在DMAP存在下通过与甲基丙烯酸酐反应,可获得丙

烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体。

[0073] 本发明还涉及组合物 (Ia), 特别地含式 (I') 的单体, 和任选地溶剂, 和任选地进一步的单体单元, 优选式 (I') 的共聚单体单元 (其中 M^1 , S^1A , Y^1 , Y^2 , n , B , m , C , z 或 D 中的至少一个不同), 和/或在聚合物化学中常用的其它共聚单体的配制剂和/或共混物。

[0074] 优选地, 该组合物包括进一步的溶剂, 例如特别地非质子或质子极性溶剂 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, 甲乙酮 (MEK), 1-甲氧基丙基乙酸酯 (MPA), 醇类, 特别地 1-甲氧基丙醇 (MP)。优选非质子极性溶剂, 特别地 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, 甲乙酮 (MEK), 1-甲氧基丙基乙酸酯 (MPA)。

[0075] 可仅仅由通式 I 的重复单元合成本发明的聚合物材料 (均聚物), 或者它还可含有除了通式 I 的重复单元以外的进一步的重复单元 (共聚物)。优选具有不同重复单元的共聚物。特别优选含有式 I 结构单元的均聚物。本发明的聚合物的分子量 M_w 为 1,000-5,000,000, 优选 5,000-2,000,000, 特别有利地 10,000-1,000,000。

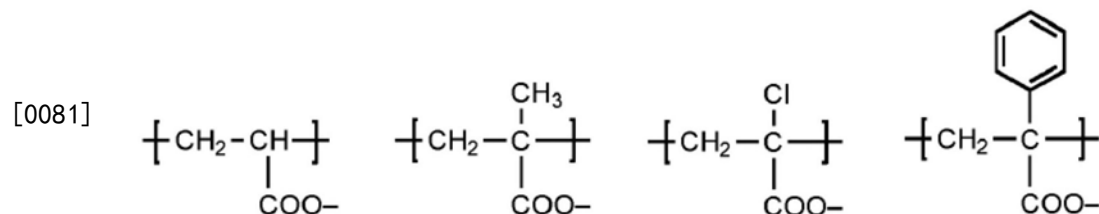
[0076] 在主链内具有 C-C 键的本发明聚合物材料的共聚单体单元可以是式 (I) 的进一步的结构, 和/或也可以是聚合物化学中常用的其他结构, 例如丙烯酸或甲基丙烯酸的直链或支链烷酯, 丙烯酸或甲基丙烯酸的烯丙酯, 烷基乙烯醚或酯, 丙烯酸苯氧基烷酯, 甲基丙烯酸苯氧基烷酯, 丙烯酸苯基烷酯或甲基丙烯酸苯基烷酯, 丙烯酸羟烷酯或甲基丙烯酸羟烷酯 (其中烷基残基具有 1-20, 优选 1-10, 特别地具有 1-6 个碳原子), 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 苯乙烯, 4-甲基苯乙烯和类似物。优选的共聚单体单元是化学式 I 的结构, 丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯, 甲基丙烯酸羟烷酯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈或苯乙烯, 但特别地化学式 I 的结构, 丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯, 丙烯酸羟烷酯或甲基丙烯酸羟烷酯。

[0077] 硅氧烷的共聚单体单元优选是化学式 (I) 的进一步的硅氧烷结构, 和/或二甲基硅氧烷基。

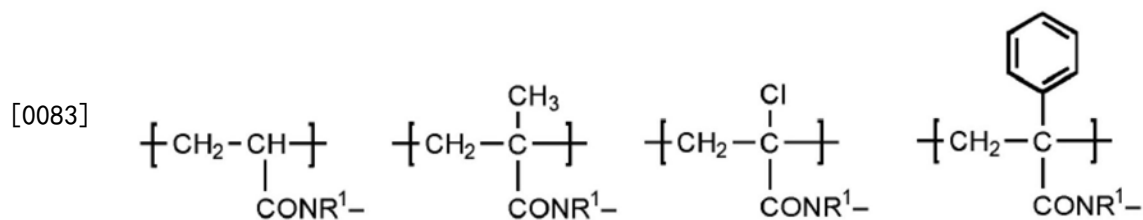
[0078] 在本发明聚合物内的共聚单体单元 (它不对应于化学式 (I) 的结构) 的含量小于或等于 50%, 优选小于或等于 30%, 但特别地小于或等于 15%。

[0079] 术语“共聚物”要理解为优选统计共聚物, 例如来自化学式 (I) 的不同衍生物的共聚物, 或者来自化学式 I 的结构与丙烯酸、甲基丙烯酸或苯乙烯衍生物的共聚物。均聚物包括直链和环状的聚合物, 例如环状聚硅氧烷, 但优选直链聚合物。

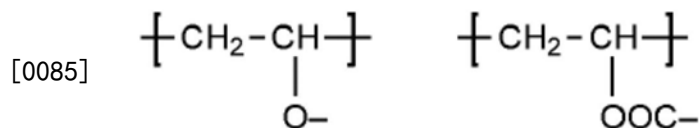
[0080] 重复单体单元 (M^1) 是丙烯酸酯, 例如



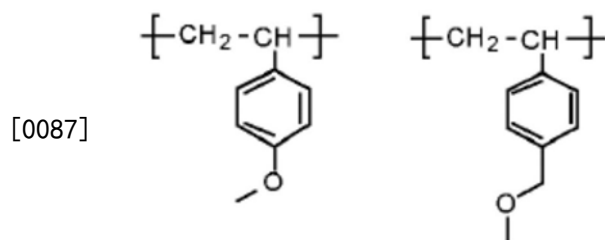
[0082] 丙烯酰胺, 例如



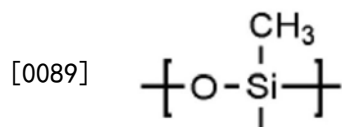
[0084] 乙烯醚和乙烯酯,例如



[0086] 苯乙烯衍生物,例如



[0088] 硅氧烷,例如



[0090] 其中R¹表示氢或低级烷基;酰胺,酰亚胺,酰胺酸酯,酰胺酸,或者酰亚胺和酰胺酸酯和/或酸的混合物,例如含脂环族或芳族(例如二氨基苯基)基团的二氨基和二酸酐(例如,四羧酸二酐)的缩合产物。这些缩合产物得到聚酰胺酸,聚酰亚胺,聚酰胺酸酯及其混合物,它们可根据已知方法制备,例如在Plast.Eng.36(1996), (Polyimides, fundamentals and applications), Marcel Dekker, Inc.和在WO W02007/071091的第64页第2段到第68页第29行中描述的那些方法制备。

[0091] 在优选的实施方案中,本发明涉及一种方法,其中通过至少一种四羧酸二酐与至少一种具有两个氨基的芳族或脂环族基团的反应,优选缩聚反应,获得聚酰胺酸。

[0092] 通过上述聚酰胺酸的脱水闭环,获得聚酰亚胺。

[0093] 优选的“单体单元”M¹是丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯-丙烯酰胺,苯乙烯衍生物和硅氧烷。丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,苯乙烯衍生物和硅氧烷是尤其优选的“单体单元”M¹。非常特别优选的“单体单元”M¹是丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯和苯乙烯衍生物。

[0094] 进一步地,本发明的优选聚合物材料由化学式I的化合物组成,其中:

[0095] 环A表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,环己烷-1,4-二基;

[0096] 环B表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,1,4-或2,6-亚萘基,环己烷-1,4-二基;

[0097] Y¹, Y²各自独立地表示单一共价键, -CH₂CH₂-, -O-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂-O-, -O-

CH₂-, -CO-O-或-O-OC-;

[0098] 环C表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,或嘧啶-2,5-二基,吡啶-2,5-二基,2,5-亚呋喃基,1,4-或2,6-亚萘基;

[0099] Z表示-O-和

[0100] D表示氢,或任选被烷基或烷氧基(特别地被甲基或甲氧基)取代的具有1-20,特别地1-12个碳原子的直链或支链亚烷基或具有5或6个环原子的环烷基残基,和

[0101] M¹和S¹_m和n具有以上给出的含义。

[0102] 特别优选的聚合物材料由化学式I的化合物组成,其中n=0,和

[0103] 环B表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,环己烷-1,4-二基;

[0104] γ²表示单一共价键, -CO-O-或-O-OC-;

[0105] M表示0或1;

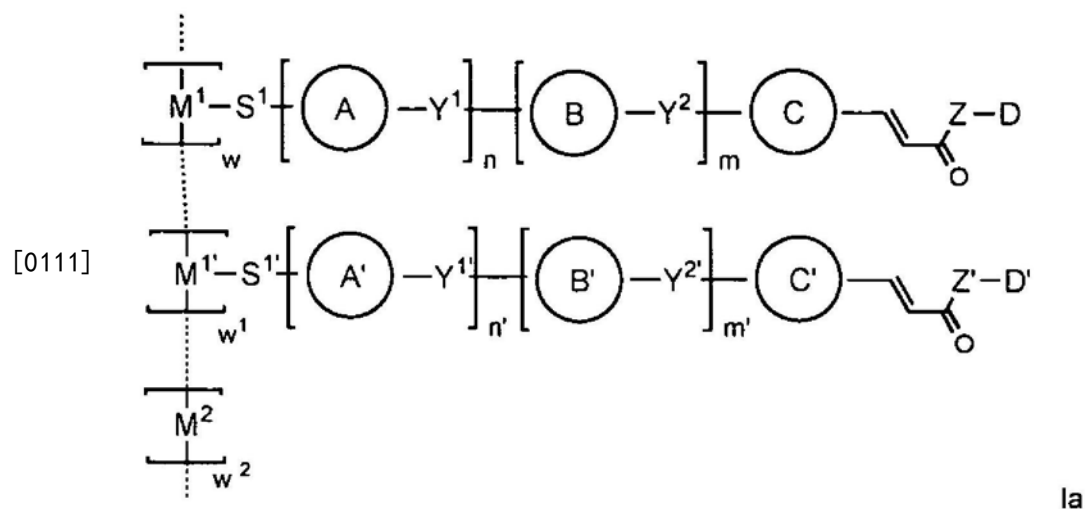
[0106] 环C表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,或1,4-或2,6-亚萘基;

[0107] Z表示-O-和

[0108] D表示氢或具有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基,

[0109] 和M¹和S¹具有以上给出的含义。

[0110] 本发明提供一种聚合物材料,它包括化学式(Ia)的重复单元,



[0112] 其中

[0113] M¹, M¹各自独立地表示选自下述的重复单体单元:丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯;任选地N-低级烷基取代的丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯丙烯酰胺和2-苯基丙烯酰胺;乙烯醚,乙烯酯,苯乙烯衍生物,硅氧烷,二胺,酰胺,酰亚胺,硅氧烷,酰胺酸酯,酰胺酸;优选各自独立地表示选自下述中的重复单体单元:丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,2-氯丙烯酸酯,2-苯基丙烯酸酯;任选地N-低级烷基取代的丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,2-氯丙烯酰胺和2-苯基丙烯酰胺;乙烯醚,乙烯酯,苯乙烯衍生物,硅氧烷,硅氧烷;更优选各自独立地表示选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯中的重复单体单元;

[0114] S¹是间隔基单元,其中若m和n为0,则间隔基单元是S²;和若m或n中的至少一个为1,优选若m为1和n为0,则间隔基单元是S³;

[0115] $S^{1'}$ 是间隔基单元, 其中若 m' 和 n' 为 0, 则间隔基单元是 $S^{2'}$; 和若 m' 或 n' 中的至少一个为 1, 优选若 m' 为 1 和 n' 为 0, 则间隔基单元是 $S^{3'}$; 其中

[0116] $S^2, S^{2'}, S^3$ 或 $S^{3'}$ 是未取代或未取代的、直链或支链的 $-(CH_2)_r-$, 以及 $-(CH_2)_r-O-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-$, $-(CH_2)_r-CO-$, $-(CH_2)_r-CO-O-$, $-(CH_2)_r-O-CO-$, $-(CH_2)_r-NR^{2-}$, $-(CH_2)_r-CO-NR^{2-}$, $-(CH_2)_r-NR^{2-}CO-$, $-(CH_2)_r-NR^{2-}CO-O-$ 或 $-(CH_2)_r-NR^{2-}CO-NR^3-$, 其任选'被 C_1-C_{24} -烷基, 优选 C_1-C_{12} -烷基, 更优选 C_1-C_8 -烷基; 或羟基, 氟, 氯, 氰基, 醚, 酯, 氨基, 酰胺基单-或多-取代; 和其中一个或多个 $-CH_2-$ 基可被连接基、脂环族或芳族基团取代; 和其中 r 与 s 各自是 1-20 的整数,

[0117] 条件是对于 S^2 来说, $3 \leq r+s \leq 24$, 优选 $3 \leq r+s \leq 12$ 和更优选 $3 \leq r+s \leq 8$; 和对于 S^3 来说, $9 \leq r+s \leq 24$, 优选 $9 \leq r+s \leq 12$ 和更优选 $9 \leq r+s \leq 10$; 以及 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢或低级烷基; 优选 S^1 和 $S^{1'}$ 具有以上给出的优先性; 和

[0118] 环 A, A' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 1,3-二噁烷-2,5-二基, 环己烷-1,4-二基, 哌啶-1,4-二基, 哌嗪-1,4-二基;

[0119] 环 B, B' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 1,4-或 2,6-亚萘基, 1,3-二噁烷-2,5-二基, 环己烷-1,4-二基;

[0120] $Y^1, Y^2, Y^{1'}, Y^{2'}$ 各自独立地表示单一共价键, $-(CH_2)_t-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-OC-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-NR^4-$, $-CO-NR^4-$, $-R^4N-CO-$, $-(CH_2)_u-O-$, $-O-(CH_2)_u-$, $-(CH_2)_u-NR^4-$ 或 $-NR^4-(CH_2)_u-$, 其中

[0121] $R^4, R^{4'}$ 各自独立地表示氢或低级烷基;

[0122] t, t' 各自独立地表示整数 1-4;

[0123] u, u' 各自独立地表示整数 1-3;

[0124] 环 C, C' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 或嘧啶-2,5-二基, 吡啶-2,5-二基, 2,5-亚噻吩基, 2,5-亚呋喃基, 1,4-或 2,6-亚萘基;

[0125] Z, Z' 各自独立地表示 $-O-$ 或 $-NR^5-$, 其中 R^5 表示氢或低级烷基, 或化学式 D 的第二基团, 其中

[0126] D, D' 各自独立地表示氢或任选被氟或氯取代的具有 1-20 个碳原子的直链或支链亚烷基, 任选被氟、氯、烷基或烷氧基取代的具有 3-8 个环原子的环烷基残基。

[0127] M^2 表示选自下述中的重复单体单元: 丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 2-氯丙烯酸酯, 2-苯基丙烯酸酯; 任选地 N-低级烷基取代的丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 2-氯丙烯酰胺和 2-苯基丙烯酰胺; 乙烯醚, 乙烯酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸的直链或支链烷酯, 丙烯酸或甲基丙烯酸的烯丙酯, 烷基乙烯醚或酯, 丙烯酸苯氧基烷酯或甲基丙烯酸苯氧基烷酯, 丙烯酸苯基烷酯或甲基丙烯酸苯基烷酯, 丙烯酸羟烷酯或甲基丙烯酸羟烷酯 (其中烷基残基具有 1-20, 优选 1-10, 特别地 1-6 个碳原子); 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 苯乙烯, 4-甲基苯乙烯, 硅氧烷; 和

[0128] w, w^1 和 w^2 是共聚单体的摩尔分数, 其中 $0 < w < 1$, $0 < w^1 < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$ 。

[0129] 优选具有式 (Ia) 的重复单元的聚合物材料, 其中 $M^1, S^1, M^{1'}, S^{1'}, M^2$ 和 m, n, m', n' 如上所定义; 和环 A, A' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 环己烷-1,4-二基; 环 B, B' 各自独立地表示未取代

或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,1,4-或2,6-亚萘基或环己烷-1,4-二基; $Y^1, Y^2, Y^{1'}, Y^{2'}$ 各自独立地表示单一的共价键, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{OC}-$;环C,C'各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,或嘧啶-2,5-二基,吡啶-2,5-二基,2,5-亚呋喃基或1,4-或2,6-亚萘基; Z, Z' 表示 $-\text{O}-$,和D,D'各自独立地表示任选被烷基或烷氧基(特别地被甲基或甲氧基)取代的具有1-20个碳原子,优选1-12个碳原子的直链或支链亚烷基或具有5-6个环原子的环烷基残基;和 w, w^1 和 w^2 是共聚单体的摩尔分数,且 $0 < w < 1, 0 < w^1 < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$ 。

[0130] 特别优选具有化学式(Ia)重复单元的聚合物,其中 $M^1, S^1, M^{1'}, S^{1'}, M^2$ 和 m, n, m', n' ;和环B,B'各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基;

[0131] $Y^2, Y^{2'}$ 各自独立地表示单一的共价键, $-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{OC}-$;

[0132] m, m' 各自独立地表示0或1;

[0133] n, n' 表示0;

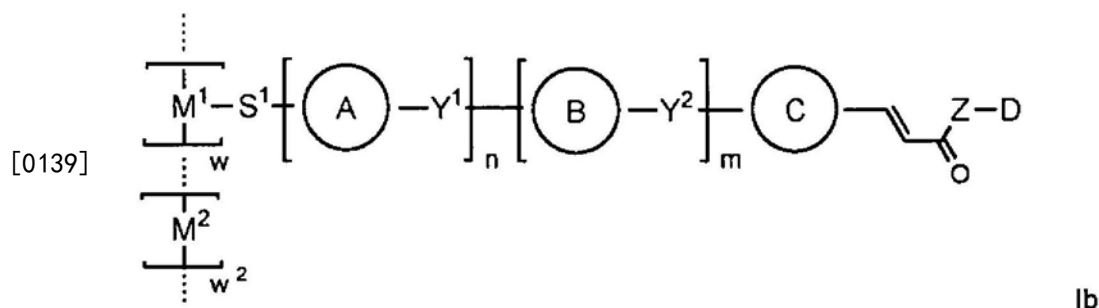
[0134] 环C,C'各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,或者1,4-或2,6-亚萘基;

[0135] Z, Z' 表示 $-\text{O}-$ 和

[0136] D,D'各自独立地表示氢或具有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基;和

[0137] w, w^1 和 w^2 是共聚单体的摩尔分数,且 $0 < w < 1, 0 < w^1 < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$ 。

[0138] 含有在聚合物化学中常用的结构的化学式(I)的进一步优选的聚合物材料由化学式(Ib)的化合物组成:



[0140] 其中

[0141] $M^1, M^2, S^1, A, B, C, D, Z, Y^1, Y^2, m$ 和 n 如上所定义,和

[0142] w 和 w^2 是共聚单体的摩尔分数,且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$ 。

[0143] 优选具有化学式(Ib)的重复单元的共聚物组合物,其中 M^1, M^2 和 S^1 如上所定义;和

[0144] 环A表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,环己烷-1,4-二基;

[0145] 环B表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基,1,4-或2,6-亚萘基或环己烷-1,4-二基;

[0146] Y^1, Y^2 各自独立地表示单一的共价键, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{OC}-$;

[0147] m, n 各自独立地表示0或1;

[0148] 环C表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,或嘧啶-2,5-二基,吡啶-2,5-二基,2,5-亚呋喃基或1,4-或2,6-亚萘基;

[0149] Z表示-O-,和

[0150] D表示氢,或任选被烷基或烷氧基(特别地被甲基或甲氧基)取代的具有1-20个碳原子,优选1-12个碳原子的直链或支链亚烷基或具有5-6个环原子的环烷基残基;和

[0151] W和 w^2 是共聚单体的摩尔分数,且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$ 。

[0152] 特别优选含化学式的重复单元(Ib)的共聚物材料,其中n表示0,和 M^1 , M^2 和 S^1 如上所定义;和

[0153] 环B表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,吡啶-2,5-二基,嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基;

[0154] Y^2 表示单一共价键,-C-O-或-O-O-;

[0155] m表示0或1;n表示0;

[0156] 环C表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,或1,4-或2,6-亚萘基;

[0157] Z表示-O-和

[0158] D表示氢或具有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基,和w和 w^2 是共聚单体的摩尔分数,且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^2 \leq 0.5$ 。

[0159] 在聚合物化学中常见的具有化学式(Ib)结构的一种这样优选的共聚物材料是:

[0160] 聚[1-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙炔基]-苯氧基羰基]-6-己氧基羰基]-1-甲基-乙炔-共-1-[1-羟基-丁氧基氧基羰基]-1-甲基-乙炔];

[0161] 聚[1-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙炔基]-苯氧基羰基]-氧基-6-己氧基羰基]-1-甲基-乙炔-共-1-[2-乙基己氧基羰基]-1-甲基-乙炔];

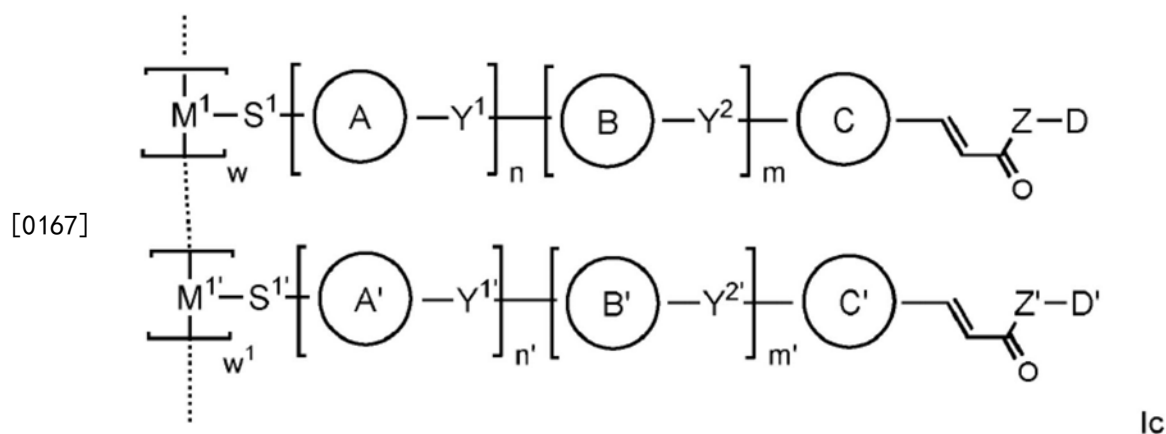
[0162] 聚[1-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙炔基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-氧基-8-辛氧基羰基]-1-甲基-乙炔-共-1-乙氧基羰基-1-甲基-乙炔];

[0163] 聚[1-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙炔基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-氧基-8-辛氧基羰基]-1-甲基-乙炔-共-1-[2-乙基己氧基羰基-1-甲基-乙炔],

[0164] 聚[1-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙炔基]-苯氧基羰基]-氧基-6-己氧基羰基]-1-甲基-乙炔-共-1-乙氧基羰基-1-甲基-乙炔]。

[0165] 聚[1-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙炔基]-苯氧基羰基]-氧基-6-己氧基羰基]-1-甲基-乙炔-共-1-[2-羟基-乙氧基羰基]-1-甲基-乙炔];

[0166] 化学式I的进一步优选的聚合物材料由具有化学式(Ic)的重复单元的化合物组成:



[0168] 其中

[0169] $M^1, S^1, A, B, C, D, Z, Y^1, Y^2, m$ 和 n 以及 $M^{1'}, S^{1'}, A', B', C', D', Z', Y^{1'}, Y^{2'}, m'$ 和 n' 如上所定义; 和 w 和 w^1 是共聚单体的摩尔分数, 且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^1 < 1$ 。

[0170] 优选具有化学式 Ic 的重复单元的共聚物组合物, 其中 M^1 和 S^1 以及 $M^{1'}$ 和 $S^{1'}$ 以及 m, n, m', n' 如上所定义; 和环 A, A' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 环己烷-1,4-二基;

[0171] 环 B, B' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 1,4-或2,6-亚萘基或环己烷-1,4-二基; $Y^1, Y^2, Y^{1'}, Y^{2'}$ 各自独立地表示单一共价键, $-CH_2CH_2-$, $-O-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-OCF_2-$, $-CF_2O-$, $CO-O-$ 或 $-OOC-$;

[0172] 环 C, C' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 或嘧啶-2,5-二基, 吡啶-2,5-二基, 2,5-亚呋喃基或1,4-或2,6-亚萘基;

[0173] Z, Z' 表示 $-O-$ 和

[0174] D, D' 各自独立地表示被烷基或烷氧基 (特别地被甲基或甲氧基) 取代的具有1-20个碳原子, 优选1-12个碳原子的直链或支链亚烷基或者具有5-6个环原子的环烷基残基; 和

[0175] w 和 w^1 是共聚单体的摩尔分数, 且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^1 < 1$ 。

[0176] 特别优选具有化学式 (Ic) 的重复单元的共聚物材料, 其中 n 和 n' 表示0和 M^1 和 S^1 以及 $M^{1'}$ 和 $S^{1'}$ 和 m, m' 如上所定义; 和

[0177] 环 B, B' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基;

[0178] $\gamma^2, \gamma^{2'}$ 各自独立地表示单一共价键, $-CO-O-$ 或 $-OOC-$;

[0179] 环 C, C' 各自独立地表示未取代或者任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 或1,4-或2,6-亚萘基; Z, Z' 表示 $-O-$ 和

[0180] D, D' 各自独立地表示氢或具有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基; 和

[0181] w 和 w^1 是共聚单体的摩尔分数, 且 $0 < w < 1$ 和 $0 < w^1 < 1$ 。

[0182] 化学式 (I) 的一种这样优选的共聚物材料包括具有化学式 (Ic) 的重复单元的化合物, 亦即

[0183] 聚[1-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基羰基]]-氧基-6-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯, 或

[0184] 聚[1-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-氧

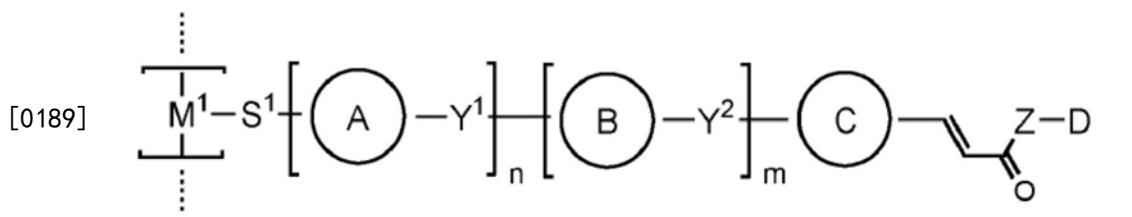
基-6-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯。

[0185] 优选化学式 (Ia) 的共聚物材料。

[0186] 特别优选化学式 (Ib) 和 (Ic) 的共聚物材料。

[0187] 非常特别优选均聚物材料。

[0188] 优选含化学式 (I) 的重复单元的均聚物材料，



[0190] 其中

[0191] M^1 , S^1 , A, B, C, D, Z, Y^1 , Y^2 , m 和 n 如上所定义。

[0192] 优选的均聚物是聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]]-6-己氧基]-1-甲基-乙烯, 2-丙烯酸, 2-甲基-, 6-[4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧杂-1-丙烯-1-基]苯氧基]己酯, 均聚物。

[0193] 特别优选含化学式 (I) 的重复单元的均聚物材料, 其中

[0194] M^1 , S^1 和 m, n 如上所定义; 和

[0195] 环 A 表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 环己烷-1,4-二基;

[0196] 环 B 表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 1,4-或2,6-亚萘基或环己烷-1,4-二基;

[0197] Y^1 , Y^2 各自独立地表示单一共价键, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OF}_2\text{C}-$;

[0198] 环 C 表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 或嘧啶-2,5-二基, 吡啶-2,5-二基, 2,5-亚呋喃基或1,4-或2,6-亚萘基;

[0199] Z 表示 $-\text{O}-$, 和

[0200] D 表示氢, 或任选被烷基或烷氧基 (特别地被甲基或甲氧基) 取代的具有1-20个碳原子, 优选1-12个碳原子的直链或支链亚烷基或具有5-6个环原子的环烷基残基。

[0201] 特别优选具有化学式 I 的重复单元的均聚物组合物, 其中 n 表示0和

[0202] M^1 和 S^1 如上所定义; 和

[0203] 环 B 表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基或环己烷-1,4-二基;

[0204] Y^2 表示单一共价键, $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OOC}-$;

[0205] m 表示0或1; n 表示0;

[0206] 环 C 表示未取代或任选被氟、氯、氰基、烷基或烷氧基取代的亚苯基,

[0207] 或1,4-或2,6-亚萘基;

[0208] Z 表示 $-\text{O}-$, 和

[0209] D 表示氢或具有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基。

[0210] 特别优选的均聚物组合物包括: 聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]]-6-己氧基]-1-甲基-乙烯。

基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯], 2-丙烯酸, 2-甲基-, 6-[4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧杂-1-丙烯-1-基]苯氧基]己酯, 均聚物。

[0211] 化学式I的聚合物的特征在于可容易获得。生产方法是本领域技术人员已知的。

[0212] 本发明涉及制备化学式(I)的聚合物材料的方法, 该方法包括使化学式(I')的单体化合物反应。

[0213] 原则上, 可根据两种不同的方法, 制备化学式(I)的聚合物。除了直接聚合预制的单体以外, 还存在反应性肉桂酸衍生物与功能聚合物的聚合物-类似(polymer-analogous)反应的可能性。

[0214] 对于直接聚合来说, 首先独立地由单独的组分制备单体和共聚单体。随后以本身已知的方式, 在UV辐射或热的作用下, 或者在自由基或离子催化剂的作用下, 进行聚合物的形成。过二硫酸钾, 过氧化二苯甲酰, 偶氮二异丁腈或过氧化二叔丁基是自由基引发剂的实例。离子催化剂是碱性-有机化合物, 例如苯基锂或蔡基钠或路易斯酸, 例如BF₃, AlCl₃, SnCl₃或TiCl₄。可在溶液、悬浮液、乳液或本体中聚合单体。

[0215] 制备本发明聚合物所使用的溶剂如上所定义。

[0216] 在第二种方法中, 也可在聚合物-类似的反应中, 由预制的功能聚合物和合适的官能化肉桂酸衍生物生产化学式(I)的聚合物。许多已知方法, 例如酯化, 酯交换, 酰胺化或醚化适合于聚合物-类似的反应。

[0217] 已发现, 在溶液中, 在Mitsunobu反应条件下, 用丙烯酸多羟基烷酯或甲基丙烯酸多羟基烷酯醚化羟基肉桂酸衍生物在本文中是有利的。因此, 可进行反应, 例如使得所有羟基被反应(均聚物), 或在反应之后羟基在聚合物上仍然是游离的, 然后可在进一步的聚合物-类似的反应中进一步官能化, 以此方式可合成共聚物。根据这一方法生产共聚物的可供替代的可能性包括使用不同的肉桂酸衍生物的混合物。

[0218] 肉桂酸部分可商购, 或者可根据文献中已知的方法, 例如Knoevenagel反应或Wittig反应, 由可商购的醛或者由氰基化合物获得, 所述氰基化合物通过事先还原成相应的醛而获得。然后可根据已知的酯化工序, 由肉桂酸制备肉桂酸酯或酰胺。

[0219] 化学式(I)的聚合物一般地以组合物形式, 特别地配制剂或共混物形式使用。

[0220] 因此, 本发明进一步包括一种组合物, 它包括: 化学式(I)的聚合物材料和任选地在以上针对溶剂给出的含义和优先性内的溶剂, 除此以外, 任选地进一步的添加剂, 例如

[0221] -含硅烷的化合物, 和/或

[0222] -含环氧基的交联剂, 和/或

[0223] -光敏剂, 和/或

[0224] -光致自由基生成剂, 和/或

[0225] -阳离子光引发剂, 和/或

[0226] -表面活性剂, 和/或

[0227] -乳化剂, 和/或

[0228] -抗氧剂, 和/或

[0229] -流平剂。

[0230] 合适的含硅烷的添加剂公开于Plast.Eng.36(1996), (Polyimides, fundamentals and applications), Marcel Dekker, Inc.中。

[0231] 合适的含环氧基的交联添加剂包括: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和类似物。

[0232] 合适的光活性添加剂包括2,2-二甲氧基苯乙酮;二苯基甲酮和N,N-二甲基苯胺或4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯的混合物;占吨酮(xanthone),噻吨酮,Irgacure® 184,369,500,651和907(Ciba),米歇酮(Michler's ketone),三芳基铈和类似物。

[0233] 本发明还涉及含化学式(I)的重复单元的聚合物材料作为液晶取向层的用途。

[0234] 进一步地,本发明涉及制备液晶取向层的方法,该方法包括用校准光(alignment light)辐照含化学式(I)的重复单元的聚合物材料或者包括含化学式(I)的重复单元的聚合物材料的组合物。

[0235] 优选地,该方法包括:

[0236] -施加在以上所述的含义和优先性以内的含化学式(I)的聚合物材料的组合物到载体上,

[0237] -和用校准光辐照含化学式(I)的重复单元的聚合物材料或者包括含化学式(I)的重复单元的聚合物材料的组合物。

[0238] 特别优选下述方法,其中进行两种辐照工艺,一种采用校准光,和另一种有或无校准光,例如各项同性光。

[0239] 在本发明的上下文中所使用的术语“载体”优选透明或不透明,优选玻璃或塑料基底,聚合物薄膜,例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET),三乙酰基纤维素(TAC),聚丙烯,并任选地涂覆氧化锡铟(ITO),然而,不限于这些。

[0240] 一般地,通过本领域已知的通用的涂布和印刷方法,施加组合物。涂布方法例如是旋涂,气刮刀涂布,刮板式涂布,刮刀式涂布,逆向辊涂,转移辊涂,轮转凹印辊涂(gravure roll coating),轻触辊涂,流延涂布,喷涂,狭槽-孔隙涂布(slot-orifice coating),辊压机涂布、静电沉积涂布、浸涂或模头涂布(die coating)。

[0241] 印刷方法例如是凸版印刷,如柔性版印刷,喷墨打印,凹版印刷,如直接照相凹版印刷或胶印照相凹版印刷,平版印刷,例如胶印,或型板喷刷,例如筛网印刷。

[0242] 在本发明的上下文中,“校准光”是可引发光反应,特别是可诱导(I)的光校准层内各向异性的那些波长的光。优选地,这些波长在UV-A,UVB和/或UV-C-范围内,或在可见光范围内。哪些波长是合适的,这取决于光校准化合物。优选地,光反应基团对可见光和/或UV光敏感。本发明的进一步的实施方案涉及通过激光生成校准光。

[0243] 优选根据光反应性基团的吸收,选择UV光,即薄膜的吸收应当与LP-UV辐照所使用的灯的发射光谱交叠,更优选与线性偏振UV光交叠。取决于材料的光敏性和靶向的取向性能,选择所使用的强度和能量。在大多数情况下,非常低的能量(几mJ/cm²)已经导致了高的取向质量。

[0244] 更优选,“校准光”是至少部分线性偏振,椭圆偏振,例如圆偏振,或非偏振,最优选倾斜曝光的圆偏振或非偏振光,或至少部分线性的偏振光。特别地,最优选校准光是指基本上偏振光,特别地线性偏振光;或校准光是指通过倾斜辐照施加的非偏振光。

[0245] 更优选,校准光是UV光,优选线性偏振的UV光。

[0246] 因此,为了在受区域(area)选择性限制的地域(regions)内产生取向层,可施加所

获得的聚合物材料的溶液。例如,首先生产,并可在旋涂装置中旋涂到任选地用电极涂布的载体(例如,用氧化锡铟(ITO)涂布的玻璃板)上,以便得到厚度为0.05-50 μ m的均匀层。随后,使用偏振器和任选地掩膜,将待取向的地域暴露于例如汞高压灯,氙灯或脉冲UV激光下,以便形成结构体。曝光持续时间取决于各灯的输出,且可从数分钟变化到几小时。然而,也可使用滤光器(所述滤光器例如仅仅让适合于光反应的辐射线通过),通过辐照该均匀层,进行光反应。

[0247] 本发明的优选方法涉及制备取向层的方法,其中时间是关键参数,特别地其中辐照时间是关键参数,例如特别地对于辊对辊法来说。

[0248] 本发明还涉及取向层,它包括含化学式(I)的重复单元的聚合物材料或者含所述聚合物材料的组合物。

[0249] 本发明的聚合物作为液晶取向层以及它们在非结构化和结构化光学与光电组件中的用途,特别地用于生产杂化层元件的用途,也是本发明的目的。

[0250] 进一步地,本发明涉及光学或光电元件,它包括聚合物材料(I)和/或含聚合物材料(I)的组合物和/或通过使用该聚合物材料(I)制备的取向层。

[0251] 术语“结构化”是指在方位角取向内的变化,它通过局部改变偏振的校准光的方向而被诱导。

[0252] 另外,本发明涉及本发明的聚合物材料作为取向层的用途,用于校准有机或无机化合物,特别地用于校准液晶和液晶聚合物。

[0253] 本发明还涉及本发明的取向层在制造光学或光电组件和体系,特别是多层体系或者制备显示波导管的器件,安全或商标保护元件,条形码,光栅,滤色器,延迟器,例如3D-延迟器薄膜,补偿膜,反射偏振膜,吸收性偏振膜,各向异性散射膜补偿器和延迟膜,扭曲延迟器膜,胆甾型液晶膜,宾主液晶膜,单体皱折膜,近晶型液晶膜,偏转器,压电电池,显示非线性光学性能的薄膜,装饰性光学元件,亮度提高膜,波带选择性补偿组件,多-区域补偿组件,多视角液晶显示器的组件,消色延迟器,偏振状态校正/调节膜,光学或光电传感器的组件,亮度提高薄膜的组件,光-基通信器件用组件,具有各向异性吸收剂的G/H-偏转器,反射圆偏转器,反射线性偏转器,MC(单体皱折膜),液晶显示器,特别是扭曲向列型(TN)液晶显示器,杂化校准的向列型(HAN)液晶显示器,电控制的双折射(ECB)液晶显示器,超级扭曲的向列型(STN)液晶显示器,光学补偿的双折射(OCB)液晶显示器, π -池(π -cell)液晶显示器,面内转换(IPS)液晶显示器,散射场转换(FFS)液晶显示器,垂直校准(VA)的液晶显示器中的用途;所有上述显示类型以透射或者反射或者transflective模式采用。

[0254] 可构图或者未构图光学或光电组件与体系,特别是多层体系和器件。

[0255] 术语构图优选表示双折射构图和/或厚度构图和/或光学轴取向构图,和/或聚合度构图。双折射是指非凡的和普通的折射指数之差。

[0256] 因此,本发明进一步涉及光学或光电元件,体系和器件,它包括在以上给出的含义和优先性以内的聚合物材料或者含上述聚合物材料的组合物。

[0257] 优选含本发明的取向层和至少一层可取向层,例如液晶层或液晶聚合物层的光学或光电元件,体系和器件。

[0258] 光学组件,体系或器件产生,操纵或测量电磁辐射。

[0259] 通过电场改变材料的光学性能,来操作光学组件,体系或器件。因此它涉及材料的

电磁(光学)和电(电子)状态之间的相互作用。

[0260] 取向材料具有校准化合物,例如液晶,例如向列型液晶的能力,且它们的长轴沿着优选的方向。

[0261] 本发明还涉及本发明的取向层用于校准有机或无机化合物,特别是用于校准液晶的用途。

[0262] 术语“各向异性”或“各向异性的”是指双向依赖的性能。各向异性的物体可能看起来不同或者在不同方向上具有不同的特征。

[0263] 优选用于诱导平面校准,倾斜或垂直校准相邻的液晶层;更优选用于在相邻液晶层内诱导平面校准或垂直校准。

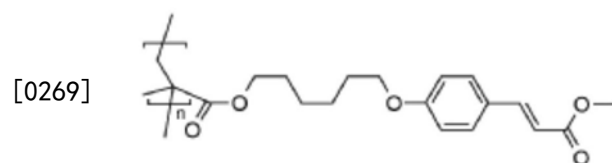
[0264] 现已令人惊奇地发现,在本发明中,具有长的间隔基单元的侧链聚合物(I)具有快速的取向,和因此提供有效的制造方法,例如特别是辊对辊法。该材料显示出良好的取向性能,例如高的对比度。它们还提供短的辐照时间以供在几乎低能下校准。非常有利的是,发现可在数种基底,例如玻璃或挠性基底,例如PET或TAC上涂布这些材料,和由此导致应用可能性的巨大选择(palette)。

[0265] 另外,本发明的聚合物显示出显著更好的液晶取向。

[0266] 通过下述实施例,更加详细地阐述本发明的聚合物。在下文的实施例中,T_g表示玻璃化转变温度, ϵ 表示摩尔十字消光系数,G表示玻璃质硬化,C表示结晶相,S表示近晶相,N表示向列相,和I表示各项同性相,p表示得到分子量M_w为1,000-5,000,000,优选5,000-2,000,000,特别有利地10,000-1,000,000的聚合物的重复单元数,w,w¹和w²是共聚单体的摩尔分数,且0<w<1,0<w¹<1和0<w²≤0.5。

[0267] 实施例1

[0268] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯],它是2-丙烯酸,2-甲基-,6-[4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯-1-基]苯氧基]己酯,均聚物



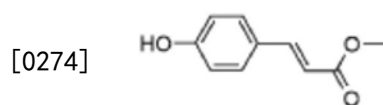
[0270] 将0.73g (2.03mmol) 6-{4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧代丙-1-烯基]苯氧基}己基(2Z)-2-甲基丁-2-烯酸酯和1.67mg (0.01mmol) 2,2'-偶氮-二异丁腈(AIBN)溶解在4.1ml四氢呋喃(THF)中。用氩气的弱气流冲刷该溶液15分钟。随后,气密密封该反应容器,并加热到60℃。24小时之后,打开容器,用4ml THF稀释该溶液,并在室温下,在剧烈搅拌的同时,将其逐滴加入到800ml二乙醚中。过滤掉分离的聚合物,并在水注真空中在60℃下干燥。为了进一步的纯化,将聚合物溶解在10ml二氯甲烷中,并再次在80ml二乙醚中沉淀。反复这一工序,直到通过薄层色谱法,不再检测到单体。过滤并在60℃下真空干燥得到0.37g具有玻璃态的白色粉末形式的产物:聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯];其T_g=11℃和λ_{max}的十字吸收最大值(在CH₂Cl₂中)=309nm(ϵ =36000l/mol cm)。

[0271] ¹H-NMR(在CDCl₃中):1.730,1.610,1.562,1.4-1ppm(5X CH₂和CH₃),3.75ppm

(OOCH₃), 3.89-3.88ppm (2x OCH₂), 6.27和6.23和7.60和7.56ppm (CH=CH)

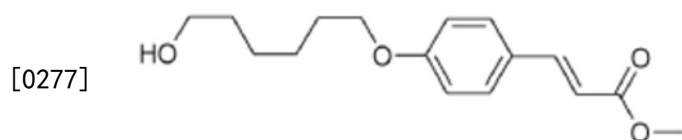
[0272] 根据下述工序,制备用作起始物质的2-甲基-丙烯酸6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己酯。

[0273] 3-(4-羟苯基)-丙烯酸甲酯



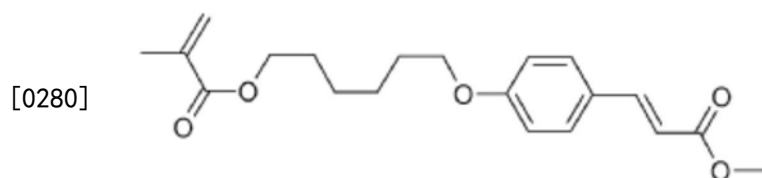
[0275] 将51.2g (312mmol) 香豆酸溶解在330ml甲醇中并用10ml浓硫酸处理。在回流下加热该溶液2小时。随后,蒸馏掉大多数甲醇(约200ml),并将留下的残渣倾倒在1.3l冰水内。在抽吸下,过滤掉分离的酯,并接连地用冷水,用小量冷NaHCO₃溶液,和再次用冷水洗涤。在水注真空中在50℃下干燥得到51.1g浅棕色粉末形式的3-(4-羟苯基)-丙烯酸甲酯。

[0276] (E)-3-[4-[6-羟基己氧基]-苯基]-丙烯酸甲酯



[0278] 将30g (168mmol) 3-(4-羟苯基)-丙烯酸甲酯,29g (210mmol) 无水K₂CO₃和一匙尖的KI放置在200ml二甲基甲酰胺内。在搅拌的同时,在85℃下,在5分钟内逐滴添加17.95g (185mmol) 6-氯己醇。在85℃下搅拌该批料另外3天。随后,过滤掉盐,并在水注真空中浓缩滤液至干。在从异丙醇中重结晶之后,获得17.2g白色晶体形式的(E)-3-[4-[6-羟基己氧基]-苯基]-丙烯酸甲酯。

[0279] 2-甲基-丙烯酸6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己酯



[0281] 将在10ml THF内的2.56g (30mmol) 甲基丙烯酸缓慢地逐滴加入到6.1g (27mmol) (E)-3-[4-[6-羟基己氧基]-苯基]-丙烯酸甲酯,5.85g (28.3mmol) N,N'-二环己基碳二酰亚胺(DCC)和0.37g (3mmol) 4-二甲基氨基-吡啶在80ml四氢呋喃(THF)内的溶液中。在室温下搅拌该批料过夜。为了使反应完全,首先添加另外1.46g (7.1mmol) DCC,和在搅拌1小时之后,添加另外0.5g (5.9mmol) 甲基丙烯酸。搅拌该批料另外24小时,过滤,并每次用200ml 5%乙酸和200ml水提取滤液共3次。在Na₂SO₄上干燥醚相,蒸发,并从环己烷中重结晶残渣。随后,在薄的硅胶层上过滤仍然略微不纯的产物(洗脱剂:二乙醚/己烷=1:1)。这得到8.1g白色粉末形式的2-甲基-丙烯酸6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己酯,其沸点为45-50℃和λ_{max}的十字吸收最大值(在CH₂Cl₂中)=310nm(ε=37000l/mol cm)。

[0282] 以类似的方式合成下述聚合物:

[0283] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-乙氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯];

[0284] 聚[1-[3-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-丙氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; λ_{max}(在CH₂Cl₂中)=306nm

- [0285] 聚[1-[4-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-丁氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 307nm
- [0286] 聚[1-[5-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-戊氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 309nm
- [0287] 聚[1-[7-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-庚氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 309nm
- [0288] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; T_g = 21.4℃;
- [0289] 聚[1-[9-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-十一烷氧基羰基]-1-甲基-乙烯];
- [0290] 聚[1-[4-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-丁氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; T_g = 60℃; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 322.5和295.5nm
- [0291] 聚[1-[5-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-戊氧基羰基]-1-甲基-乙烯];
- [0292] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; T_g = 64℃;
- [0293] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯];
- [0294] 聚[1-[11-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-十一烷氧基羰基]-1-甲基-乙烯];
- [0295] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-辛氧基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 309nm
- [0296] 聚[1-[2-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯基羰基氧基]-乙氧基羰基]-1-甲基-乙烯];
- [0297] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯基羰基氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; T_g = 29.8℃;
- [0298] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯基羰基氧基]-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯];
- [0299] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯-共-[4-羟基丁氧基羰基]-乙烯];
- [0300] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-辛氧基-苯氧基]-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 323nm (ϵ = 178291/mol cm),
- [0301] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯-共-[4-羟基丁氧基羰基]-乙烯]; T_g = 28.5℃;
- [0302] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]- (4-己基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 309nm
- [0303] 聚[1-[1-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基-苯氧基]-dec-1-ine-氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中) = 333nm
- [0304] 聚[1-[3-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]- (2-(4-丁氧基苯基)-丙氧基

羰基)]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=308nm

[0305] 聚[1-[3-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-(2-(4-丁氧基苯基)-丙基)-1-氨基甲酸酯-乙氧基羰基)]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=309nm

[0306] 聚[1-[3-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基-苯氧基]-(2-(4-丁氧基苯基)-丙基)-氨基甲酸酯-乙氧基羰基)]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=322nm

[0307] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-(金刚烷基甲氧基羰基-乙烯基)-2-甲氧基-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯];T_g=70℃;

[0308] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-(2-(8-(5,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-基)辛基)-丙氧基羰基)]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=308nm

[0309] 聚[1-[3-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-(3(2-(8-(5,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-基)-丙基)-氨基甲酸酯-乙氧基羰基)]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=309nm

[0310] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-2-(1-丁基-4-己基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=309nm

[0311] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基-苯氧基]-hex-1-ine-氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=330nm

[0312] 聚[1-[1-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-(丙基-3-((环戊基-2-戊基)-3-丙氧基羰基)]-1-甲基-乙烯];

[0313] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-2-(1-己基-6-氧甲基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=310nm

[0314] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-2-(1-乙基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=310nm

[0315] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基-苯氧基]-癸-2-烯-氧基羰基]-1-甲基-乙烯];

[0316] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-2-(1-辛基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=324nm

[0317] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-2-(1-辛基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=310nm

[0318] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-2-(1-己基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯];

[0319] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-3-(1-辛基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=309nm

[0320] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-2-(1-丁基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]; $\lambda_{\max}$ (在CH₂Cl₂中)=299nm

[0321] 聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-2-(1-己基)己氧基羰基]-1-甲基-乙烯]

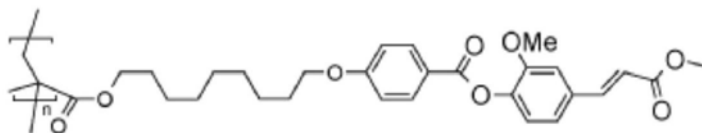
[0322] 聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-2-甲氧基苯氧基]-2-(1-丁基)-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯];T_g=28.5℃;

[0323] 实施例2:

[0324] 聚[1-[9-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-

壬氧基羰基]-1-甲基-乙烯]

[0325]



[0326] 将2.5g (5mmol) 4-[9-(2-甲基-丙烯酰氧基)-壬氧基]-苯甲酸2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙基]-苯酯和8.2mg (0.05mmol) 2,2'-偶氮-二异丁腈溶解在10ml四氢呋喃(THF)中。用氩气的弱气流冲刷该溶液30分钟。随后,气密密封该反应容器,并加热到55℃。24小时之后,打开容器,用8ml THF稀释该溶液,并在室温下,在剧烈搅拌的同时,将其逐滴加入到1.6升乙醇中。过滤掉分离的聚合物,并在水注真空中在50℃下干燥。为了进一步的纯化,将聚合物溶解在约25ml二氯甲烷中,并再次在1.75升甲醇中沉淀。反复这一工序,直到通过薄层色谱法,不再检测到单体。过滤,并在50℃下水注真空下真空干燥,得到2.1g聚[1-[9-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-壬氧基羰基]-1-甲基-乙烯]。

[0327] 根据下述工序,制备用作起始物质的4-[9-(2-甲基-丙烯酰氧基)-壬氧基]-苯甲酸2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙基]-苯基酯:

[0328] 4-(9-羟基-壬氧基)-苯甲酸

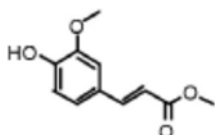
[0329] 将229.2g (1.66mol) 对-羟基-苯甲酸溶解在600ml甲醇中,并在0℃下,在10分钟内,用151g (3.77mol) NaOH在480ml H₂O内的溶液处理。将271.2g (1.99mol) 9-氯壬醇缓慢地逐滴加入到这一溶液中。最后,添加0.75g碘化钾,并在回流下使该批料沸腾60小时。为了综合加工,将该黄色溶液倾倒在3升水中,并用10% HCl (约600ml) 处理,直到实现pH值为1。在大的抽滤器上过滤乳状悬浮液。将残渣抽吸干,并从约1.5升乙醇中重结晶2次。这得到230.6g白色微细粉末形式的4-(9-羟基-壬氧基)-苯甲酸。

[0330] 4-[9-(2-甲基-丙烯酰氧基)-壬氧基]-苯甲酸

[0331] 将88g (0.3mol) 4-(9-羟基-壬氧基)-苯甲酸和101.5g (1.18mol) 甲基丙烯酸溶解在950ml氯仿中。在添加7.2g (0.07mol) 氢醌和7.2g (0.04mol) 对甲苯磺酸之后,在回流下在水分离器上沸腾该批料48小时。随后,蒸发该清澈的棕色溶液,将残渣溶解在1.5升二乙醚内,每次用300ml水过滤并摇动共5次。在Na₂SO₄上干燥有机相,蒸发,并从甲醇中重结晶残渣2次。在40℃下,在水注真空中干燥之后,留下48.2g白色粉末形式的4-[9-(2-甲基-丙烯酰氧基)-壬氧基]-苯甲酸。

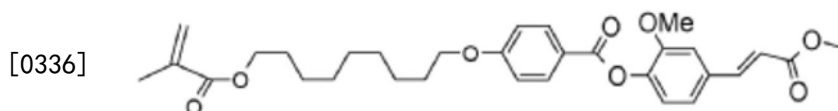
[0332] 4-羟基-3-甲氧基-肉桂酸甲酯

[0333]



[0334] 类似于实施例1,采用浓硫酸作为催化剂,由25g (0.129mol) 4-羟基-3-甲氧基-肉桂酸和180ml甲醇进行制备。为了纯化,在硅胶上,采用二氯甲烷/二乙醚(19:1)色谱纯化。这得到21.78g浅黄色油状物形式的4-羟基-3-甲氧基-肉桂酸甲酯。

[0335] 4-{[9-(甲基丙烯酰氧基)壬基]氧基}苯甲酸4-[(1E)-3-甲氧基-3-氧丙-1-烯基]-2-甲基苯酯



[0337] 用6ml亚硫酸氯和3滴DMF处理8.5g (0.028mol) 4-[9-(2-甲基-丙烯酰氧基)-壬氧基]-苯甲酸酯,并经2小时加热该混合物到90℃。首先在水注真空中,和随后在高真空中完全除去过量的亚硫酸氯。将残留的酰氯溶解在20ml二氯甲烷中,并在0℃下将其缓慢地逐滴加入到5.25g (0.025mol) 4-羟基-3-甲氧基-肉桂酸甲酯和4.25ml三乙胺在25ml THF内的溶液中。在室温下搅拌该批料过夜,过滤,并蒸发滤液至干。通过柱色谱法,在硅胶上,采用二氯甲烷/二乙醚(19:1),和随后通过从乙醇/THF中重结晶,纯化残渣。分离到6.31g白色粉末形式的4-[9-(2-甲基-丙烯酰氧基)-壬氧基]-苯甲酸2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯酯。

[0338] 以类似的方式合成下述聚合物:

[0339] 聚[1-[10-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-癸基氧基羰基]-1-甲基-乙烯];

[0340] 聚[1-[11-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-十一烷基氧基羰基]-1-甲基-乙烯]。

[0341] 应用实施例

[0342] 在下述实施例中,制备本发明的聚合物材料的溶液,并用于在基底上涂布该聚合物材料的薄层。然后通过暴露于线性偏振的UV光下,光校准聚合物层,生成取向层。在每一光校准的聚合物层之上,制备可交联液晶层,在通过取向层取向之后,UV交联所述可交联液晶层。通过测定对比率(它是校准质量的量度),分析已交联的液晶(LCP-)层。

[0343] 以下描述了聚合物材料的溶液,取向层,LCP-层的制备工序和对比率测量以及LCP-层的表征。

[0344] 制备聚合物材料的溶液(=组合物)

[0345] 通过将2重量%的聚合物材料溶解在环戊酮中,制备聚合物材料的溶液。在室温下搅拌该聚合物溶液30分钟。

[0346] 制备取向层

[0347] 在3000rpm的旋转速度下,用该聚合物溶液旋涂玻璃基底1分钟。然后在180℃下干燥已涂布的基底10分钟。所得聚合物层的厚度为约50nm。

[0348] 将该聚合物层暴露于波长范围为280-340nm的线性偏振的UV光(LPUV)下。将基底区域分割成8个长条,每一个长条用不同的LPUV能量,亦即1,2,4,8,16,32和64一直到600mJ/cm²辐照,以便研究取向性能的能量依赖性。对于所有分割条来说,偏振方向相同。

[0349] 制备LCP-溶液

[0350] LCP-溶液S1:混合物M1_{LCP},它包括由下述组成的可交联液晶:

[0351] 67.4%LC1

[0352] 19.2%LC2

[0353] 9.6%C1

[0354] 1.9% Irgacure ® 369

[0355] 1.9%BHT,4-甲基-2-二叔丁基苯酚

[0356] 通过将15%重量的混合物M1_{LCP}溶解在茴香醚内,然后在50℃下搅拌所得溶液30分钟,制备LCP-溶液S1。

[0357] LCP-溶液S2:混合物M2_{LCP},它包括由下述组成的可交联液晶:

[0358] 77.0%LC1

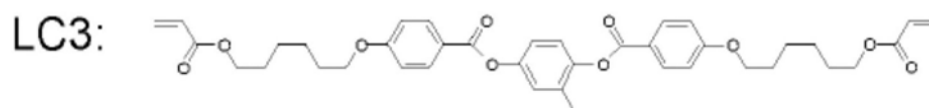
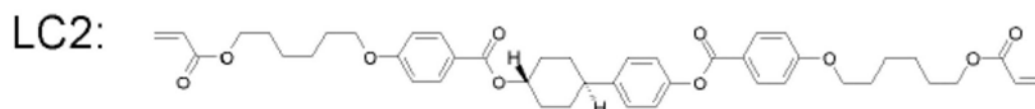
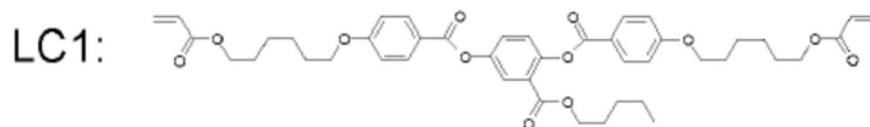
[0359] 14.4%LC3

[0360] 4.8%LC4

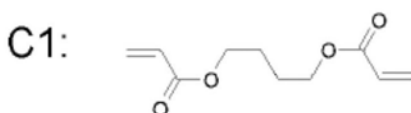
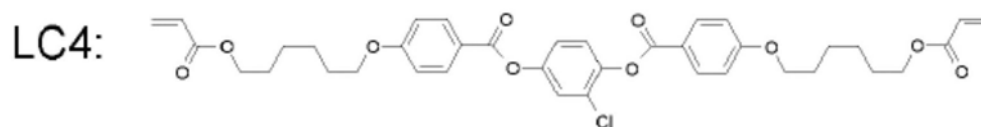
[0361] 1.9% Irgacure® 369

[0362] 1.9%BT,4-甲基-2-叔丁基苯酚

[0363] 通过将10%重量的混合物M2_{LCP}溶解在茴香醚内,然后在50℃下搅拌所得溶液30分钟,制备LCP-溶液S2。



[0364]



[0365] 制备通过取向层校准的LCP层

[0366] 通过在1000rpm下旋涂各LCP溶液2分钟,在取向层之上制备LCP层。然后在50℃下使液晶层退火10分钟,和随后,在室温下,在氮气氛围内,通过用2mW/cm²的UV-A光辐照5分钟,使液晶交联。

[0367] 测量对比率

[0368] 采用配有光电倍增管作为光敏器的偏光显微镜,测量对比率。采用十字位置(crossed position)的偏转器,进行测量。将具有双折射LCP-层的基底固定在可旋转的样品保持器上。为了测定对比率,进行两次测量。对于第一次测量,旋转样品到具有通过光电倍增管测量的最低密度的位置。在这一位置上,光轴平行于偏转器之一,和所测量的强度定义为暗态强度(dark state intensity)。然后旋转样品45°,这意味着光轴与这两个偏转器呈45°。在这一位置处测量的光强度定义为亮态强度。然后通过亮态与暗态的强度之比,测定双折射LCP-层的对比度。按照这一方式测量的对比率是LCP-层校准质量的量度。若液晶

层根本没有被取向,则暗态和亮态强度相同,和对比率为1:1。

[0369] 评价取向阈

[0370] 为了有效的制造方法,需要知道的是:a)光-校准层要求多少曝光能量,以在通过取向层校准的LCP层内实现一定的对比率。因此,引入参数Ecr500,它定义为在LCP层内对比率为500:1时聚合物的最低曝光能量。为了评价Ecr500,在用不同能量光-校准的每一长条内测定对比率,,然后通过外推对比率数据,评价Ecr500。

[0371] b) 另一方面,若生产线中的生产流程时间(tact time)和偏振的UV-光强度已经固定,则聚合物的曝光能量也被固定。在这一情况下,出现的问题是:可通过在曝光于所述能量下的取向层取向的LCP层内实现哪种对比度。因此,在实施例1中引入第二参数CR4以供评价,该参数定义为在通过取向层校准的LCP-层内实现的对比率,其中取向层已被曝光于 $4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的线性偏振的UV-光下。

[0372] 实施例1

[0373] 对于以下列出的每一聚合物材料来说,根据以上所述的工序,使用溶液S1,制备通过取向层校准的LCP-层,这意味着:制备聚合物材料的溶液,制备取向层,制备LCP溶液S1和最后制备通过取向层校准的LCP-层。

[0374] 然后如上所述,进行取向性能参数的评价。

[0375]

	Ecr500 [mJ/cm^2]	CR4
聚[1-[3-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-丙氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	4.5	470: 1
聚[1-[4-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-丁氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	1.8	850: 1
聚[1-[5-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-戊氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	2.1	824: 1
聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	1.9	1000: 1
[1-[7-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-庚氧基羰基]-1-甲基-乙烯]		465: 1
聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-苯氧基]-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	1.8	400: 1

[0376]

	Ecr500 [mJ/cm^2]	CR4
聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙烯基]-	3	626: 1

[0377]

苯基羰基氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯]		
聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙基]- 苯基羰基氧基]-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	1.8	910: 1

[0378]

	Ecr500 [mJ/cm ²]	CR4
聚[1-[6-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙基]-2-甲 氧基苯氧基]-己氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	5.6	402: 1
聚[1-[8-[4-[(E)-2-甲氧基羰基-乙基]-2-甲 氧基苯氧基]-辛氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	4.3	474: 1

[0379] 实施例2

[0380] 对于以下列出的每一聚合物材料来说,根据以上所述的工序,使用溶液S2,制备通过取向层校准的校准过的LCP-层,这意味着:制备聚合物材料的溶液,制备光-校准层,制备LCP溶液S2,和最后制备通过取向层校准的校准过的LCP-层。

[0381] 然后如上所述,进行取向性能参数的评价。

[0382]

	Ecr500 [mJ/cm ²]	CR4
聚[1-[10-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基- -乙基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-癸氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	8	60: 1
聚[1-[11-[4-[2-甲氧基-4-[(E)-2-甲氧基羰基- -乙基]-苯氧基羰基]-苯氧基]-十一烷基氧基羰基]-1-甲基-乙烯]	4	500: 1