[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 13/62 (2006.01)
C07C 43/168 (2006.01)
C08F 110/14 (2006.01)
C08F 4/14 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680001827.8

[43] 公开日 2008 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 101098840A

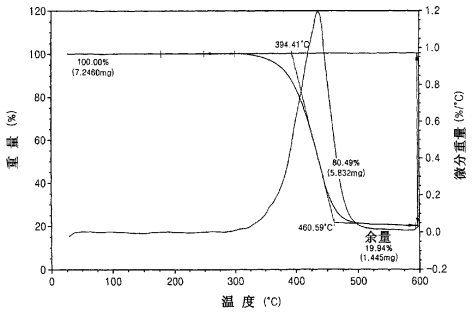
[22] 申请日 2006.1.5
[21] 申请号 200680001827.8
[30] 优先权
[32] 2005.1.5 [33] KR [31] 10-2005-0000833
[32] 2006.1.4 [33] KR [31] 10-2006-0001087
[86] 国际申请 PCT/KR2006/000039 2006.1.5
[87] 国际公布 WO2006/073270 英 2006.7.13
[85] 进入国家阶段日期 2007.7.5
[71] 申请人 LG 化学株式会社
地址 韩国首尔
[72] 发明人 金 宪 全成浩 李健雨 吴诚浚 金曝畯 曹正镐 李炳贤 林敏映 郑惠元
[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司
代理人 朱 梅 徐志明
权利要求书 19 页 说明书 28 页 附图 2 页

[54] 发明名称

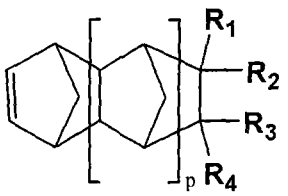
光反应性聚合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种在其主链包括多环化合物的光反应性聚合物，以及制备该聚合物的方法。 所述光反应性聚合物由于在其主链包括具有高玻璃化转变温度的多环化合物，所以其表现出优异的热稳定性。 此外，由于所述光反应性聚合物具有相对大的空位，所以光反应性基团能够在其主链中相对自由地移动。 结果，可以克服用于形成液晶显示器的配向层的常规聚合物材料的缺点的慢光反应速度。



1、一种由下面化学式 1 表示的多环化合物:



...(1)

其中 p 为 0～4 的整数;

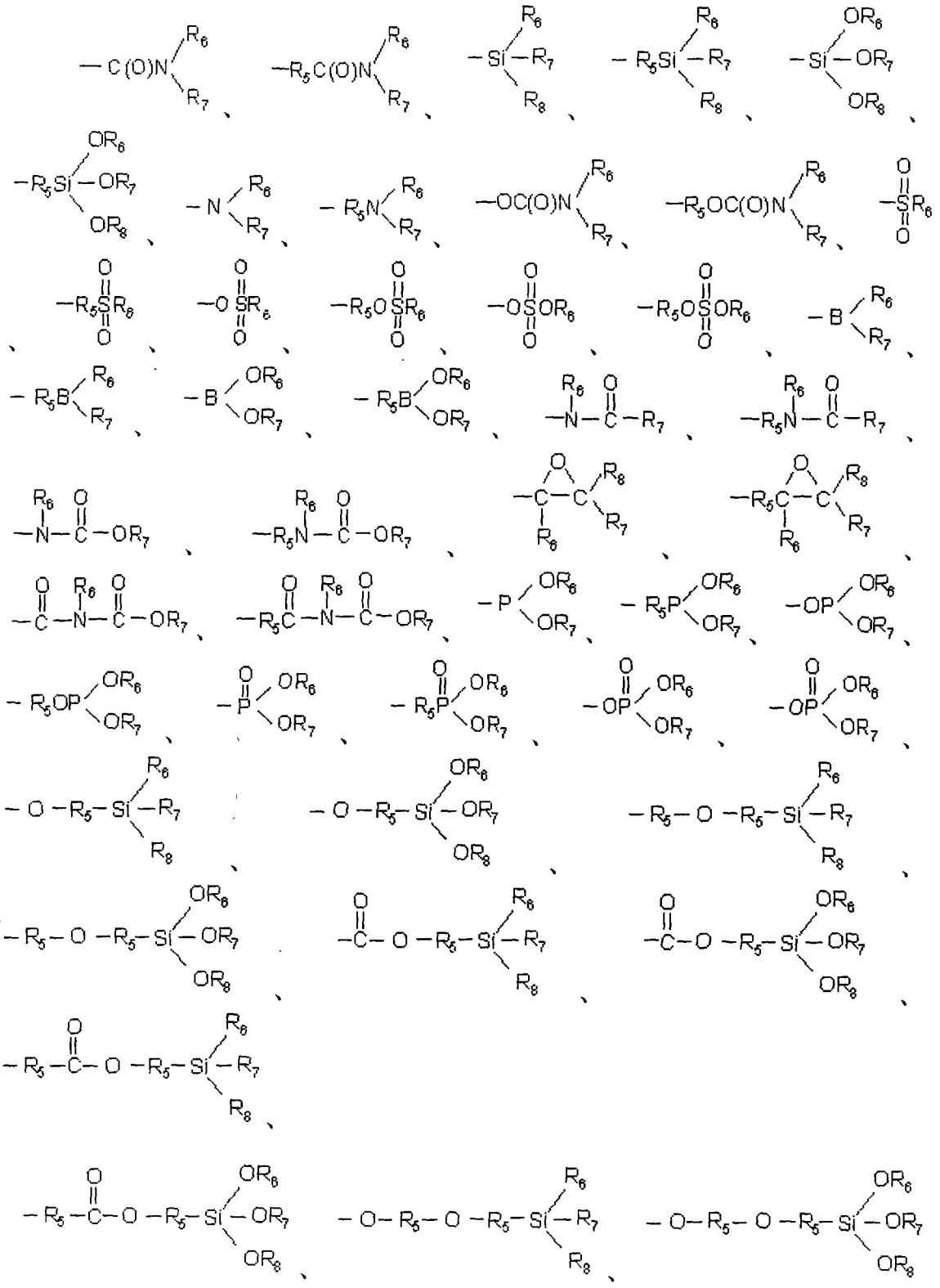
R_1、R_2、R_3和 R_4中的至少一个为选自包括化学式 1a 表示的化合物、化学式 1b 表示的化合物、化学式 1c 表示的化合物和化学式 1d 表示的化合物的组的基团; 以及

R_1、R_2、R_3和 R_4中的其余三个各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，取代或未取代的 C2~C20 炔基，或选自含有氧、氮、磷、硫、硅和硼中的至少一个的非烃类极性基团的极性基团之一;

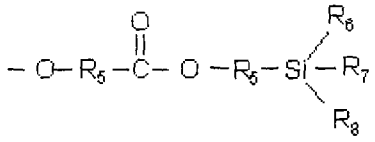
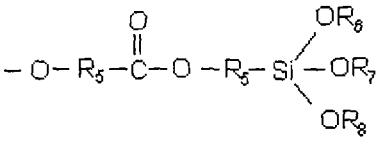
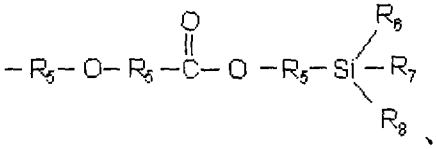
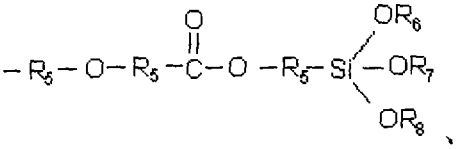
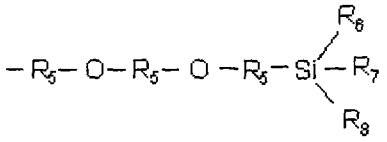
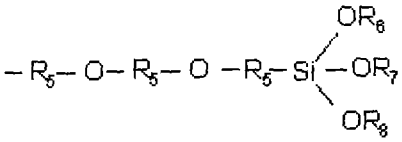
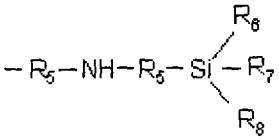
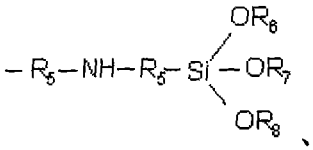
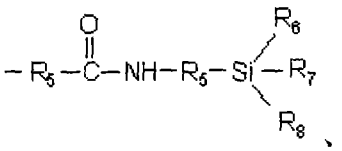
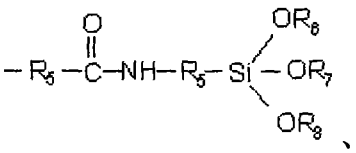
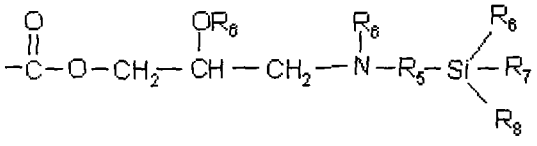
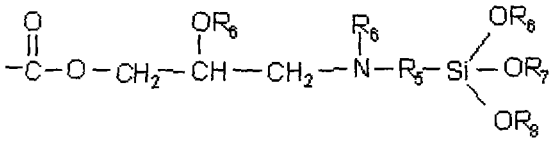
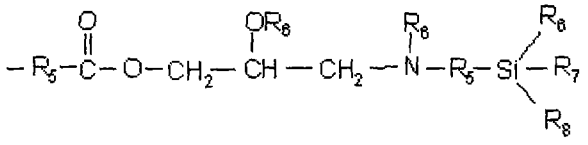
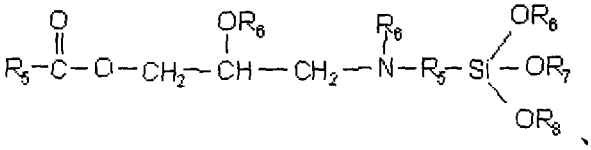
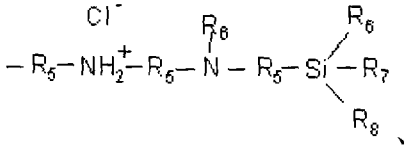
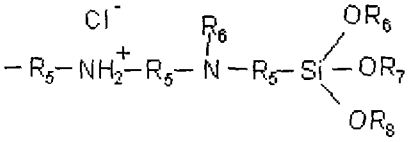
其中，当 R_1、R_2、R_3和 R_4均不为氢、卤素、或非烃类极性基团时，R_1与 R_2连接或 R_3与 R_4连接形成 C1~C10 亚烷基，或者 R_1或 R_2与 R_3和 R_4之一连接形成 C4~C12 饱合或不饱合环基或 C6~C24 芳环化合物;

非烃类极性基团选自包括-OR_6、-$OC(O)OR_6$、-R_5OR_6、-$R_5OC(O)OR_6$、-$C(O)OR_6$、-$R_5C(O)OR_6$、-$C(O)R_6$、-$R_5C(O)R_6$、-$OC(O)R_6$、-$R_5OC(O)R_6$、-$(R_5O)_p$-OR_6、-$(OR_5)_p$-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、-$R_5N=C=S$、-NCO、R_5-NCO

、-CN、-R_5CN、-NNC(=S)R_6、-R_5NNC(=S)R_6、-NO_2、-$R_5$$NO_2$、

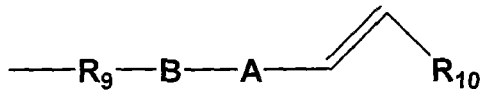


、

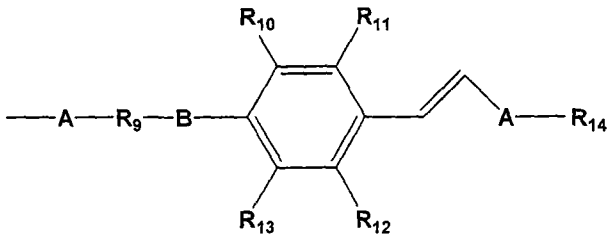

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、以及

的组；

其中 R_5 选自包括取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 炔基的组；和

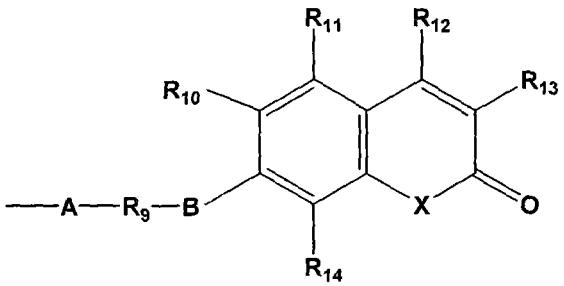
R_6、R_7 和 R_8 各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，或者取代或未取代的 C2~C20 炔基之一；以及



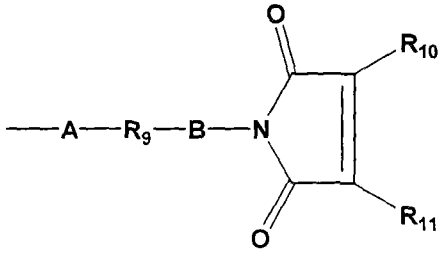
...(1a)，



...(1b)，



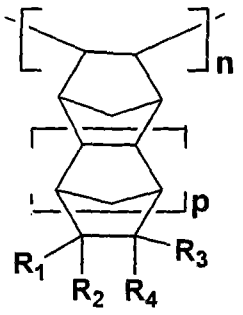
...(1c)



...(1d)

其中 A 为取代或未取代的 C1~C20 亚烷基、羰基、羧基、取代或未取代的 C6~C40 亚芳基；B 是氧、硫和-NH-之一；X 是氧和硫之一；R_9 为单键或者选自包括取代或未取代的 C1~C20 亚烷基，取代或未取代的 C2~C20 亚链烯基，取代或未取代的 C5~C12 亚环烷基，取代或未取代的 C6~C40 亚芳基，取代或未取代的 C7~C15 亚芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 亚炔基的组的一种化合物；以及 R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 各独立地为取代或未取代的 C1~C20 烷基、取代或未取代的 C1~C20 烷氧基、取代或未取代的 C6~C30 芳氧基、或者取代或未取代的 C6~C40 芳基之一。

2、一种包括下面化学式 2 的重复单元的聚合物:



...(2)

其中 n 为 50 ~ 5000 的整数;

p 为 0 ~ 4 的整数;

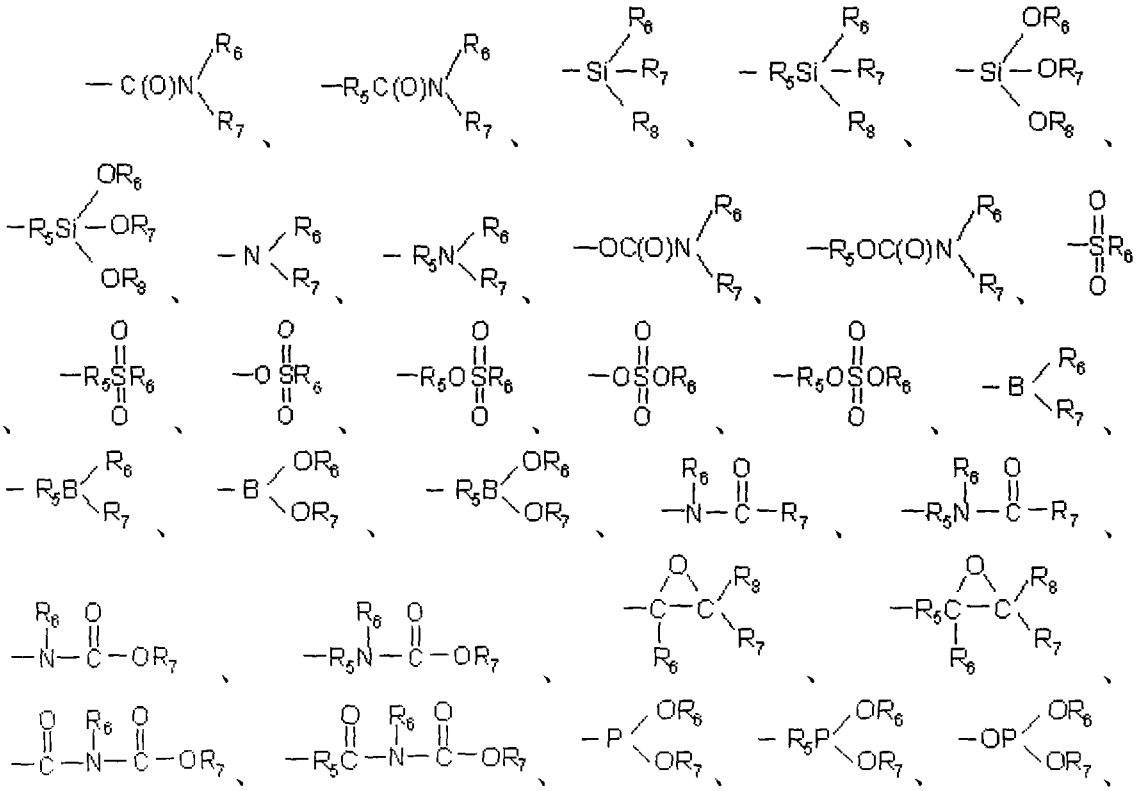
R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的至少一个为选自包括化学式 1a 表示的化合物、化学式 1b 表示的化合物、化学式 1c 表示的化合物和化学式 1d 表示的化合物的组的基团；以及

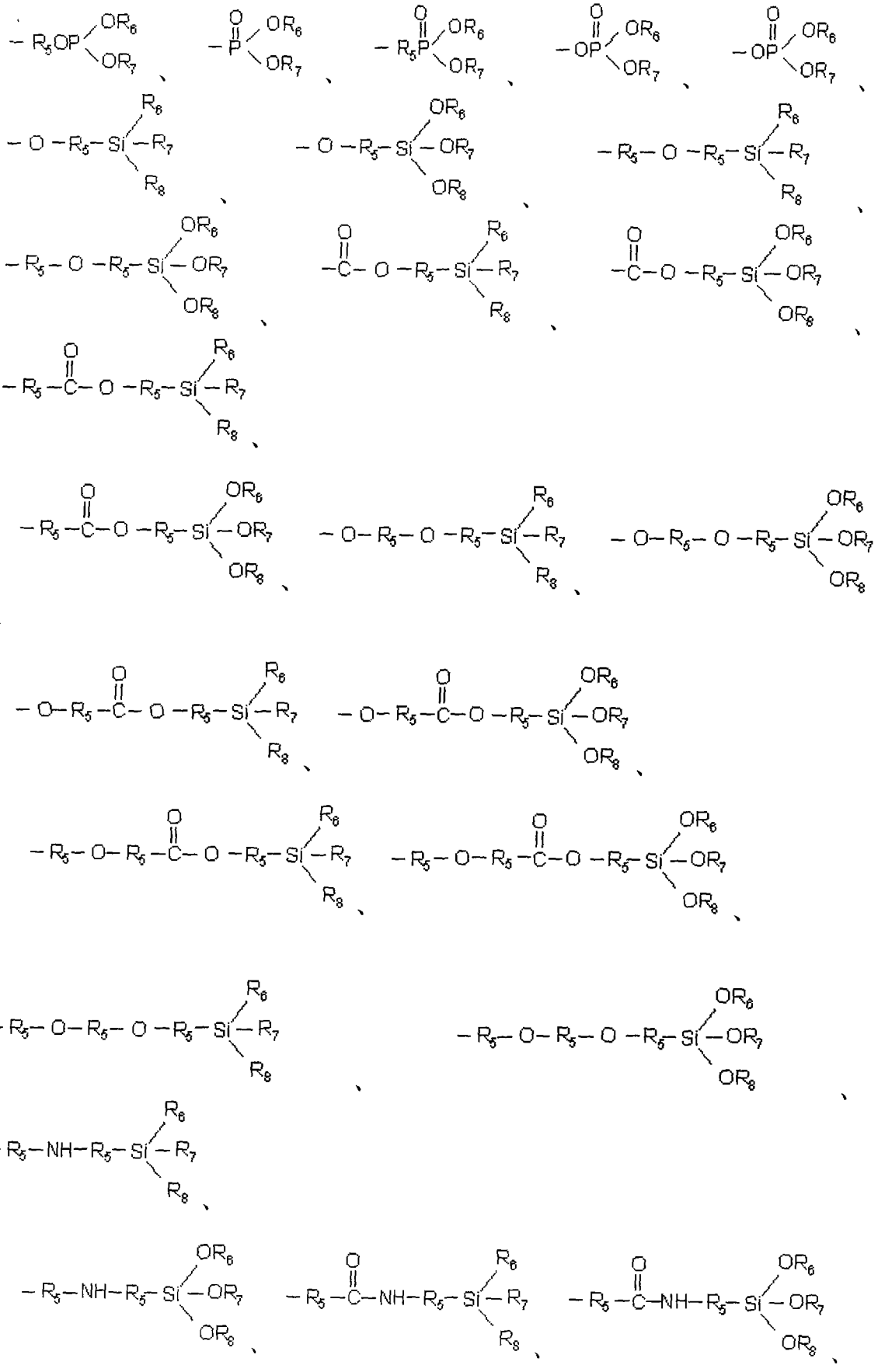
R_1、R_2、R_3 和 R_4 中的其余三个各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的碳 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基， 取代或未取代的

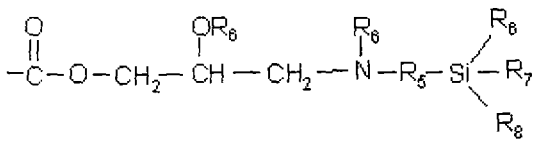
C7~C15 芳烷基，取代或未取代的 C2~C20 炔基，或选自含有氧、氮、磷、硫、硅和硼中的至少一个的非烃类极性基团的极性基团之一；

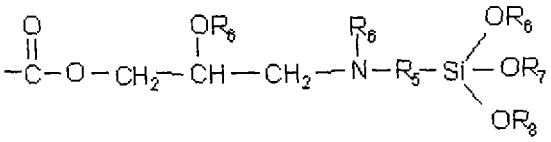
其中，当 R_1、R_2、R_3 和 R_4 均不为氢、卤素、或非烃类极性基团时，R_1 与 R_2 连接或 R_3 与 R_4 连接形成 C1~C10 亚烷基，或者 R_1 或 R_2 与 R_3 和 R_4 之一连接形成 C4~C12 饱合或不饱合环基或 C6~C24 芳环化合物；

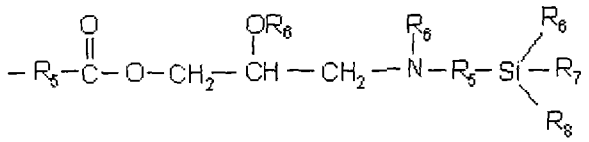
非烃类极性基团选自包括-OR_6、-$OC(O)OR_6$、-R_5OR_6、-$R_5OC(O)OR_6$、-$C(O)OR_6$、-$R_5C(O)OR_6$、-$C(O)R_6$、-$R_5C(O)R_6$、-$OC(O)R_6$、-$R_5OC(O)R_6$、-$(R_5O)_p$-OR_6、-$(OR_5)_p$-OR_6、-$C(O)$-O-$C(O)R_6$、-$R_5C(O)$-O-$C(O)R_6$、-SR_6、-R_5SR_6、-SSR_6、-R_5SSR_6、-$S(=O)R_6$、-$R_5S(=O)R_6$、-$R_5C(=S)R_6$、-$R_5C(=S)SR_6$、-$R_5SO_3R_6$、-SO_3R_6、-$R_5N=C=S$、-NCO、R_5-NCO、-CN、-R_5CN、-$NNC(=S)R_6$、-$R_5NNC(=S)R_6$、-NO_2、-R_5NO_2、

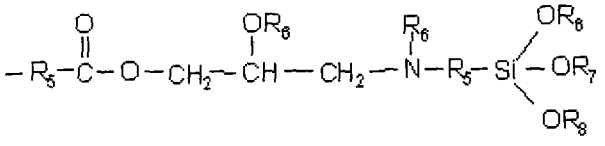


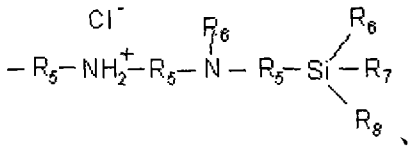


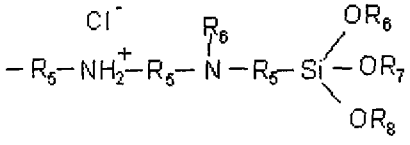

、


、


、

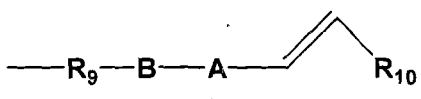

、

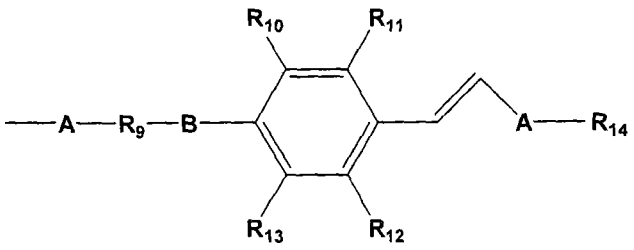

、以及


的组；

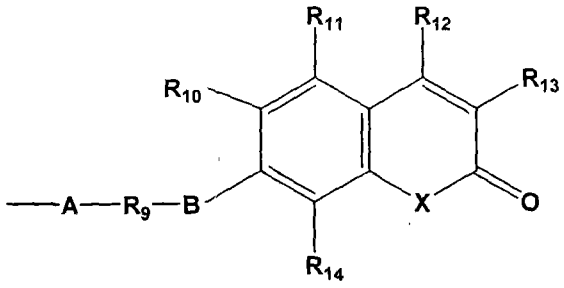
其中 R_5 选自包括取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 炔基的组；和

R_6、R_7 和 R_8 各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，或者取代或未取代的 C2~C20 炔基之一；以及

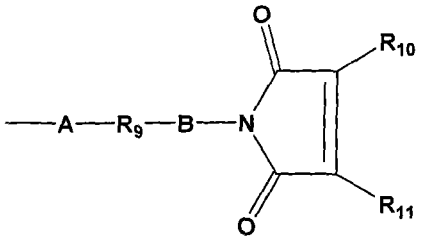

...(1a)，



...(1b),



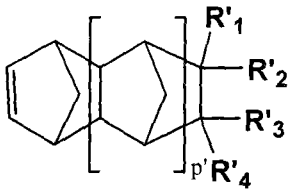
...(1c)



...(1d)

其中 A 为取代或未取代的 C1~C20 亚烷基、羰基、羧基、取代或未取代的 C6~C40 亚芳基；B 是氧、硫和-NH-之一；X 是氧和硫之一；R_9 为单键或者选自取代或未取代的 C1~C20 亚烷基，取代或未取代的 C2~C20 亚链烯基，取代或未取代的 C5~C12 亚环烷基，取代或未取代的 C6~C40 亚芳基，取代或未取代的 C7~C15 亚芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 亚炔基的一种化合物；以及 R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 各独立地为取代或未取代的 C1~C20 烷基、取代或未取代的 C1~C20 烷氧基、取代或未取代的 C6~C30 芳氧基、或者取代或未取代的 C6~C40 芳基之一。

3、根据权利要求 2 所述的聚合物，其进一步包含由下面化学式 3 的化合物产生的重复单元:



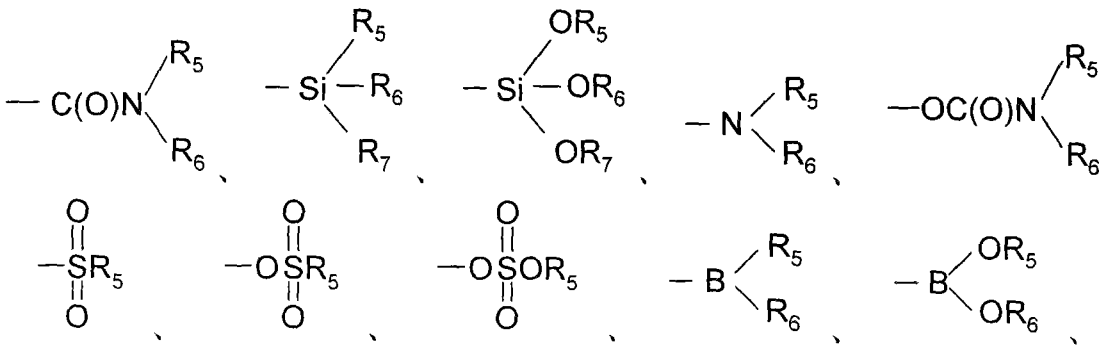
...(3)

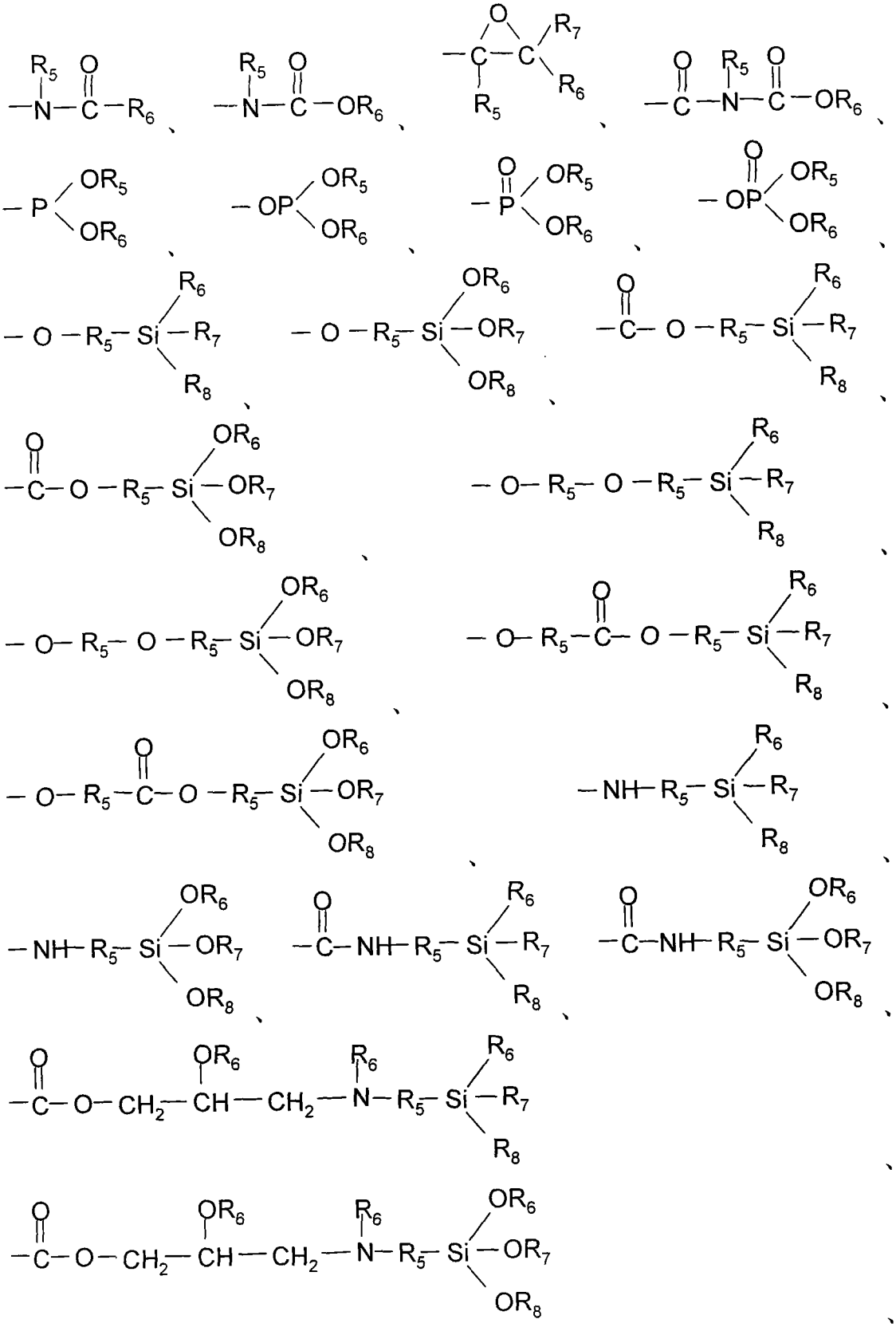
其中 p′为 0~4 的整数;

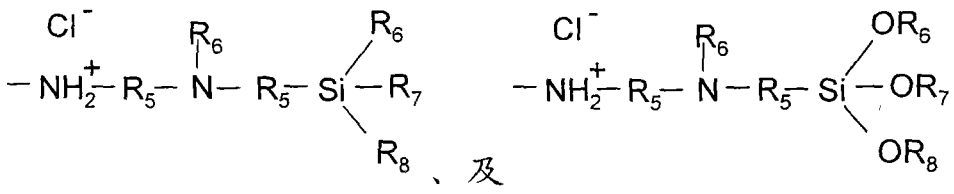
R_1'、R_2'、R_3'和R_4'各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，取代或未取代的 C2~C20 炔基，或选自含有氧、氮、磷、硫、硅和硼中的至少一种的非烃类极性基团的极性基团之一;

其中，当R_1'、R_2'、R_3'和R_4'均不为氢、卤素、或非烃类极性基团时，R_1'与R_2'连接或R_3'与R_4'连接形成 C1~C10 亚烷基，或者R_1'或R_2'与R_3'和R_4'之一连接形成 C4~C12 饱合或不饱合环基或 C6~C24 芳环化合物;

所述非烃类极性基团选自包括$-OR_6$、$-OC(O)OR_6$、$-R_5OC(O)OR_6$、$-C(O)OR_6$、$-R_5C(O)OR_6$、$-C(O)R_6$、$-R_5C(O)R_6$、$-OC(O)R_6$、$-R_5OC(O)R_6$、$-(R_5O)_p-OR_6$、$-(OR_5)_p-OR_6$、$-C(O)-O-C(O)R_6$、$-R_5C(O)-O-C(O)R_6$、$-SR_6$、$-R_5SR_6$、$-SSR_6$、$-R_5SSR_6$、$-S(=O)R_6$、$-R_5S(=O)R_6$、$-R_5C(=S)R_6$、$-R_5C(=S)SR_6$、$-R_5SO_3R_6$、$-SO_3R_6$、$-R_5N=C=S$、-NCO、$-R_5$-NCO、-CN、$-R_5CN$、$-NNC(=S)R_6$、$-R_5NNC(=S)R_6$、$-NO_2$、$-R_5NO_2$、







、及 的组;

其中 R_5 选自包括取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 炔基的组;

R_6、R_7 和 R_8 各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，或者取代或未取代的 C2~C20 炔基之一；以及

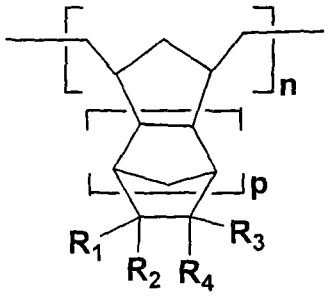
P 为 1～10 的整数。

4、根据权利要求 3 所述的聚合物，其中，化学式 2 的重复单元的量在 1～99 摩尔％的范围内，而由化学式 3 的化合物产生的重复单元的量在 1～99 摩尔％的范围内，且聚合度在 50～5000 的范围内。

5、根据权利要求 2 所述的聚合物，其进一步包含至少一种由化学式 3 的化合物产生的重复单元和至少一种直链烯烃。

6、根据权利要求 5 所述的聚合物，其中，所述的直链烯烃为 C1~C20 α-烯烃、丁二烯和戊二烯之一。

7、一种包括下面化学式 4 的重复单元的聚合物:



...(4)

其中 n 为 50～5000 的整数;

p 为 0～4 的整数;

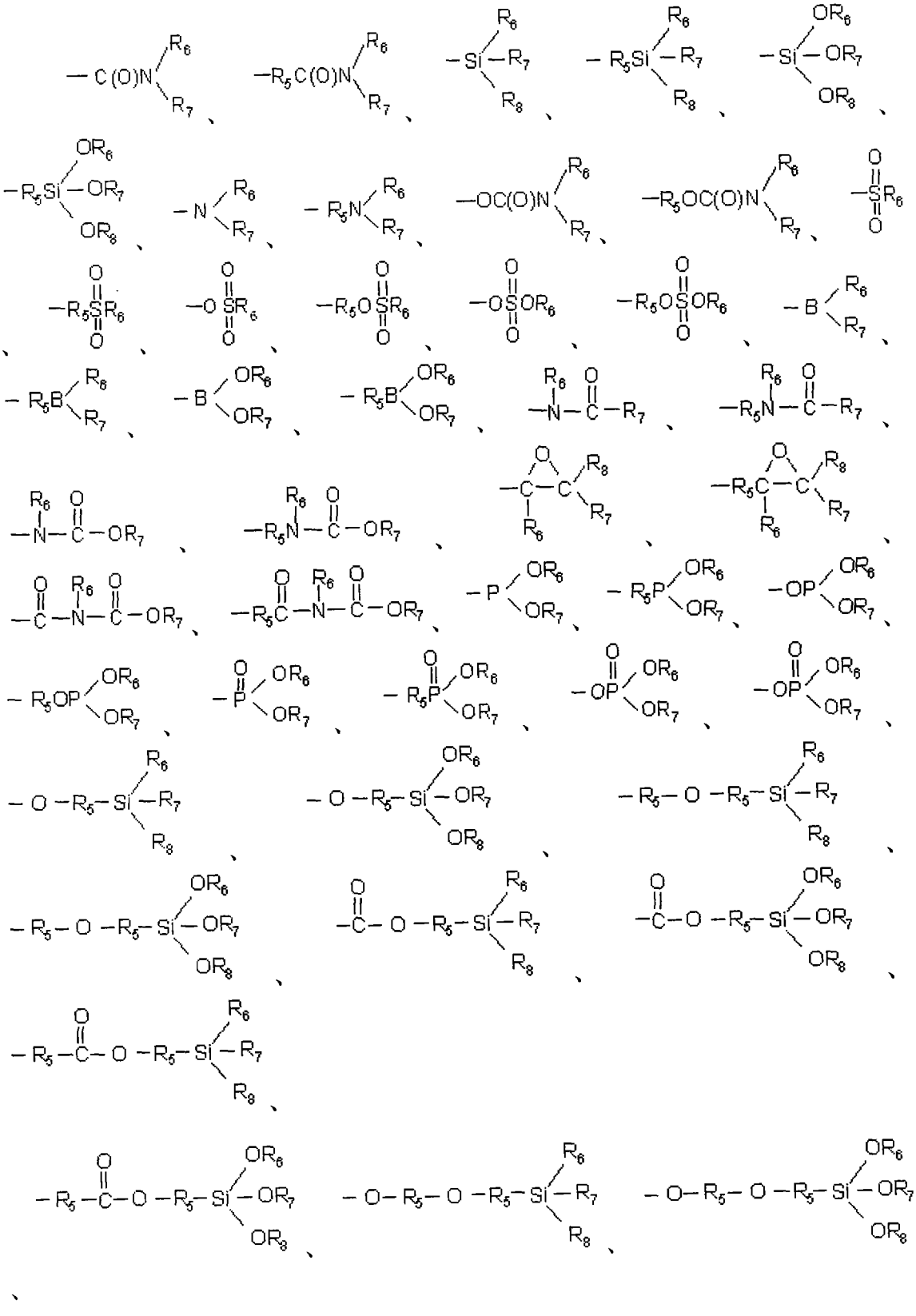
R_1、R_2、R_3和 R_4中的至少一个为选自包括化学式 1a 表示的化合物、化学式 1b 表示的化合物、化学式 1c 表示的化合物和化学式 1d 表示的化合物的组的基团; 以及

R_1、R_2、R_3和 R_4中的其余三个各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的碳 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基， 取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，取代或未取代的 C2~C20 炔基，或选自含有氧、氮、磷、硫、硅和硼中的至少一个的非烃类极性基团的极性基团之一;

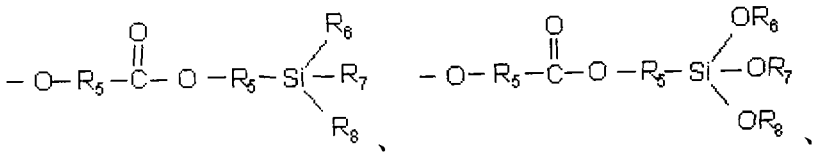
其中，当 R_1、R_2、R_3和 R_4均不为氢、卤素、或非烃类极性基团时，R_1与 R_2连接或 R_3与 R_4连接形成 C1~C10 亚烷基，或者 R_1或 R_2与 R_3和 R_4之一连接形成 C4~C12 饱合或不饱合环基或 C6~C24 芳环化合物;

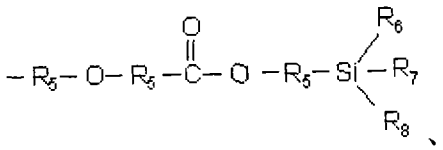
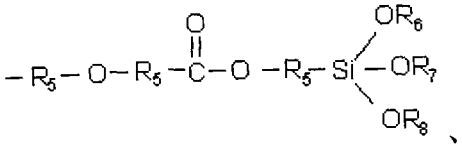
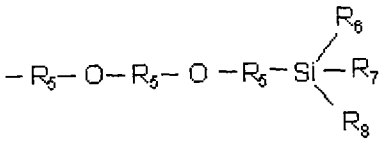
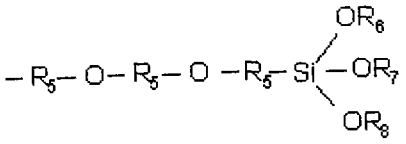
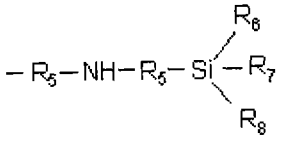
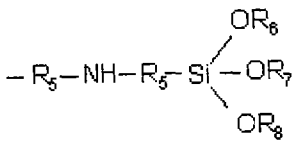
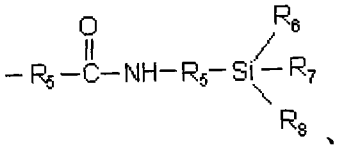
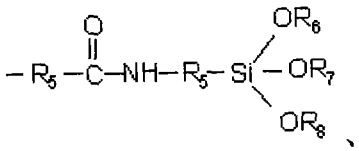
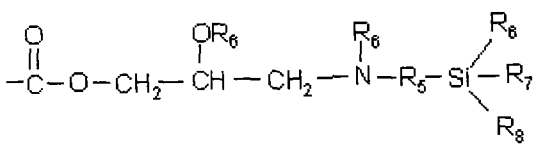
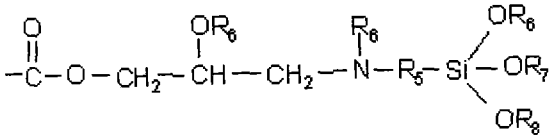
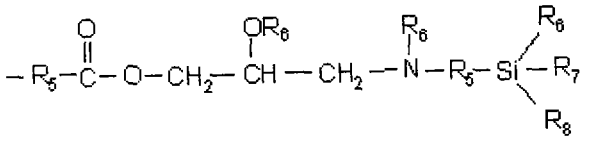
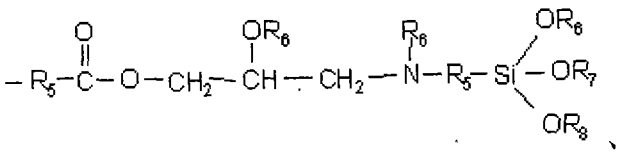
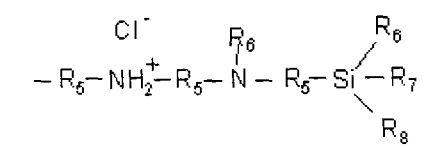
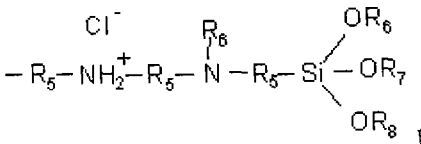
非烃类极性基团选自包括-OR_6、-$OC(O)OR_6$、-R_5OR_6、-$R_5OC(O)OR_6$、-$C(O)OR_6$、-$R_5C(O)OR_6$、-$C(O)R_6$、-$R_5C(O)R_6$、-$OC(O)R_6$、-$R_5OC(O)R_6$、-$(R_5O)_p$-OR_6、-$(OR_5)_p$-OR_6、-$C(O)$-O-$C(O)R_6$、-$R_5C(O)$-O-$C(O)R_6$、-SR_6、-R_5SR_6、-SSR_6、-R_5SSR_6、-$S(=O)R_6$、-$R_5S(=O)R_6$、-$R_5C(=S)R_6$、-$R_5C(=S)SR_6$、-$R_5SO_3R_6$、-SO_3R_6、-$R_5N=C=S$、-NCO、R_5-NCO、-CN、-R_5CN、-$NNC(=S)R_6$、-$R_5NNC(=S)R_6$、-NO_2、-R_5

NO_2、



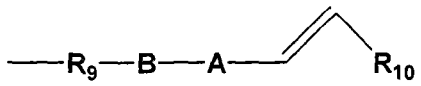
、


、

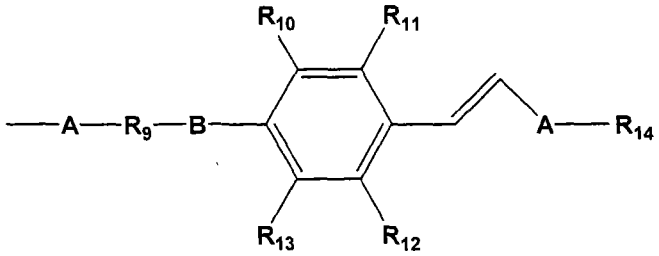
、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、


的组；

其中 R_5 选自包括取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 炔基的组；和

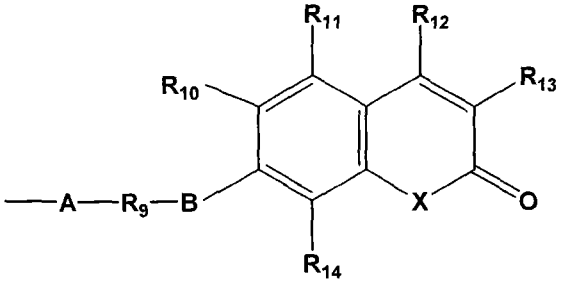
R_6、R_7 和 R_8 各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，或者取代或未取代的 C2~C20 炔基之一；以及



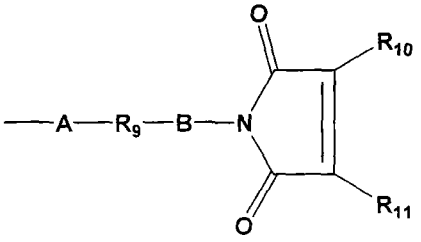
...(1a)，



...(1b)，



...(1c)



...(1d)

其中 A 为取代或未取代的 C1~C20 亚烷基、羰基、羧基、取代或未取代的 C6~C40 亚芳基；B 是氧、硫和-NH-之一；X 是氧和硫之一；R_9 为单键或者选自取代或未取代的 C1~C20 亚烷基，取代或未取代的 C2~C20 亚链烯基，取代或未取代的 C5~C12 亚环烷基，取代或未取代的 C6~C40 亚芳基，取代或未取代的 C7~C15 亚芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 亚炔基的一种化合物；以及 R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 各独立地为取代或未取代的 C1~C20 烷基、取代或未取代的 C1~C20 烷氧基、取代或未取代的 C6~C30 芳氧基、或者取代或未取代的 C6~C40 芳基之一。

8、根据权利要求 7 所述的聚合物，其进一步包含由化学式 3 的化合物产生的重复单元。

9、根据权利要求 8 所述的聚合物，其中，化学式 4 的重复单元的量在 1～99 摩尔％的范围内，而由化学式 3 的化合物产生的重复单元的量在 1～99 摩尔％的范围内，且聚合度在 50～5000 的范围内。

10、根据权利要求 7 所述的聚合物，其进一步包含至少一种由化学式 3 的化合物产生的重复单元和至少一种直链烯烃。

11、根据权利要求 10 所述的聚合物，其中，所述的直链烯烃为 C1~C20 α-烯烃、丁二烯和戊二烯之一。

12、一种在催化剂混合物存在下，于 10℃～200℃的温度聚合权利要求 2 至 11 的任一项所述的聚合物的方法，所述催化剂混合物具有包括 10 族过渡金属的主催化剂和能够与主催化剂的过渡金属弱配位结合的助催化剂。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，基于 1 摩尔的主催化剂，所述催化剂混合物包括 1 ~ 1000 摩尔的助催化剂。

14、根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述催化剂混合物进一步包括含有 15 族中性电子供体配位体的化合物。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中，基于 1 摩尔的主催化剂，所述催化剂混合物包括 1 ~ 1000 摩尔的含有 15 族中性电子供体配位体的化合物。

16、根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述主催化剂选自包括氯化烯丙基钯二聚体 $[(Allyl)Pd(Cl)]_2$ 乙酸钯(Ⅱ)$[(CH_3CO_2)_2Pd]$ 、乙酰基丙酮酸钯(Ⅱ) $[(CH_3COCH=C(O-)CH_3)_2Pd]$ 、$NiBr(NP(CH_3)_3)_4$ 及 $[PdCl(NB)O(CH_3)]_2$ 的组。

17、根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述助催化剂选自包括硼烷、硼酸酯、烷基铝、烷基铝氧烷和过渡卤化物的组。

18、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述含有 15 族中性电子供体配位体的化合物由下面化学式 5 表示:

$$[P(R)_3] \qquad \ldots(5)$$

其中，R 为氢、取代或未取代的 C1~C20 烷基、取代或未取代的 C1~C20 烷氧基、取代或未取代的 C3~C20 烯丙基、取代或未取代的 C1~C20 链烯基或者取代或未取代的 C2~C20 乙烯基、取代或未取代的 C3 ~ C12 环烷基、取代或未取代的 C6~C40 芳基、取代或未取代的

C7~C15 芳烷基或者取代或未取代的 C3~C20 炔基；其中各取代基为卤素或 C1~C20 卤代烷基。

19、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述含有 15 族中性电子供体配位体的化合物选自包括三环己基膦、三异丙基膦、三苯基膦、三叔丁基膦和二环己基叔丁基膦的组。

光反应性聚合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种光反应性聚合物，并且更具体而言，涉及一种由于光反应具有取向，且由于含有多环化合物作为其主链而热稳定的，并且对光快速反应的光反应性聚合物。

背景技术

由于液晶显示器(LCD)重量轻和能耗低，其被视为能够代替阴极射线管的最具有竞争力的显示器。特别地，通过 TFT 工作的薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)，其使用 TFT 工作，由于各个像素独立工作而表现出非常快的反应速度，从而可以实现高质量的移动图象。因此，TFT-LCD 具有广泛的应用，如笔记本电脑、壁装式电视机等。

根据制备彩色 TFT-LCD 的常规方法，将 TFT 驱动装置和 ITO 透明电极沉积在玻璃基板上，然后在其上沉积配向层，以形成下基板。在上下基板之间设置由密封剂形成的衬垫材料，以形成向其中注入液晶材料的空间。偏振膜覆盖玻璃基板的外表面，且最终，将液晶材料注入到基板之间形成的空间中，并使其硬化以制备 LCD 盒。

在 TFT-LCD 中，为了使用液晶作为光开关，液晶必须首先在设置在显示盒的最里面的部分的 TFT 上以预定方向定向。为此，使用液晶配向膜。

可以通过使用织物等以预定方向摩擦在基板上形成的如聚酰亚胺树脂的聚合物树脂膜形成配向层。或者，可以通过倾斜地沉积 SiO_2 形成配向层。摩擦处理的缺点在于，由于接触可能产生杂质、由于静电

产率可能降低、以及对比度可能降低。倾斜沉积法不适于形成大显示屏幕，并且是昂贵的。因此，倾斜沉积法不适于大尺寸液晶显示器。

为了解决这些问题，已开发一种使用光聚合配向材料的非摩擦法。在该非摩擦法中，通过由光辐射引起的光聚合排列液晶。M. Schadt 等人(Jpn. J. Appl. Phys., Vol 31, 1992, 2155)、Dae S. Kang 等人(美国专利号5,464,669)和 Yuriy Reznikov (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, 1995, L1000)公开了非摩擦法。光配向指排列液晶的机制，其中当暴露于预偏振的紫外线时，与聚合物结合的光反应性基团反应，以使聚合物的主链以预定方向排列。

光聚合配向层一般由基于聚肉桂酸酯的聚合物，如聚肉桂酸乙烯酯 PVCN 和聚甲氧基肉桂酸乙烯酯 PVMC 形成。尽管基于聚肉桂酸酯的聚合物具有优异的光配向性，但其热不稳定。换言之，配向层的热稳定性取决于用于形成配向层的聚合物的热稳定性，而基于 PVCN 的聚合物的主链具有 100℃或更低的玻璃化转变温度。因此，配向层的热稳定性低。

同时，日本专利公开号平 11-181127 教导了一种形成由含有作为主链的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，和作为侧链的如肉桂酸基团的光反应性基团的聚合物形成的配向层的方法；以及一种使用该方法制备的配向层。在这种情况中，由于聚合物具有低迁移率，即使当聚合物长时间暴露于光中时，也不能得到足够的配向性。这是因为聚合物中含有的光反应性基团结合到聚合物的主链，且当暴露于偏振光时不能快速反应。因此，由于需要长时间产生网状聚合物，因此加工效率降低。另外，如果配向处理没有进行足够长的时间，所得的液晶显示器具有不充分配向的液晶和低二色性比，并且其对比度降低。

因此，越来越需要开发一种具有优异的热稳定性和提高的光反应速度的光反应性聚合物。

发明内容

技术问题

本发明提供一种可用作具有优异的热稳定性和提高的光反应速度的聚合物的单体的化合物。

本发明还提供一种所述化合物的聚合物。

本发明同样提供一种制备所述聚合物的方法。

技术方案

根据本发明的一个技术方案，提供了一种在其主链具有光敏基团的多环化合物。

根据本发明的另一技术方案，提供了一种包括由多环化合物产生的重复单元的聚合物。

根据本发明的又一技术方案，提供了一种在催化剂混合物存在下，于 10℃～200℃的温度聚合包括作为单体的多环化合物的方法，所述催化剂混合物包括：含有 10 族过渡金属的主催化剂(procatalyst)，和能够与主催化剂的过渡金属弱配位结合的助催化剂。

有益效果

根据本发明实施方式的光反应性聚合物由于在其主链包括具有高的玻璃化转变温度的多环化合物，所以其表现出高的玻璃化转变温度。此外，由于所述光反应性聚合物具有相对大的空位，所以光反应性基

团能够在聚合物的主链中相对自由地移动。结果，可以克服慢光反应速度，其为用于形成液晶显示器的配向层的常规聚合物材料的缺点。

附图说明

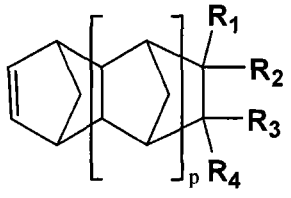
图 1 示出根据实施例 3 的聚合物的热解重量分析曲线。

图 2 示出根据实施例 3 的聚合物的差示扫描量热分析曲线。

具体实施方式

根据本发明的实施方式的包括光敏基团的多环化合物聚合物由于在其主链包括多环化合物，所以其具有高的玻璃化转变温度和优异的热稳定性。由于聚合物具有相对大的空位，光反应性基团相对自由地迁移，因此具有高的光反应速度。所以，使用根据本发明实施方式的聚合物克服了常规问题，即，由常规聚合物材料形成液晶显示器的配向膜时出现的低光反应速度。

根据本发明当前的实施方式，用于形成液晶配向层的包括光敏基团的多环化合物由化学式 1 表示:



...(1)

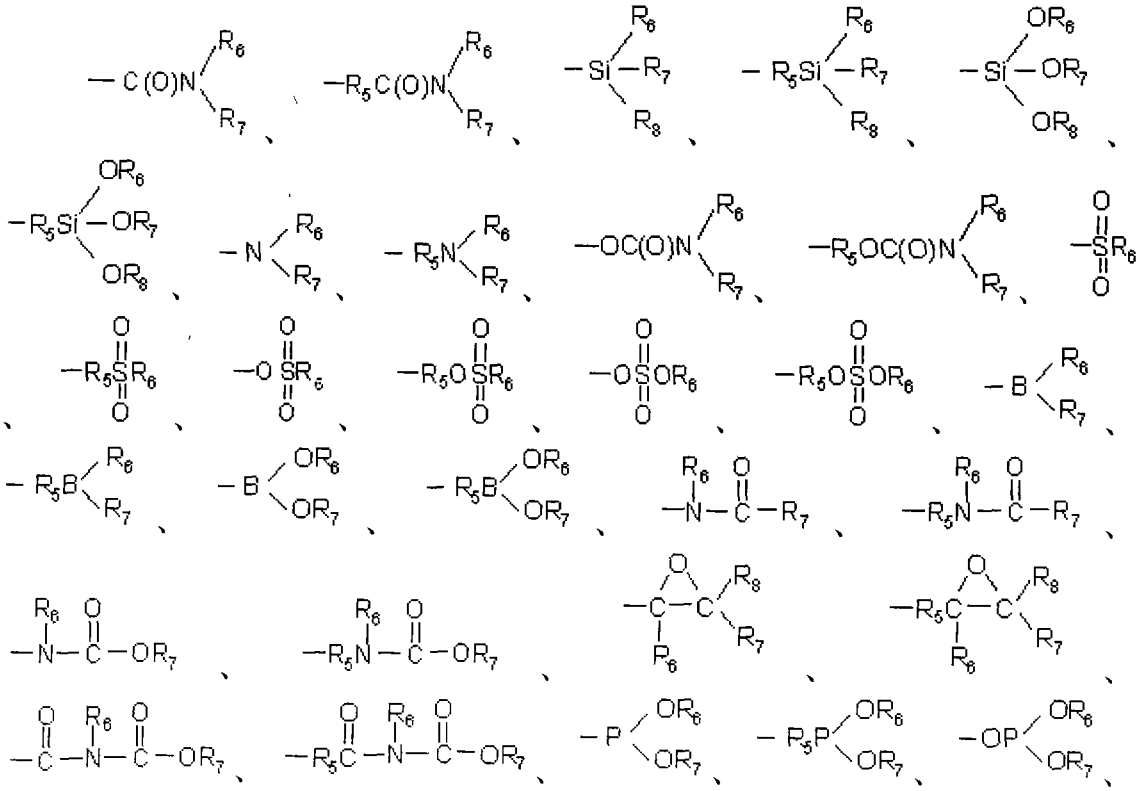
其中 p 为 0 ~ 4 的整数;

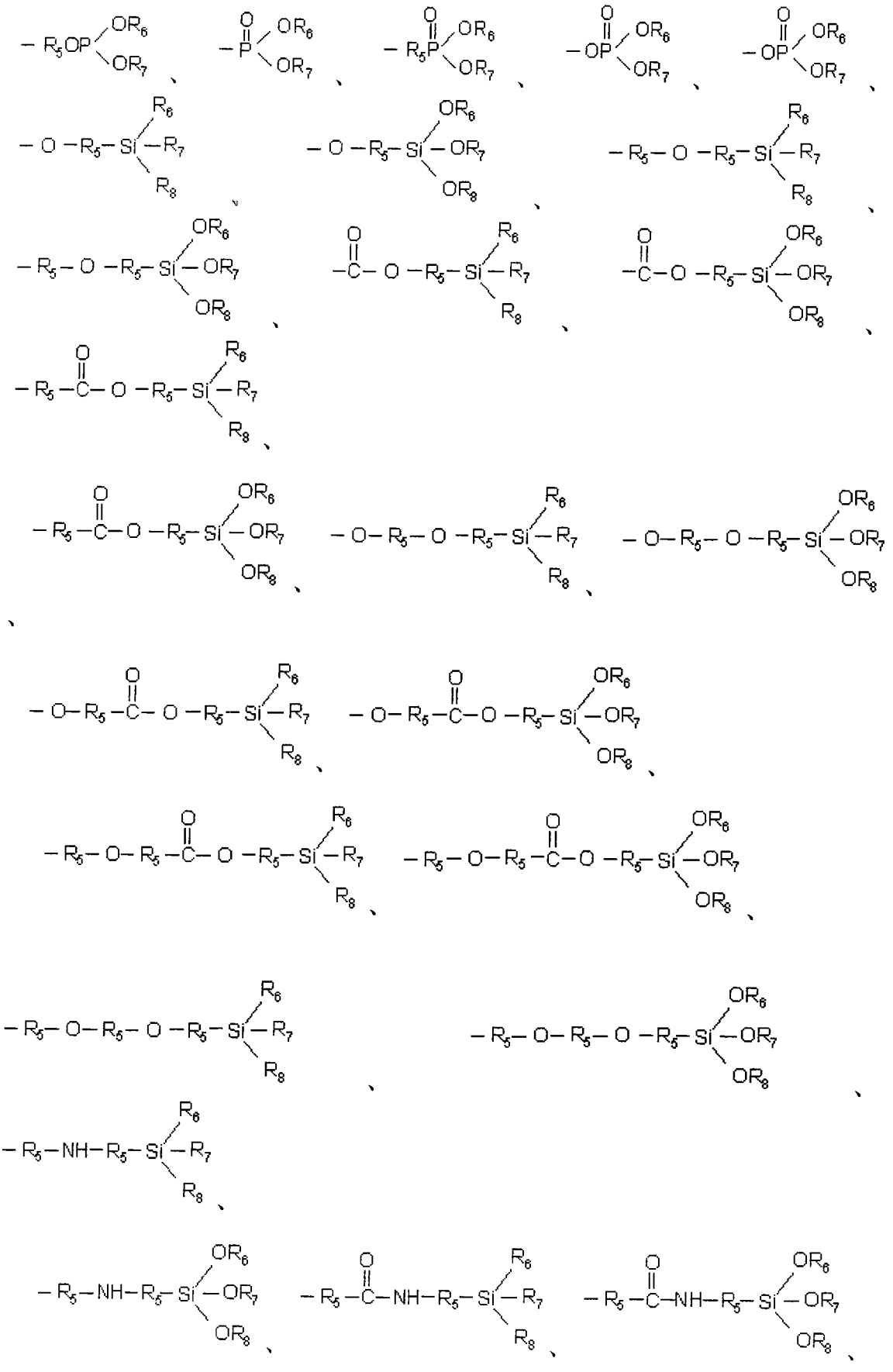
R_1、R_2、R_3和 R_4中的至少一个为选自包括化学式 1a 表示的化合物、化学式 1b 表示的化合物、化学式 1c 表示的化合物和化学式 1d 表示的化合物的组的基团；以及

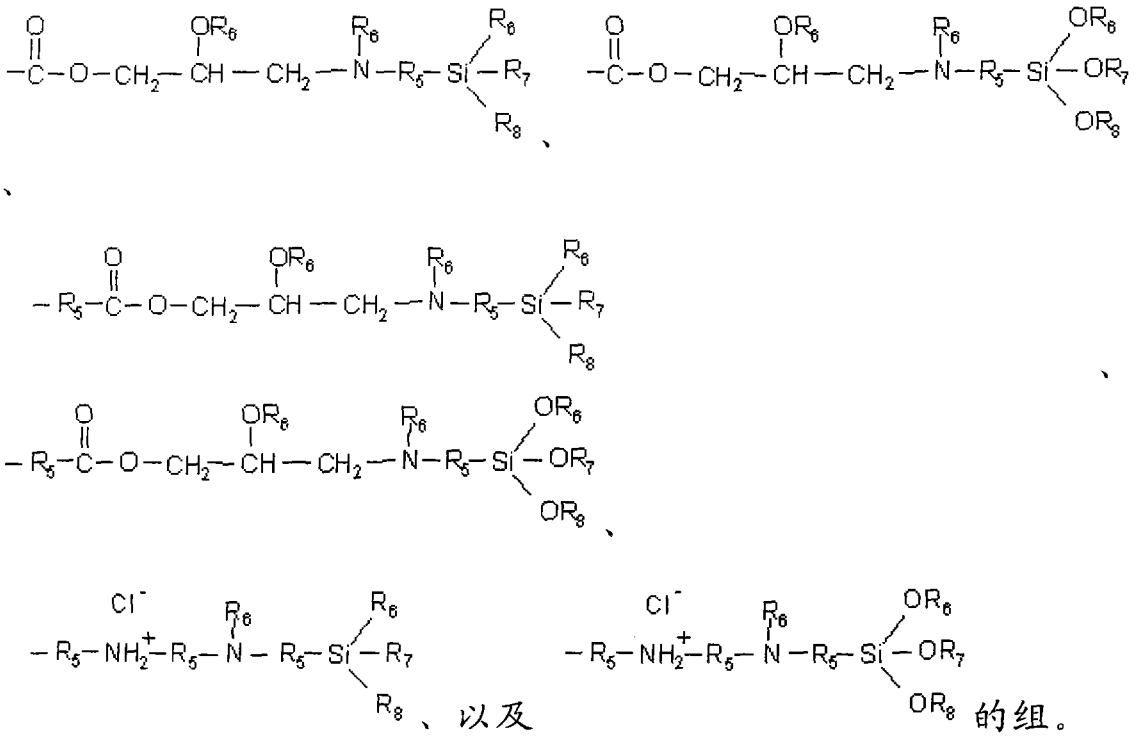
R_1、R_2、R_3和R_4中的其余三个各独立地为氢，卤素，取代或未取代的C1~C20烷基，取代或未取代的C2~C20链烯基，取代或未取代的C5~C12环烷基，取代或未取代的C6~C40芳基，取代或未取代的C7~C15芳烷基，取代或未取代的C2~C20炔基，或选自含有氧、氮、磷、硫、硅和硼中的至少一个的非烃类极性基团的极性基团；

其中，当R_1、R_2、R_3和R_4均不为氢、卤素、或非烃类极性基团时，R_1与R_2连接或R_3与R_4连接形成C1~C10亚烷基，或者R_1或R_2与R_3和R_4之一连接形成C4~C12饱合或不饱合环基或C6~C24芳环化合物。

非烃类极性基团选自包括-OR_6、-$OC(O)OR_6$、-R_5OR_6、-$R_5OC(O)OR_6$、-$C(O)OR_6$、-$R_5C(O)OR_6$、-$C(O)R_6$、-$R_5C(O)R_6$、-$OC(O)R_6$、-$R_5OC(O)R_6$、-$(R_5O)_p$-OR_6、-$(OR_5)_p$-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、-$R_5N=C=S$、-NCO、R_5-NCO、-CN、-R_5CN、-$NNC(=S)R_6$、-$R_5NNC(=S)R_6$、-NO_2、-R_5NO_2、

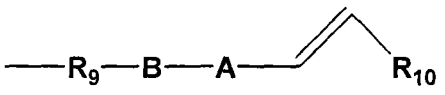




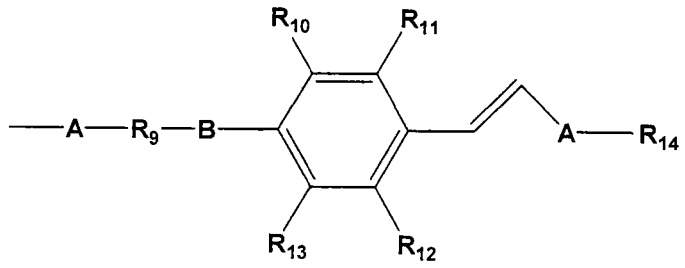


其中 R_5 选自包括取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 炔基的组；和

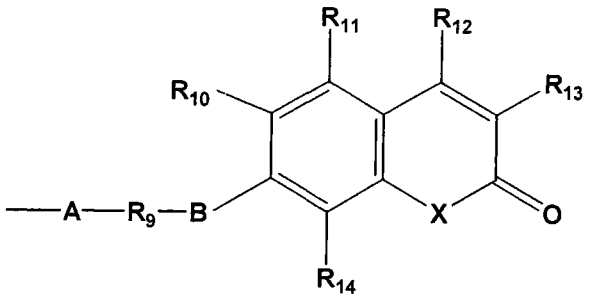
R_6、R_7 和 R_8 各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，或取代或未取代的 C2~C20 炔基；以及



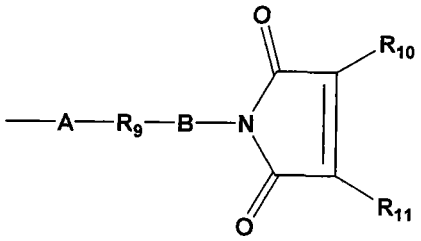
...(1a)，



...(1b),



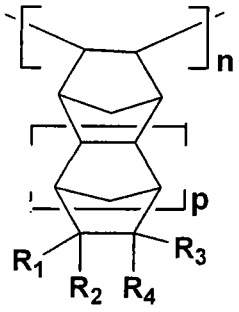
...(1c), 和



...(1d)

其中 A 为取代或未取代的 C1~C20 亚烷基、羰基、羧基、取代或未取代的 C6~C40 亚芳基；B 是氧、硫和-NH-之一；X 是氧和硫之一；R_9 为单键或者选自取代或未取代的 C1~C20 亚烷基，取代或未取代的 C2~C20 亚链烯基(alkenylene)，取代或未取代的 C5~C12 亚环烷基，取代或未取代的 C6~C40 亚芳基，取代或未取代的 C7~C15 亚芳烷基(aralkylene)，和取代或未取代的 C2~C20 亚炔基(alkynylene)的一种化合物；以及 R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13} 和 R_{14} 各独立地为取代或未取代的 C1~C20 烷基、取代或未取代的 C1~C20 烷氧基、取代或未取代的 C6~C30 芳氧基、或者取代或未取代的 C6~C40 芳基。

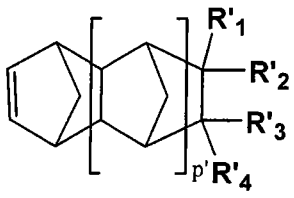
本发明提供了一种包括下面化学式 2 的重复单元的聚合物：



...(2)

其中 n 为 50~5000 的整数，并且 p、R_1、R_2、R_3 和 R_4 与上述相同。

本发明还提供一种包括由下面化学式 3 的化合物产生的重复单元的聚合物:



...(3)

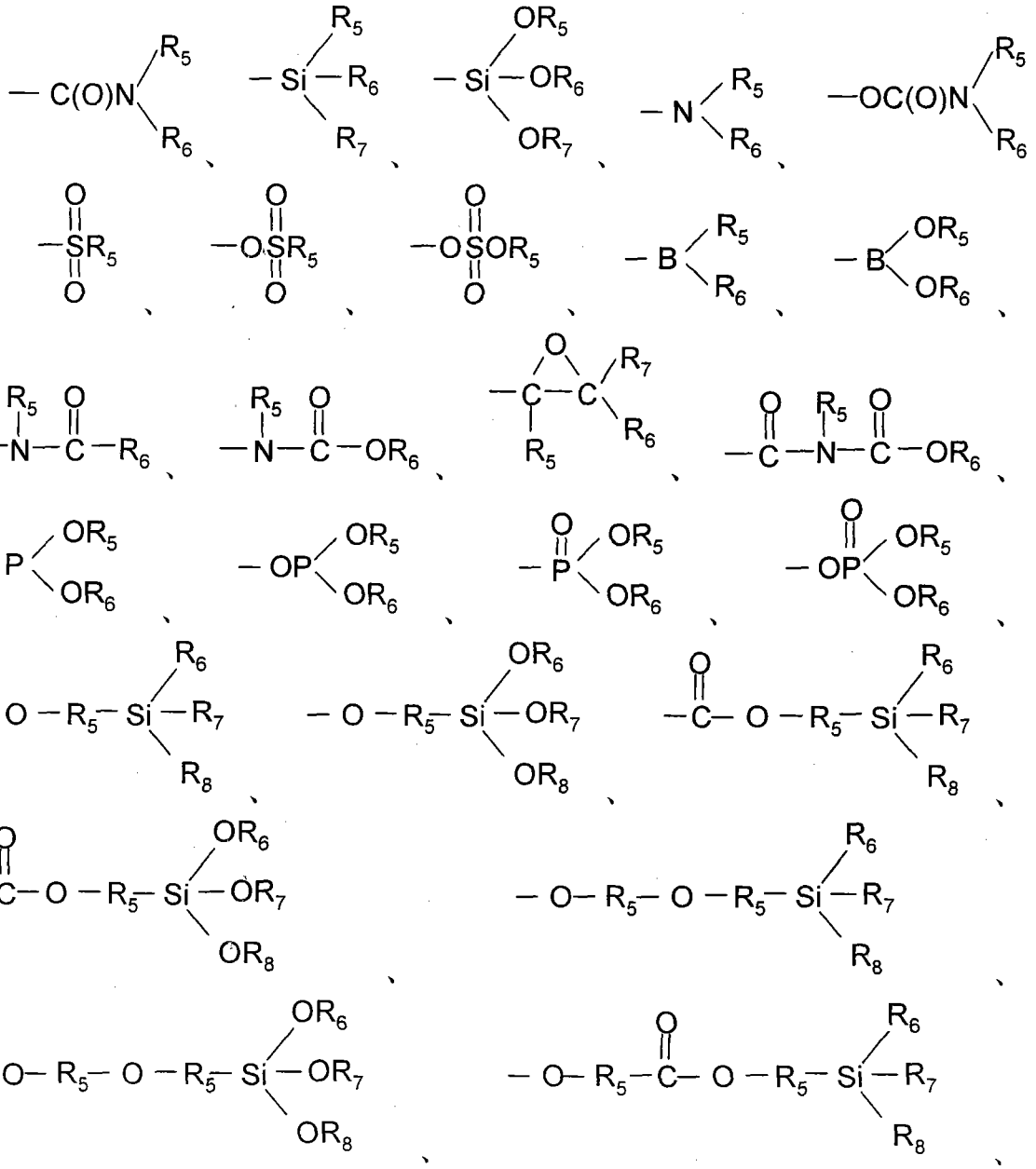
其中 p′为 0~4 的整数;

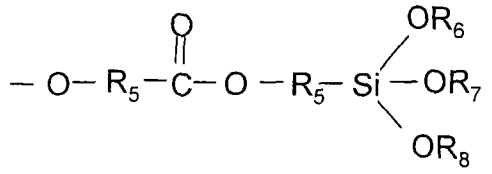
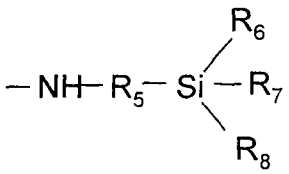
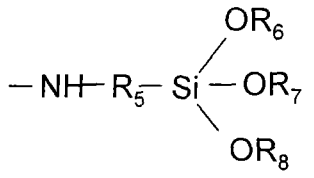
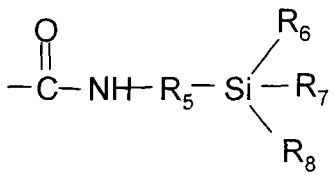
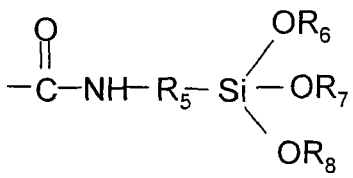
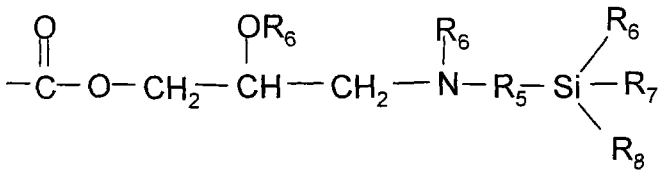
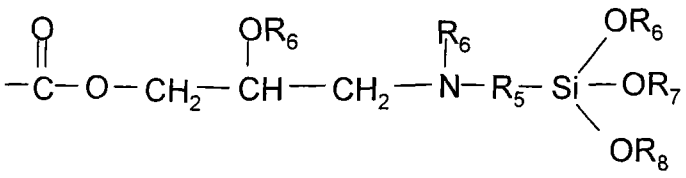
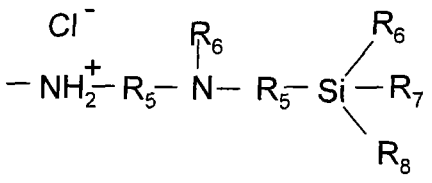
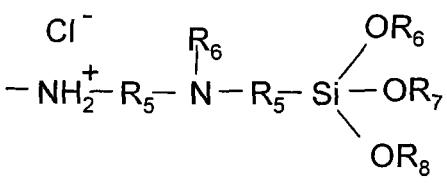
R_1'、R_2'、R_3'和 R_4'各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，取代或未取代的 C2~C20 炔基，或选自含有氧、氮、磷、硫、硅和硼中的至少一种的非烃类极性基团的极性基团;

其中，当 R_1'、R_2'、R_3'和 R_4'均不为氢、卤素、或非烃类极性基团时，R_1'与 R_2'连接或 R_3'与 R_4'连接形成 C1~C10 亚烷基，或者 R_1'或 R_2'与 R_3'和 R_4'之一连接形成 C4~C12 饱合或不饱合环基或 C6~C24 芳环化合物;

所述非烃类极性基团选自包括 $-OR_6$、$-OC(O)OR_6$、

$-R_5OC(O)OR_6$、$-C(O)OR_6$、$-R_5C(O)OR_6$、$-C(O)R_6$、$-R_5C(O)R_6$、$-OC(O)R_6$、$-R_5OC(O)R_6$、$-(R_5O)_p-OR_6$、$-(OR_5)_p-OR_6$、$-C(O)-O-C(O)R_6$、$-R_5C(O)-O-C(O)R_6$、$-SR_6$、$-R_5SR_6$、$-SSR_6$、$-R_5SSR_6$、$-S(=O)R_6$、$-R_5S(=O)R_6$、$-R_5C(=S)R_6$、$-R_5C(=S)SR_6$、$-R_5SO_3R_6$、$-SO_3R_6$、$-R_5N=C=S$、$-NCO$、$-R_5-NCO$、$-CN$、$-R_5CN$、$-NNC(=S)R_6$、$-R_5NNC(=S)R_6$、$-NO_2$、$-R_5NO_2$、



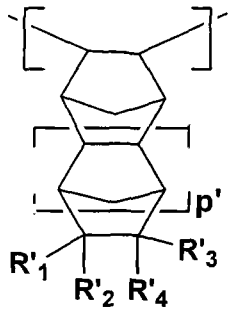

、

、

、

、

、

、

、

、及

的组。

其中 R_5 选自包括取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，和取代或未取代的 C2~C20 炔基的组;

R_6、R_7 和 R_8 各独立地为氢，卤素，取代或未取代的 C1~C20 烷基，取代或未取代的 C2~C20 链烯基，取代或未取代的 C5~C12 环烷基，取代或未取代的 C6~C40 芳基，取代或未取代的 C7~C15 芳烷基，或者取代或未取代的 C2~C20; 以及

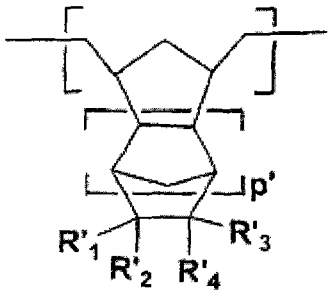
p 为 1 ~ 10 的整数。

由化学式 3 的化合物产生的重复单元的例子包括通过双键加成得到的化学式3a的重复单元，和通过开环得到的化学式3b的重复单元:



...(3a)

其中 p′、R_1′、R_2′、R_3′和 R_4′已在上文描述，以及



...(3b)

其中 p′、R_1′、R_2′、R_3′和 R_4′已在上文描述。

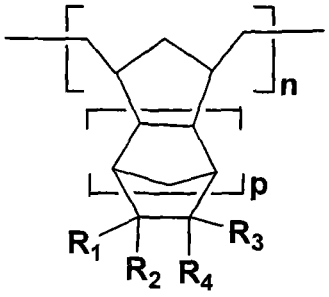
当根据本发明实施方式的聚合物包括化学式 2 的重复单元和由化学式 3 产生的重复单元时，化学式 2 的重复单元的量可以在 1～99 摩尔%的范围内，由化学式 3 产生的重复单元可以在 1～99 摩尔%的范围内，且聚合物的聚合度可以在 50～5000 的范围内。

当由化学式 3 产生的重复单元少于 1 摩尔％时，聚合物的溶解度下降。另一方面，当由化学式 3 产生的重复单元大于 90 摩尔％时，光反应性官能团的量相对较小，从而光反应速度下降。

根据本发明实施方式的聚合物可以进一步包括至少一种由由化学式3产生的重复单元，以及至少一种由直链烯烃产生的重复单元。

所述直链烯烃可以选自C1~C20 α-烯烃，丁二烯和戊二烯。

用于形成液晶配向层的根据本发明实施方式的聚合物可以通过开环聚合化学式1的多环化合物制备。这种聚合物可以包括下面化学式4的重复单元。



...(4)

其中n为50～5000的整数，并且p、R_1、R_2、R_3和R_4已在上文描述。

与包括化学式2的重复单元的聚合物相同，包括化学式4的重复单元的聚合物可以进一步包括由化学式3的化合物产生的重复单元。具体地，该聚合物可以包括1～99摩尔%化学式4的重复单元和1～99摩尔%由化学式3的化合物产生的重复单元，且该聚合物的聚合度可以在50～5000的范围内。

包括化学式4的重复单元的聚合物可以进一步包括至少一种由化学式3的化合物产生的重复单元，和至少一种由直链烯烃产生的重复单元。

所述直链烯烃可以选自C1~C20 α-烯烃，丁二烯和戊二烯。

可以通过在催化剂混合物存在下，于 10℃～200℃聚合制备包括光敏基团的多环化合物的聚合物，所述催化剂混合物包括：含有 10 族过渡金属的主催化剂，和能够与主催化剂的过渡金属弱配位结合的助催化剂。

当聚合温度低于 10℃时，聚合活性显著下降。当聚合温度大于 200℃时，催化剂混合物分解。

基于 1 摩尔含有 10 族过渡金属的主催化剂，催化剂混合物包括 1～1000 摩尔能够与主催化剂的过渡金属弱配位结合的助催化剂。当助催化剂的量少于 1 摩尔时，不能实现催化剂活化。当助催化剂的量大于 1000 摩尔时，催化剂活化下降。

催化剂混合物可以进一步包括含有 15 族中性电子供体配位体的化合物。

基于 1 摩尔主催化剂，含有 15 族中性电子供体配位体的化合物的量可以在 1～1000 摩尔的范围内。当含有 15 族中性电子供体配位体的化合物的量少于 1 摩尔时，主催化剂活性不足。另一方面，当含有 15 族中性电子供体配位体的化合物的量大于 1000 摩尔时，聚合产率和聚合物的分子量下降。

主催化剂的例子包括氯化烯丙基钯二聚体$[(Allyl)Pd(Cl)]_2$ 乙酸钯(Ⅱ)$[(CH_3CO_2)_2Pd]$、乙酰基丙酮酸钯(Ⅱ)$[(CH_3COCH=C(O-)CH_3)_2Pd]$、$NiBr(NP(CH_3)_3)_4$ 及$[PdCl(NB)O(CH_3)]_2$。

助催化剂可以为易于与路易斯碱反应以产生过渡金属中的空位并且还与过渡金属弱配位结合以稳定产生的过渡金属的化合物，或提供

这种化合物的化合物。助催化剂的例子包括如 $B(C_6F_5)_3$ 的硼烷、如二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯或三环己基鏻四(五氟苯基)硼酸酯的硼酸酯、如甲基铝氧烷(MAO)或三乙基铝 $Al(C_2H_5)_3$ 的烷基铝、和如 $AgSbF_6$ 的过渡金属卤化物。

包括 15 族中性电子供体配位体的化合物可以通过下面化学式 5 表示:

$$[P(R)_3] \qquad \ldots(5)$$

其中，R 为氢、取代或未取代的 C1~C20 烷基、取代或未取代的 C1~C20 烷氧基、取代或未取代的 C3~C20 烯丙基、取代或未取代的 C1~C20 链烯基或者取代或未取代的 C2~C20 乙烯基、取代或未取代的 C3 ~ C12 环烷基、取代或未取代的 C6~C40 芳基、取代或未取代的 C7~C15 芳烷基、或者取代或未取代的 C3~C20 炔基；其中各取代基为卤素或 C1~C20 卤代烷基。

特别地，包括 15 族中性电子供体配位体的化合物可以选自三环己基膦、三异丙基膦、三苯基膦、三叔丁基膦或二环己基叔丁基膦。

根据本发明的实施方式，制备了包括含有 10 族过渡金属的主催化剂、能够与主催化剂的过渡金属弱配位结合的助催化剂、和任选包括 15 族中性电子供体配位体的化合物的催化剂混合物。然后，含有包括极性官能团的基于降冰片烯的化合物的单体溶液在有机溶剂和催化剂混合物存在下进行额外聚合。在这种情况下，不限制催化剂、单体和溶剂的加入顺序。

根据本发明当前实施方式的光反应性聚合物溶液涂覆在包括透明电极的基板上，并除去包含在光反应性聚合物溶液的溶剂以形成层。

然后，将以预定方向偏振的偏振紫外线照射到层上，以使所述层具有各向异性。

现在将详细描述上述的取代基的定义。

术语“烷基”是指 1~20 个碳、优选 1~10 个碳、且更优选 1~6 个碳的直链或支链的饱和一价烃。所述烷基可任意被至少一个卤素取代基取代。所述烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、十二烷基、氟代甲基、二氟代甲基、三氟代甲基、氯代甲基、二氯代甲基、三氯代甲基、碘代甲基、溴代甲基等。

术语“链烯基”指 2~20 个碳、优选 2~10 个碳、且更优选 2~6 个碳的包括至少一个碳-碳双键的直链或支链一价烃。所述链烯基可通过包括碳-碳双键的碳原子或饱和碳原子被结合。所述链烯基可被至少一个卤素取代基取代。所述链烯基的例子包括乙烯基、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。

术语“环烷基”指 5~12 个环碳的饱和或不饱和的非芳族一价单环、双环、或三化烃。所述环烷基可被至少一个卤素取代基取代。环烷基的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环辛基、萘烷基、金刚烷基(adamantyl)、如双环[2.2.1]庚-5-烯基的降冰片基等。

术语“芳基”指具有 6 ~ 20 个，例如 6 ~ 12 个碳的一价单环、双环、或三环芳烃。所述芳基可被至少一个卤素取代基取代。所述芳基的芳香部分仅包括碳原子。所述芳基的例子包括苯基、萘基和芴基。

术语“芳烷基”指上述烷基中的至少一个氢原子被芳基取代的基团。所述芳烷基可被至少一个卤素取代基取代。芳烷基的例子包括苯甲基、二苯甲基、三苯甲基等。

术语“炔基”指 2~20 个碳、优选 2~10 个碳、且更优选 2~6 个碳的包括至少一个碳-碳三键的直链或支链一价烃。所述烷基可通过包括碳-碳三键的碳原子或饱和碳原子被结合。所述烷基可被至少一个卤素取代基取代。所述炔基的例子包括乙炔、丙炔等。

术语“亚烷基”指 1~20 个碳、优选 1~10 个碳、且更优选 1~6 个碳的直链或支链饱和二价烃。所述亚烷基可被至少一个卤素取代基取代。所述亚烷基的例子包括亚甲基、1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、亚丁基、亚己基等。

术语“亚链烯基”指 2~20 个碳、优选 2~10 个碳、且更优选 2~6 个碳的直链或支链二价烃。所述亚链烯基可通过包括碳-碳双键的碳原子和/或饱和碳原子被结合。所述亚链烯基可被至少一个卤素取代基取代。

术语“亚环烷基”指 5~12 个环碳的饱和或不饱和非芳族二价单环、双环或三环烃。所述亚环烷基可被至少一个卤素取代基取代。亚环烷基的例子包括亚环丙基、亚环丁基等。

术语“亚芳基”指 6~20、例如 6~12 个碳的二价单环、双环或三环芳烃。所述亚芳基可被至少一个卤素取代基取代。所述亚芳基的芳香部分仅包含碳原子。所述亚芳基的例子包括亚苯基等。

术语“亚芳烷基”指上述烷基的至少一个氢原子被芳基取代的二价烃。所述亚芳烷基可被至少一个卤素取代基取代。例如，亚芳烷基的例子包括亚苯甲基。

术语“亚炔基”指 2~20 个碳原子、优选 2~10 个碳原子、且更优选 2~6 个碳原子的包括至少一个碳-碳三键的直链或支链二价烃。所述亚炔基可通过包括碳-碳三键的碳原子或饱和碳原子被结合。所述亚炔基可被至少一个卤素取代基取代。亚炔基的例子包括亚乙炔基、亚丙炔基等。

术语“键”指不加入任何取代基的简单键。

参考以下实施例将进一步详细描述本发明。这些实施例只是用于说明目的，而无意限制本发明的范围。

在下述实施例中，使用标准 Schlenk 技术或干燥盒技术处理对空气或水敏感的化合物。使用 Bruker 300 光谱仪得到核磁共振(NMR)谱，在 300 MHz 测量 ^{1}H NMR，并在 75 MHz 测量 ^{13}C NMR。使用凝胶渗透色谱(GPC)测量分子量和其分布，并使用聚苯乙烯样品作为对照。

通过使用钾和二苯甲酮被蒸馏精制甲苯，并且通过使用 CaH_2 被蒸馏精制二氯甲烷。

实施例 1: 5-降冰片烯-2-甲醇的合成

将 397 g(3 mol) 二环戊二烯(DCPD)(Aldric 公司生产)和 331 g(5.7 mol)烯丙醇(Aldric 公司生产)加入 2 L 高压反应器中，并将 2 L 高压反应器的温度升高到 210℃。使得到的混合物在 300 rpm 搅拌下反应 1 小时。当反应完成时，冷却反应物并装入到蒸馏器。在 56℃下使用真空泵，在 1 托的减压下蒸馏反应物 2 次，以得到产物。(收率:52%)。

^{1}H-NMR (300MHz, CDCl3) : δ6.17 ~ 5.91 (m, 2H), 3.71 ~ 3.19 (m, 2H), 2.91 ~ 2.75 (m, 2H), 2.38 (m, 1H) , 1.83 (m, 1H), 1.60 ~ 1.12 (m, 2H) , 0.52 (m, 1H)

实施例 2: 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯的合成

将实施例 1 中制得的 15 g(0.121 mol)5-降冰片烯-2-甲醇、61.2 g(0.605 mol)三乙胺(Aldrich 公司生产)和 20 ml THF 装入 250 ml 双颈烧瓶，然后在 0℃下冰水浴中搅拌。使用另外的烧瓶将溶于 60 ml THF 中的 22.1 g(0.133 mol)肉桂酰氯缓慢加入到制得的混合物中 10 分钟。接下来，将反应物的温度升高至室温，然后搅拌 1 小时。使用乙酸乙酯稀释得到的溶液。将稀释溶液装入到分液漏斗，用水和 $NaHCO_3$ 洗涤数次，然后在减压下蒸馏以除去溶剂。使用柱层析(己烷:乙酸乙酯=20:1)精制产物，以得到产物。(收率: 88%)。

^{1}H-NMR (300MHz, CDCl3) : δ7.71 ~ 7.66 (dd, 1H), 7.53 ~ 7.36 (m, 5H), 6.49 ~ 6.42 (dd, 1H), 6.17 ~ 5.98 (m, 2H), 4.10 ~ 3.76 (m, 2H), 2.94 ~ 2.75 (m, 2H), 2.45 (m, 1H) , 1.91 ~ 1.83 (m, 1H), 1.48 ~ 1.16 (m, 2H) , 0.59 (m, 1H)

实施例 3: 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯的聚合

将 5 g(19.66 mmol)作为单体的 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯和 5 ml 使用溶剂精制的甲苯装入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 0.88 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于 1ml 二氯甲烷的 1.1 mg 三环己基膦和 6.3 mg 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯装入烧瓶，并通过在 40℃搅拌反应 18 小时。

然后，将反应物加入过量的乙醇中，以使白色聚合物沉淀。使用玻璃漏斗过滤该沉淀，并收集聚合物。在 65℃下真空烘箱中干燥聚合

物 24 小时。结果，制得 1.6 g 降冰片烯肉桂酸甲酯聚合物(Mw=703,000, PDI=2.0, 收率=32%)。

实施例 4: 4-羟基肉桂酸甲酯的合成

将 20g(0.122 mol)4-羟基肉桂酸(Aldrich 公司生产)熔于 120 ml 甲醇中，然后向其中加入 2 ml 硫酸。在 65℃下回流得到的混合物 5 小时。将反应物冷却，然后经受减压，以除去过量的剩余甲醇，并制得红色固体。用过量的乙酸乙酯提取该红色固体。用 $NaHCO_3$ 和 H_2O 洗涤提取的产物，用无水 $MgSO_4$ 干燥，然后过滤。使用旋转式蒸发器除去溶剂，从而制得红色固体产物。收率: 20.63 g(95%)

^{1}H-NMR (400MHz, 丙酮 d_6):δ 7.58 ~ 7.62s (d, 1H), 7.53 ~ 7.55(dd, 2H), 6.88 ~ 6.91(dd, 2H), 6.32 ~ 6.36 (d, 1H), 3.70(s, 3H)

实施例 5: (肉桂酸甲酯)-5-降冰片烯-2-羧酸酯的合成

将 11 g(79.64 mmol)降冰片烯羧酸(Aldrich 公司生产)、12.9 g(72.4 mmol)根据实施例 4 制备的 4-羟基肉桂酸甲酯、22.2 g(115.84 mmol) 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC) (Aldrich 公司生产)、和 14.7g(108.6mmol)1-羟基苯并三唑一水物(HOBT) (Aldrich 公司生产)溶于 250 ml 双颈烧瓶中的 100ml DMF 中。将得到的溶液的温度降低到 0℃，然后向其中缓慢滴加 50ml(362 mmol)三乙胺。将得到的溶液的温度提高到室温，然后进行反应 3 小时。反应完成后，使用过量的乙酸乙酯提取产物。提取物用 $NaHCO_3$ 和 H_2O 洗涤，用无水 $MgSO_4$ 干燥，然后过滤。使用旋转式蒸发器除去滤液的溶剂，从而制得黄色固体产物，使用柱层析使其精制(己烷:乙酸乙酯=6:1)，以制备纯产物。(收率: 60%)

^{1}H-NMR (300MHz, CDCl3) : δ7.64 ~ 7.69 (dd, 1H), 7.50 ~ 7.53 (dd, 2H), 7.05 ~ 7.14 (dd, 2H), 6.36 ~ 6.43 (dd, 1H), 6.06 ~ 6.27 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.99 ~ 3.39 (m, 3H), 2.01 (m, 1H) , 1.35 ~ 1.60 (m, 3H)

实施例 6: (肉桂酸甲酯)-5-降冰片烯-2-羧酸酯的聚合

将 3 g(10.06 mmol)作为单体的(肉桂酸甲酯)-5-降冰片烯-2-羧酸酯和 7 ml 作为溶剂的精制甲苯装入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 0.98 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于 1ml 二氯甲烷的 1.13 mg 三环己基膦以及 6.4 mg 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯加入烧瓶，并在 90℃搅拌 5 小时。

然后，将过量的乙醇加入到反应物，以制备白色聚合物沉淀。使用玻璃漏斗过滤该含有沉淀的溶液，以收集白色聚合物沉淀。在 65℃下真空烘箱中干燥该收集的聚合物 24 小时，从而制得 1.36 g(肉桂酸甲酯)-5-降冰片烯-2-羧酸酯聚合物(Mw=289,000, PDI=2.76, 收率=45%)。

实施例 7: 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己醇的合成

将 8 g(44.9 mmol)根据实施例 4 制备的 4-羟基肉桂酸甲酯、2.4 g(44.9 mmol) $NaOCH_3$(Aldrich 公司生产)和 270 mg NaI 溶于 250 ml 双颈烧瓶中的 100 ml 二甲基乙酰胺中，并搅拌 1 小时。然后，向烧瓶中加入 6 ml(44.9 mmol)氯己醇(Aldrich 公司生产)，并在 100℃下回流 2 天。当反应完成时，将反应物冷却至室温，并除去溶剂。将产生的固体溶于过量的甲醇，然后除去未溶解的固体。将得到的溶液进行减压，并除去溶剂。结果，制得白色固体产物(收率:8.4g(67.2%))。

^{1}H-NMR (400MHz, CDCl3) : δ7.64 ~ 7.68 (d, 1H), 7.48 ~ 7.49 (dd, 2H), 6.89 ~ 6.91 (dd, 2H), 6.30 ~ 6.34 (d, 1H), 3.98 ~ 4.02 (t, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.67 ~ 3.70 (t, 2H), 1.46 ~ 1.84 (m, 8H)

实施例 8: 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己基-5-降冰片烯-2-羧酸酯的合成

将 5 g(36.22 mmol)降冰片烯羧酸(Aldrich 公司生产)、8.4 g(30.18 mmol)根据实施例 7 制备的 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己醇、9.26 g(48.29 mmol) EDC (Aldrich 公司生产)和 6.12 g(45.27 mmol) HOBT (Aldrich 公司生产)溶于 250 ml 双颈烧瓶中的 70 ml DMF 中。将得到的溶液的温度降低到 0℃，然后向其中缓慢滴加 21ml(150.9 mmol)三乙胺。将得到的溶液的温度提高到室温，然后进行反应过夜。反应完成后，使用过量的乙酸乙酯提取产物。提取物用 $NaHCO_3$ 和 H_2O 洗涤，用无水 $MgSO_4$ 干燥，然后过滤。使用旋转式蒸发器除去滤液的溶剂，从而制得黄色液体产物，使用柱层析法(己烷:乙酸乙酯=7:1)使其精制，以制得纯产物。(收率: 70%)

^{1}H-NMR (400MHz, CDCl3) : δ7.65 ~ 7.69 (d, 1H), 7.47 ~ 7.49 (dd, 2H), 6.90 ~ 6.92 (dd, 2H), 6.31 ~ 6.35 (d, 1H), 5.93 ~ 6.22 (m, 2H), 3.99 ~ 4.05 (tt, 4H), 3.81 (s, 3H), 2.92 ~ 3.22 (m, 3H), 2.19 (m, 1H), 1.28 ~ 1.85 (m, 11H)

实施例 9: 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己基-5-降冰片烯-2-羧酸酯的聚合

将 5 g(12.55 mmol)作为单体的 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己基-5-降冰片烯-2-羧酸酯和 5 ml 作为溶剂的精制甲苯装入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 5.6 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$、溶于 2ml 二氯甲烷中的 7 mg 三环己基膦和 40.2 mg 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯加入烧瓶，并在 90℃搅拌 18 小时。

然后，将过量的乙醇加入到反应物中，以产生白色聚合物沉淀。使用玻璃漏斗过滤该含有沉淀的溶液，以收集白色聚合物沉淀。在 65℃

下真空烘箱中干燥该收集的聚合物 24 小时，从而制得 1.6 g 降冰片烯肉桂酸甲酯聚合物(收率：32%)。

实施例 10：5-降冰片烯-2-查耳酮酯的合成

将 11 g(79.64 mmol)降冰片烯酸(Aldrich 公司生产)、16.2 g(72.4 mmol) 2-羟基查耳酮、22.2 g(115.84 mmol) EDC (Aldrich 公司生产)和 14.7 g(108.6 mmol) HOBT (Aldrich 公司生产)溶于 250 ml 双颈烧瓶中的 100 ml DMF 中。将得到的溶液的温度降低到 0℃，然后向其中缓慢滴加 50ml(362 mmol)三乙胺(Aldrich 公司生产)。将得到的溶液的温度提高到室温，然后进行反应过夜。反应完成后，使用过量的乙酸乙酯提取产物。提取物用 $NaHCO_3$ 和 H_2O 洗涤，用无水 $MgSO_4$ 干燥，然后过滤。使用旋转式蒸发器除去滤液的溶剂，从而制得产物，使用柱层析(己烷:乙酸乙酯=20:1)使其精制，从而制得纯产物。(收率：80%)

实施例 11：5-降冰片烯-2-查耳酮酯的聚合

将 4.3 g(12. 5 mmol)作为单体的 5-降冰片烯-2-查耳酮酯和 10 ml 作为溶剂的精制甲苯加入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 5.6 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于 1ml 二氯甲烷的和 7 mg 三环己基膦以及 40.2 mg 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯加入烧瓶，并在 90℃搅拌 18 小时。

然后，将过量的乙醇加入反应物中，以产生白色聚合物沉淀，使用玻璃漏斗过滤反应物，以收集白色聚合物沉淀。在 70℃下真空烘箱中干燥该收集的聚合物 24 小时，从而制得 3 g 降冰片烯-2-查耳酮酯聚合物(收率：70%)。

实施例 12：5-降冰片烯-2-香豆素酯的合成

将 11 g(79.64 mmol)降冰片烯酸(Aldrich 公司生产)、11.7 g(72.4 mmol) 7-羟基香豆素、22.2 g(115.84 mmol) EDC (Aldrich 公司生产)和 14.7 g(108.6 mmol) HOBT (Aldrich 公司生产)溶于 250 ml 双颈烧瓶中的 100 ml DMF 中。将得到的溶液的温度降低到 0℃，然后向其中缓慢滴加 50ml(362 mmol)三乙胺(Aldrich 公司生产)。将得到的溶液的温度提高到室温，然后进行反应过夜。反应完成后，用过量的乙酸乙酯提取产物。提取物用 $NaHCO_3$ 和 H_2O 洗涤，用无水 $MgSO_4$ 干燥，然后过滤。使用旋转式蒸发器除去滤液的溶剂，从而制得产物，使用己烷和乙醇进行重结晶，以制得纯产物 (收率：70%)。

实施例 13：5-降冰片烯-2-香豆素酯的聚合

将3.5 g(12.5 mmol)作为单体的5-降冰片烯-2-香豆素酯和7 ml作为溶剂的精制甲苯加入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 5.6 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于1ml二氯甲烷的7 mg 三环己基膦以及40.2 mg二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯加入烧瓶，并在 90℃搅拌 18 小时。

然后，将过量的乙醇加入反应物中，以产生白色聚合物沉淀。使用玻璃漏斗过滤该含有沉淀的溶液，以收集白色聚合物沉淀。在 70℃下真空烘箱中干燥该收集的聚合物 24 小时，以制得 2 g 降冰片烯-2-香豆素酯聚合物(收率：57%)。

实施例 14：5-降冰片烯-2-马来酰亚胺酯的合成

将11 g(79.64 mmol)降冰片烯酸(Aldrich公司生产)、8.2 g(72.4 mmol) N-羟基马来酰亚胺、22.2 g(115.84 mmol) EDC (Aldrich公司生产)和14.7 g(108.6 mmol) HOBT (Aldrich公司生产)溶于 250 ml 双颈烧瓶中的 100 ml DMF 中。将得到的溶液的温度降低到 0℃，然后向其中缓慢滴加

50ml(362 mmol)三乙胺。将得到的溶液的温度提高到室温，并进行反应过夜。反应完成后，使用过量的乙酸乙酯提取产物。提取物用 $NaHCO_3$ 和 H_2O 洗涤，用无水 $MgSO_4$ 干燥，然后过滤。使用旋转式蒸发器除去滤液的溶剂，从而制得产物，使用己烷和乙醇使其重结晶，以制得纯产物 (收率：70%)。

实施例 15：5-降冰片烯-2-马来酰亚胺酯的聚合

将 2.9 g(12.5 mmol)作为单体的 5-降冰片烯-2-马来酰亚胺酯和 6 ml 作为溶剂的精制甲苯装入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 5 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于 0.5ml 二氯甲烷的 7 mg 三环己基膦以及 40.2 mg 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯加入烧瓶，并在 90℃搅拌 18 小时。

然后，将过量的乙醇加入反应物中，以产生白色聚合物沉淀。使用玻璃漏斗过滤该含有沉淀的溶液，以收集白色聚合物沉淀。在 70℃下真空烘箱中干燥该收集的聚合物 24 小时，从而制得 1.5 g 降冰片烯-2-马来酰亚胺酯聚合物(收率：52%)。

实施例 16：5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯的聚合

将 5 g(19.66 mmol)作为单体的 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯和 5 ml 作为溶剂的精制甲苯加入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 0.88mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于 0.5ml 二氯甲烷的 7.7 mg 三环己基鏻四(五氟苯基)硼酸酯$[(Cy)_3PH][B(C_6F_5)_4]$加入烧瓶，并使所含的化合物在 90℃混合的同时反应 18 小时。

然后，将 100ml 甲苯加入烧瓶中，以稀释得到的具有高粘度的聚合物溶液，然后向其中加入过量的乙醇，以产生白色共聚物沉淀。使用玻璃漏斗收集该沉淀，然后在 70℃下真空烘箱中干燥该收集的共聚

物 24 小时，以制得 4 g 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯聚合物。该聚合物的重均分子量(Mw)为 350,000, 且 Mw/Mn 为 2.92(收率：80%)。

实施例 17: (肉桂酸甲酯)-5-降冰片烯-2-羧酸酯的聚合

将 3 g(10.06 mmol)作为单体的(肉桂酸甲酯)-5-降冰片烯-2-羧酸酯和 7 ml 作为溶剂的精制甲苯加入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 0.98 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于 1ml 二氯甲烷的 8.38 mg 三环己基鏻四(五氟苯基)硼酸酯$[(Cy)_3PH][B(C_6F_5)_4]$加入烧瓶，并使所含的化合物在 100℃混合的同时反应 5 小时。

然后，将 100ml 甲苯加入烧瓶中，以稀释得到的具有高粘度的聚合物溶液，然后向其中加入过量的乙醇，以产生白色共聚物沉淀。使用玻璃漏斗收集该沉淀，然后在 70℃下真空烘箱中干燥该收集的共聚物 24 小时，从而制得 1.36 g(肉桂酸甲酯)-5-降冰片烯-2-羧酸酯聚合物(Mw=94,300, PDI=2.92, 收率=56%)。

实施例 18: 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己基-5-降冰片烯-2-羧酸酯的聚合

将 5 g(12.55 mmol)作为单体的 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己基-5-降冰片烯-2-羧酸酯和 5 ml 作为溶剂的精制甲苯加入 250 ml Schlenk 烧瓶中。将 0.56 mg $(CH_3CO_2)_2Pd$ 和溶于 2ml 二氯甲烷的 4.79mg 三环己基鏻四(五氟苯基)硼酸酯$[(Cy)_3PH][B(C_6F_5)_4]$加入烧瓶，并使所含的化合物在 90℃混合的同时反应 18 小时。

然后，将 100ml 甲苯加入烧瓶中，以稀释得到的具有高粘度的聚合物溶液，然后向其中加入过量的乙醇，以产生白色共聚物沉淀。使用玻璃漏斗收集该沉淀，然后在 65℃下真空烘箱中干燥该收集的共聚

物 24 小时，从而制得 1.4 g 6-(4-氧肉桂酸甲酯)己基-5-降冰片烯-2-羧酸酯聚合物(收率=31%)。

热稳定性的测定

1. 热解重量分析(TGA)

在室温至 600℃的范围内、以 10℃/分钟升高温度的同时，于氮气氛下使用热重分析仪(TA 仪器公司生产的 TGA 2950)进行根据实施例 3 制备的 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯聚合物的 TGA。结果于图 1 的曲线中说明。

参照图 1，当温度为 300℃或更低时，5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯聚合物稳定；而当温度高于 300℃时，聚合物热分解。

2. 差示扫描量热(DSC)分析

在以下条件下于氮气氛中，使用 DSC 分析仪(TA 仪器公司生产的 DSC 2920)进行根据实施例 3 制备的 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯聚合物的 DSC 分析。结果示于图 2 的曲线中。

测定条件:

平衡: 30℃(3 分钟)

第一次加热: 30℃ ~ 370℃(10℃/分钟的加热速度)

第一次冷却: 至 30℃(冷却速度: 10℃/分钟)

平衡: -30℃(3 分钟)

第二次加热: -30℃ ~ 370℃(加热速度: 10℃/分钟)

参照图 2，5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯聚合物不具有在 30℃～370℃温度范围内的 T_g。

通过 TGA 和 DSC 分析的结果，可以确定根据本发明实施方式的 5-降冰片烯-2-肉桂酸甲酯聚合物在约 370℃或更低的高温下表现出高的热稳定性。

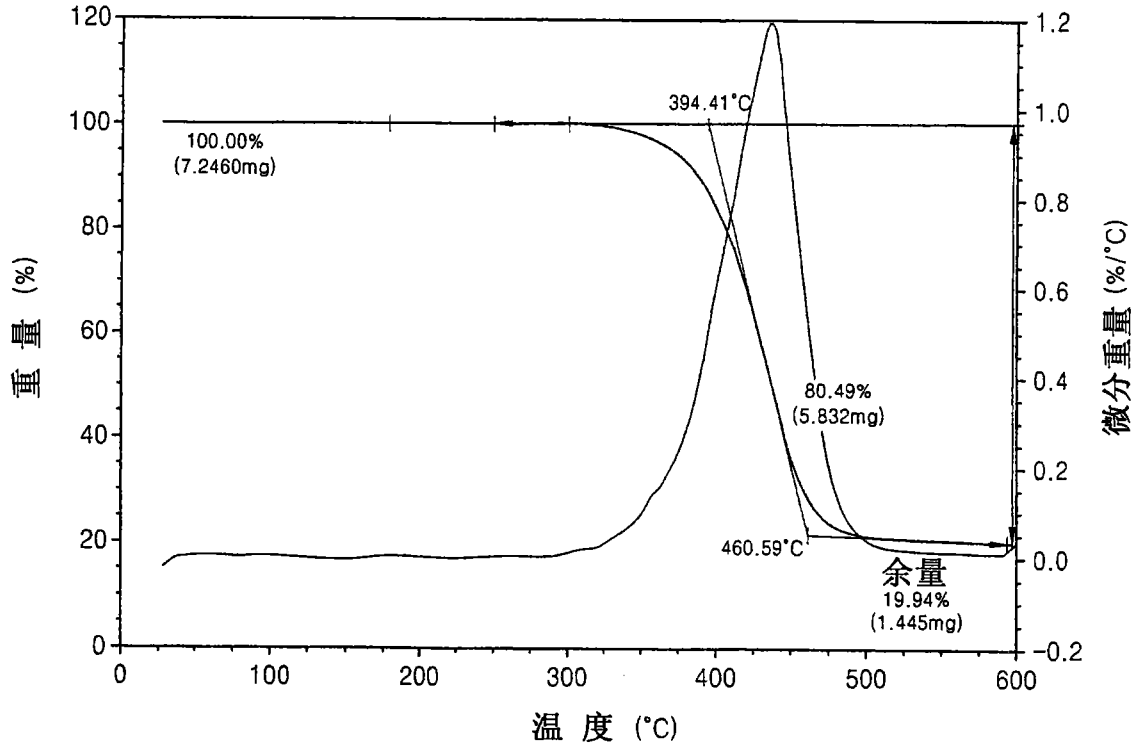

120
100
80
60
40
20
0
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
0
100
200
300
400
500
600
重 量 (%)
微分重量 (%/°C)
温 度 (°C)
394.41°C
100.00%
(7.2460mg)
80.49%
(5.832mg)
460.59°C
余量
19.94%
(1.445mg)

图 1

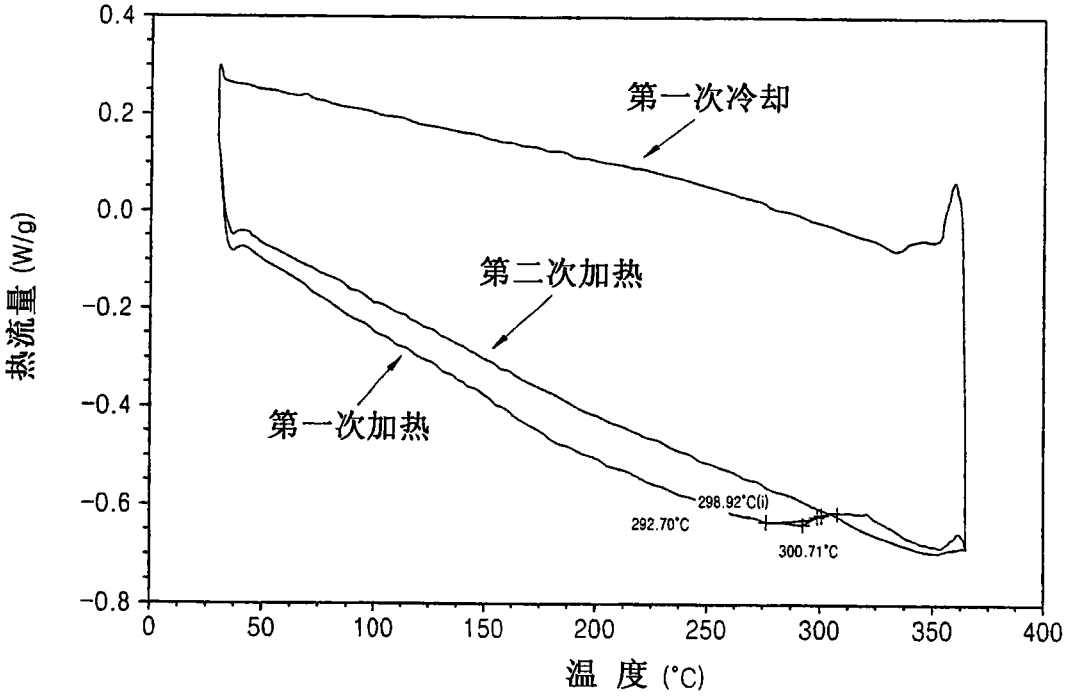

0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
热流量 (W/g)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
温 度 (°C)
第一次冷却
第二次加热
第一次加热
298.92°C(i)
292.70°C
300.71°C

图 2