

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102372808 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 14

(21) 申请号 201110197337. 2

(22) 申请日 2011. 07. 12

(30) 优先权数据

10-2010-0069126 2010. 07. 16 KR

10-2011-0061116 2011. 06. 23 KR

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔大胜 全成浩 元永喆 柳东雨

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司 11225

代理人 朱梅 王荣

(51) Int. Cl.

C08F 132/08 (2006. 01)

C08F 232/08 (2006. 01)

C08G 61/08 (2006. 01)

C09K 19/56 (2006. 01)

G02F 1/1337 (2006. 01)

权利要求书 9 页 说明书 23 页 附图 3 页

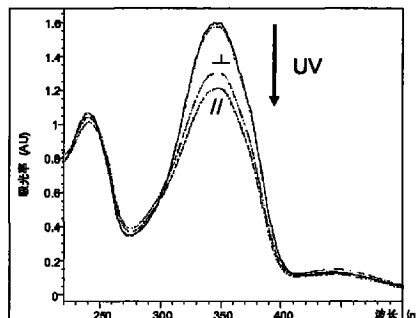
(54) 发明名称

光反应性聚合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种表现更快的光反应速度及优异取向性的光反应性聚合物及其制备方法和包含该光反应性聚合物的取向层。所述光反应性聚合物,其总含量中包含 50mol% 以上的含有偶氮类官能团的特定重复单元。

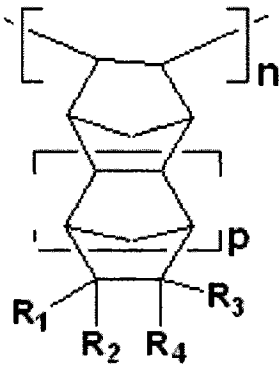
偏振UV照射 0.9J/cm²@365nm



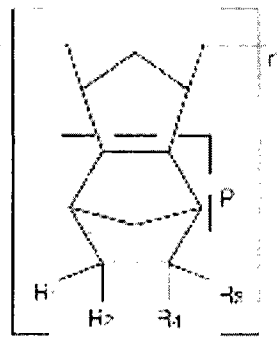
UV照射后立即进行

1. 一种光反应性聚合物,其特征在于,包含含量为总聚合物的 50mol% 以上的由下述化学式 3 或 4 表示的重复单元:

[化学式 3]



[化学式 4]



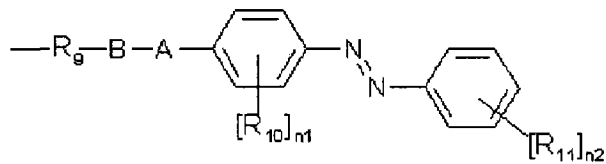
在化学式 3 或 4 中, n 为 50 ~ 5000, p 为 0 ~ 4 的整数,

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 中的至少一个是选自由下述化学式 1a、1b 及 1c 所组成的组中的基团,

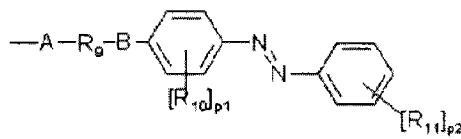
其余的 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 分别独立地选自由氢; 卤素; 取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基; 取代或未取代的 C2 ~ 20 烯基; 取代或未取代的 C2 ~ 20 炔基、取代或未取代的 C3 ~ 12 环烷基; 取代或未取代的 C6 ~ 40 的芳基; 以及包含选自氧、氮、磷、硫、硅及硼中的至少一种的极性官能团所组成的组中,

其中,当所述 R₁ ~ R₄ 均不为氢、卤素、或者极性官能团时, R₁ 和 R₂ 或者 R₃ 和 R₄ 相互连接而形成 C1 ~ C10 的烷叉基, 或者 R₁ 或 R₂ 与 R₃ 及 R₄ 中的一个连接而形成 C4 ~ C12 的饱和或不饱和的环或者形成 C6 ~ C24 的芳族环,

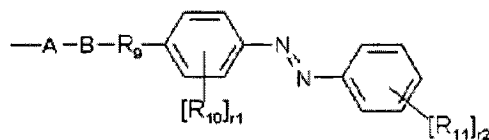
[化学式 1a]



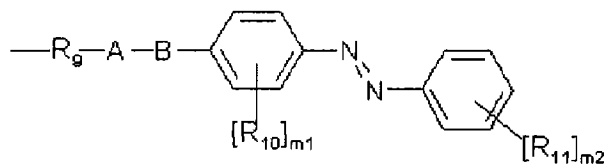
[化学式 1b]



或者



[化学式 1c]



所述化学式 1a、1b 或 1c 中, n₁、p₁、r₁ 及 m₁ 为 0 ~ 4 的整数, n₂、p₂、r₂ 及 m₂ 为 0 ~ 5 的整数,

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 亚芳基或者单键，

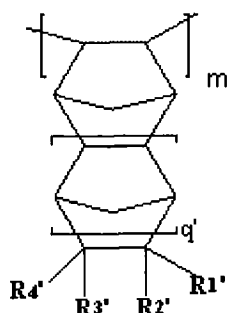
B 为氧、硫、-NH- 或者单键，

R₉ 为单键、取代或未取代的 C1 ~ C20 的亚烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 的亚烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 的亚炔基、取代或未取代的 C3 ~ C12 的亚环烷基、取代或未取代的 C6 ~ C40 的亚芳基、或者取代或未取代的 C7 ~ C15 的亚芳烷基，

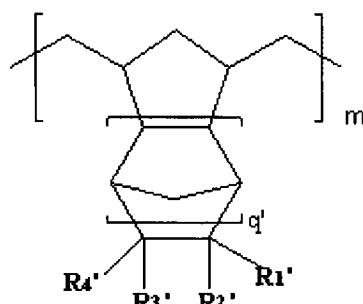
R₁₀ 及 R₁₁ 独立地为氢、卤素、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷氧基、取代或未取代的 C6 ~ C30 的芳氧基、或者取代或未取代的 C6 ~ C40 芳基。

2. 根据权利要求 1 所述的光反应性聚合物，其特征在于，进一步包含由下述化学式 2a 或 2b 表示的重复单元：

[化学式 2a]



[化学式 2b]

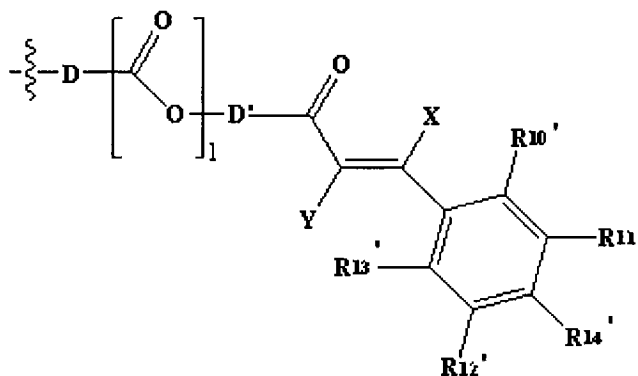


所述化学式 2a 或 2b 中，m 为 50 ~ 5000，q' 为 0 ~ 4 的整数，

R₁'、R₂'、R₃' 及 R₄' 分别独立地选自由化学式 2c 表示的基团；氢；卤素；取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基；取代或未取代的 C2 ~ C20 烯基；取代或未取代的 C2 ~ C20 炔基；取代或未取代的 C3 ~ C12 环烷基；取代或未取代的 C6 ~ C40 芳基；以及包含选自氧、氮、磷、硫、硅及硼中的至少一种的极性官能团所组成的组中，

其中，当所述 R₁' ~ R₄' 均不为氢、卤素、或者极性官能团时，R₁' 和 R₂' 或者 R₃' 和 R₄' 相互连接而形成 C1 ~ C10 的烷叉基，或者 R₁' 或 R₂' 与 R₃' 及 R₄' 中的一个连接而形成 C4 ~ C12 的饱和或不饱和环或者形成 C6 ~ C24 的芳族环，

[化学式 2c]



在所述化学式 2c 中，L 为 0 或者 1，

D 及 D' 分别独立地选自由单键、氮、氧、硫、取代或未取代的 C1 ~ C20 的直链或者支链型亚烷基、取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 的直链或者支链型环氧烷基、以及取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基氧基所组成的组中，

X 及 Y 分别独立地选自由氢、卤素、氰、及取代或未取代的 C1 ~ C20 的直链或者支链型烷基所组成的组中，

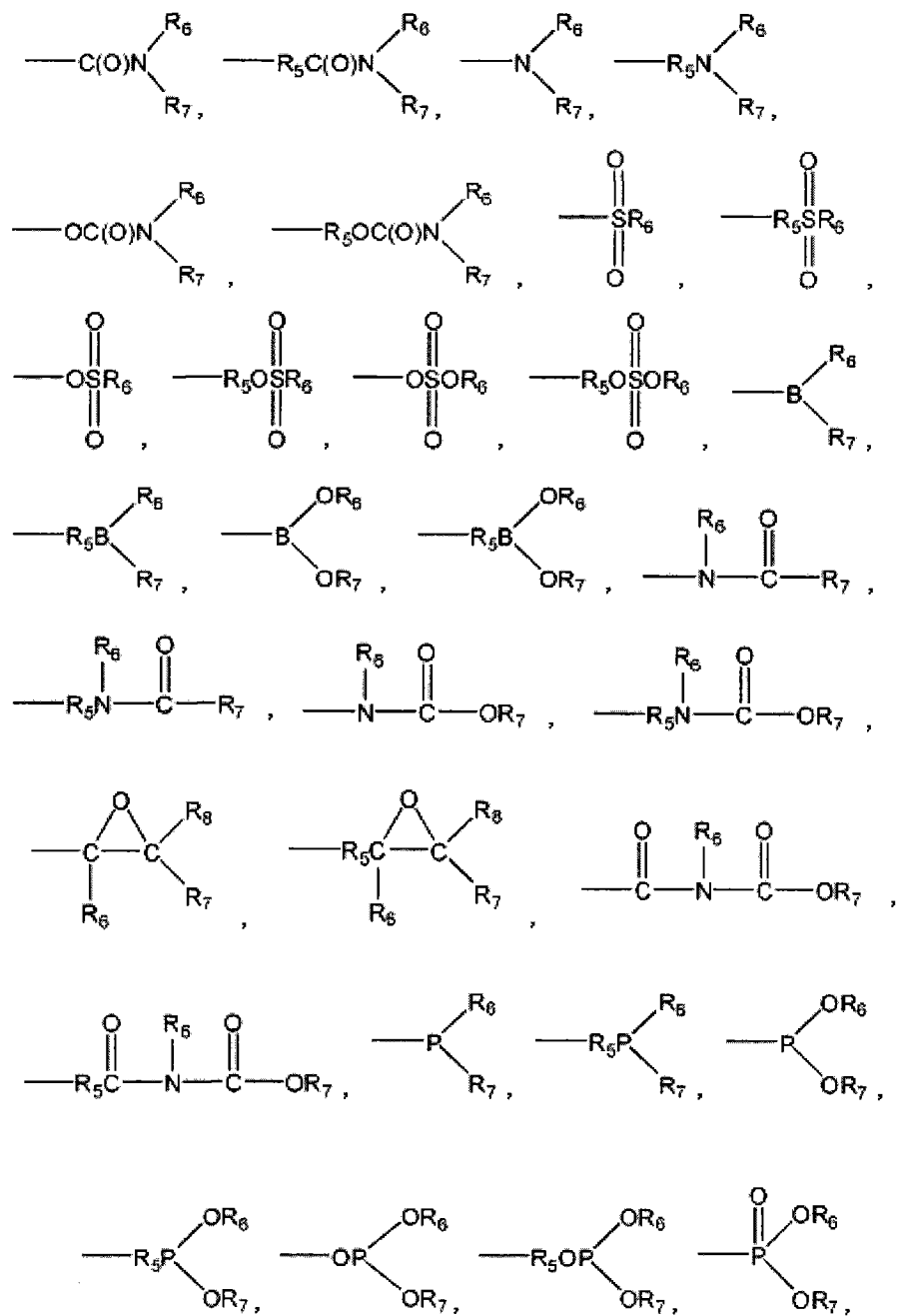
$R_{10}' \sim R_{14}'$ 分别独立地选自由氢；卤素；氰；取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基；取代或未取代的 C1 ~ C20 烷氧基；取代或未取代的 C6 ~ C30 芳氧基；取代或未取代的 C6 ~ C40 芳基；包含第 14 族、第 15 族、第 16 族杂原子的 C6 ~ C40 的杂芳基；以及取代或未取代的 C6 ~ C40 的烷氧基芳基所组成的组中。

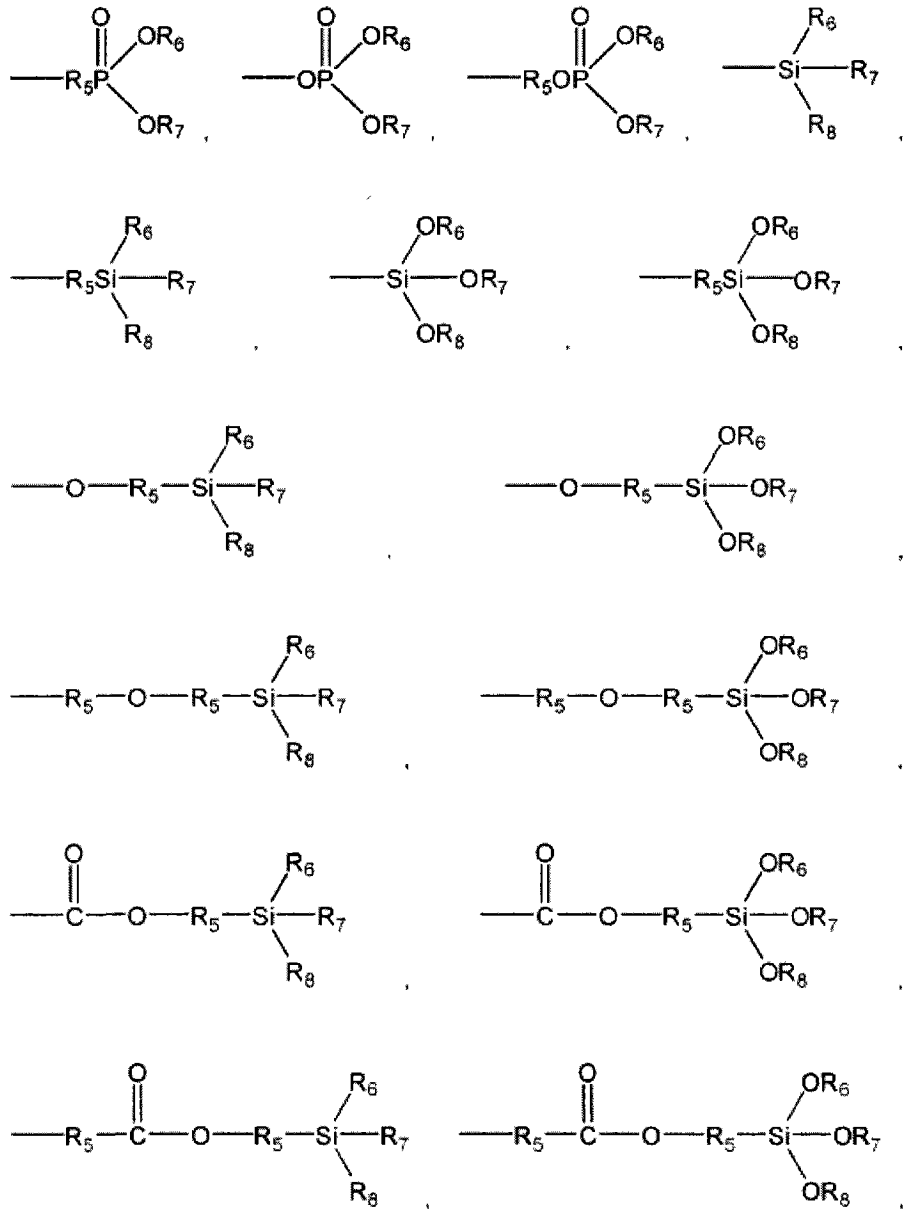
3. 根据权利要求 2 所述的光反应性聚合物，其特征在于：

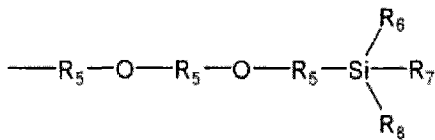
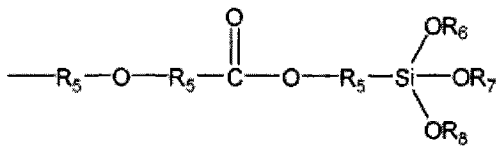
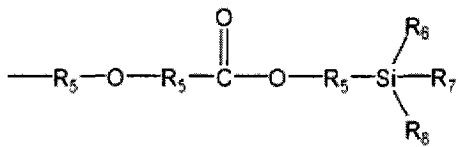
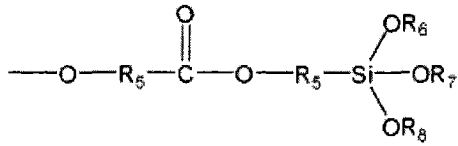
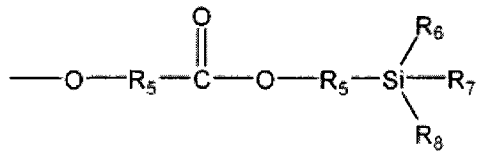
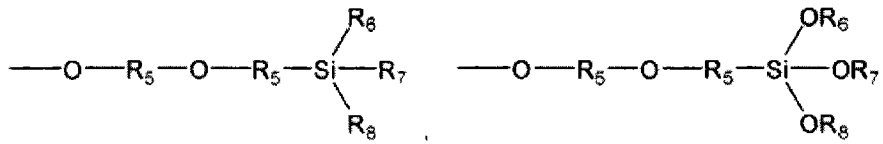
R_1' 、 R_2' 、 R_3' 及 R_4' 中的至少一个是由化学式 2c 表示的基团。

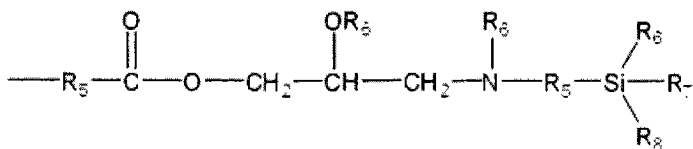
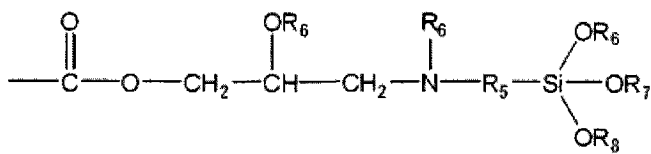
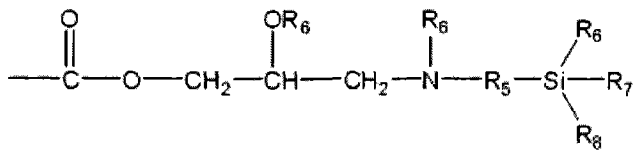
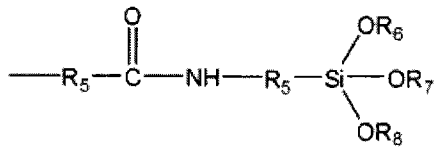
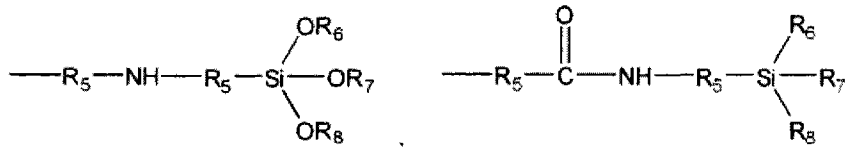
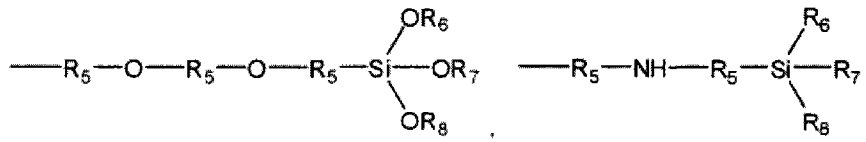
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的光反应性聚合物，其特征在于，所述极性官能团选自自由下列官能团所组成的组中：

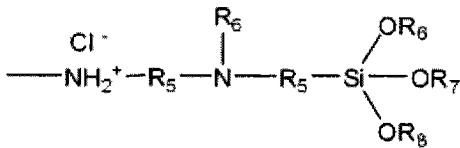
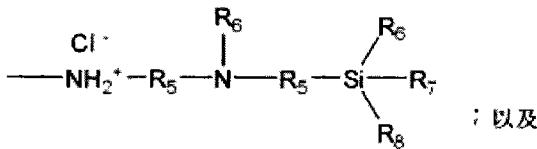
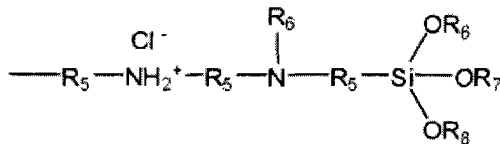
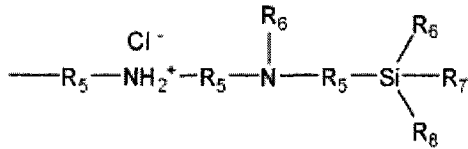
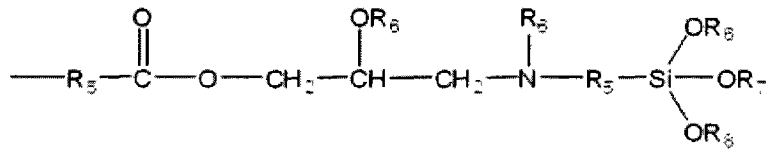
$-R_5OR_6$ 、 $-OR_6$ 、 $-OC(O)OR_6$ 、 $-R_5OC(O)OR_6$ 、 $-C(O)OR_6$ 、 $-R_5C(O)OR_6$ 、 $-C(O)R_6$ 、 $-R_5C(O)R_6$ 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-R_5OC(O)R_6$ 、 $-(R_5O)_r-OR_6$ 、 $-(OR_5)_r-OR_6$ 、 $-C(O)-O-C(O)R_6$ 、 $-R_5C(O)-O-C(O)R_6$ 、 $-SR_6$ 、 $-R_5SR_6$ 、 $-SSR_6$ 、 $-R_5SSR_6$ 、 $-S(=O)R_6$ 、 $-R_5S(=O)R_6$ 、 $-R_5C(=S)R_6$ 、 $-R_5C(=S)SR_6$ 、 $-R_5SO_3R_6$ 、 $-SO_3R_6$ 、 $-R_5N=C=S$ 、 $-N=C=S$ 、 $-NCO$ 、 $-R_5-NCO$ 、 $-CN$ 、 $-R_5CN$ 、 $-NNC(=S)R_6$ 、 $-R_5NNC(=S)R_6$ 、 $-NO_2$ 、 $-R_5NO_2$ ；











在上述各官能团中, r 为 1 ~ 10 的整数, R₅ 为取代或未取代的 C1 ~ C20 亚烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚炔基、取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ~ 40 亚芳基、取代或未取代的 C1 ~ C20 亚羰氧基、或者取代或未取代的 C1 ~ C20 亚烷氧基,

R₆、R₇ 及 R₈ 选自由氢; 卤素、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 炔基、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 C1 ~ C20 烷氧基、及取代或未取代的 C1 ~ C20 的羰氧基所组成的组中。

5. 根据权利要求 1 所述的光反应性聚合物, 其特征在于:

包含 100mol% 的选自由化学式 3 及 4 表示的重复单元所组成的组中的至少一种的重复单元。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的光反应性聚合物, 其特征在于:

包含 50mol% 以上少于 100mol% 的选自由化学式 3 及 4 表示的重复单元所组成的组中的至少一种的重复单元, 和大于 0mol% 且 50mol% 以下的选自由化学式 2a 及 2b 表示的重复单元所组成的组中的至少一种重复单元的共聚物。

7. 根据权利要求 1 所述的光反应性聚合物, 其特征在于:

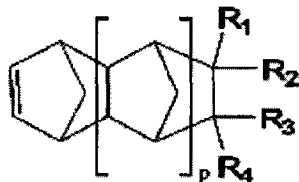
在具有 150 ~ 450nm 波长的偏振光照射下, 表现出光反应性。

8. 根据权利要求 7 所述的光反应性聚合物, 其特征在于:

当以 $50 \sim 900 \text{mJ/cm}^2$ 能量照射具有 $150 \sim 450 \text{nm}$ 波长的偏振光时,所述化学式 1a ~ 1c 中包含的 $\text{C} = \text{C}$ 键伸缩模式的强度达到初始值一半为止的时间 ($t_{1/2}$) 小于等于 1.5 分钟。

9. 一种权利要求 1 所述的光反应性聚合物的制备方法,其特征在于包括,在包含具有第 10 族过渡金属的预催化剂及助催化剂的催化剂组合物存在下,加成聚合由化学式 1 表示的单体而形成由化学式 3 表示的重复单元的步骤:

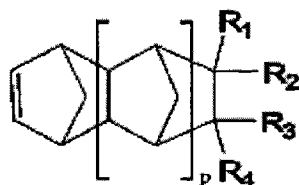
[化学式 1]



所述化学式 1 中, p 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 如化学式 3 所定义。

10. 一种权利要求 1 所述的光反应性聚合物的制备方法,其特征在于包括,在包含具有第 4 族、第 6 族、或第 8 族过渡金属的预催化剂及助催化剂的催化剂组合物存在下,开环聚合由化学式 1 表示的单体而形成由化学式 4 表示的重复单元的步骤:

[化学式 1]



所述化学式 1 中, p 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 如化学式 4 所定义。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:

所述开环聚合步骤中,由化学式 1 表示的单体所包含的降冰片烯基环的双键中加氢而进行开环及聚合。

12. 一种取向层,其特征在于,包含权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的光反应性聚合物。

13. 一种液晶延迟膜,其特征在于,包括权利要求 12 所述的取向层和取向层上的液晶层。

14. 一种显示器件,其特征在于,包括权利要求 12 所述的取向层。

光反应性聚合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表现出更快的光反应速度及优异取向性的光反应性聚合物及其制备方法和包含该光反应性聚合物的取向层。

背景技术

[0002] 近年,由于液晶显示器具有重量轻、能耗低的优点,被视为能够代替布劳恩管的最具竞争力的显示器。尤其,通过薄膜晶体管驱动的薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD),由于独立驱动每个像素,因此液晶响应速度非常快,能够实现高清晰度的动态图像,其应用范围扩展到笔记本电脑、壁挂式电视机等。

[0003] 在这些 TFT-LCD 中为了将液晶作为光开关使用,需要使液晶在显示单元(cell)最里面的薄膜晶体管所形成的层上按一定方向初始取向,为此采用液晶取向层。

[0004] 为了获得这种液晶取向,曾采用过摩擦工序(rubbingprocess)。即,在透明玻璃上涂布聚酰亚胺等耐热性高分子,以成层(stratification)高分子取向层,并高速旋转缠绕有尼龙、人造纤维等摩擦布的旋转辊,以擦拭取向层使其取向。

[0005] 然而,在摩擦工序进行摩擦时,会在液晶取向剂表面上产生机械划痕,或引起强静电,因此可能会破坏薄膜晶体管。另外,由于摩擦布所产生的微小纤维等,发生废品,对实收率的提高形成了障碍。。

[0006] 为了克服上述摩擦工序中存在的问题,且对生产效率方面带来创新而提出的液晶取向方式即为采用紫外线(UV)等光的液晶取向(以下称“光取向”)。

[0007] 光取向是指结合在规定的反应性高分子上的感光性官能团,在线性偏振的 UV 的作用下引起光反应,在此过程中高分子的主链按一定方向排列,结果形成使液晶取向的光聚合型液晶取向层的机制。

[0008] 这种光取向的典型实例为 M. Schadt 等人(Jpn. J. Appl. Phys., Vol31., 1992, 2155)、DaeS. Kang 等人(美国专利第 5, 464, 669 号)、YuriyReznikov(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, 1995, L1000)发表的基于光聚合的光取向。这些专利及论文中使用的光取向聚合物主要是 PVCN(poly(vinylcinnamate))或 PVMC(poly(vinylmethoxycinnamate))等聚肉桂酸酯类聚合物。当使其光取向时,通过所照射的紫外线(UV),肉桂酸酯的双键会产生 [2+2] 环加成([2+2]cycloaddition)反应,并生成环丁烷(cyclobutane),且由此形成各向异性,使液晶分子向一个方向排列,以引发液晶取向。

[0009] 但是,以往的上述光取向聚合物,因其高分子主链的热稳定性低,存在降低取向层的取向稳定性或热稳定性,或者液晶取向性不够充分的缺点。例如,具有丙烯酸类主链的聚合物存在以下缺点,即因热稳定性低而大大降低取向层稳定性,并且当感光性官能团被主链束缚时,不能对照射于取向层的偏振光迅速反应,从而降低液晶取向性或取向速度。如上所述,当液晶取向性或取向速度下降时,制程效率下降或液晶显示器件的液晶取向不够充分,致使二向色性比变小对比度劣化。

[0010] 另一方面,Bull. Korean Chem. Soc. 2002, Vol. 23, 957 中,提出了包含作为重复单元

的一部分结合有偶氮基的重复单元的光反应性聚合物。但是,这种光反应性聚合物依然存在取向性不够充分,而且由于光反应速度慢而降低制程效率,或液晶显示器件的对比度劣化等问题。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种表现出更快的光反应速度及优异取向性的光反应性聚合物及其制备方法。

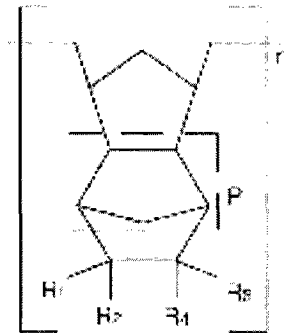
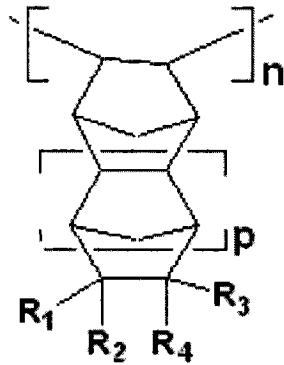
[0012] 本发明另一目的在于提供一种取向层,其包含所述光反应性聚合物,可用于液晶显示器件等。

[0013] 本发明提供一种光反应性聚合物,其包含含量为总聚合物的 50mol% 以上的,由以下化学式 3 或 4 表示的重复单元。

[0014] [化学式 3]

[化学式 4]

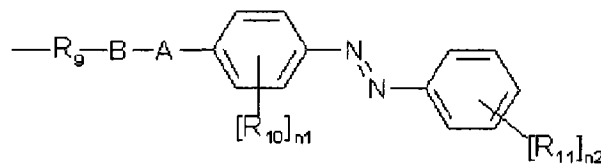
[0015]



[0016] 在所述化学式 3 及 4 中, n 为 50 ~ 5000, p 为 0 ~ 4 的整数, R₁、R₂、R₃ 及 R₄ 中至少一个是选自由以下化学式 1a、1b 及 1c 所组成的组中的基团,其余的分别独立地选自由氢;卤素;取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基;取代或未取代的 C2 ~ C20 烯基;取代或未取代的 C2 ~ C20 炔基;取代或未取代的 C3 ~ C12 环烷基;取代或未取代的 C6 ~ C40 芳基;以及包含选自氧、氮、磷、硫、硅、和硼中至少一个的极性官能团所组成的组中,当所述 R₁ ~ R₄ 不是氢、卤素、或极性官能团时, R₁ 和 R₂, 或 R₃ 和 R₄ 相互连接而形成 C1 ~ C10 的烷叉基 (alkylidene group), 或者 R₁ 或 R₂ 与 R₃ 及 R₄ 中的一个连接而形成 C4 ~ C12 的饱和或不饱和的环或者 C6 ~ C24 的芳族环,

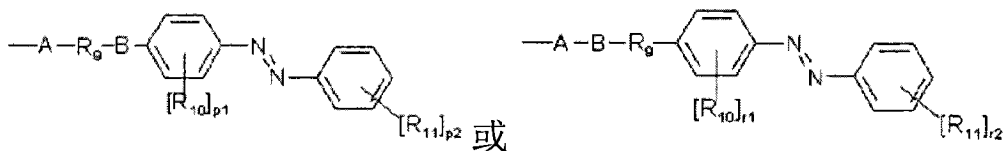
[0017] [化学式 1a]

[0018]



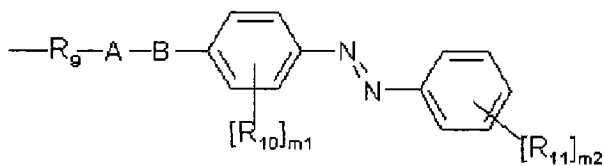
[0019] [化学式 1b]

[0020]



[0021] [化学式 1c]

[0022]

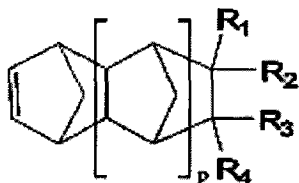


[0023] 在所述化学式 1a、1b 及 1c 中, n_1 、 p_1 、 r_1 及 m_1 为 0 ~ 4 的整数, n_2 、 p_2 、 r_2 及 m_2 为 0 ~ 5 的整数, A 为取代或未取代的 C1 ~ C20 亚烷基、羰基、羧基、取代或未取代的 C6 ~ C40 亚芳基、或单键, B 为氧、硫、-NH-、或单键, R_9 为单键、取代或未取代的 C1 ~ C20 亚烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚炔基、取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ~ C40 亚芳基、或取代或未取代的 C7 ~ C15 亚芳烷基, R_{10} 及 R_{11} 为氢、卤素、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。

[0024] 另外, 本发明还提供一种所述光反应性聚合物的制备方法, 其包括: 在包含具有第 10 族过渡金属的预催化剂及助催化剂的催化剂组合物的存在下, 加成聚合由化学式 1 表示的单体而形成由化学式 3 表示的重复单元的步骤。

[0025] [化学式 1]

[0026]



[0027] 所述化学式 1 中, p 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 如所述化学式 3 所定义。

[0028] 本发明还提供一种所述光反应性聚合物的制备方法, 其包括: 在包含具有第 4 族、第 6 族或第 8 族过渡金属的预催化剂及助催化剂的催化剂组合物的存在下, 加成聚合由化学式 1 表示的单体而形成由化学式 4 表示的重复单元的步骤。

[0029] 另外, 本发明提供一种包含所述光反应性聚合物的取向层。

[0030] 本发明还提供一种包含所述取向层和该取向层上的液晶层的液晶延迟膜。

[0031] 本发明还提供一种包含所述取向层的显示器件。

[0032] 通过包含作为主要重复单元的具有高玻璃化转化温度的降冰片烯重复单元, 根据本发明的光反应性聚合物可显示出优异的热稳定性。并且, 通过包含相对高含量的含有特定偶氮型光反应性基团的降冰片烯重复单元, 所述光反应性聚合物可显示出大为改善的光反应速度以及优异的取向性和光利用率。

[0033] 因此, 使用所述光反应性聚合物可以提供具有优异性能的取向层、液晶延迟膜等, 并且可以大大改善生产效率。

附图说明

[0034] 图 1 表示实施例 1 中制得的聚合物的 ^1H NMR 数据。

[0035] 图 2 表示比较例 1 中制得的聚合物的 ^1H NMR 数据。

[0036] 图 3 是表示试验例 3 中测出的各向异性及紫外线 (UV) 光反应性检测结果的图。

具体实施方式

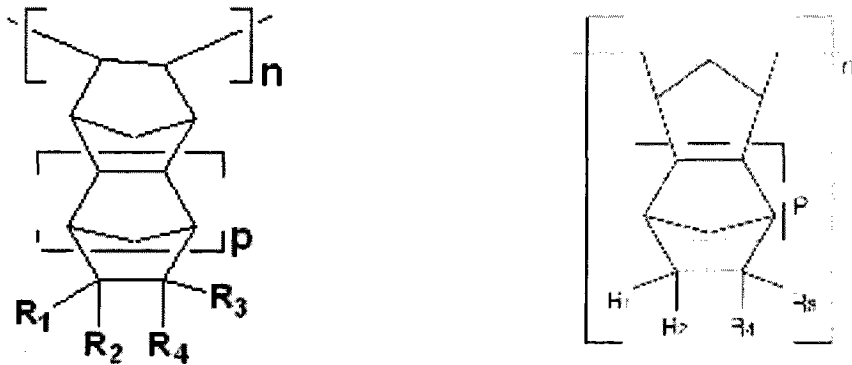
[0037] 下面, 详细说明本发明实施例的光反应性聚合物及其制备方法, 以及包含该光反应性聚合物的取向层。

[0038] 根据本发明的实施例提供一种光反应性聚合物, 其包含含量为总聚合物的 50mol% 以上的, 由以下化学式 3 或 4 表示的重复单元。

[0039] [化学式 3]

[化学式 4]

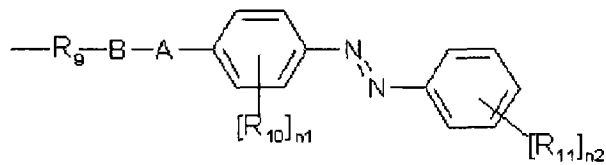
[0040]



[0041] 所述化学式 3 及 4 中, n 为 50 ~ 5000, p 为 0 ~ 4 的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 中至少一个为选自由以下化学式 1a、1b 及 1c 所组成的组中的基团, 其余的分别独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 炔基、取代或未取代的 C3 ~ C12 环烷基、取代或未取代的 C6 ~ C40 芳基, 及包含选自氧、氮、磷、硫、硅及硼中至少一个的极性官能团所组成的组中, 当所述 R_1 ~ R_4 均不为氢、卤素、或极性官能团时, R_1 和 R_2 , 或 R_3 和 R_4 相互连接而形成 C1 ~ C10 亚烷基, 或者 R_1 或 R_2 与 R_3 及 R_4 之一连接而形成 C4 ~ C12 的饱和或不饱和的环或 C6 ~ C24 的芳族环,

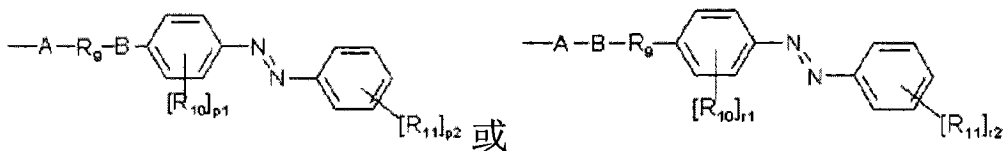
[0042] [化学式 1a]

[0043]



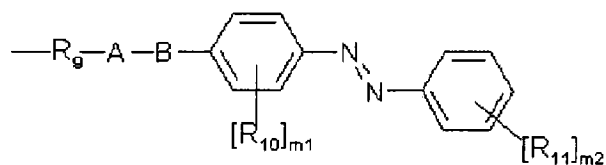
[0044] [化学式 1b]

[0045]



[0046] [化学式 1c]

[0047]



[0048] 在所述化学式 1a、1b 及 1c 中, n_1 、 p_1 、 r_1 及 m_1 为 0 ~ 4 的整数, n_2 、 p_2 、 r_2 及 m_2 为 0 ~ 5 的整数, 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、或单键, B 为氧、硫、-NH-、或单键, R_9 为单键、取代或未取代的 C1 ~ C20 亚烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚炔基、取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ~ C40 亚芳基, 或取代或未取代的 C7 ~ C15 亚芳烷基, R_{10} 及 R_{11} 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 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。

[0049] 这种光反应性聚合物作为主要重复单元包含结合有化学式 1a ~ 1c 的特定偶氮类光反应性官能团的由化学式 3 或 4 表示的降冰片烯类重复单元。这种降冰片烯类重复单元结构牢固, 包含该重复单元的光反应性聚合物其玻璃化转变温度 (T_g) 较高, 约为 300°C 以上, 优选约 300 ~ 350°C, 因此与以往的光反应性聚合物相比, 可表现出优异的热稳定性。而且, 由于所述光反应性聚合物的在所述降冰片烯类重复单元结合光反应性官能团的结构特性, 光反应性官能团能够在高分子主链中相对自由地迁移, 因此可表现出优异的取向性。

[0050] 而且, 正如由后述的试验例等得到的进一步证实, 本发明人的实验结果表明, 所述光反应性聚合物由于结合了特定偶氮类光反应性官能团, 表现出比以往更快的光反应速度及取向速度。所述偶氮类光反应性官能团, 其偶氮基 (-N = N-) 吸收偏振光而向一个方向进行顺反异构化反应 (trans-cis isomerization), 由此起到引发液晶取向的作用。这种光反应及取向机制, 估计就是相对于其他光反应性官能团能够实现更快的光反应速度及取向速度的因素。

[0051] 特别是, 根据所述一实施例的光反应性聚合物, 可包含高含量的约 50mol% 以上, 具体的约 50 ~ 100mol%, 更具体的约 60 ~ 100mol% 或 70 ~ 100mol% 的结合有所述偶氮类光反应性官能团的由化学式 3 或 4 表示的重复单元。由此, 可表征得到极大提高的基于偶氮类光反应性官能团的光反应速度。与此相比, 正如通过后述比较例得到的进一步证实, 包含低含量的约 50mol% 以下、约 40mol% 以下, 例如约 20mol% 的结合有所述偶氮类光反应性官能团的重复单元的聚合物, 实际上无法实现基于所述偶氮类光反应性官能团的快的光反应速度。这可能是由于含量低, 虽然出现部分所述偶氮类光反应性官能团的光反应机制如顺反异构化反应 (trans-cis isomerization), 但由于包含在取向层中的偶氮类光反应性官能团的低含量, 不能正常表征液晶取向, 或者受到随机 (randomly) 分散的其他重复单元的影响, 不能实现预定方向的取向。

[0052] 与此相反, 一实施例的光反应性聚合物, 表现出非常快的光反应速度及取向速度, 同时表现出优异的取向性及热稳定性, 因此可适用于液晶显示器件的取向层等, 而且通过快速的光反应速度, 可大幅提高制程效率。

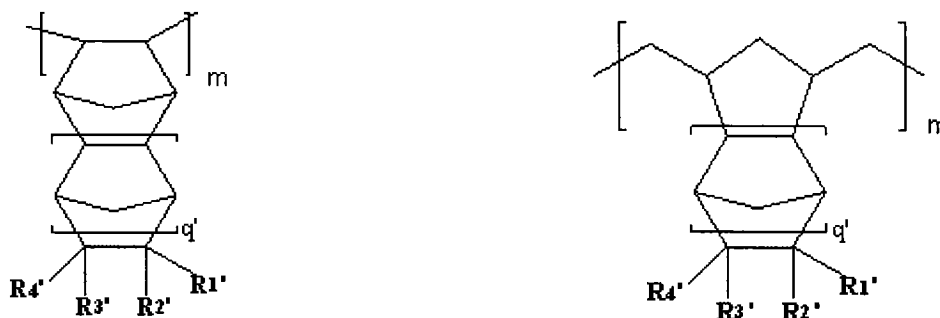
[0053] 下面, 进一步详细说明所述光反应性聚合物。

[0054] 所述光反应性聚合物可为仅包含 100mol% 的选自所述化学式 3 及 4 表示的重复单元中的重复单元的聚合物, 但在不影响基于由所述化学式 3 及 4 表示的重复单元的光反应性聚合物效果的范围内, 还可以包含其他重复单元。例如, 所述光反应性聚合物可以是进一步包含由以下化学式 2a 或 2b 表示的重复单元的共聚物, 由于进一步包含属于降冰片烯类的由所述化学式 2a 或 2b 表示的重复单元, 能够表现出优异的热稳定性。

[0055] [化学式 2a]

[化学式 2b]

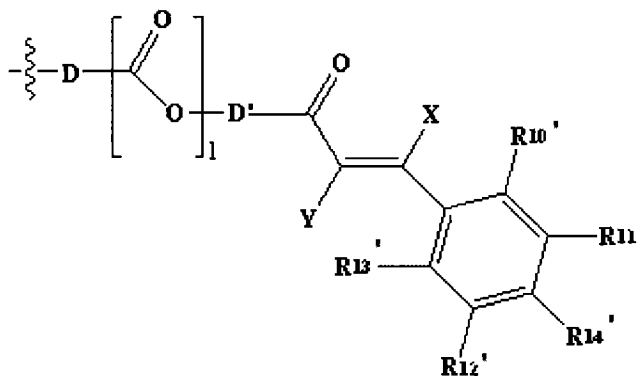
[0056]



[0057] 在所述化学式 2a 及 2b 中, m 为 50 ~ 5000, q' 为 0 ~ 4 的整数, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 及 R_4' 分别独立地选自化学式 2c 表示的基团; 氢; 卤素; 取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基; 取代或未取代的 C2 ~ C20 烯基; 取代或未取代的 C2 ~ C20 炔基; 取代或未取代的 C3 ~ C12 环烷基; 取代或未取代的 C6 ~ C40 芳基; 及包含选自氧、氮、磷、硫、硅及硼中至少一个的极性官能团所组成的组中, 所述 R_1' ~ R_4' 均不为氢、卤素或极性官能团时, R_1' 和 R_2' , 或 R_3' 和 R_4' 相互连接而形成 C1 ~ C10 亚烷基, 或者 R_1' 或 R_2' 与 R_3' 及 R_4' 之一连接而形成 C4 ~ C12 的饱和或不饱和的环, 或 C6 ~ C24 芳族环,

[0058] [化学式 2c]

[0059]



[0060] 所述化学式 2c 中, 1 为 0 或 1, D 及 D' 分别独立地选自单键、氮、氧、硫、取代或未取代的 C1 ~ C20 的直链或支链型亚烷基、取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 的直链或支链型环氧烷基 (alkylene oxide)、及取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基氧基 (cycloalkylene oxide) 所组成的组中, X 及 Y 分别独立地选自氢、卤素、氰、及取代或未取代的 C1 ~ C20 的直链或支链型烷基所组成的组中, R_{10}' ~ R_{14}' 分别独立地选自氢; 卤素; 氰; 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; 取代或未取代的 C6 ~ C40 芳基; 包含第 14 族、第 15 族或第 16 族杂原子的 C6 ~ C40 杂芳基; 以及取代或未取代的 C6 ~ C40 烷氧基芳基所组成的组中。

[0061] 这种由化学式 2a 或 2b 表示的重复单元, 可以是常规的降冰片烯类重复单元, 也可以是结合有由所述化学式 2c 表示的肉桂酸酯类光反应性官能团的光反应性重复单元。优选地, 所述 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 及 R_4' 中至少一个为由化学式 2c 表示的基团, 由所述化学式 2a 或 2b 表示的重复单元为光反应性重复单元。

[0062] 所述光反应性聚合物进一步包含这种肉桂酸酯类光反应性重复单元, 由此能够表现出更为优异的光反应性及取向性。特别是, 偶氮类光反应性官能团对较接近可见光的长波长范围的光表现出光反应性, 而肉桂酸酯类光反应性官能团相对地对短波长紫外线 (UV)

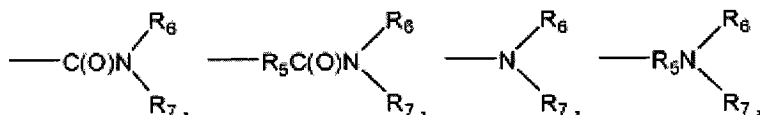
区域的光表现出优异的光反应性。因此,所述光反应性聚合物包含化学式 3 或 4 表示的重复单元的同时,进一步包含化学式 2a 或 2b 表示的肉桂酸酯类重复单元的情况下,使用常规光源时能进一步提高光利用率,并表现出更优异的光反应性及取向性。

[0063] 所述光反应性聚合物除了由所述化学式 3 或 4 表示的重复单元含量外,例如,可包含大于 0mol% 且 50mol% 以下,具体地大于 0mol% 且 40mol% 以下,或大于 0mol% 且 20mol% 以下的由所述化学式 2a 或 2b 表示的重复单元。另外,由所述化学式 2a 或 2b 表示的重复单元中的至少一部分包含由化学式 2c 表示光反应性官能团时,其含量为 10 ~ 50mol%,更具体地 20 ~ 50mol%,以体现基于这种重复单元的光反应性。

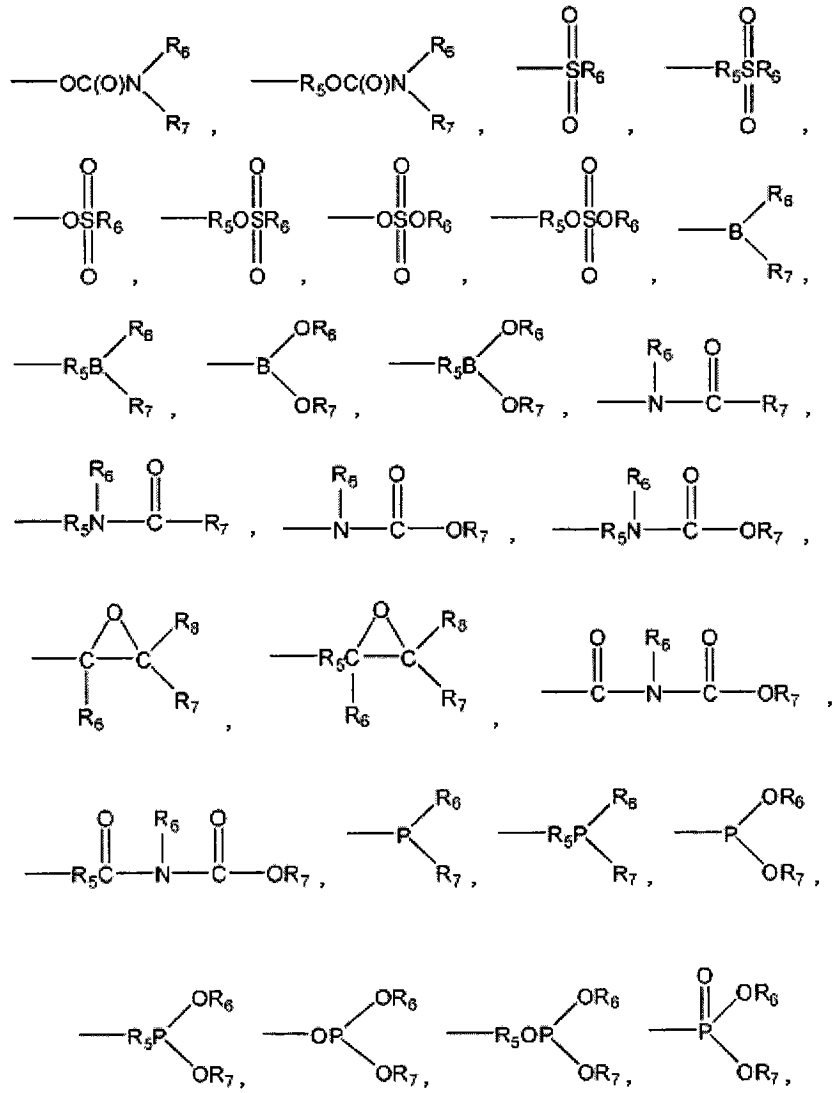
[0064] 另一方面,构成所述光反应性聚合物的由化学式 3 或 4 表示重复单元,和由化学式 2a 或 2b 表示的重复单元中,所述极性官能团可选自由下列官能团组成的组。除此之外,也可以是包含选自氧、氮、磷、硫、硅或硼中的至少一个的各种极性官能团:

[0065] $-R_5OR_6$ 、 $-OR_6$ 、 $-OC(O)OR_6$ 、 $-R_5OC(O)OR_6$ 、 $-C(O)OR_6$ 、 $-R_5C(O)OR_6$ 、 $-C(O)R_6$ 、 $-R_5C(O)R_6$ 、 $-OC(O)R_6$ 、 $-R_5OC(O)R_6$ 、 $-(R_5O)_r-OR_6$ 、 $-(OR_5)_r-OR_6$ 、 $-C(O)-O-C(O)R_6$ 、 $-R_5C(O)-O-C(O)R_6$ 、 $-SR_6$ 、 $-R_5SR_6$ 、 $-SSR_6$ 、 $-R_5SSR_6$ 、 $-S(=O)R_6$ 、 $-R_5S(=O)R_6$ 、 $-R_5C(=S)R_6$ 、 $-R_5C(=S)SR_6$ 、 $-R_5SO_3R_6$ 、 $-SO_3R_6$ 、 $-R_5N=C=S$ 、 $-N=C=S$ 、 $-NCO$ 、 $-R_5NCO$ 、 $-CN$ 、 $-R_5CN$ 、 $-NNC(=S)R_6$ 、 $-R_5NNC(=S)R_6$ 、 $-NO_2$ 、 $-R_5NO_2$;

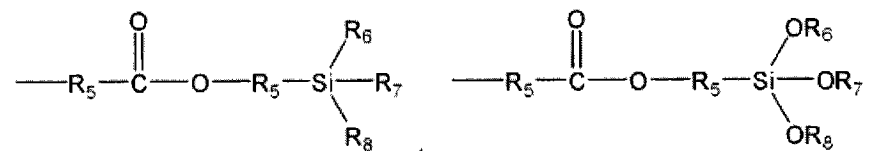
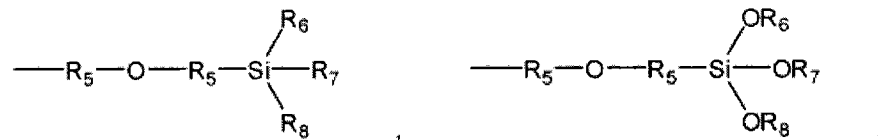
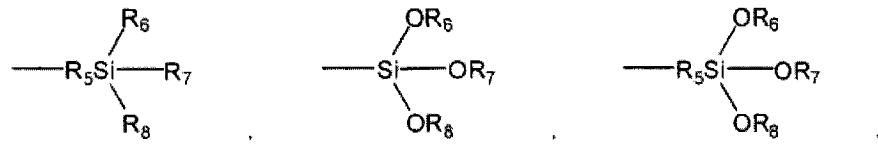
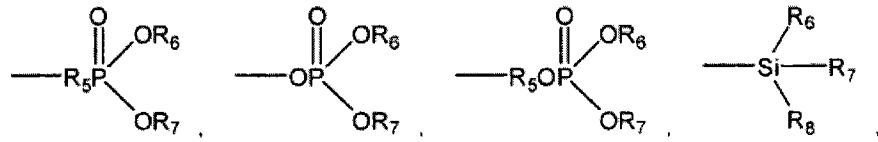
[0066]



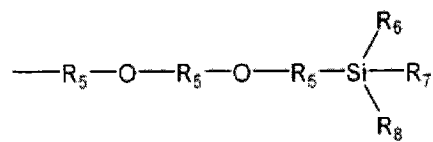
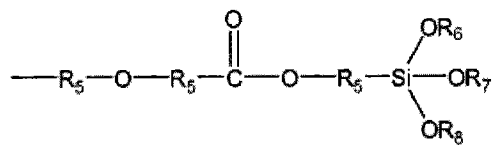
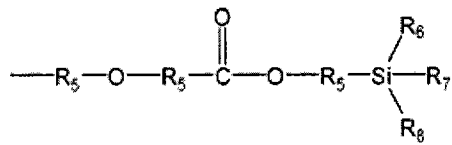
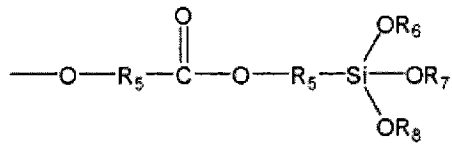
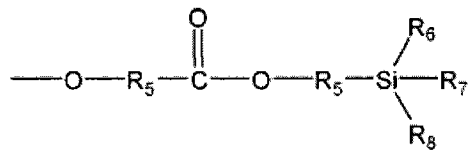
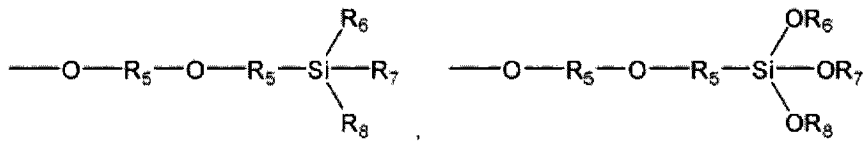
[0067]



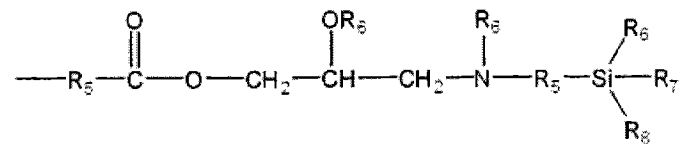
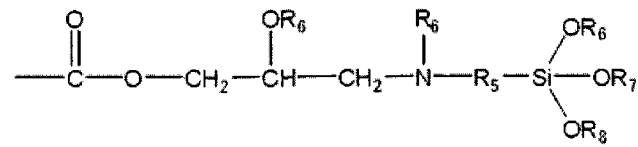
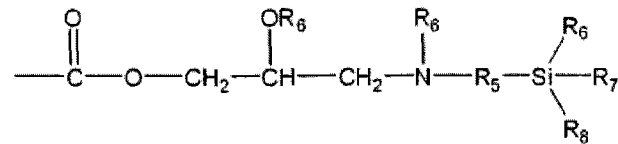
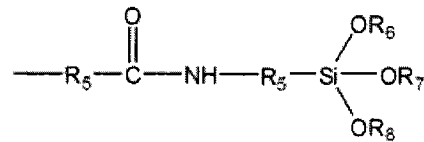
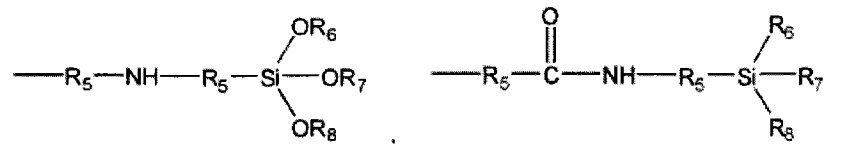
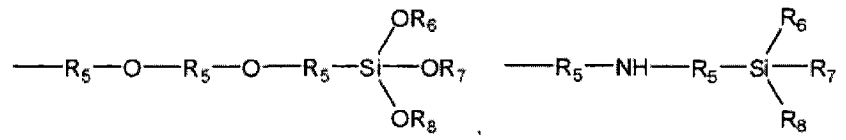
[0068]



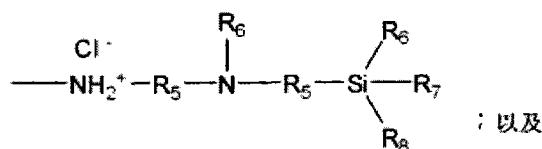
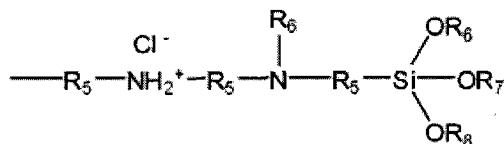
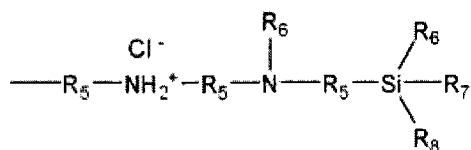
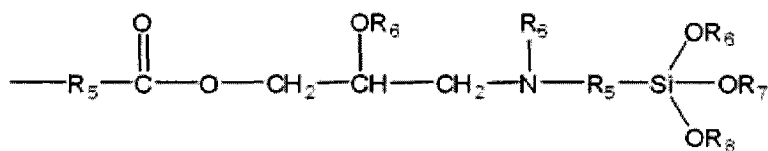
[0069]



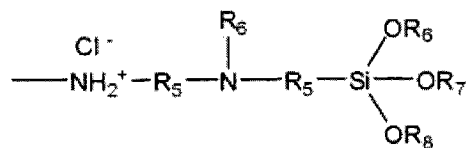
[0070]



[0071]



; 以及



[0072] 在上述各官能团中, r 为 1 ~ 10 的整数, R₅ 为取代或未取代的 C1 ~ C20 亚烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 亚炔基、取代或未取代的 C3 ~ C12 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ~ C40 亚芳基、取代或未取代的 C1 ~ C20 亚羰氧基, 或取代或未取代的 C1 ~ C20 亚烷氧基,

[0073] R₆、R₇ 及 R₈ 选自由氢、卤素、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C2 ~ C20 炔基、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 C1 ~ C20 烷氧基、及取代或未取代的 C1 ~ C20 羰氧基所组成的组中。

[0074] 构成所述光反应性聚合物的由化学式 3 或 4 表示的重复单元, 和由化学式 2a 或 2b 表示重复单元, 其聚合度为 50 ~ 5000, 优选为 100 ~ 4000, 更优选为 1000 ~ 3000。由于这些重复单元具有上述范围内的聚合度, 所述光反应性聚合物可适当的包含用于形成取向层的取向剂组合物, 所以能够表现出优异的涂布性。

[0075] 下面, 详细说明所述光反应性聚合物结构中的各取代基的定义。

[0076] 首先, “烷基”表示碳原子数为 1 ~ 20 个, 优选 1 ~ 10 个, 更优选 1 ~ 6 个的直链或支链型饱和一价烃部位。所述烷基不仅表示未取代的基团, 还可以表示被如下所述的特定取代基取代的基团。烷基可例举甲基、乙基、丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、十二烷基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、碘甲基、溴甲基等。

[0077] “烯基”表示具有一个或多个碳-碳双键且碳原子数为 2~20 个,优选为 2~10 个,更优选为 2~6 个的直链或支链型一价烃部位。烯基可通过具有碳-碳双键的碳原子或饱和的碳原子被结合。烯基不仅表示未取代的基团,还表示被如下所述的特定取代基取代的基团。烯基可例举乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、戊烯基、5-己烯基、十二烯基等。

[0078] “环烷基”表示具有 3~12 个环碳原子的饱和或不饱和的非芳族一价单环、二环或三环烃部位,还表示被如下所述特定取代基取代的基团。可例举环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环辛基、十氢萘基、金刚烷基、降冰片烯基(即,双环[2,2,1]庚-5-烯基)等。

[0079] “芳基”表示具有 6~40 个,优选具有 6~12 个环原子的一价单环、二环或三环芳烃部位,还表示被如下所述的特定取代基取代的基团。芳基可例举苯基、萘基及茚基等。

[0080] “烷氧基芳基”表示所述芳基中一个或多个氢原子被烷氧基取代的基。烷氧基芳基可例举甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、丁氧基苯基、戊氧基苯基、己氧基苯基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、甲氧基二苯基、甲氧基萘基、甲氧基茚基或甲氧基蒽基(anthracenyl)等。

[0081] “芳烷基”表示所述被定义的烷基中一个或多个氢原子被芳基取代的基,还可以表示被如下所述的特定取代基取代的基团。可例举苄基、二苯甲基及三苯甲基等。

[0082] “炔基”表示具有一个或多个碳-碳三键且碳原子数为 2~20 个,优选为 2~10 个,更优选为 2~6 个的直链或支链型一价烃部位。所述炔基可通过具有碳-碳三键的碳原子或饱和碳原子被结合。炔基还可以表示被如下所述特定取代基取代的基团。可例举乙炔基及丙炔基等。

[0083] “亚烷基”表示碳原子数为 1~20 个,优选为 1~10 个,更优选为 1~6 个的直链或支链型饱和 2 价烃部位。所述亚烷基还可以表示被后述的一定的取代基取代的基团。亚烷基可例举亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基等。

[0084] “亚烯基”表示具有一个或多个碳-碳双键且碳原子数为 2~20 个,优选为 2~10 个,更优选为 2~6 个的直链或支链型 2 价烃部位。所述亚烯基可通过具有碳-碳双键碳原子及/或饱和碳原子被结合。亚烯基还可以表示被如下所述的特定取代基取代的基团。

[0085] “亚环烷基”表示环碳原子为 3~12 个的饱和或不饱和非芳香族 2 价单环、二环或三环烃部位,还可以表示被如下所述的特定取代基取代的基团。可例举环丙烯、环丁烯等。

[0086] “亚芳基”表示具有 6~20 个,优选具有 6~12 个环原子的 2 价单环、二环或三环芳族烃部位,还可以表示被如下所述的特定取代基取代的基团。芳族部分仅包含碳原子。亚芳基可例举亚苯基等。

[0087] “亚芳烷基”表示所述烷基中一个或多个氢原子被芳基取代的 2 价部位,还可以表示被如下所述的特定取代基取代的基团。可例举亚苄基等。

[0088] “亚炔基”表示具有一个或多个碳-碳三键且碳原子数为 2~20 个,优选为 2~10 个,更优选为 2~6 个的直链或支链型 2 价烃部位。所述亚炔基可通过具有碳-碳三键的碳原子或饱和碳原子被结合。亚炔基还可以表示被如下所述的特定取代基取代的基

团。可例举乙炔撑或丙炔撑 (propynylene) 等。

[0089] 上述说明中,取代基“取代或未取代”不仅指各取代基本身,还指进一步被一定的取代基取代的基团。本说明书中,可进一步被取代的取代基例如有卤素、烷基、烯基、炔基、卤烷基、卤烯基、卤炔基、芳基、卤芳基、芳烷基、卤芳烷基、烷氧基、卤烷氧基、羰氧基、卤羰氧基、芳氧基、卤芳氧基、硅烷基或硅氧基等。

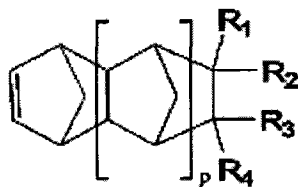
[0090] 所述光反应性聚合物在具有约 150 ~ 450nm 波长的偏光暴露下,可显示其光反应性。例如,可在具有约 200 ~ 400nm 波长,更具体地约 250 ~ 370nm 波长的偏光暴露下,显示其光反应性。与一般只在短波长范围紫外线 (UV) 的偏光条件下显示光反应性的其他种类的光反应性官能团不同,由所述化学式 3 或 4 表示的重复单元中所包含的光反应性官能团,即由化学式 1a ~ 1c 表示的偶氮类官能团,对属于可见光范围或接近其范围的长波长偏光也表现出优异的光反应性及快速的光反应速度。据此,使用常规 i-line 光源,所述光反应性聚合物及包含该聚合物的取向层也能表现优异的光利用率。这是因为所述 i-line 等常规光源,虽然属于可见光但也可发出占相当部分的接近可见光波长的光。即,当使用所述光反应性聚合物时,可利用由这种光源发出的可见光及接近可见光波长的光进行光反应及取向,因此可进一步提高光利用率。进而,所述光反应性聚合物进一步包含具有肉桂酸酯类光反应性官能团的由化学式 2a 或 2b 表示的重复单元时,可利用由光源发出的更宽区域的光来进行光反应及取向,因而能够更进一步提高光利用率。

[0091] 综上所述,所述光反应性聚合物可在约 150 ~ 450nm 的波长范围内的偏光暴露下,可表现出优异的光反应性及快速的光反应速度。更具体地,用约 150 ~ 450nm 波长范围内的光以 50 ~ 900mJ/cm² 的能量,优选以 50 ~ 500mJ/cm² 的能量照射所述光反应性聚合物时,所述化学式 1a ~ 1c 中包含的 C = C 键的伸缩模式强度达到初始值一半为止的时间 (t_{1/2}) 约为 1.5 分钟以下,更具体地为 1 ~ 1.5 分钟,表现出快的光反应速度。

[0092] 另一方面,根据本发明的另一实施例提供一种所述光反应性聚合物的制备方法。所述制备方法的一实施例包括,在包含具有第 10 族过渡金属的预催化剂及助催化剂的催化剂组合物存在下,加成聚合由化学式 1 表示的单体而形成由化学式 3 表示的重复单元的步骤。

[0093] [化学式 1]

[0094]



[0095] 所述化学式 1 中, p、R₁、R₂、R₃ 及 R₄ 如化学式 3 所定义。

[0096] 此时,所述聚合反应可在 10°C ~ 200°C 温度下进行。若所述反应温度低于 10°C,会降低聚合活性,若高于 200°C,则会使催化剂分解,因此不可取。

[0097] 而且,所述助催化剂可包含选自由用于提供能够与所述预催化剂的金属弱配位结合的路易斯碱的第一助催化剂;及用于提供含有第 15 族电子供体配合基的化合物的第二助催化剂所组成的组中的至少一种。优选地,所述助催化剂可使用包括提供所述路易斯碱的第一助催化剂,和提供可选择地含有中性第 15 族电子供体配合基的化合物的第二助催

化剂的催化剂混合物。

[0098] 此时,所述催化剂混合物相对于 1mol 的所述预催化剂,可包含 1 ~ 1000mol 的所述第一助催化剂,及 1 ~ 1000mol 的所述第二助催化剂。如果第一助催化剂或第二助催化剂的含量过低,有可能无法正常发挥催化剂活性,如果含量过大,反而会使催化剂的活性下降。

[0099] 另外,所述包含第 10 过渡金属的预催化剂可以使用具有易于参与路易斯酸-碱反应,从而由中心金属脱离的具有路易斯碱官能团的化合物,从而使得该预催化剂通过提供路易斯碱的第一助催化剂容易分离而使中心过渡金属转化为催化剂活性种。例如有 $[(\text{Allyl})\text{Pd}(\text{Cl})]_2$ (Allylpalladiumchloridedimer)、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd}$ [Palladium(II) acetate]、 $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_2\text{Pd}$ [Palladium(II) acetylacetonate]、 $\text{NiBr}(\text{NP}(\text{CH}_3)_3)_4$ 、 $[\text{PdCl}(\text{NB})\text{O}(\text{CH}_3)]_2$ 等。

[0100] 另外,提供能够与所述预催化剂的金属进行弱配位结合的路易斯碱的第一助催化剂可使用易于与路易斯碱反应以形成过度金属的空位,并且为了稳定如此形成的过度金属,和过度金属化合物进行弱配位结合的化合物或提供该过度金属的化合物。例如有 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 等硼烷、二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸酯(dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate) 等硼酸酯、甲基铝氧烷(MAO) 或 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等烷基铝,或者 AgSbF_6 等过度金属卤化物等。

[0101] 此外,提供含有中性第 15 族电子供体配合基的化合物的所述第二助催化剂可使用烷基膦、环烷基膦或苯膦等。

[0102] 另外,可单独使用所述第一助催化剂和第二助催化剂,也可以将两种助催化剂制成一种盐后,作为用于活化催化剂的化合物使用。例如,使用离子偶合烷基膦和硼烷或硼酸酯化合物而生成的化合物。

[0103] 通过上述方法可制备由化学式 3 表示的重复单元及包含该重复单元的一实施例的光反应性聚合物。而且,通过这种制备方法也可制备由化学式 2a 表示的重复单元,由此也可以形成包含由化学式 3 及 / 或 2a 表示的重复单元的共聚物形式的光反应性聚合物。

[0104] 另一方面,光反应性聚合物包含由化学式 4 表示的重复单元,或有选择地包含由化学式 2b 表示的重复单元时,可根据另一实施例的所述制备方法制备。这种另一实施例的制备方法包括:在包含具有第 4 族、第 6 族或第 8 族过渡金属的预催化剂及助催化剂的催化剂组合物存在下,开环聚合由所述化学式 1 表示的单体而形成由化学式 4 表示的重复单元的步骤。

[0105] 所述开环聚合步骤中,由所述化学式 1 表示的单体所包含的降冰片烯基环中的双键中加氢而进行开环及聚合,制备由所述化学式 4 表示的重复单元及包含该重复单元的光反应性聚合物。另外,这种制备方法也可适用于由化学式 2b 表示的重复单元及包含该重复单元的光反应性聚合物的制备。

[0106] 所述开环聚合,可在含有第 4 族(例如 Ti、Zr、Hf)、第 6 族(例如 Mo、W) 或第 8 族(例如 Ru、Os) 过渡金属的预催化剂;提供能够与所述预催化剂的金属进行弱配位结合的路易斯碱的助催化剂;及能够有选择地增强所述前催化剂金属活性的含有中性第 15 族及第 16 族元素的活化剂(activator) 等组成的催化剂混合物存在下进行。而且,在所述催化剂混合物存在下,基于单体含量添加 1 ~ 100mol% 的可调整分子量大小的 1- 烯烃、2- 烯烃等

直链烯烃 (linearalkene), 在 $10^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行聚合, 并且基于单体含量添加 1 ~ 30 重量%的含有第 4 族 (例如 Ti、Zr) 或第 8 族~第 10 族 (例如 Ru、Ni、Pd) 过度金属的催化剂, 在 $10^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行降冰片烯基环中的双键上的加氢反应。

[0107] 如果所述反应温度过低, 会降低聚合活性, 如果过高则会使催化剂分解, 因此不可取。而且, 如果所述加氢反应温度过低, 会降低加氢反应的活性, 如果过高则会使催化剂分解, 因此不可取。

[0108] 所述催化剂混合物相对于 1mol 的含有第 4 族 (例如 Ti、Zr、Hf)、第 6 族 (例如 Mo、W) 或第 8 族 (例如 Ru、Os) 过度金属的预催化剂, 包含 1 ~ 100,000mol 的提供能够与所述预催化剂的金属进行弱配位结合的路易斯碱的助催化剂; 及 1 ~ 100mol 的能够有选择地增强预催化剂金属活性的含有中性第 15 族及第 16 族元素的活化剂 (activator)。

[0109] 所述助催化剂的含量低于 1mol 时, 催化剂失去活性, 含量多于 100,000mol 时, 会降低催化剂的活性, 因此不可取。根据预催化剂的种类, 或无需使用所述活化剂。活化剂的含量低于 1mol 时, 催化剂失去活性, 多于 100mol 时, 会降低分子量, 因此不可取。

[0110] 加氢反应所使用的含有第 4 族 (例如, Ti、Zr) 或第 8 族~第 10 族 (例如, Ru、Ni、Pd) 过度金属的催化剂的含量相对于于单体含量低于 1 重量%时, 加氢反应不充分, 其含量超过 30 重量%时聚合物变色, 因此不可取。

[0111] 含有所述第 4 族 (例如, Ti、Zr、Hf)、第 6 族 (例如, Mo、W) 或第 8 族 (例如, Ru、Os) 过度金属的预催化剂, 可使用具有易于参与路易斯酸-碱反应而与中心金属脱离的官能团的如 TiCl_4 、 WCl_6 、 MoCl_5 或 RuCl_3 及 ZrCl_4 等过度金属化合物, 使得通过提供路易斯酸的助催化剂容易脱离, 从而使中心过度金属转化为催化剂活性种。

[0112] 另外, 提供能够与所述预催化剂的金属进行弱配位结合的路易斯碱的助催化剂, 可使用如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 等硼烷或硼酸酯、甲基铝氧烷 (MAO) 或 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 或 $\text{Al}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 等烷基铝、卤代铝、卤代烷基铝。或者代替铝可使用锂 (lithium)、镁 (magnesium)、锗 (germanium)、铅、锌、锡、硅等置换体。这种助催化剂可包含, 易于与路易斯碱反应而形成过度金属的空位, 并且为了稳定由此生成的过度金属而与过度金属化合物弱配位结合的化合物或提供该过渡金属的化合物。

[0113] 聚合中可添加活化剂, 但根据前催化剂的种类或无需使用活化剂。能够增强所述前催化剂金属活性的含有中性第 15 族及第 16 族元素的活化剂 (activator) 有, 水、甲醇、乙醇、异丙醇、苯甲醇、苯酚、乙硫醇 (ethylmercaptan)、2-氯乙醇、三甲胺、三乙胺、吡啶 (pyridine)、环氧乙烷 (ethyleneoxide)、过氧化苯甲酰 (benzoylperoxide)、叔丁基过氧化物 (t-butylperoxide) 等。

[0114] 加氢反应中所使用的含有第 4 族 (例如, Ti、Zr) 或第 8 族~第 10 族 (例如, Ru、Ni、Pd) 过度金属的催化剂为可即刻溶于溶剂的均质 (homogeneous) 形状, 或者所述金属催化剂配位化合物负载于粒子载体上的催化剂。所述粒子载体, 优选二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅 / 氧化铬、二氧化硅 / 氧化铬 / 二氧化钛、二氧化硅 / 氧化铝、磷酸铝凝胶、甲硅烷基化硅石、硅铝水胶、蒙脱黏土或沸石。

[0115] 通过上述方法可制备由化学式 4 表示的重复单元及包含该重复单元的另一实施例的光反应性聚合物。而且, 通过这一制备方法可制备由化学式 2b 表示的重复单元, 由此也可形成包含由化学式 4 及 / 或 2b 表示的重复单元的聚合物形状的光反应性聚合物。

[0116] 另一方面,根据本发明的又一实施例提供一种包含所述光反应性聚合物的取向层。所述取向层除了包含薄膜形式之外,还可包含胶片形式的取向层。根据本发明的又一实施例提供一种包括所述取向层和取向层上的液晶层的液晶延迟膜。

[0117] 除了包含作为光取向聚合物的光反应性聚合物外,可使用本领域中已知的材料和制备方法制备所述取向层及液晶延迟膜。

[0118] 例如,混合所述光反应性聚合物、粘合剂树脂及光引发剂,并在有机溶剂中溶解,得到涂布组合物后,将其涂布组合物涂布在衬底上,经 UV 固化形成所述取向层。

[0119] 此时,所述粘合剂树脂可使用丙烯酸盐类树脂,具体地可使用季戊四醇三丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三醇(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯等。所述光引发剂可使用能够用于取向层的已知的常规光引发剂而不受特别限制。例如,可使用已知商品名为 Irgacure907,819 的光引发剂。

[0120] 另外,所述有机溶剂可使用甲苯、苯甲醚、氯苯、二氯乙烷、环己烷、环戊烷、丙二醇甲醚醋酸酯等。因所述光反应性降冰片烯类共聚物对大多数有机溶剂表现出优异的溶解度,所以对此不作特别限制,可使用各种有机溶剂。

[0121] 所述涂布组合物中,包含所述光反应性聚合物、粘合剂树脂及光引发剂的固形粉的浓度为 1 ~ 15 重量%,而为了以胶片形式浇铸所述取向层,优选为 10 ~ 15 重量%,而为了以薄膜形式形成,优选为 1 ~ 5 重量%。

[0122] 如此形成的取向层可形成在衬底上,且形成在液晶下面以起到取向的作用。此时,所述衬底可使用包含环状聚合物的衬底、包含丙烯酸聚合物的衬底或包含纤维素聚合物的衬底等,并使用刮棒涂布、旋转涂布、刮板涂布等方法,在所述衬底上涂布所述涂布组合物后,经 UV 固化而形成取向层。

[0123] 所述 UV 固化过程中可能发生光取向,在此步骤中可照射波长范围为约 150 ~ 450nm 的偏振 UV 来进行取向处理。此时,曝光能量约为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{J}/\text{cm}^2$,优选约 $500\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 。

[0124] 所述 UV 可适用选自通过使 UV 透过或反射于①利用石英玻璃、钠钙玻璃、无钠钙玻璃等透明基板表面上涂布介电各向异性物质的基板的偏振装置;②精密沉积铝或金属线的偏振板;或③基于石英玻璃反射的布鲁斯特(Brewster)偏振装置等的方法来进行偏振处理的 UV 中的偏振 UV。

[0125] 照射所述 UV 时的基板温度优选为常温。但必要时,可以在将基板加热到 100°C 以下温度范围内的状态下照射 UV。通过所述一系列过程形成的涂层的厚度优选为 30 ~ 1000nm。

[0126] 通过上述方法形成取向层,在其上面形成液晶层,从而以常规方法制备液晶延迟膜。

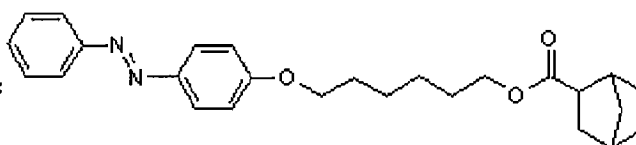
[0127] 上述取向层或液晶延迟膜也可适用于展现立体影像的光学胶片或光滤波器。

[0128] 根据本发明的又一实施例提供一种包含所述取向层的显示器件。这种显示器件可应用于,为了液晶取向而包含所述取向层的液晶显示器,或者用于展现立体影像的光学胶片或滤波器中包含所述取向层的立体影像显示器等。这些显示器件的结构除包含所述光反应性聚合物及取向层这一点之外,其结构以常规器件的结构为准,因此省略其详细说明。

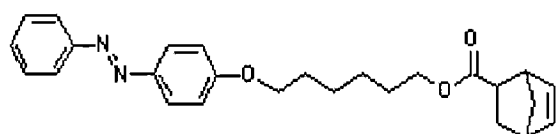
[0129] 为了帮助理解本发明,下面提出优选实施例。然而以下实施例只是用来示意地表

示本发明,并不能仅用其限定本发明。

[0130] 在以下实施例中,涉及对空气或水敏感的化合物的所有操作均使用标准舒伦克技术 (standard Schlenk technique) 或干箱法 (dry box method) 实施。核磁共振 (NMR) 谱是通过使用布鲁克 300 分光计 (Bruker 300 spectrometer) 来获得的,此时 ^1H NMR 在 300MHz 下,并且 ^{13}C NMR 是在 75MHz 下分别进行检测。开环加氢聚合物的分子量和分子量分布通过使用 GPC (gel permeation chromatography) 来检测,此时以聚苯乙烯 (poly styrene) 试样作为标准。甲苯由钾/苯甲酮 (potassium/benzo phenone) 蒸馏精炼,二氯甲烷由 CaH_2 蒸馏精炼。

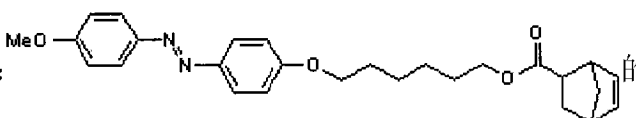
[0131] < 实施例 1 > :  的聚合

[0132] 在 250mL 舒伦克 (Schlenk) 烧瓶中,加入作为单体的

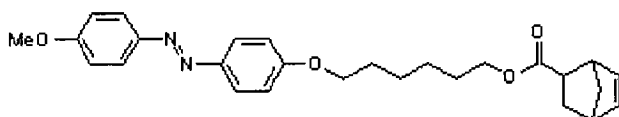
1.26g (3mmol)  和用溶剂精炼的 3mL 甲苯。然后在

该烧瓶中,作为催化剂加入溶于 1mL 二氯甲烷的 6.73mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 7.76mg 三环己基膦,作为助催化剂加入 6.53mg 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐 (dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate),在 90°C 温度下搅拌反应 18 小时。

[0133] 反应 18 小时后,将所述反应物放入过量的乙醇中得到白色聚合物沉淀物。使用玻璃漏斗过滤该沉淀物,以收集聚合物,将收集到的聚合物在 60°C 真空烘箱中干燥 24 小时得 1.19g 聚合物 ($M_w = 31,000$; $\text{PDI} = 1.7$; 产率 = 94%)。将实施例 1 中制得的聚合物的 ^1H NMR 数据表示在图 1 中。

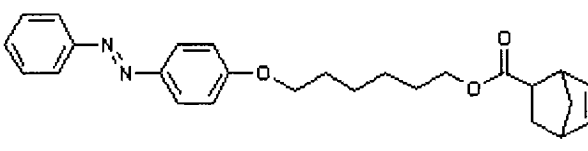
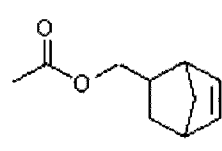
[0134] < 实施例 2 > :  的聚合

[0135] 在 250mL schlenk 烧瓶中,加入作为单体的 3.0g (6.69m

mol)  和用溶剂精炼的 4mL 甲苯。然后在该烧

瓶中,作为催化剂加入溶于 1mL 二氯甲烷的 0.75mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 0.86mg 三环己基膦,作为助催化剂加入 0.72mg 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,在 90°C 温度下搅拌反应 18 小时。

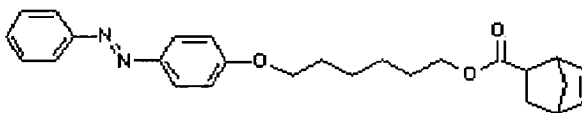
[0136] 反应 18 小时后,将所述反应物放入过量的乙醇中得到了白色聚合物沉淀物。使用玻璃漏斗过滤该沉淀物,以收集聚合物,并将收集到的该聚合物在 60°C 真空烘箱中干燥 24 小时得 2.55g 聚合物 ($M_w = 56,000$; $\text{PDI} = 1.9$; 产率 = 85%)。

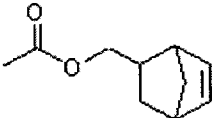
[0137] < 实施例 3 > :  和  的共

聚合

[0138] 在 250mL schlenk 烧瓶中,加入作为单体的

0.628 g (1.5 mmol)

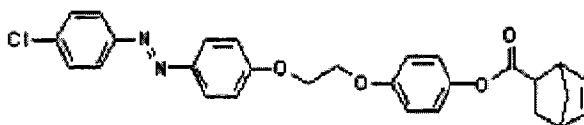


0.249g (1.5mmol)  和用溶剂精炼的 3mL 甲苯。然后在烧瓶中,作为催化

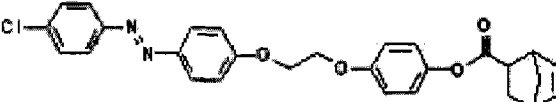
剂加入溶于 1mL 二氯甲烷的 6.73mg Pd(OAc)₂ 和 7.76mg 三环己基膦,作为助催化剂加入 6.53mg 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,在 90℃ 温度下搅拌反应 18 小时。

[0139] 反应 18 小时后,将所述反应物放入过量的乙醇中得到白色聚合物沉淀物。使用玻璃漏斗过滤该沉淀物,以收集聚合物,并将收集到的聚合物在 60℃ 真空烘箱中干燥 24 小时得到 0.75g 共聚物 ($M_w = 29,000$; $PDI = 2.1$; 产率 = 86%)。

[0140] < 实施例 4>:



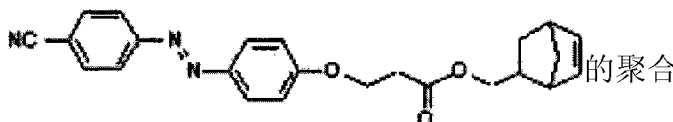
[0141] 在 250 mL schlenk 烧瓶中,加入作为单体的

1.46g (3mmol)  和用溶剂精炼的 3mL 甲苯。然后在

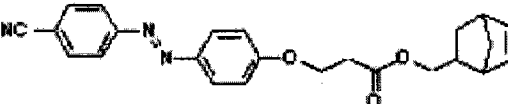
该烧瓶中,作为催化剂加入溶于 1mL 二氯甲烷的 6.73mg Pd(OAc)₂ 和 7.76mg 三环己基膦,作为助催化剂加入 6.53mg 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,在 90℃ 温度下搅拌反应 18 小时。

[0142] 反应 18 小时后,将所述反应物放入过量的乙醇中得到黄色聚合物沉淀物。使用玻璃漏斗过滤该沉淀物,以收集聚合物,并将收集到的聚合物在 60℃ 真空烘箱中干燥 24 小时得到 0.88g 共聚物 ($M_w = 61,000$; $PDI = 2.6$; 产率 = 64%)。

[0143] < 实施例 5>:



[0144] 在 250 mL Schlenk 烧瓶中,加入作为单体的

1.2g (3mmol)  和用溶剂精炼的 3mL 甲苯。然后在烧

瓶中,作为催化剂加入溶于 1mL 二氯甲烷的 6.73mg Pd(OAc)₂ 和 7.76mg 三环己基膦,作为助催化剂加入 6.53mg 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,在 90℃ 温度下搅拌反应 18 小时。

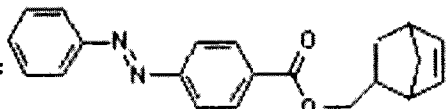
[0145] 反应 18 小时后,将所述反应物放入过量的乙醇中得到黄色聚合物沉淀物。使用玻璃漏斗过滤该沉淀物,以收集聚合物,并将收集到的聚合物在 60℃ 真空烘箱中干燥 24 小时得到 1.06g 共聚物 ($M_w = 47,000$; $PDI = 3.5$; 产率 = 51%)。

[0146] < 实施例 6>: 5-降冰片烯-2-甲醇的开环聚合 (ring opening metathesis polymerization) 及加氢反应 (hydrogenation)

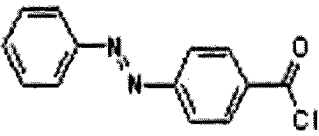
[0147] Ar 气氛下,250ml Schlenk 烧瓶中,加入 6.20g (50mmol) 5-降冰片烯-2-甲醇后,再加入用溶剂精炼的 34g 甲苯。将该烧瓶保持在聚合温度 80℃ 的状态下,先加入作为助催化剂的 11.4mg (1.0mmol) 三乙基铝 (triethylaluminum)。接着添加以 1 : 3 的比例混合有

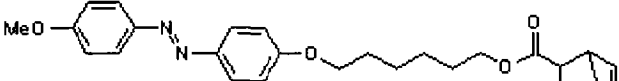
六氯化钨 (WCl₆) 和乙醇的 0.01M(mol/L) 甲苯溶液 1ml (0.01mmol WCl₆, 0.03mmol 乙醇)。最后添加作为分子量调整剂的 0.84g (7.5mmol) 1-辛烯后, 在 80°C 温度下搅拌反应 18 小时。反应结束后, 在聚合液中滴入少量聚合终止剂乙基乙烯基醚 (ethyl vinyl ether) 并搅拌 5 分钟。

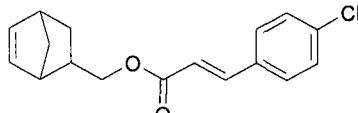
[0148] 将所述聚合液转移到 300mL 高压反应器中, 加入 0.06mL 三乙基铝 (TEA)。接着添加 0.50g 格雷斯雷尼镍 (grace raney Nickel) (水中的淤浆相) 后, 将氢压力保持在 80atm, 并在 150°C 温度下搅拌反应 2 小时。反应结束后, 将聚合液滴入丙酮中进行沉淀后过滤, 并在 70°C 真空烘箱中干燥 15 小时。制得 5.62g 5-降冰片烯-2-甲醇的开环加氢聚合物 (ring-opened hydrogenated polymer) (产率 = 90.6%; Mw = 69,900; PDI = 4.92)。

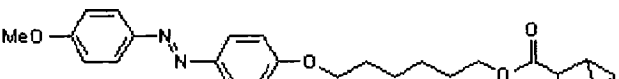
[0149] < 实施例 7 > :  的开环加氢聚合物的合成

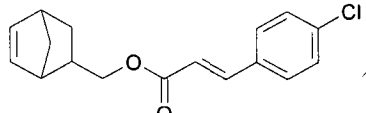
[0150] 在 250mL 2-广口烧瓶 (neckflask) 中, 加入实施例 6 中制得的 5-降冰片烯-2-甲醇的开环加氢聚合物 (15g, 0.121mol)、三乙胺 (Aldrich, 61.2g, 0.605mol)、50mL THF 后, 在 0°C

的冰-水浴中搅拌。使 (32.5g, 0.133mol) 60mL  溶于 THF 中后, 慢慢放入另一烧瓶中。10 分钟后将反应物温度提高到常温后再搅拌 18 小时。用乙酸乙酯稀释溶液, 使用分液漏斗转移并用水和 NaHCO₃ 清洗数次, 然后将反应液滴入丙酮中沉淀并过滤, 并在 70°C 真空烘箱中干燥 15 小时 (产率: 93%)。

[0151] < 实施例 8 > :  和

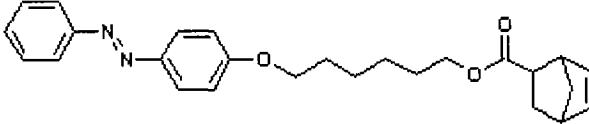
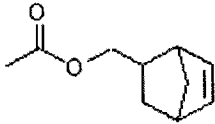
 的共聚合

[0152] 在 250mL Schlenk 烧瓶中, 加入作为单体的 0.674g (1.5mmol)  和

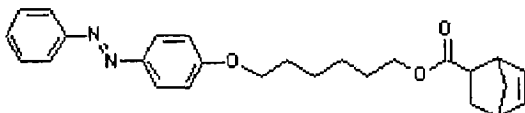
0.43g (1.5mmol)  及用溶剂精炼的 3mL 甲苯。然后在该烧瓶中, 作

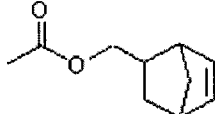
为催化剂加入溶于 1mL 二氯甲烷的 26.73mg Pd(OAc)₂ 和 7.76mg 三环己基膦, 作为助催化剂加入 6.53mg 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 在 90°C 温度下搅拌反应 18 小时。

[0153] 反应 18 小时后, 将所述反应物放入过量的乙醇中得到浅黄色聚合物沉淀物。使用玻璃漏斗过滤该沉淀物, 以收集聚合物, 并将收集到的聚合物在 60°C 真空烘箱中干燥 24 小时得到 0.91g 共聚物 (Mw = 92,000; PDI = 2.96; 产率 = 82%)。

[0154] <比较例 1>:  和  的共

聚合

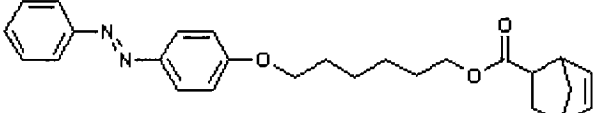
[0155] 在 250 mL Schlenk 烧瓶中, 加入作为单体的 0.251 g (0.6 mmol)  和 0.398 g (2.4 m

mol)  及用溶剂精炼的 3 mL 甲苯。然后在烧瓶中, 作为催化剂加入溶于 1 mL

二氯甲烷的 6.73 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 7.76 mg 三环己基膦, 作为助催化剂加入 6.53 mg 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 在 90°C 温度下搅拌反应 18 小时。

[0156] 反应 18 小时后, 将所述反应物放入到过量的乙醇中得到白色聚合物沉淀物。使用玻璃漏斗过滤该沉淀物, 以收集聚合物, 并将收集到的聚合物在 60°C 真空烘箱中干燥 24 小时得到 0.53 g 共聚物 ($M_w = 26,000$; $\text{PDI} = 1.88$; 产率 = 82%)。将比较例 1 的聚合物的 $^1\text{H NMR}$ 数据表示在图 2 中。

[0157] <制备例 1>: 使用实施例 1 的聚合物来制备取向层

[0158] 将使用所述实施例 1 中合成的  单体的

光反应性聚合物, 以 2 重量% 的浓度溶解于 c-戊酮 (c-pentanone) 溶剂中, 以辊涂法将其涂布在厚度为 80 微米的聚乙二醇对苯二甲酸酯 (商品名: SH71, 韩国 SKC 公司生产) 基板上, 干燥后的厚度达到 1000 \AA 。然后, 在 80°C 烘箱中加热 3 分钟, 以除去涂布膜内部溶剂, 从而形成涂布膜。

[0159] 曝光光源采用强度为 200 mW/cm^2 的高压汞灯, 并使用 Moxtek 公司制造的线栅 (Wire-grid) 偏振器, 获得与胶片排列方向垂直偏振的 UV, 用此光源照射涂布膜 5 秒钟取得液晶排列, 以形成取向层。

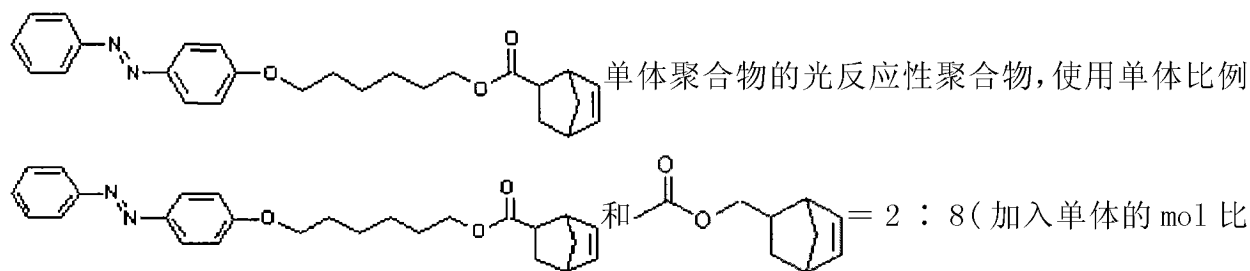
[0160] 然后, 将以 95.0 重量% 的 UV 聚合性氰基联苯基丙烯酸酯和作为光引发剂混合有 5.0 重量% 艳佳固 907 (瑞士 Ciba-Geigy 公司生产) 的固形粉, 溶于甲苯溶剂中, 以使相对于 100 重量的液晶溶液的液晶含量达到 25 重量份, 从而制得可聚合的反应性液晶溶液。

[0161] 用辊涂布法将制得的液晶溶液涂布在所述已形成的光取向层上, 直至干燥后的厚度达到 $1 \mu\text{m}$, 之后在 80°C 温度下干燥 2 分钟使液晶分子得以取向。用强度为 200 mW/cm^2 的高压汞灯作为光源的未偏振的 UV, 照射已排列的液晶胶片, 以固定液晶取向状态, 从而制得延迟膜。

[0162] 对于上述制得的延迟膜的取向性, 用透光仪 (transmittance) 测量偏振板之间漏光来进行比较, 并使用 Axoscan (Axomatrix 公司制造) 检测了定量性相差值。

[0163] <比较制备例 1>

[0164] 除了代替实施例 1 中所使用的纯 100 %



例) 的共聚物外, 与制备例 1 相同方法制备了取向层。

[0165] < 试验例 1 >

[0166] 光反应性评价 -FT-IR 光谱

[0167] 对于取向层的光反应性的评价, 观察制备例 1 ~ 比较制备例 1 中制得的液晶取向层的 FT-IR 光谱, 以在曝光 (使用具有 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 强度的汞灯) 下所述化学式 1a ~ 1c 的聚合物中 C = C 键伸缩模式的强度达到初始值一半为止的时间 ($t_{1/2}$) 和能量换算值 ($E_{1/2} = 20\text{mW}/\text{cm}^2 \times t_{1/2}$) 作为基准进行了评价。其结果表示在下表 1 中。

[0168] 比较 $t_{1/2}$ 可知, 与比较制备例 1 的 $t_{1/2}$ 相比, 制备例 1 的 $t_{1/2}$ 缩短了约 1/2 以上, 由此可以确认使用实施例的聚合物, 液晶取向层的取向速度更快。

[0169] 【表 1】

	$T_{1/2}(\text{分})$	$E_{1/2}(\text{J}/\text{cm}^2)$
[0170] 制备例 1	0.9	1.1
比较制备例 1	2.2	2.6

[0171] < 试验例 2 >

[0172] 取向性评价 (漏光程度评价)

[0173] 对于取向层取向性的评价, 使用偏振显微镜在垂直配置两个偏振器之间, 观察了制备例 1 及比较制备例 1 中制得的液晶延迟膜。即, 以厚度 80 微米的聚乙二醇对苯二甲酸酯 (商品名: SH71, 韩国 SKC 公司生产) 作为基准, 在垂直配置的偏振器之间, 放入制备例 1 及比较制备例 1 中制得的液晶延迟膜后, 用偏振显微镜观察照射光透过偏振板和延迟膜的程度, 以此测量漏光程度。制备例 1 的延迟膜其液晶取向不受入射光波长的影响, 取向方向均匀, 而使用比较制备例 1 的取向层时, 取向能力下降, 导致液晶取向方向不均匀。

[0174] < 试验例 3 >

[0175] 使用实施例 1 中合成的光反应性聚合物测试了各向异性及 UV 反应性。将溶解所述聚合物的 2wt% 环戊烷溶液, 以 1000rpm 速度旋涂在硅片上后, 在 80 度的烘箱中干燥 1 分钟。使用强度为 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ 的通过 UV 灯 (水平 82%) 偏振的 UV, 照射约 60 秒钟 (以 365nm 标准, $0.9\text{J}/\text{cm}^2$ 能量照射), 观察其变化。其结果表示在图 3 中。参照图 3, 确认到偏振 UV 照射后形成各向异性。样本的放置方向与偏振 UV 照射方向垂直时, 与平行时相比显示更打大的吸光率 (absorbance) 值, 由此可知沿偏振 UV 的垂直方向形成各向异性。另外, 通过这些试验可知, 实施例的光反应性聚合物, 对以往光反应性聚合物不易显示其光反应性的 365nm 长波长的偏振光, 也表现出优异的光反应性。

[0176] 根据本发明的光反应性聚合物作为主要重复单元包含玻璃化转变温度高的降冰片烯类重复单元, 因此可表现优异的热稳定性。而且, 所述光反应性聚合物包含含量相对较

多的含有特定偶氮类光反应性官能团的降冰片烯类重复单元,因此不仅显著提高了光反应速度,而且表现出优异的取向性及光利用率。

[0177] 因此,使用所述光反应性聚合物,能够提供具有优异特性的取向层及液晶延迟膜等,还能大幅提高制程效率。

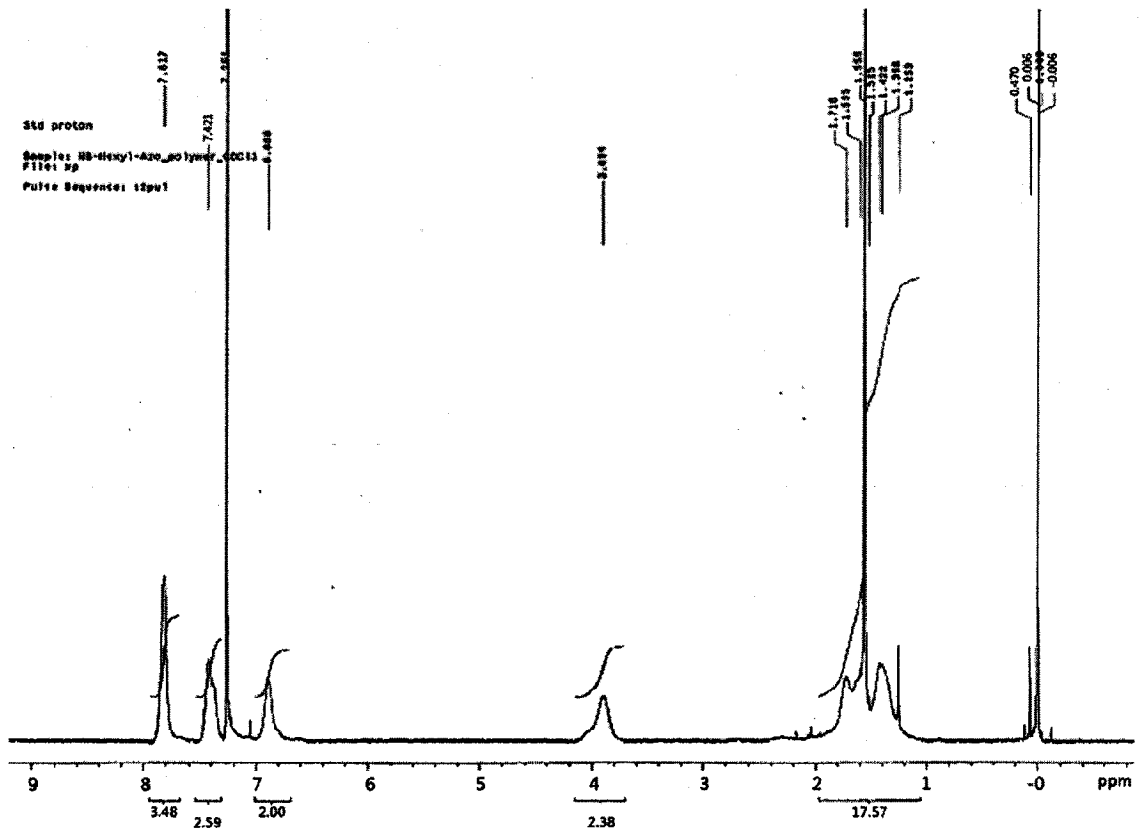


图 1

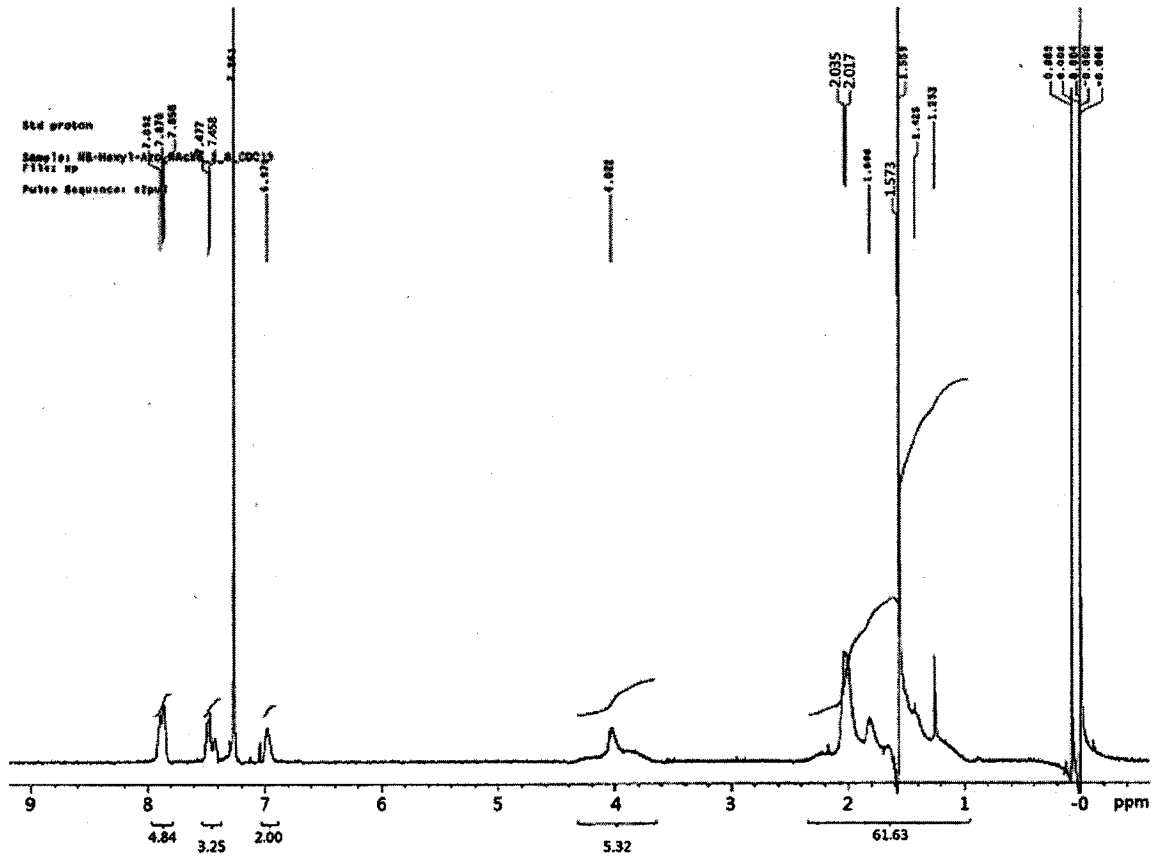
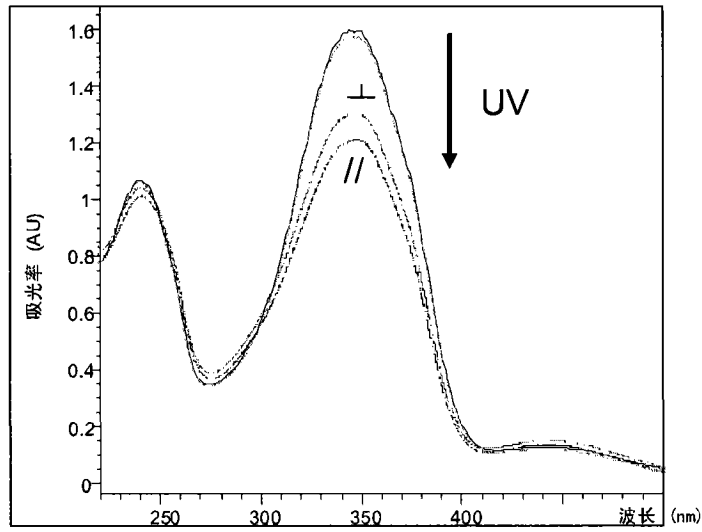


图 2

偏振UV照射 0.9J/cm²@365nm



UV照射后立即进行

图 3