



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118871548 A

(43) 申请公布日 2024.10.29

(21) 申请号 202380027113.8

(22) 申请日 2023.03.08

(30) 优先权数据

22162400.0 2022.03.16 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/055888 2023.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/174773 EN 2023.09.21

(71) 申请人 罗利克技术有限公司

地址 瑞士

(72) 发明人 F·林克尔 J-F·埃克特

R·贝沙拉 唐谦

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张钦

(51) Int.Cl.

G09K 19/56 (2006.01)

权利要求书2页 说明书46页

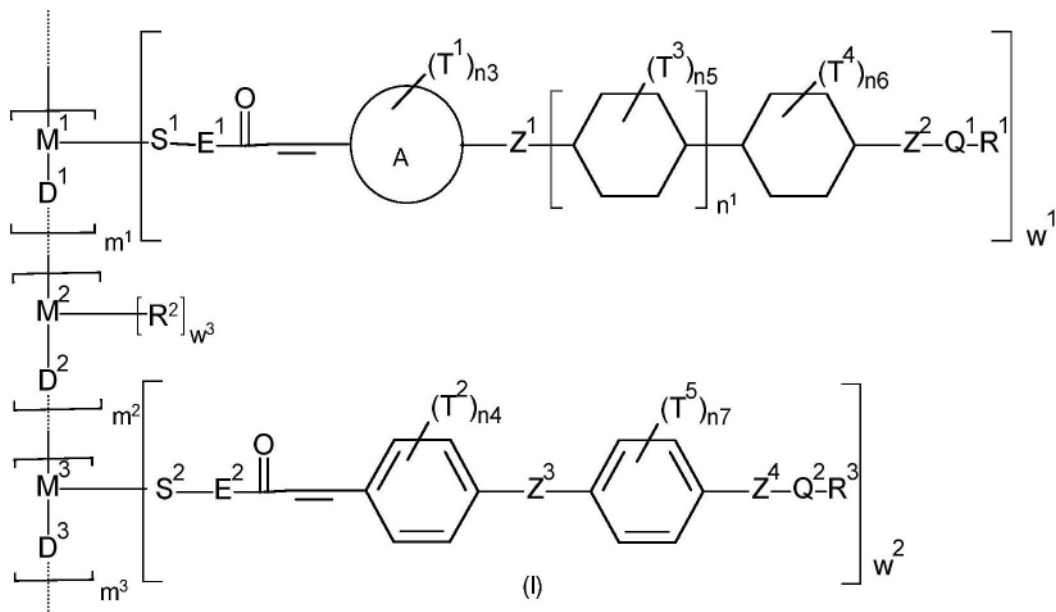
(54) 发明名称

光配向材料

(57) 摘要

本发明涉及式(I)的光配向化合物、制备这种化合物的方法、通过所述方法获得的光配向组合物、所述组合物作为液晶的取向层以及用于构建非结构化和结构化光学元件和多层体系(特别是液晶显示器)的用途。

1. 下式 (I) 的化合物:



其中:

M^1 、 M^2 和 M^3 彼此独立地表示选自下述的未被取代或被取代的碳环或杂环的芳族或非芳族二胺基团:五或六个原子的单环,两个相邻的五或六个原子的单环,八、九或十个原子的双环体系,十三或十四个原子的三环体系,和通过直链或支化的被取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷二基连接的单环、双环或三环,其中所述 C_1 - C_{20} 烷二基是未被取代的或者被二-(C_1 - C_{20} 烷基)氨基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可独立地被连接基团替代;

D^1 、 D^2 和 D^3 彼此独立地表示未被取代或被取代的脂族基团、脂环族基团、或者碳环或杂环的芳族基团,其被至少两个羧酸基团或活化的羧基或酸酐基团取代;

m^1 、 m^2 或 m^3 彼此独立地表示共聚单体的摩尔分数,且 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.7$,和 $0 \leq m^3 < 1$;

S^1 和 S^2 彼此独立地表示间隔单元;

E^1 和 E^2 彼此独立地表示芳族基团、氧原子、硫原子、-NH-、-N(C_1 - C_6 烷基)-、- CR^4R^5 ,其中 R^4 和 R^5 彼此独立地为氢,或者环状的、直链或支化的被取代或未被取代的 C_1 - C_{30} 烷基,其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可以彼此独立地被连接基团替代,且条件是: R^4 和 R^5 中的至少一个不是氢;

A表示未被取代或被取代的碳环或杂环的芳族基团;

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 彼此独立地表示桥接基团;

Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示单键,或者直链或支化的被取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷二基,其是未被取代的或被二-(C_1 - C_{20} 烷基)氨基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可独立地被连接基团替代;

R^2 表示氢,或者直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基,其是未被取代的或被二-(C_1 - C_{20} 烷基)氨基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可独立地被连接基团替代;

R^1 和 R^3 彼此独立地表示氢或 $C_cH_\alpha F_\beta$,其中c是0-20的整数, α 和 β 分别是0至 $2c+1$ 的整数,其

中 $\alpha+\beta=2c+1$;

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 和 T^5 彼此独立地表示氢, 卤素, 羟基, 硝基, 氰基或羧基, 和/或环状的、直链或支化的 C_1 - C_{30} 烷基, 其是未被取代的或者被卤素、丙烯酰氧基、烷基丙烯酰氧基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷氧基羰基氧基、烷基氧代羰基氧基、乙烯基、乙烯基氧基和/或烯丙基氧基单取代或多取代;

n^1 为0、1或2, n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 和 n^7 彼此独立地表示0、1、2或3;

w^3 表示0、1、2、3或4;

w^1 和 w^2 彼此独立地表示1、2、3或4, 条件是: 如果 w^1 或 w^2 为2、3或4, 则每个 S^1 和 S^2 , E^1 和 E^2 , Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 , Q^1 和 Q^2 , R^2 、 R^1 和 R^3 , T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 和 T^5 , n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 和 n^7 可相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的化合物, 其中A为被取代的或未被取代的亚苯基、萘、二亚苯基或三亚苯基环。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的化合物, 其中 m^1 、 m^2 或 m^3 彼此独立地表示共聚单体的摩尔分数, 且其中 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 和 $0 \leq m^3 < 1$ 。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物, 其中 R^2 表示氢、直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、或者直链或支化的 C_1 - C_{16} 氟烷基。

5. 一种组合物, 其包含至少一种权利要求1-4所述的式(I)的化合物。

6. 一种制备权利要求1所述的式(I)的化合物的方法, 其包括使至少一种二胺 M^1 、 M^2 或 M^3 与至少一种 D^1 、 D^2 和 D^3 聚合, 所述至少一种 D^1 、 D^2 和 D^3 彼此独立地表示未被取代或被取代的脂族基团、脂环族基团、或者碳环或杂环的芳族基团, 其被至少两个羧酸基团或活化的羧基或酸酐基团取代。

7. 根据权利要求1-4所述且可根据权利要求6所述的方法获得的化合物(I)或组合物。

8. 一种聚合物、共聚物或低聚物层, 其包含权利要求1-4所述的式(I)的化合物。

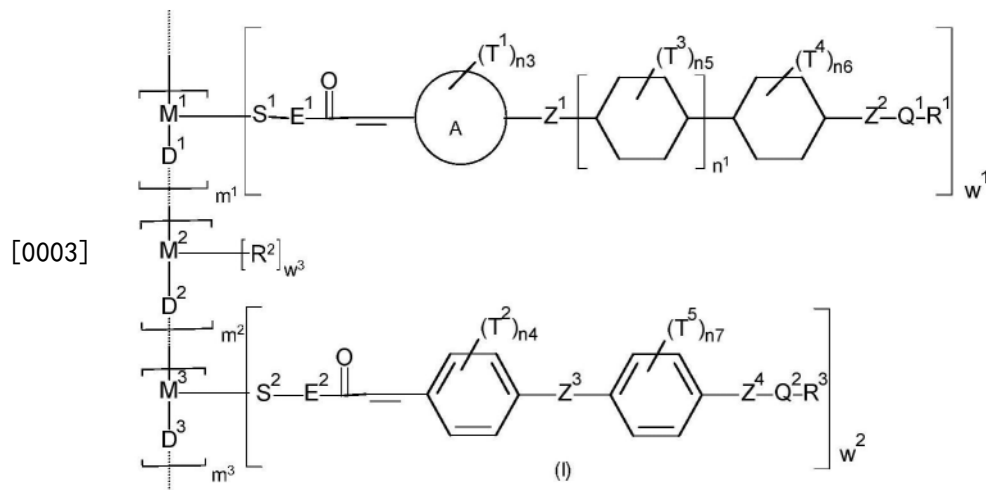
9. 权利要求1-4中任一项所述的化合物或权利要求6所述的组合物在制造光学或电光器件中的用途。

10. 一种光学或电光器件, 其包括权利要求1-4中任一项所述的化合物、权利要求5所述的组合物或权利要求8所述的聚合物、共聚物或低聚物层。

光配向材料

[0001] 本发明涉及式(I)的光配向化合物、制备这种化合物的方法、通过所述方法获得的光配向组合物、所述组合物作为液晶的取向层以及用于构建非结构化和结构化光学元件和多层体系(特别是液晶显示器)的用途。对开发用于光学和电光应用的新光配向材料的需求日益增长。如今,消费者和大规模制造工艺对绿色技术的需求日益增加。特别是在显示器行业,需要不断通过减少不同工艺步骤中的功率消耗和持续时间来提高生产效率。另一方面,消费者更喜欢观看大尺寸更高清晰度的电视,但这通常会消耗高能量。降低能耗的一种方法是降低背光所需的强度。Y. Yamada、Q. Tang、M. Koechlin和Y. Yamaoto在Late-News Paper, SID 2017DIGEST, 第708-711页中描述了有效利用背光需要高透射率。

[0002] 本发明发现了新的光配向材料,其可以实现经济的制造工艺和低能耗的LCD,而不会降低所需的技术性能。因此,在本发明中,发现了一种下式(I)的化合物,优选光配向共聚物:



[0004] 其中:

[0005] M^1 、 M^2 和 M^3 彼此独立地表示未被取代或被取代的碳环或杂环的芳族或非芳族二胺基团,其选自五或六个原子的单环,两个相邻的五或六个原子的单环,八、九或十个原子的双环体系,十三或十四个原子的三环体系,和通过直链或支化的被取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷二基连接的单环、双环或三环,所述 C_1 - C_{20} 烷二基是未被取代的或被二-(C_1 - C_{20} 烷基)氨基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可独立地被连接基团替代;

[0006] D^1 、 D^2 和 D^3 彼此独立地表示未被取代或被取代的脂族基团、脂环族基团、或者碳环或杂环的芳族基团,其被至少两个羧酸基团、或活化的羧基或酸酐基团取代;

[0007] m^1 、 m^2 或 m^3 彼此独立地表示共聚单体的摩尔分数, $0 < m^1 < 1$, $0 \leq m^2 \leq 0.7$, 和 $0 \leq m^3 < 1$; 优选 $0 < m^1 < 1$, $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 和 $0 \leq m^3 < 1$;

[0008] S^1 和 S^2 彼此独立地表示间隔单元;

[0009] E^1 和 E^2 彼此独立地表示芳族基团、氧原子、硫原子、-NH-、-N(C_1 - C_6 烷基)-、- CR^4R^5 , 其中 R^4 和 R^5 彼此独立地为氢,或者环状的、直链或支化的被取代或未被取代的 C_1 - C_{30} 烷基,其

中一个或多个C-、CH-、CH₂-基团可彼此独立地被连接基团替代,且条件是:R⁴和R⁵中的至少一个不是氢;

[0010] A表示未被取代或被取代的碳环或杂环的芳族基团,优选A是未被取代或被取代的亚苯基、萘、二亚苯基或三亚苯基,更优选地,A是未被取代或被取代的亚苯基;

[0011] Z¹、Z²、Z³和Z⁴彼此独立地表示桥接基团,其优选选自

[0012] - (CO) -、- (CO)O-、-O(CO) -、-O(CO)O-、-O-、- (CO)NH-或单键;

[0013] Q¹和Q²彼此独立地表示单键、或者直链或支化的被取代或未被取代的C₁-C₂₀烷二基,其未被取代或被二- (C₁-C₂₀烷基) 氨基、C₁-C₆烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、CH₂-基团可独立地被连接基团替代;

[0014] R²表示氢,或者直链或支化的C₁-C₂₀烷基,其未被取代或被二- (C₁-C₂₀烷基) 氨基、C₁-C₆烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、CH₂-基团可独立地被连接基团替代,优选R²表示氢、甲基或三氟甲基;

[0015] R¹和R³彼此独立地表示氢或C_cH_αF_β,其中c是0-20的整数,α和β分别是0至2c+1的整数,其中α+β=2c+1;

[0016] T¹、T²、T³、T⁴和T⁵彼此独立地表示氢,卤素羟基,硝基,氰基或羧基,和/或环状的、直链或支化的C₁-C₃₀烷基,其是未被取代的或者被卤素、丙烯酰氧基、烷基丙烯酰氧基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷氧基羰基氧基、烷氧代羰基氧基、乙烯基、乙烯基氧基和/或烯丙基氧基单取代或多取代的,其中所述烷基残基优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-10个碳原子,所述烷基残基的优选取代基为氢、甲基、三氟甲基、氟和/或氯,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、CH₂-基团可彼此独立地被连接基团替代;优选地,连接基团选自-O-、- (CO) -、- (CO)O-和-O(CO) -;更优选地,T¹、T²、T³、T⁴和T⁵表示氢、甲基、三氟甲基、或烷基残基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、CH₂-基团可彼此独立地被连接基团替代;优选地,连接基团选自-O-、- (CO) -、- (CO)O-和/或-O(CO) -;

[0017] n¹为0、1或2,优选为0或1,更优选为1;

[0018] n³、n⁴、n⁵、n⁶和n⁷彼此独立地表示0、1、2或3;优选地,n³、n⁴、n⁵、n⁶和n⁷表示0或1;更优选地,n⁴、n⁵、n⁶和n⁷为0和n³为0或1;

[0019] w³表示0、1、2、3或4;优选地,0、1或2;

[0020] w¹和w²彼此独立地表示0、1、2、3或4;

[0021] 条件是:如果w¹或w²为2、3、或4,则每个S¹和S²,E¹和E²,Z¹、Z²、Z³和Z⁴,Q¹和Q²,R²、R¹和R³,T¹、T²、T³、T⁴和T⁵,n¹、n³、n⁴、n⁵、n⁶和n⁷可是相同或不同的,优选是相同的;

[0022] 优选地,式(I)的化合物,其中优选地,如果w¹或w²或w³>1,则式(I)的侧链连接至基团M¹、M²或/和M³内的单个原子、优选碳原子上,或者它们连接至基团M¹、M²或/和M³内的不同原子位置上,或者它们连接至基团M¹、M²或/和M³内的相邻的原子位置上,或/和它们可以间隔更远地连接。

[0023] 应该理解,在本发明的上下文中,如果m²为0,则在M²处也没有侧链,且如果m³为0,则在M³处也没有侧链。

[0024] 在本发明上下文中使用的术语“连接基团”优选选自单键、-O-、-CO-、- (CO) -、-O(CO) -、-N<、-NR¹ -、-NR¹ -CO-、-CO-NR¹ -、-NR¹ - (CO)O-、-O(CO) -NR¹ -、-NR¹ -CO-NR¹ -、-CH=CH-、-C≡C-、-O-CO-O-和-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-,其中R¹表示氢原子或C₁-C₆烷

基;

[0025] 条件是:连接基团的氧原子不彼此直接连接。

[0026] 在本发明上下文中使用的术语“间隔单元”优选为单键,环状的、直链或支化的被取代或未被取代的 C_1-C_{20} 烷二基,其中C-、CH-、 CH_2 -基团可以彼此独立地被如上所述的连接基团和/或通过桥接基团连接的非芳族的、芳族的未被取代或被取代的碳环或杂环基团替代。

[0027] 更优选地,所述间隔单元为环状的、直链或支化的被取代或未被取代的 C_1-C_{20} 烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、 CH_2 -基团可彼此独立地被连接基团和/或通过桥接基团连接的非芳族的、芳族的未被取代或被取代的碳环或杂环基团替代。

[0028] 在本发明上下文中使用的“桥接基团”选自-CH(OH)-、-CO-、- CH_2 (CO)-、-SO-、- CH_2 (SO)-、- SO_2 -、- CH_2 (SO_2)-、-O-、-(CO)O-、-O(CO)-、-O(CO)O-、-COCF₂-、-CF₂CO-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、- CH_2 - CH_2 -、-O CH_2 -、- CH_2 O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-(CO)O-、-OCO-CH=CH-、-CH=N-、-C(CH₃)=N-、-N=N-或单键,或者环状的、直链或支化的被取代或未被取代的 C_1-C_{20} 烷二基,其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可彼此独立地被如上所述的连接基团替代。

[0029] 优选地,桥接基团选自-O-、-(CO)O-、-O(CO)-或单键。

[0030] 在本发明上下文中使用的烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、丙烯酰氧基烷氧基、丙烯酰氧基烷基、丙烯酰氧基烯、烷氧基羰基氧基、烷基丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基烷氧基、甲基丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烯、烷基甲基丙烯酰氧基、烷基甲基丙烯酰氧基、烷基乙烯基、烷基乙烯基氧基和烷基烯丙基氧基和烷二基表示各自的烷基残基或烷二基残基分别为环状的、直链或支化的被取代或未被取代的烷基,或者其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、 CH_2 -基团可被连接基团替代的烷二基。

[0031] 此外,烷基残基为例如 C_1-C_{40} 烷基,特别是 C_1-C_{30} 烷基,优选 C_1-C_{20} 烷基,更优选 C_1-C_{16} 烷基,最优选 C_1-C_{10} 烷基,特别是最优选 C_1-C_6 烷基。相应地,烷二基为例如 C_1-C_{40} 烷二基,特别是 C_1-C_{30} 烷二基,优选 C_1-C_{20} 烷二基,更优选 C_1-C_{16} 烷二基,最优选 C_1-C_{10} 烷二基,特别是最优选 C_1-C_6 烷二基。

[0032] 在本发明上下文中,以下对于烷基的定义类似地适用于烷二基、烷基衍生物的氧基醚,例如丙烯酰氧基烷二基、丙烯酰氧基烷氧基,例如优选甲基丙烯酰氧基烷氧基。

[0033] C_1-C_6 烷基为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基或己基。 C_1-C_{10} 烷基为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基。

[0034] C_1-C_{16} 烷基为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基或十六烷基。

[0035] C_1-C_{20} 烷基为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基。

[0036] 脂族基团为例如饱和或不饱和的单价、二价、三价、四价、五价、六价、七价、八价、九价、十价的烷基、烷二基、烷氧基、烷基羰基氧基、丙烯酰氧基、烷基丙烯基、烷基甲基丙烯基、(亚)烷基(亚)丙烯基、(亚)烷基(亚)甲基丙烯基、烷氧基羰基氧基、烷氧基羰基氧基、甲

基丙烯酰氧基、烷基乙烯基、烷基乙烯基氧基或烷基烯丙基氧基,其可以包括一个或多个杂原子和/或桥接基团。

[0037] 脂环族基团为非芳族的基团或单元。优选地,脂环族基团为非芳族的碳环或杂环的基团,且代表例如环体系,具有3-30个碳原子,例如环丙烷、环丁烷、环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯、环己二烯、双环己烯、十氢萘、四氢呋喃、二氧杂环己烷、吡咯烷、哌啶或甾体骨架例如胆固醇。

[0038] 在本发明上下文中使用的术语“芳族”基团遵循胡克尔(Hückel)规则(对于环而言,其 π 电子数等于 $4n+2$,其中 n 是自然整数,例如0、1、2、3等),优选表示:未被取代或被取代的碳环和杂环基团,具有五个、六个、十个或十四个环原子,例如呋喃、亚苯基、吡啶、嘧啶、萘,其可以形成环组合,例如二亚苯基或三亚苯基,所述环组合是未被间杂或者间杂有至少一个杂原子和/或至少一个桥接基团;或稠合多环体系,例如菲、四氢萘。优选地,芳族基团为亚苯基、萘、二亚苯基或三亚苯基。更优选的芳族基团为亚苯基、萘和二亚苯基。

[0039] 碳环或杂环的芳族或非芳族基团(优选碳环或杂环的芳族或非芳族的二胺基团)优选具有三个、四个、五个、六个、十个或十四个环原子,例如呋喃、吡唑、咪唑、噁唑、噻唑和噻吩、吡啶、哌啶、三嗪、嘧啶、喹啉、异喹啉、吲哚、嘌呤、苯并咪唑、萘、菲、二亚苯基或四氢萘单元,优选萘、菲、二亚苯基或亚苯基,更优选萘、二亚苯基或亚苯基,最优选亚苯基。

[0040] 碳环或杂环的芳族或非芳族基团(优选碳环或杂环的芳族或非芳族的二胺基团)为例如未被取代的或单取代或多取代的。优选的取代基为至少一个卤素、羟基、极性基团、烷基、羧酸、酰基例如酰氯、酯基团、碳酸酯例如叔丁基碳酸酯、酸酐、三氟烷基、丙烯酰氧基、烷基丙烯酰氧基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷氧基羰基氧基、烷基氧代羰基氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基、乙烯基氧基和/或烯丙基氧基,其中所述烷基残基优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-10个碳原子。优选的极性基团为硝基、氰基或羧基,和/或环状的、直链或支化的 C_1-C_{30} 烷基,其是未被取代的、单取代或多取代的。 C_1-C_{30} 烷基的优选取代基为甲基、氟和/或氯,其中一个或多个(优选不相邻的) $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基团可彼此独立地被连接基团替代。优选地,连接基团选自 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 和/或 $-O(CO)-$ 。

[0041] 五或六个原子的单环为例如未被取代或被取代的呋喃、亚苯基、吡啶、嘧啶,优选亚苯基、吡啶、嘧啶。

[0042] 八、九或十个原子的双环体系为例如未被取代或被取代的萘、二亚苯基、苯并咪唑或四氢萘。

[0043] 十三或十四个原子的三环体系为例如未被取代或被取代的菲。

[0044] 在本发明上下文中使用的术语“亚苯基”优选表示未被取代或被取代的1,2-、1,3-或1,4-亚苯基,其为任选地被取代的。优选的是,亚苯基为1,3-或1,4-亚苯基。1,4-亚苯基是尤其优选的。

[0045] 术语“卤素”表示氯、氟、溴或碘取代基,优选氯或氟取代基,更优选氟。

[0046] 在本发明上下文中使用的术语“极性基团”主要表示诸如硝基、氰基或羧基的基团。

[0047] 在本发明上下文中使用的术语“杂原子”主要表示氧、硫和氮,优选氧和氮,且优选为氧或 $-NH-$ 的形式。

[0048] 在本发明上下文中使用的表述“任选地被取代的”主要是指被以下基团取代:低级

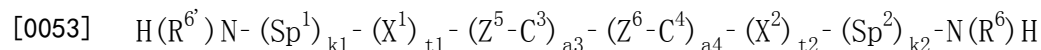
烷基例如C₁-C₆烷基、低级烷氧基例如C₁-C₆烷氧基、三氟-C₁-C₆烷基、羟基、卤素(优选氟)、或如上定义的两性基团。

[0049] 术语“二胺基团”应该理解为表示具有至少两个氨基(即,可具有3个或更多个氨基)的化学结构。所述至少两个氨基优选能够与例如两个羧酸基团或活化的羧基或酸酐基团反应,如以下所详述的。

[0050] 术语“二硝基”或“二硝基化合物”应该理解为表示具有至少两个硝基(即,可具有3个或更多个硝基)的化学基团,和其中所述二硝基是“二氨基化合物”的前体化合物。二硝基化合物通常通过本领域已知的还原方法转化为二氨基化合物。

[0051] 对于直链或支化的烷基、烷烃基团、烷氧基、烷基羰基氧基、丙烯酰氧基烷氧基、丙烯酰氧基烷基、丙烯酰氧基烯基、烷氧基羰基氧基、烷基丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基烷氧基、甲基丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烯基、烷基甲基丙烯酰氧基、烷基甲基丙烯酰氧基、烷基乙烯基、烷基乙烯基氧基、烷基烯丙基氧基和烷二基,再次指出的是,C-、CH-、CH₂-基团中的一些或者几个可以被替代,例如被杂原子替代,也可以被其他基团(优选桥接基团)替代。在这情况下,通常优选的是,这种替代基团不彼此直接连接。还优选的是,杂原子(特别是氧原子)不彼此直接连接。

[0052] 优选地,M¹、M²和M³彼此独立地选自下式(III):



[0054] (III)

[0055] 其中:

[0056] R⁶、R⁶各自彼此独立地表示氢或C₁-C₆烷基,优选表示氢;

[0057] Sp¹、Sp²各自彼此独立地表示单键、未被取代或被取代的直链或支化的C₁-C₂₀烷二基、其中一个或多个C-、CH-、CH₂-基团可以彼此独立地被连接基团替代;和

[0058] k¹、k²各自独立地为0或1的整数;和

[0059] X¹、X²各自独立地表示连接间隔基,优选选自-O-、-S-、-NH-、N(CH₃)-、-CH(OH)-、-CO-、-CH₂(CO)-、-SO-、-CH₂(SO)-、-SO₂-、-CH₂(SO₂)-、-(CO)O-、-O(CO)-、-O(CO)O-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-或单键;优选为单键;

[0060] t¹、t²各自独立地为0或1的整数;和

[0061] C³、C⁴各自独立地表示非芳族的、芳族的被取代或未被取代的碳环或杂环基团,其可以具有侧链T,优选地,C³、C⁴为被取代或未被取代的亚苯基、二亚苯基或苯并咪唑,其中取代基为甲基或三氟甲基;和

[0062] Z⁵表示桥接基团,优选表示单键;和

[0063] Z⁶表示单键、或者被取代或未被取代的直链或支化的C₁-C₂₀烷二基,其中一个或多个C-、CH-、CH₂-基团可以彼此独立地被以下基团替代:

[0064] 非芳族的、芳族的未被取代或被取代的碳环或杂环基团,和/或

[0065] 杂原子,优选氧,和/或

[0066] 如上所述的桥接基团;

[0067] 优选地,Z⁶具有Z⁵的含义之一或表示未被取代或被取代的直链或支化的C₁-C₁₄烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、CH₂-基团可以被氧原子替代和/或一个或多个

碳-碳单键被碳-碳双键或碳-碳三键替代;优选 Z^6 为氧或单键;和

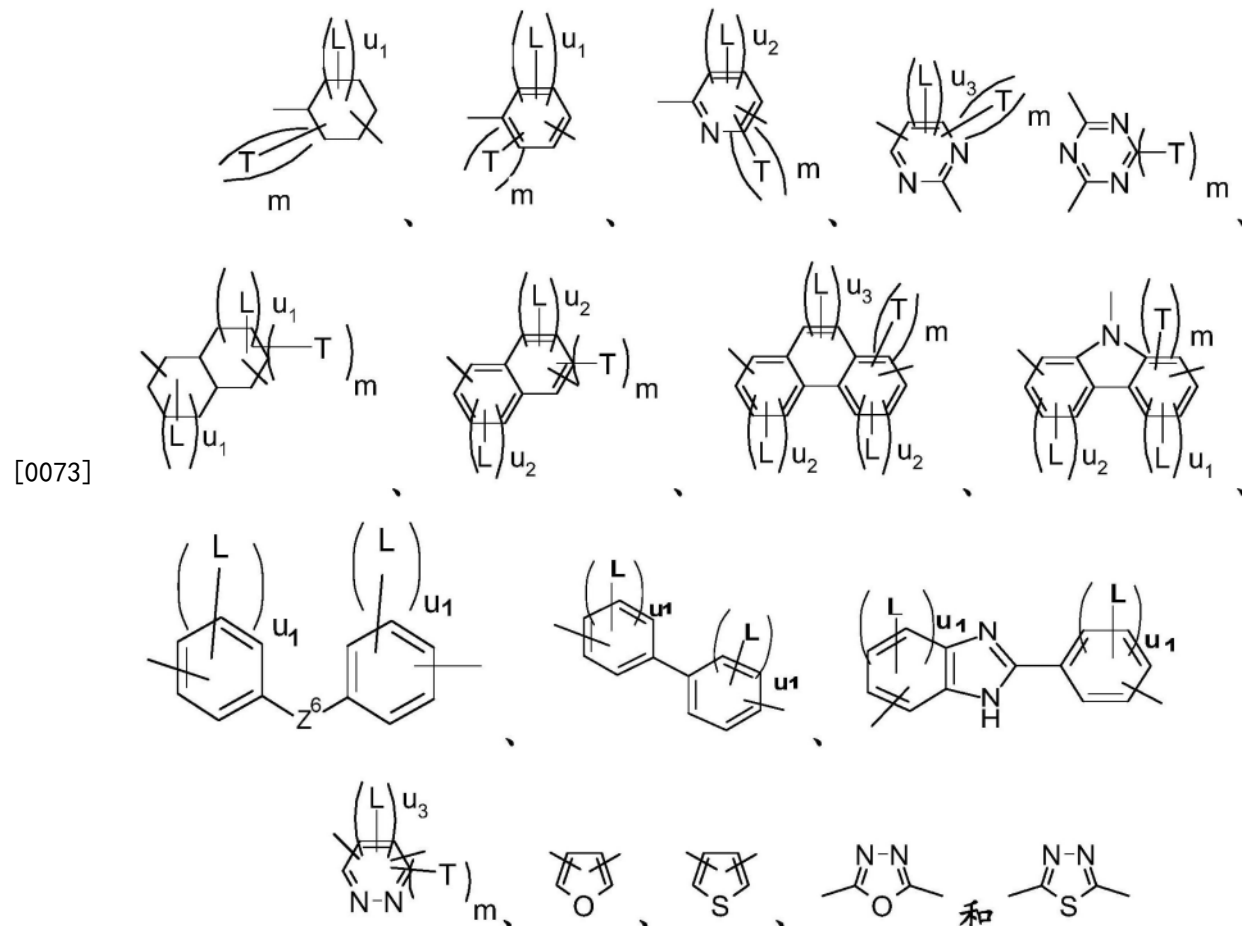
[0068] 优选地,式(I)中的 M^1 和 M^3 彼此独立地至少一次经由基团 Sp^1 和/或 Sp^2 连接到至少一个基团 S^1 ,和/或经由至少一个 C^3 和/或基团 C^4 的非芳族的、芳族的被取代或未被取代的碳环或杂环基团连接,和/或经由至少一个基团 C^4 和/或基团 C^3 的侧链T连接,和/或经由基团 Z^6 连接,和 k^1 、 k^2 、 a^3 和 a^4 中的至少一个不等于零;和其中连接基团和桥接基团为如上所述;

[0069] 式(I)中的 M^2 至少一次经由基团 Sp^1 和/或 Sp^2 连接到至少一个基团 R^2 ,和/或经由至少一个 C^3 和/或基团 C^4 的非芳族的、芳族的被取代或未被取代的碳环或杂环基团连接,和/或经由至少一个基团 C^4 和/或基团 C^3 的侧链T连接,和/或经由基团 Z^6 连接,和 k^1 、 k^2 、 a^3 和 a^4 中的至少一个不等于零,和其中连接基团和桥接基团为如上所述。

[0070] 表述“侧链”T表示被取代或未被取代的直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷二基,其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可以彼此独立地被以下基团替代:非芳族的、芳族的未被取代或被取代的碳环或杂环基团、或杂原子和/或桥接基团,其至少一次连接至式(I)中的至少一个基团 S^1 或 S^2 。

[0071] 更优选地, M^1 、 M^2 和 M^3 彼此独立地选自其中具有如下定义的式(III):

[0072] C^3 、 C^4 彼此独立地选自基团 G^2 的化合物,其中基团 G^2 表示:



[0074] 其中:

[0075] “—”表示 C^3 和 C^4 与如上所述式(III)的化合物的相邻基团的连接键;和

[0076] L是 C_1 - C_6 烷基(特别是- CH_3)、 C_1 - C_6 烷基氟(特别是- CF_3)、- $COCH_3$ 、- OCH_3 、硝基、氰基、卤素、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-(CO)O-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、- NR^6R^6 、 $CH_2=C(CH_3)-(CO)O-$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, 其中 R^6 、 R^6 各自彼此独立地表示氢原子或 C_1-C_6 烷基;

[0077] T表示被取代或未被取代的直链或支化的 C_1-C_{20} 烷二基, 其中一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 基团可彼此独立地被以下基团替代: 非芳族的、芳族的未被取代或被取代的碳环或杂环基团、或杂原子和/或桥接基团;

[0078] m为0-2的整数, 优选1或0, 和更优选0;

[0079] Z^6 表示单键、或被取代或未被取代的直链或支化的 C_1-C_{20} 烷二基, 其中一个或多个 $\text{C}-$ 、 $\text{CH}-$ 、 CH_2- 基团可彼此独立地被以下基团替代: 非芳族的、芳族的未被取代或被取代的碳环或杂环基团, 和/或杂原子和/或如上所述的桥接基团; 优选地, Z^6 表示未被取代或被取代的直链或支化的 C_1-C_{14} 烷二基, 其中一个或多个(优选不相邻的) $\text{C}-$ 、 $\text{CH}-$ 、 CH_2- 基团可被氧原子替代和/或一个或多个碳-碳单键被碳-碳双键或碳-碳三键替代; 优选 Z^6 为氧或单键;

[0080] u_1 为0-4的整数, 条件是: $m+u_1 \leq 4$;

[0081] u_2 为0-3的整数, 条件是: $m+u_2 \leq 3$; 和

[0082] u_3 为0-2的整数, 条件是: $m+u_3 \leq 2$ 。

[0083] 进一步更优选地, M^1 、 M^2 和 M^3 彼此独立地更优选选自以下结构的基团: 被取代或未被取代的邻-亚苯基二胺、对-亚苯基二胺、间-亚苯基二胺、联苯二胺、4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、氨基亚苯基- Z^6 -亚苯基氨基(其中 Z^6 具有与上述对于式(III)化合物中的 Z^6 所给出的相同的含义和优选范围, 和尤其为氧)、萘二胺、联苯胺、二氨基苄、3,4-二氨基苯甲酸、3,4-二氨基苄醇二盐酸盐、2,4-二氨基苯甲酸、L-(+)-苏-2-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3-丙烷二醇、对氨基苯甲酸、[3,5-3h]-4-氨基-2-甲氧基苯甲酸、L-(+)-苏-2-(N,N-二甲基氨基)-1-(4-氨基苯基)-1,3-丙烷二醇、2,7-二氨基苄、4,4'-二氨基八氟联苯、3,3'-二氨基联苯胺、2,7-二氨基-9-苄酮、3,5,3',5'-四溴-联苯基-4,4'-二胺、2,2'-二氯[1,1'-联苯]-4,4'-二胺、3,9-二氨基-1,11-二甲基-5,7-二氢-二苯并(a,c)环庚烯-6-酮、二苯并(1,2)二噻嗪-3,8-二胺、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、4-(4-氨基苯氧基)苯胺、2-(4-氨基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、4,4-双(3-氨基-4-羟基苯基)-戊酸、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷、四溴亚甲基二苯胺、2,7-二氨基-9-苄酮、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-氯-苯基)-甲酮、双(3-氨基-4-二甲基氨基-苯基)-甲酮、3-[3-氨基-5-(三氟甲基)苄基]-5-(三氟甲基)苯胺、1,5-二氨基萘、联苯胺-3,3'-二羧酸、4,4'-二氨基-1,1'-联萘、4,4'-二氨基二苯基-3,3'-二乙醇酸、二氢乙錠、邻二甲氧苯胺、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基联苯胺、3-甲氧基联苯胺、3,3'-二氯联苯胺(二苯基-d6)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-二氯联苯胺-d6、四甲基联苯胺、二-(氨基苯基)亚烷基, 和

[0084] 选自下述氨基化合物, 其不携带两个氨基且被看作是具有至少一个另外的氨基的衍生物:

[0085] 苯胺、4-氨基-2,3,5,6-四氟苯甲酸、4-氨基-3,5-二碘苯甲酸、4-氨基-3-甲基苯甲酸、4-氨基-2-氯苯甲酸、4-氨基水杨酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基邻苯二甲酸、1-(4-氨基苯基)乙醇、4-氨基苄醇、4-氨基-3-甲氧基苯甲酸、4-氨基苯基乙基甲醇、4-氨基-3-硝基苯甲

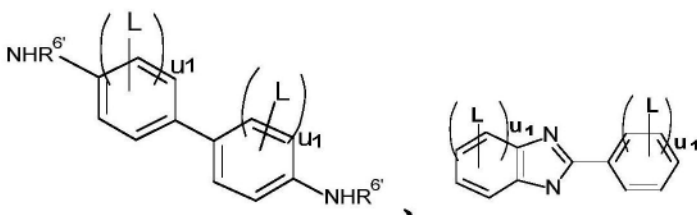
酸、4-氨基-3,5-二硝基苯甲酸、4-氨基-3,5-二氯苯甲酸、4-氨基-3-羟基苯甲酸、4-氨基苄醇盐酸盐、4-氨基苯甲酸盐盐酸盐、盐酸副玫瑰苯胺、4-氨基-5-氯-2-甲氧基苯甲酸、4-(六氟-2-羟基异丙基)苯胺、哌嗪-对氨基苯甲酸盐、4-氨基-3,5-二溴苯甲酸、异烟酸酰肼对氨基水杨酸盐、4-氨基-3,5-二碘水杨酸、4-氨基-2-甲氧基苯甲酸、2-[2-(4-氨基苯基)-2-羟基-1-(羟基甲基)乙基]异吡啶啉-1,3-二酮、4-氨基-2-硝基苯甲酸、2-(4-氨基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯、2-(4-氨基-3-甲基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯、2-(4-氨基-3-甲氧基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯、4-氨基萘-1,8-二羧酸、4-氨基-3-氯-5-甲基苯甲酸、4-氨基-2,6-二甲基苯甲酸、4-氨基-3-氟苯甲酸、4-氨基-5-溴-2-甲氧基苯甲酸、3,3'-甲苯二胺-5-磺酸、或它们的衍生物,同样,条件是:不携带两个氨基的所列化合物被看作是具有至少一个另外的氨基的衍生物。

[0086] 二胺基团 M^1 、 M^2 和 M^3 可商购获得或通过已知方法获得。第二个氨基可通过例如取代反应获得。

[0087] 最优选地, M^1 、 M^2 和 M^3 彼此独立地选自以下化合物:



[0088]



[0089] 其中:

[0090] L为 C_1 - C_6 烷基(特别是- CH_3)、 C_1 - C_6 烷基氟(特别是- CF_3)、- $COCH_3$ 、- OCH_3 、硝基、氰基、卤素(特别是氟)、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-(CO)O-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、- NR^5R^6 、 $CH_2=C(CH_3)-(CO)O-$ 或 $CH_2=C(CH_3)-O-$,优选为L为- CH_3 或- CF_3 ;

[0091] T为被取代或未被取代的直链或支化的 C_1 - C_6 烷二基,其中一个或多个C-、CH-、- CH_2 -基团可彼此独立地被杂原子和/或桥接基团替代;优选T为支化的 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 -烷二基;

[0092] m为0、1或2的整数;

[0093] u_1 为0-3的整数,条件是: $m+u_1 \leq 3$;

[0094] R^6 、 R^6 各自彼此独立地表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,优选为氢;和

[0095] Z^6 表示未被取代或被取代的直链或支化的 C_1 - C_{14} 烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、 CH_2 -基团可以被氧原子替代和/或被一个或多个碳-碳单键被碳-碳双键或碳-碳三键替代,优选 Z^6 为氧或单键;和其中

[0096] 如果 w^1 或 $w^2 > 1$,则 M^1 和 M^3 彼此独立地经由单键“-”、或经由侧链T、或经由基团 Z^6 至少一次连接至式(I)中的至少一个基团 S^1 ;和其中

[0097] 如果 $w^3 > 1$,则 M^2 经由单键“-”、或经由侧链T、或经由基团 Z^6 至少一次连接至式(I)

中的至少一个基团R²。

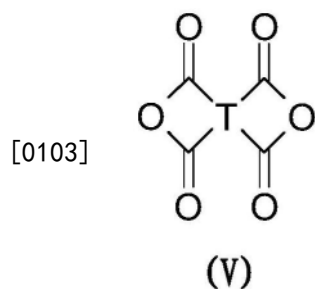
[0098] 式(I)的D¹、D²和D³优选彼此独立地表示未被取代或被取代的脂族基团、脂环族基团或者碳环或杂环的芳族基团,其被以下基团取代:

[0099] 至少两个羧酸基团,或

[0100] 至少两个活化的羧基,优选两个酰基(更优选酰氯)、酯基团或碳酸酯,其中所述碳酸酯优选为叔丁基碳酸酯,或

[0101] 二、三或四酸酐基团,优选二酸酐基团,最优选四羧酸二酐。

[0102] D¹、D²和D³的四羧酸二酐彼此独立地为下式(V)的四羧酸二酐:



[0104] 其中:

[0105] T表示四价有机基团。

[0106] 所述四价有机基团T优选衍生自脂族的、脂环族的或芳族的四羧酸二酐。

[0107] 脂族的或脂环族的四羧酸二酐的优选实例为:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、3-(羧甲基)-1,2,4-环戊烷三羧酸1,4:2,3-二酐、1,1,4,4-丁烷四羧酸二酐、乙烯马来酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、3,5,6-三羧基降冰片基乙酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、rel-[1S,5R,6R]-3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-四氢萘-1,2-二羧酸二酐、5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、1,8-二甲基双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基-硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷-四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砷二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、乙二醇双(偏苯三酸)二酐、4,4'-(1,4-亚苯基)双(邻苯二甲酸)二酐、4,4'-(1,3-亚苯基)双(邻苯二甲酸)二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二(1,4-亚苯基)双(邻苯二甲酸)二酐和4,4'-亚甲基二(1,4-亚苯基)双(邻苯二甲酸)二酐。

[0108] 芳族四羧酸二酐的优选实例为均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃-四羧酸二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砷二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-联苯-四羧酸二酐、乙二醇双(偏苯三酸)二酐、4,4'-(1,4-亚苯基)双(邻

苯二甲酸)二酐、4,4'-(1,3-亚苯基)双(邻苯二甲酸)二酐、4,4'-(六氟亚丙基)二邻苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二(1,4-亚苯基)双(邻苯二甲酸)二酐、4,4'-亚甲基二(1,4-亚苯基)双(邻苯二甲酸)二酐。

[0109] 更优选用于形成四价有机基团T的四羧酸二酐选自1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、3-(羧甲基)-1,2,4-环戊烷三羧酸1,4:2,3-二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、5-(2,5-二氧化四氢咪喃-3-基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、4-(2,5-二氧化四氢咪喃-3-基)-四氢萘-1,2-二羧酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐和双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐。

[0110] 在本发明上下文中,优选的是:

[0111] 式(I)的 S^1 和 S^2 各自彼此独立地表示单键或间隔单元,其为环状的、直链或支化的被取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、 CH_2 -基团可以被连接基团和/或下式(IV)的非芳族的、芳族的未被取代或被取代的碳环或杂环基团替代:

[0112] $-(Z^1-C^1)_{a_1}-(Z^2-C^2)_{a_2}-(Z^{1a})_{a_3}-$ (IV)

[0113] 其中:

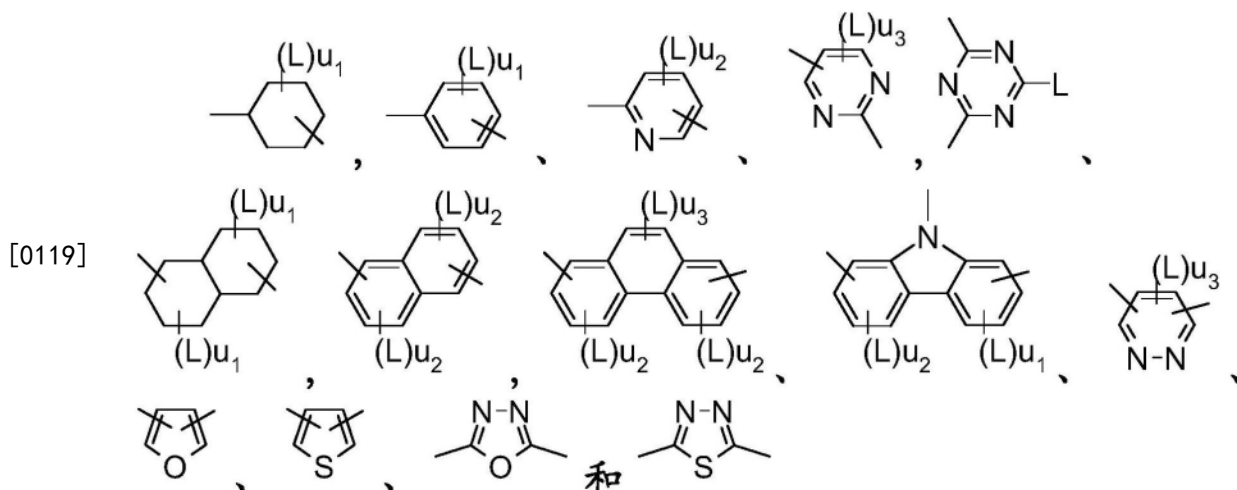
[0114] C^1 、 C^2 各自独立地表示非芳族的、芳族的任选地取代的碳环或杂环基团,优选彼此经由桥接基团 Z^1 和 Z^2 和/或 Z^{1a} 连接,优选 C^1 和 C^2 经由桥接基团 Z^1 和 Z^2 和/或 Z^{1a} 在相对位置连接,使得基团 S^1 和/或 S^2 具有长分子轴,和

[0115] Z^1 、 Z^2 、 Z^{1a} 各自独立地表示桥接基团,优选选自-CH(OH)-、- CH_2 -、-O-、-CO-、- CH_2 (CO)-、-SO-、- CH_2 (SO)-、-SO₂-、- CH_2 (SO₂)-、-(CO)O-、-O(CO)-、-(CO)CF₂-、-CF₂CO-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、- CH_2 - CH_2 -、-O CH_2 -、- CH_2 O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-(CO)O-、-O(CO)-CH=CH-、-CH=N-、-C(CH₃)=N-、-O-CO-O-、-N=N-或单键;和

[0116] a_1 、 a_2 、 a_3 各自独立地表示0-3的整数,使得 $a_1+a_2+a_3 \leq 6$;优选 a_3 为0且 $a_1+a_2 \leq 4$ 。

[0117] 更优选地, S^1 和 S^2 各自彼此独立地表示直链或支化的 C_1 - C_{20} 亚烷基,其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可独立地被连接基团或/和式(IV)表示的基团替代,其中:

[0118] C^1 、 C^2 选自基团 G^1 的化合物,其中基团 G^1 为:



[0120] 其中:

[0121] “-”表示 C^1 和 C^2 与式(IV)中的相邻基团的连接键;和

[0122] L为- CH_3 、-O CH_3 、-CO CH_3 、硝基、氰基、卤素 $CH_2=CH$ -、 $CH_2=C(CH_3)$ -、 $CH_2=CH$ -(CO)

0-、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 0-、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ (CO)0-或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 0-;

[0123] u_1 为0-4的整数;

[0124] u_2 为0-3的整数;

[0125] u_3 为0-2的整数;

[0126] Z^1 、 Z^2 、 Z^{1a} 各自独立地表示-0-、-CO-、-COO-、-OCO-、-COCF₂-、-CF₂CO-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或单键;条件是:杂原子不彼此直接连接;和

[0127] a_1 、 a_2 、 a_3 各自独立地表示0-3的整数,使得 $a_1+a_2+a_3 \leq 6$;优选 a_3 为0且 $a_1+a_2 \leq 4$ 。

[0128] 最优的 S^1 和 S^2 各自彼此独立地表示单键或间隔单元,例如直链或支化的C₁-C₁₄烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、CH₂-基团可独立地被连接基团和/或式(IV)表示的基团替代,其中:

[0129] C¹、C²各自独立地表示1,4-亚苯基、2-甲氧基-1,4-亚苯基、1,4-环己烯或4,4'-二亚苯基;和

[0130] Z^1 、 Z^2 、 Z^{1a} 各自独立地表示-(CO)0-、-O(CO)-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-(CO)0-、-O(CO)-CH=CH-或单键;

[0131] a_1 、 a_2 、 a_3 独立地为0或1,优选 a_3 为0。

[0132] 特别地,最优的 S^1 和 S^2 各自彼此独立地表示直链的C₁-C₁₂烷二基,优选C₁-C₆烷二基,更优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基,其中一个或多个C-、CH-、CH₂-基团可以被-0-、-O(CO)-、-(CO)0-替代,优选其中C-、CH-、CH₂-基团不被替代。

[0133] 在本发明上下文中,优选地:

[0134] E¹和E²彼此独立地表示亚苯基、氧原子或-N(H)-基团,更优选的E¹和E²彼此独立地为氧或-N(H)-基团,最优的E¹和E²为氧。

[0135] 在本发明上下文中,优选地:

[0136] 式(I)的 Z^1 和 Z^3 彼此独立地表示选自-(CO)0-或-O(CO)-的桥接基团,更优选为-O(CO)-;

[0137] 式(I)的 Z^2 和 Z^4 彼此独立地表示-0-或单键,更优选地 Z^2 为单键且 Z^4 为-0-;

[0138] 式(I)的 Q^1 和 Q^2 优选彼此独立地表示单键、直链或支化的C₁-C₁₂烷二基,优选C₁-C₈烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、CH₂-基团可以彼此独立地被选自下述的基团替代:-0-、-CO-、-(CO)0-、-O(CO)-、-NR¹-、-NR¹-(CO)-、-(CO)-NR¹-、-NR¹-(CO)0-、-O(CO)-NR¹-、-NR¹-(CO)-NR¹-、-CH=CH-、-C≡C-、-O-CO-0-和-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-、芳族和脂环族基团,优选被选自下述的基团替代:-0-、-CO-、-(CO)0-、-O(CO)-、-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-或-CH=CH-,更优选为单键或被选自下述的基团替代:-0-、-CO-、-(CO)0-、-O(CO)-,和-CH=CH-,其中R¹表示氢原子或C₁-C₆烷基;条件是:氧原子不彼此直接连接。

[0139] 此外,在本发明上下文中,优选地:

[0140] 式(I)的R¹表示氢、C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基更优选为甲基或乙基;或R¹为直链或支化的C₁-C₁₆氟烷基,优选选自-CF₂H-、-CF₃-、-CF₂CF₃-、-CF₂CHF₂-、-(CF₂)₂CF₃-、-(CF₂)₂CHF₂-、-(CF₂)₃CHF₂-、-(CF₂)₃CF₃-、-CF(CF₃)₂和-CF₂(CHF)CF₃,更优选选自-CF₂H和-CF₃,最优为-CF₃;

[0141] 式(I)的R²优选表示氢,或者直链或支化的C₁-C₆烷基,其是未被取代的或被二-

(C₁-C₂₀烷基)氨基、C₁-C₆烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、CH₂-基团可独立地被连接基团替代;

[0142] 优选地,R₂表示氢,直链或支化的C₁-C₆烷基(更优选甲基或乙基,最优选甲基),或者直链或支化的C₁-C₁₆氟烷基(优选选自-CF₂H、-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CHF₂、-(CF₂)₂CF₃、-(CF₂)₂CHF₂、-(CF₂)₃CHF₂、-(CF₂)₃CF₃、-CF(CF₃)₂和-CF₂(CHF)CF₃,更优选选自-CF₂H和-CF₃,最优选为-CF₃);

[0143] 式(I)的R³优选表示氢,或者直链或支化的C₁-C₁₆氟烷基,优选选自-CF₂H、-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CHF₂、-(CF₂)₂CF₃、-(CF₂)₂CHF₂、-(CF₂)₃CHF₂、-(CF₂)₃CF₃、-CF(CF₃)₂和-CF₂(CHF)CF₃,更优选选自-CF₂H和-CF₃;

[0144] 式(I)的T¹、T²、T³、T⁴和T⁵优选彼此独立地表示氢,氟和/或氯,被取代或未被取代的支化的或直链的C₁-C₆烷基,更优选C₁-C₆烷基、更优选甲基、乙基或三氟甲基;更优选地,T³表示氢或氟,和T¹、T²、T⁴和T⁵表示氢;

[0145] 式(I)的n³、n⁴、n⁵、n⁶和n⁷优选彼此独立地表示0或1,和更优选n⁴、n⁵、n⁶和n⁷为0和n³为0或1;

[0146] 式(I)的n¹优选表示0或1,更优选1;

[0147] 式(I)的w¹和w²优选彼此独立地表示1或2,优选1;

[0148] 式(I)的w³优选表示0、1或2。

[0149] 本发明的进一步优选的实施方案涉及其中末端残基-Z⁴-Q²-R³为下述的如上所述的式(I)的化合物:

[0150] 三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、二氟甲基、五氟乙基、2,2-四氟乙基、3,2-四氟乙基、3,3,3-三氟丙基、2,2,3,3-四氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、六氟丙基、七氟丙基、4,4,4-三氟丁基、四氟丁基、3,3,4,4,4-五氟丁基、六氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、5,5,5-三氟戊基、四氟戊基、4,4,5,5,5-五氟戊基、六氟戊基、3,3,4,4,5,5,5-七氟戊基、6,6,6-三氟己基、四氟己基、5,5,6,6,6-五氟己基、六氟己基、4,4,5,5,6,6,6-七氟己基、九氟己基、1-三氟-1,2,2,2-四氟乙氧基、2-三氟-2,3,3,3-四氟丙氧基、3-三氟-3,4,4,4-四氟丁氧基、4-三氟-4,5,5,5-四氟戊氧基、5-三氟-5,6,6,6-四氟己氧基、6-三氟-6,7,7,7-四氟庚氧基、7-三氟-7,8,8,8-四氟壬氧基,

[0151] 氟烷氧基衍生物,例如三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、二氟甲氧基、五氟乙氧基、1,1,2,2-四氟乙氧基、2,2,2,1-四氟乙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基、2,2,3,3,3-五氟丙氧基、六氟丙氧基、七氟丙氧基、4,4,4-三氟丁氧基、四氟丁氧基、3,3,4,4,4-五氟丁氧基、2,2,3,3,4,4-六氟丁氧基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁氧基、5,5,5-三氟戊氧基、四氟戊氧基、4,4,5,5,5-五氟戊氧基、六氟戊氧基、3,3,4,4,5,5,5-七氟戊氧基、6,6,6-三氟己氧基、四氟己氧基、5,5,6,6,6-五氟己氧基、六氟己氧基、4,4,5,5,6,6,6-七氟己氧基、九氟己氧基、三氟亚甲基氨基甲酸酯、2,2,2-三氟亚乙基氨基甲酸酯、二氟亚甲基氨基甲酸酯、五氟亚乙基氨基甲酸酯、2,2-四氟亚乙基氨基甲酸酯、3,2-四氟亚乙基氨基甲酸酯、3,3,3-三氟亚丙基氨基甲酸酯、2,2,3,3-四氟亚丙基氨基甲酸酯、2,2,3,3,3-五氟亚丙基氨基甲酸酯、六氟亚丙基氨基甲酸酯、七氟亚丙基氨基甲酸酯、4,4,4-三氟亚丁基氨基甲酸酯、四氟亚丁基氨基甲酸酯、3,3,4,4,4-五氟亚丁基氨基甲酸酯、六氟亚丁基氨基甲酸酯、2,2,3,3,4,4,4-七氟亚丁基氨基甲酸酯、5,5,5-三氟亚戊基氨基甲酸酯、四氟亚戊基氨基甲酸酯、

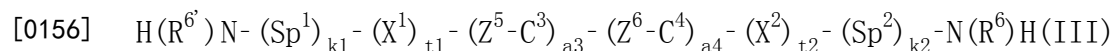
基甲酸酯、4,4,5,5,5-五氟亚戊基氨基甲酸酯、六氟亚戊基氨基甲酸酯、3,3,4,4,5,5,5-七氟亚戊基氨基甲酸酯、6,6,6-三氟亚己基氨基甲酸酯、四氟亚己基氨基甲酸酯、5,5,6,6,6-五氟亚己基氨基甲酸酯、六氟亚己基氨基甲酸酯、4,4,5,5,6,6,6-七氟亚己基氨基甲酸酯、九氟亚己基氨基甲酸酯,

[0152] 氟烷酰氧基衍生物,例如三氟甲酰氧基、2,2,2-三氟乙酰氧基、五氟乙酰氧基、1,1,2,2-四氟乙酰氧基、2,2,2,1-四氟乙酰氧基、3,3,3-三氟丙酰氧基、四氟丙酰氧基、2,2,3,3,3-五氟丙酰氧基、六氟丙酰氧基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙酰氧基、4,4,4-三氟丁酰氧基、四氟丁酰氧基、3,3,4,4,4-五氟丁酰氧基、六氟丁酰氧基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酰氧基、5,5,5-三氟戊酰氧基、四氟戊酰氧基、4,4,5,5,5-五氟戊酰氧基、六氟戊酰氧基、3,3,4,4,5,5,5-七氟戊酰氧基、6,6,6-三氟己酰氧基、四氟己酰氧基、5,5,6,6,6-五氟己酰氧基、六氟己酰氧基、4,4,5,5,6,6,6-七氟己酰氧基、三氟乙酰基、九氟己酰氧基、4,4,4-三氟丁-2-烯基、5,5,5-三氟戊-1-烯基、6,6,6-三氟己-1-烯基、7,7,7-三氟庚-1-烯基、三氟乙酰基氨基甲氧基、三氟乙酰基氨基乙氧基、三氟乙酰基氨基丙氧基、三氟乙酰基氨基丁氧基、2-氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基、5-氟戊基、6-氟己基、2-氟乙氧基、3-氟丙氧基、4-氟丁氧基、5-氟戊氧基、6-氟己基氧基、4-氟丁-1-烯基、5-氟戊-1-烯基、6-氟己-1-烯基、7-氟庚-1-烯基、4,4,4-三氟-3-(三氟甲基)丁氧基、4,5,5-三氟戊-4-烯氧基、4,5,5-三氟戊-4-烯酰氧基、5,6,6-三氟己-5-烯氧基或5,6,6-三氟己-5-烯酰氧基;

[0153] 特别优选的是氟烷氧基,优选三氟和五氟氟烷氧基衍生物,特别优选的是4,4,4-三氟丁氧基和5,5,5-三氟戊氧基,特别是4,4,4-三氟丁氧基。

[0154] 优选地,本发明涉及其中具有下述定义的式(I)的化合物:

[0155] M^1 、 M^2 和 M^3 彼此独立地为选自式(III)的具有1-40个碳原子的可选地取代的脂族的、脂环族的、芳族或非芳族的二胺基团:



[0157] 其中:

[0158] k^1 、 k^2 为0或1;

[0159] t^1 、 t^2 为0;

[0160] R^6 、 R^6 是相同的且表示氢原子、甲基、乙基或异丙基;

[0161] C^3 、 C^4 彼此独立地选自如上所述的基团 G^2 的化合物;

[0162] Z^5 表示选自下述的基团: -CH(OH)-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-、-COCF₂-、-CF₂CO-或单键;和

[0163] Z^6 具有 Z^5 的含义之一或表示被取代或未被取代的直链或支化的C₁-C₂₀烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、CH₂-基团可以彼此独立地被环亚己基、亚苯基、芳族或非芳族的N-杂环替代,或被杂原子和/或氧原子替代,和/或一个或多个碳-碳单键被碳-碳双键或碳-碳三键替代,优选 Z^6 为氧或单键;和

[0164] a^3 、 a^4 各自独立地表示0-2的整数,使得 $a^3+a^4 \leq 3$;

[0165] Sp^1 、 Sp^2 、 X^1 、 X^2 具有与如上所述相同的含义;和其中

[0166] D^1 、 D^2 和 D^3 彼此独立地表示未被取代或被取代的脂族基团、脂环族基团或者碳环或杂环的芳族基团,所述基团被以下基团取代:

[0167] 至少两个羧酸基团;或

[0168] 至少两个活化的羧基,优选两个酰基,更优选酰氯,酯基团或碳酸酯,其中所述碳酸酯优选为叔丁基碳酸酯;或

[0169] 二、三或四酸酐基团,优选二酸酐基团;

[0170] m^1 、 m^2 或 m^3 彼此独立地表示共聚单体的摩尔分数, $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.7$ 和 $0 \leq m^3 < 1$,优选 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 和 $0 \leq m^3 < 1$;

[0171] S^1 和 S^2 彼此独立地表示单键或环状的、直链或支化的被取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷二基,其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可彼此独立地被如上所述的连接基团替代;

[0172] E^1 和 E^2 彼此独立地表示亚苯基、氧原子或-N(H)-基团,优选氧原子;和

[0173] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 彼此独立地选自-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-、-O-或单键;

[0174] Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示单键、或者直链或支化的 C_1 - C_{12} 烷二基,优选 C_1 - C_8 烷二基,其中一个或多个(优选不相邻的)C-、CH-、 CH_2 -基团可彼此独立地被选自下述的基团替代:-O-、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-、-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-或-CH=CH-,更优选为单键或被选自下述的基团替代:-O-、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-和-CH=CH-其中R¹表示氢原子或 C_1 - C_6 烷基,条件是:氧原子不彼此直接连接;

[0175] R^2 表示氢或者直链或支化的 C_1 - C_6 烷基,其是未被取代的或被二-(C_1 - C_{20} 烷基)氨基、 C_1 - C_6 烷氧基、硝基、氰基和/或氯或氟取代,和其中一个或多个C-、CH-、 CH_2 -基团可独立地被连接基团替代,优选 R^2 表示氢、甲基或三氟甲基;

[0176] R^3 表示具有选自下述的末端基单元的直链或支化的 C_1 - C_{16} 氟烷基:-CF₂H或-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CHF₂、-(CF₂)₂CF₃、-(CF₂)₂CHF₂、-(CF₂)₃CHF₂、-(CF₂)₃CF₃、-CF(CF₃)₂和-CF₂(CHF)CF₃,所述末端单元优选选自-CF₂H和-CF₃,更优选为-CF;和其中

[0177] R^1 表示氢或-CF₃,优选为氢;

[0178] 式(I)的 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 和 T^5 彼此独立地表示氢,氟和/或氯,被取代或未被取代的支化的或直链的 C_1 - C_6 烷基,更优选 C_1 - C_6 烷基,更优选甲基、乙基或三氟甲基,更优选地 T^3 表示氢或氟和 T^1 、 T^2 、 T^4 和 T^5 表示氢, n^1 、 n^2 彼此独立地表示0、1、2或3,优选0、1或2,更优选 n^1 为0或1,且 n^2 为0、1或2;

[0179] 式(I)的 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 和 n^7 彼此独立地表示0或1,更优选 n^4 、 n^5 、 n^6 和 n^7 为0且 n^3 为0或1;

[0180] 式(I)的 n^1 表示0或1,更优选为1;

[0181] 式(I)的 w^3 表示0、1或2;

[0182] 式(I)的 w^1 和 w^2 优选彼此独立地表示1或2,优选为1;

[0183] 条件是:如果 w^1 和/或 w^2 为2、3、或4,则每个 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 和 T^5 、 R^1 和 R^3 、 Q^1 和 Q^2 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 、 E^1 和 E^2 、 S^1 、 S^2 、 n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 和 n^7 可以是相同或不同的。

[0184] 本发明的另一个优选实施方案涉及其中具有下述定义的式(I)的化合物:

[0185] n^1 表示1, n^3 表示1, T^1 表示卤素,优选为氟,或

[0186] n^1 表示1, n^3 表示0,或

[0187] n^1 表示0, n^3 表示1, T^1 表示卤素,优选氟。

[0188] 本发明的另一个实施方案是包含下述的组合物:至少一种式(I)的化合物,优选至少一种或两种二胺(L),更优选所述二胺(L)在对于二胺 M^1 、 M^2 和/或 M^3 所描述的上述含义和优选范围内,特别是式(III)的那些。

[0189] 进一步更优选地,所述二胺(L)表示具有1-40个碳原子的未被取代或被取代的脂族的、芳族的或脂环族的二胺基团,优选由下述结构构成或选自下述的结构:对-亚苯基二胺、间-亚苯基二胺、联苯胺、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、4-(4-氨基苯氧基)苯胺、2-(4-氨基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、苯氧基苯;或

[0190] L表示选自以下给出的二胺基团和单二胺化合物,其被以下给出的第二种二胺取代:苯胺、苯氧基苯、4-氨基-2,3,5,6-四氟苯甲酸、4-氨基-3,5-二碘苯甲酸、3,4-二氨基苯甲酸、4-氨基-3-甲基苯甲酸、4-氨基-2-氯苯甲酸、4-氨基水杨酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基邻苯二甲酸、1-(4-氨基苯基)-乙醇、4-氨基苄醇、4-氨基-3-甲氧基苯甲酸、4-氨基苯基乙基甲醇、4-氨基-3-硝基苯甲酸、4-氨基-3,5-二硝基苯甲酸、4-氨基-3,5-二氯苯甲酸、4-氨基-3-羟基苯甲酸、4-氨基苄醇盐酸盐、4-氨基苯甲酸盐酸盐、盐酸副玫瑰苯胺、4-氨基-5-氯-2-甲氧基苯甲酸、4-(六氟-2-羟基异丙基)苯胺、哌嗪-对氨基苯甲酸、4-氨基-3,5-二溴苯甲酸、异烟酸酰肼、对氨基水杨酸盐、4-氨基-3,5-二碘水杨酸、4-氨基-2-甲氧基苯甲酸、2-[2-(4-氨基苯基)-2-羟基-1-(羟基甲基)乙基]-异吲哚啉-1,3-二酮、4-氨基-2-硝基苯甲酸、2,4-二氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸、[3,5-3h]-4-氨基-2-甲氧基苯甲酸、L-(+)-苏-2-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3-丙烷二醇、L-(+)-苏-2-(N,N-二甲基氨基)-1-(4-氨基苯基)-1,3-丙烷二醇、2-(4-氨基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯、2-(4-氨基-3-甲基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯、2-(4-氨基-3-甲氧基苯基)-3,3,3-三氟-2-羟基丙酸乙基酯、3,4-二氨基苄醇二盐酸盐、4-氨基萘-1,8-二羧酸、4-氨基-3-氯-5-甲基苯甲酸、4-氨基-2,6-二甲基苯甲酸、4-氨基-3-氟苯甲酸、4-氨基-5-溴-2-甲氧基苯甲酸、2,7-二氨基苄、4,4'-二氨基八氟联苯、3,3'-二氨基联苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、邻甲苯二胺、3,3'-二硝基联苯胺、2-硝基联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、邻甲苯二胺砒、联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、2,2',5,5'-四氯联苯胺、联苯胺-3,3'-二羧酸、4,4'-二氨基-1,1'-联萘、4,4'-二氨基二苯基-3,3'-二乙醇酸、二氢乙锭、邻-二甲氧基苯胺、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基联苯胺、3-甲氧基联苯胺、3,3'-二氯联苯胺(二苯基-d6)、2,7-二氨基-9-苄酮、3,5,3',5'-四溴-联苯-4,4'-二胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、2,2'-二氯[1,1'-联苯]-4,4'-二胺、3,9-二氨基-1,11-二甲基-5,7-二氢-二苯并(a,c)环庚烯-6-酮、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、二苯并(1,2)二噻英-3,8-二胺、3,3'-甲苯二胺-5-磺酸、3,3'-二氯联苯胺-d6、四甲基联苯胺、3,3'-二氨基-二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4-双(3-氨基-4-羟基苯基)-戊酸、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)-六氟丙烷、四溴亚甲二苯胺、2,7-二氨基-9-苄酮、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-氯-苯基)-甲酮、双(3-氨基-4-二甲基氨基-苯基)-甲酮、3-[3-氨基-5-(三氟甲基)苄基]-5-(三氟甲基)苯胺、1,5-二氨基萘或它们的衍生物,同样,条件是:未携带两个氨基的所列化合物被看作是至少有一个另外的氨基的衍生物。

[0191] (L)二胺优选为对-亚苯基二胺、间-亚苯基二胺、联苯胺、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、4-(4-氨基苯氧基)苯胺、2-(4-氨基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、苯氧基苯,其

未被取代或被甲基或三氟甲基取代。

[0192] (L) 二胺进一步优选为乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷基二胺、1,12-十二烷基二胺、 α,α' -二氨基-间二甲苯、 α,α' -二氨基-对二甲苯、(5-氨基-2,2,4-三甲基环戊基)甲基胺、1,2-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,3-双(甲基氨基)环己烷、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、3,5-二氨基苯甲酸甲基酯、3,5-二氨基苯甲酸己基酯、3,5-二氨基苯甲酸十二烷基酯、3,5-二氨基苯甲酸异丙基酯、4,4'-亚甲二苯胺、4,4'-亚乙基二苯胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基醚、1,5-二氨基萘、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、2,7-二氨基苈、9,9-双(4-氨基苯基)苈、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氧基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-(1,4-亚苯基亚丙基)双苯胺、4,4'-(1,3-亚苯基亚丙基)双苯胺、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[3-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-甲基苯基]六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯和4,4'-双[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]-2,3,5,6,2',3',5',6'-八氟联苯,以及在US6340506、W000/59966和W001/53384中描述的二胺(L),所述文献通过参考被明确并入本文。

[0193] 本发明的二胺化合物(L)可以使用本领域技术人员已知的方法制备。

[0194] 进一步优选的可商购的(L)二胺如下所述。

[0195] 聚合物

[0196] 聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-co-4,4'-氧基二苯胺/1,3-亚苯基二胺)、酰胺酸溶液

[0197] 聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-co-4,4'-氧基二苯胺/1,3-亚苯基二胺)、酰胺酸溶液

[0198] 聚(均苯四酸二酐-co-4,4'-氧基二苯胺)、酰胺酸溶液

[0199] 芳族二胺

[0200] 2,7-二氨基苈、1,5-二氨基萘醌、2,6-二氨基萘醌、盐酸副玫瑰苯胺、3,6-吡啶二胺、4,4'-二氨基八氟联苯、2,2'-二硫二苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二硫二苯胺、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基-二苯基甲烷、4,4'-亚乙基二苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,2'-二硫双(1-萘胺)、3,7-二氨基-2-甲氧基苈、3,6-二氨基-10-甲基吡啶氯化物、碘化丙锭、邻-二甲氧苯胺二盐酸盐、2,7-二氨基苈二盐酸盐、乙酸副玫瑰苯胺、3,6-二氨基-10-甲基吡啶氯化物盐酸盐、普罗黄素二盐酸盐、邻-甲苯二胺二盐酸盐、3,3',5,5'-四甲基联苯胺二盐酸盐、3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐、4,4'-二氨基芪二盐酸盐、4,4'-二氨基二苯胺硫酸盐、普罗黄素半硫酸盐、2,2'-亚乙基二苯胺二磷酸盐、1,5-二氨基-4,8-二羟基萘醌、邻-甲苯二胺、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基-二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、

2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]六氟丙烷、4,4'-二氨基-1,1'-二蒽酰胺、3,3'-二硝基联苯胺、4,4'-二氨基-5,5'-二甲基-2,2'-联苯二磺酸、4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸、3-氨基-4-羟基苯基砒、4,4-双(3-氨基-4-羟基苯基)-戊酸、2,2'-二氨基-4,4'-二氟联苳、2-氨基-4-氯苯基二硫醚、3,3'-(十亚甲二氧基)二苯胺、3,3'-(五亚甲二氧基)二苯胺、4-(对氨基苯胺基)-3-磺基苯胺、4-[3-(4-氨基苯氧基)丙氧基]苯胺、2-硝基联苯胺、联苯胺-3-磺酸、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、n,n'-双(3-氨基苯基磺酰基)-乙二胺、2,2'-联苯二胺、3,4'-二氨基二苯基醚、普罗黄素半硫酸盐、酚番红花红(Phenosafrafin)、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)-六氟丙烷、3,3'-二羟基联苯胺、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苳、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苳、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苳、1,3-双(4-氨基苯氧基)苳、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、9,9-双(4-氨基苯基)苳、邻-甲苯二胺砒、联苯胺、3,3'-二氯联苳二盐酸盐、联苳二盐酸盐、3,6-硫氧杂蒽二胺-10,10-二氧化物、4,4'-二氨基-2,2'-联苳二磺酸、4,4'-偶氮二苳胺、2,5-双(4-氨基苯基)-(1,3,4)噁二唑、3,3'-二甲基联苳胺、联苳胺硫酸盐、1,3-双(3-氨基苯氧基)苳、3,3'-二氯联苳胺、2,2',5,5'-四氯联苳胺、4,4'-二氨基-1,1'-联苳、双苳枣红、苳并黄素、柯苳胺、2,2'-硫双(5-氨基苯磺酸)、4,4'-亚甲-双(2-氯苳胺)、四溴亚甲基二苳胺、4,4'-二氨基-3,3'-二硝基二苳基醚、联苳胺焦磷酸盐、3,6-二氨基硫氧杂蒽-10-二氧化物二盐酸盐、4,4'-二氨基-对三联苳、1,8-二氨基-4,5-二羟基蒽醌、双(对氨基苯氧基)-二甲基硅烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砒、4,4'-亚甲基-2,6-二甲苳胺、2-氨基苳甲醛-亚乙基-二亚胺、3-甲基联苳胺二盐酸盐、3,3'-二乙基联苳胺二盐酸盐、3,6-二氨基吡啶盐酸盐、4,4'-二氨基-5,5'-二甲基-2,2'-联苳二磺酸二钠盐、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苳胺)、4,4'-亚甲-双(2,6-二乙基苳胺)、4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苳胺)、甲苯二胺、3,8-二氨基-6-苳基菲啶、高氯酸硫素、二氢乙錠、硫素、4,4-二氨基苳磺酰基苳胺、邻-二甲氧苳胺盐酸盐、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基-联苳胺、3-甲氧基联苳胺、2,2'-(六亚甲二氧基)二苳胺、2,2'-(五亚甲-二氧基)二苳胺、2,2'-(亚乙二氧基)二苳胺、4-[4-(4-氨基苯氧基)丁氧基]苳胺、2,2'-二氨基-4'-甲氧基-4-甲基苳甲酰苳胺、5,5'-二甲基-2,2'-二硝基联苳胺、n,n'-双(2-氨基苳基)-1,3-丙烷二胺、3,4'-二氨基查耳酮、2,3',4,5',6-五苳基-3,4'-联苳二胺、2-([1-(4-(1-[2-氨基苳基]硫基)-2-硝基乙基)苳基)-2-硝基乙基]硫基)苳胺、2-((2-[(2-氨基苳基)硫基]乙基)硫基)苳胺、2-((4-[(2-氨基苳基)硫基]丁-2-烯基)硫基)苳胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苳基甲烷、2,2'-二氨基-联苳、三亚甲基双(4-氨基苳甲酸酯)、荧光素胺、联苳胺混合物、3-硝基-4,4'-亚甲二苳胺、4,4-二氨基-2,2'-二氯二苳基二硫醚、1,6-二氨基芪、1,8-二氨基芪、3,6-二氨基吡唑、4,4'(5')-二氨基-[2,4]-二苳并-18-冠-6二盐酸盐、4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸二钠盐、(r)-(+) -2,2'-二氨基-1,1'-联苳、普罗黄素半硫酸盐二水合物、3,6-二氨基吡啶半硫酸盐半水合物、甲菲啶溴化物单水合物、邻-甲苯二胺二盐酸盐水合物、3,3',5,5'-四甲基联苳胺二盐酸盐水合物、3,3'-二氨基联苳胺四盐酸盐二水合物、3,6-[双(4-氨基-3-(钠磺酸根合)苳基氨基)]-2,5-二氯4-苳醌、2,2'-二甲基联苳胺盐酸盐、2,2'-(苳基亚甲基)双(4-甲基苳胺)、3,4'-二氨基联苳、2,7-二氨基-9-苳酮、n,n'-双(2-氨基苳基)草酰胺、2-[2-(2-氨基苳基)二氮-1-烯基]苳胺、3,5,3',5'-四溴-联苳-4,4'-二胺、n,n'-双(4-氨基苳基)-

1,3-双(氨基甲基-)苯二盐酸盐、4',4''(5'')-二氨基二苯并-15-冠-5、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、双(4-氨基-2,3-二氯苯基)甲烷、 α,α' -双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、2,2'-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、3,10-二氨基-6,13-二氯苯并[5,6][1,4]噁嗪并[2,3-b]吩噁嗪-4,11-二磺酸、n1-(2-氨基-4-甲基苯基)-2-氨基苯甲酰胺、n1-(2-氨基-4-氯苯基)-2-氨基苯甲酰胺、2,2'-二氯[1,1'-联苯]-4,4'-二胺、4,4'(5')-二氨基二苯并-15-冠-5二盐酸盐、双(4-氨基-3-硝基-苯基)-甲酮、双(3-氨基-4-氯-苯基)-甲酮、双(3-氨基-4-二甲基氨基-苯基)-甲酮、n,n'-双(4-氨基-2-氯-苯基)-间苯二甲酰胺、n,n'-双(4-氨基-2-氯-苯基)-对苯二甲酰胺、3,9-二氨基-1,11-二甲基-5,7-二氢-二苯并(a,c)环庚烯-6-酮、2-氨基苯甲醛n-[(z)-(2-氨基苯基)亚甲基]脞、3,3'-双(三氟甲基)-联苯胺、二碳氧化碱二盐酸盐(dicarboxidine 2 hcl)、4,4'-(1,3-亚苯基二亚丙基)双苯胺、1,4-亚苯基双[[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲酮]、2-((5-[(2-氨基苯基)硫基]-3,4-二硝基-2-噻吩基)硫基)苯胺、n'1-(2-氨基苯甲酰基)-2-氨基苯-1-甲酰肼、2-[4-(5-氨基-1h-苯并咪唑-2-基)苯基]-1h-苯并咪唑-5-胺、4-[4-(4-氨基苯氧基)-2,3,5,6-四氟苯氧基]苯胺、3,3'-二硝基-4,4'-二氨基二苯基砜、3,3',4,4'-四氨基-二苯基砜、4-[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯胺、3,3'-二氨基二苯基脲、双(4-氨基苯基)乙炔、二苯并(1,2)二噻英-3,8-二胺、乙錠均二聚体-2,4,4'-双(2-氨基苯磺酰基)双苯酚酯、新戊二醇双(4-氨基苯基)醚、2,2'-氧基二苯胺、4,4'-二氨基二苯胺-2,2'-二磺酸、4,4'-二氨基二苯基脲、3,3'-甲苯二胺-5-磺酸、n1-(3-[(2-氨基苯甲酰基)氨基]丙基)-2-氨基苯甲酰胺、2-((6-[(2-氨基苯基)硫基]-5-硝基-2-吡啶基)硫基)苯胺、2-((6-氨基-1,3-苯并噻唑-2-基)二硫基)-1,3-苯并噻唑-6-基胺、四甲基联苯胺、2-([6-[(2-氨基苯基)硫基]-3,5-二(三氟甲基)-2-吡啶基]硫基)苯胺、3,6-二氨基硫氧杂蒽-10-二氧化物二盐酸盐、间甲苯二胺二盐酸盐水合物、2-氨基-n-[2-氨基-4-(三氟甲基)苯基]-5-甲基苯甲酰胺、2-([2-[(2-氨基苯基)硫基]-6-硝基-4-(三氟甲基)苯基]硫基)苯胺、2-[(3-[(2-氨基苯基)硫基]甲基)-2,4,6-三甲基苄基]硫基)苯胺、3-[3-氨基-5-(三氟甲基)苄基]-5-(三氟甲基)苯胺、2-((5-[(2-氨基苯基)硫基]-4-氯-2-硝基苯基)硫基)苯胺、4-(1-(4-氨基苯基)-2-[4-(二甲基氨基)苯基]乙烯基)苯胺、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、2,3'-二氯联苯胺二盐酸盐、3,3'-二氨基-4,4'-二氯二苯基砜、3-(双(4-氨基-苯基)-甲基)-2,3-二氢-异吡啶-1-酮、4,4'-二氨基二苯基-2-磺酸、4,4'-二氨基-二亚苯基-环己烷、4,5'-二氨基-(1,1')联蒽基-9,10,9',10'-四酮。

[0201] 脂环族二胺

[0202] 4,4'-亚甲基双(环己胺)、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)

[0203] 脂族二胺

[0204] 1,8-二氨基-对薄荷烷、4,4'-亚甲基双(环己胺)、d-胱氨酸、1-胱氨酸二甲基酯二盐酸盐、新霉胺、双(2-氨基丙基)胺、1-胱氨酸二苄基酯二甲苯磺酸盐、1,4-二氨基环己烷、d1-2-氨基丙酸酐、1-胱氨酸(二b-萘基酰胺)盐酸盐、1-胱氨酸-双对硝基苯胺二氢溴酸盐、1-胱氨酸二乙基酯二盐酸盐、反式-1,4-环己烷二胺、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己基胺)、1-亮氨酸硫醇、氧化物二盐酸盐、1,3-二氨基金刚烷二盐酸盐、1-亮氨酸硫醇二硫醚二盐酸盐、1-胱氨酸二钠盐单水合物、1-高胱氨酸甲酯盐酸盐、1,3-金刚烷二胺、四环-[8.2.1.1(8,11).0(2,7)-]十四碳-2,4,6-三烯-10,11-二胺、三环[3.3.1.0(3,7)]壬烷-3,7-二胺。

[0205] 在市售的二胺(L)中,优选以下列出的那些。

[0206] 脂环族二胺

[0207] 4,4'-亚甲基双(环己基胺)、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己基胺)。

[0208] 脂族二胺

[0209] 4,4'-亚甲基双(环己基胺)、1,4-二氨基环己烷、反式-1,4-环己烷二胺、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己基胺)、1,3-金刚烷二胺。

[0210] 芳族二胺

[0211] 2,7-二氨基苌、2,6-二氨基蒽醌、4,4'-二氨基八氟联苯、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二硫二苯胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-亚乙基二苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、邻-甲苯二胺、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4-[3-(4-氨基苯氧基)丙氧基]苯胺、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、9,9-双(4-氨基苯基)苌、联苯胺、4,4'-偶氮二苯胺、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基-1,1'-联萘、4,4''-二氨基-对三联苯、双(对氨基苯氧基)二甲基硅烷、4-[4-(4-氨基苯氧基)丁氧基]苯胺、3,4'-二氨基查耳酮、三亚甲基双(4-氨基苯甲酸盐)、3,4'-二氨基联苯、2,7-二氨基-9-苌酮、4',4''(5'')-二氨基二苯并-15-冠-5、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、 α,α' -双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、4,4'-(1,3-亚苯基二亚丙基)双苯胺、1,4-亚苯基双[[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲酮]、4-[4-(4-氨基苯氧基)-2,3,5,6-四氟苯氧基]苯胺、4-[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯胺、新戊二醇双(4-氨基苯基)醚、4,4'-二氨基二苯基、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷。

[0212] 在市售的二胺(L)中,更优选以下列出的那些。

[0213] 芳族二胺

[0214] 2,7-二氨基苌、4,4'-二氨基八氟联苯、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-亚乙基二苯胺、3,3'-二氨基二苯甲酮、4-[3-(4-氨基苯氧基)丙氧基]苯胺、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、9,9-双(4-氨基苯基)苌、联苯胺、双(对氨基苯氧基)-二甲基硅烷、4-[4-(4-氨基苯氧基)丁氧基]苯胺、3,4'-二氨基查耳酮、三亚甲基双(4-氨基苯甲酸盐)、3,4'-二氨基联苯、2,7-二氨基-9-苌酮、4',4''(5'')-二氨基二苯并-15-冠-5、4-[4-(4-氨基苯氧基)-2,3,5,6-四氟苯氧基]苯胺、4-[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯胺、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷。

[0215] 脂族二胺

[0216] 4,4'-亚甲基双(环己基胺)、1,4-二氨基环己烷。

[0217] 脂环族二胺

[0218] 4,4'-亚甲基双(环己基胺)。

[0219] 优选的是一种包含下述的组合物:至少一种具有如上所述含义和优选范围的式(I)的化合物,

[0220] 二胺(L),其为对-亚苯基二胺、间-亚苯基二胺、联苯胺、3,3'-二氨基二苯基甲烷、

4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺、2-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、2-甲基苯-1,3-二胺、5-甲基苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、4-(4-氨基苯氧基)苯胺、2-(4-氨基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺、4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺、苯氧基苯。

[0221] 本发明的另一个实施方案是一种包含下述的组合物:具有如上所述的含义和优选范围的式(I)的化合物或如上所述的组合物,和加入剂。

[0222] 可以加入诸如含硅烷的化合物和含环氧基的交联剂的加入剂。

[0223] 合适的含硅烷的混合物加入剂描述于Plast.Eng.36(1996), (Polyimides, fundamentals and applications), Marcel Dekker, Inc中。

[0224] 合适的含环氧基的交联加入剂包括4,4'-亚甲基-双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、苯-1,2,4,5-四羧酸1,2,4,5-N,N'-二缩水甘油基二酰亚胺、聚乙二醇二缩水甘油基醚、N,N-二缩水甘油基环己基胺等。

[0225] 另外的加入剂包括光敏剂、光自由基产生剂、阳离子光引发剂。

[0226] 合适的光活性加入剂包括2,2-二甲氧基苯基乙酮、二苯基甲酮和N,N-二甲基苯胺的混合物或4-(二甲基氨基)苯甲酸乙基酯、氧杂蒽酮、硫杂蒽酮、Irgacure[®] 184、369、500、651和907(Ciba)、米勒酮、三芳基铈盐等。

[0227] 另外,优选地,本发明涉及一种组合物,特别是一种共混物,其包含:

[0228] -根据本发明的定义和优选范围的聚合物、共聚物或低聚物,其包括至少一种化合物(I),或

[0229] -根据本发明的定义和优选范围的聚合物、共聚物或低聚物,其可通过本发明的方法获得,

[0230] -和/或另外的聚合物、共聚物或低聚物,其包括作为基础结构嵌段的二胺(L),或不同于聚酰胺酸、聚酰胺酸酯或聚酰亚胺的另外的聚合物、共聚物或低聚物,更优选选自下述的另外的聚合物、共聚物或低聚物:聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸酯和树枝状聚合物。

[0231] 进一步优选地,本发明涉及一种组合物,特别是一种共混物,其包含:

[0232] -化合物(I),或

[0233] -可通过本发明的方法获得的化合物(I),和

[0234] -加入剂,优选含硅烷的化合物,

[0235] -和/或另外的聚合物、共聚物或低聚物,其包括作为基础结构嵌段的不同于二胺(I)(优选至少一种二胺(L))的另外的二胺,

[0236] -和/或不同于聚酰胺酸、聚酰胺酸酯或聚酰亚胺的另外的聚合物、共聚物或低聚物,更优选选自下述的另外的聚合物、共聚物或低聚物:聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚乙烯醚和聚乙烯酯、聚烯丙基醚和酯、聚苯乙烯、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚酰胺酸及其酯、聚酰胺酰亚胺、聚马来酸、聚富马酸、聚氨酯及其衍生物,

[0237] -和/或光活性聚合物、光活性低聚物和/或光活性单体,

[0238] -和/或交联剂,优选含环氧基的交联剂,最优选选自4,4'-亚甲-双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、苯-1,2,4,5-四羧酸1,2,4,5-N,N'-二缩水甘油基二酰亚胺、聚乙二醇二缩水甘油基醚、N,N-二缩水甘油基环己基胺。

[0239] 在本发明上下文中,式(I)的化合物是一种聚合物,特别是一种共聚物或低聚物。优选的式(I)的化合物是一种聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰亚胺或其混合物。优选的式(I)的化合物是聚酰胺酸。如果式(I)的化合物是一种混合物,则这种混合物优选为聚酰胺酸和聚酰胺酸酯和/或聚酰亚胺的混合物。更优选的是聚酰胺酸和聚酰亚胺的混合物。

[0240] 在本发明的上下文中,术语“聚酰亚胺”具有部分或完全酰亚胺化的聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的含义。类似地,术语“酰亚胺化”在本发明的上下文中具有部分或完全酰亚胺化的含义。

[0241] 所述聚合物、共聚物或低聚物(特别是聚酰胺酸、聚酰胺酸酯和聚酰亚胺及其混合物)可以按照已知方法制备,例如在Plast.Eng. 36(1996), (Polyimides, fundamentals and applications), Marcel Dekker, Inc.中描述的方法。

[0242] 例如,用于制备聚酰胺酸的酰胺化、缩聚反应是在极性非质子有机溶剂的溶液中进行的,所述溶剂例如 γ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮或N,N-二甲基甲酰胺。在大多数情况下,使用等摩尔量的酸酐和二胺,即每个酸酐基团一个氨基。如果希望使聚合物、共聚物或低聚物的分子量稳定,可以为此目的加入过量或小于化学计量量的这两种组分之一,或者加入二羧酸单酐形式或单胺形式的单官能化合物。这种单官能化合物的实例是马来酸酐、邻苯二甲酸酐、苯胺等。优选地,反应在低于100°C的温度下进行。

[0243] 聚酰胺酸的酰亚胺化、环化以形成聚酰亚胺可以通过加热进行,即,通过除水缩合或通过使用适当的试剂的其他酰亚胺化反应。

[0244] 进行部分酰亚胺化,例如,如果酰亚胺化完全热进行,则聚酰胺酸的酰亚胺化可能并不总是完全的,即,所得聚酰亚胺可能仍含有一定比例的聚酰胺酸。

[0245] 完全酰亚胺化反应在60-250°C的温度下进行,优选在低于200°C的温度下进行。

[0246] 为了在较低温度下进行酰亚胺化,向反应混合物中加入有助于去除水的额外试剂。例如,此类试剂是由酸酐或叔胺组成的混合物,所述酸酐例如乙酸酐、丙酸酐、邻苯二甲酸酐、三氟乙酸酐,所述叔胺例如三乙胺、三甲胺、三丁胺、吡啶、N,N-二甲基苯胺、二甲基吡啶、三甲基吡啶等。上述有助于除水的额外试剂的量优选为每当量待缩聚的聚酰胺酸至少四当量的酸酐和两当量的胺。

[0247] 通过控制所述聚合物生产中使用的催化剂的量、反应时间和反应温度,可以任意调节本发明液晶配向剂中使用的每种聚合物的酰亚胺化度。在本说明书中,聚合物的“酰亚胺化度”是指形成酰亚胺环或异酰亚胺环的聚合物的重复单元的数量与聚合物总重复单元的数量比例(以%表示)。在本说明书中,未经脱水和闭环的聚酰胺酸的酰亚胺化度为0%。通过将聚合物溶解在氘代二甲亚砜中,使用四甲基硅烷作为标准物质在室温下对所得溶液进行¹H-NMR测量,并根据以下公式计算,来确定每种聚合物的酰亚胺化度:

[0248] 酰亚胺化度(%) = $1 - (A^1/A^2 \times B) \times 100$

[0249] A¹: 基于NH基团的质子的峰面积(在10ppm附近)

[0250] A²: 基于丙烯酸酯双键的一个质子的峰面积(在6.5ppm附近)

[0251] B: 聚合物前体中丙烯酸酯质子的数量与NH基团的一个质子的比例。

[0252] 酰亚胺化度通常在1-99%的范围内,优选5-50%,更优选10-40%。

[0253] 本发明涉及一种制备化合物(I)的方法,其括使具有上述含义和优选范围的每种二胺M¹、M²和M³中的至少一种与具有上述含义和优选范围的至少一种D¹、D²和D³进行聚合。

[0254] 优选地,用于制备化合物(I)的聚合包括:

[0255] a) 使具有上述含义和优选范围的每种 M^1 、 M^2 和 M^3 中的至少一种与至少一种 D^1 、 D^2 和 D^3 酰胺化,以形成聚酰胺酸或聚酰胺酸酯,和/或

[0256] b) 使得到的酰胺酸或酯酰亚胺化,得到聚酰亚胺,或

[0257] c) 使化合物(I)酰亚胺化,得到聚酰亚胺。

[0258] 在本发明的一个更优选的实施方案中,二胺的聚合包括具有上述含义和优选范围的至少一种 M^1 、 M^2 和 M^3 与四羧酸酐(V)的酰胺化和/或酰亚胺化,优选通过高温进行,和其中酰胺化和/或酰亚胺化任选地如下进行:

[0259] -在上述加入剂的存在下,和/或

[0260] -在不同于式(I)中的 M^1 、 M^2 和 M^3 的具有上述含义和优选范围的另外的 M^1 的存在下,优选在至少一种二胺(L)的存在下,和/或

[0261] -在包括作为基础结构嵌段的二胺(L)的另外的聚合物、共聚物或低聚物的存在下,或不同于聚酰胺酸、聚酰胺酸酯或聚酰亚胺的另外的聚合物、共聚物或低聚物的存在下,更优选在选自下述的聚合物的另外的聚合物、共聚物或低聚物的存在下:聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚乙烯基醚和聚乙烯基酯、聚烯丙基醚和酯、聚苯乙烯、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚酰胺酸及其酯、聚酰胺酰亚胺、聚马来酸、聚富马、酸聚氨酯及其衍生物。

[0262] 优选地,所述另外的聚合物、共聚物或低聚物包括作为基础结构嵌段的二胺(L)和四羧酸酐,优选式(V)的四羧酸酐。

[0263] 这种包括二胺(L)作为基础结构嵌段的聚合物、共聚物或低聚物的制备类似于包含化合物(I)的本发明的聚合物、共聚物或低聚物。

[0264] 酰亚胺化在酰胺化之后或期间进行。通常,酰亚胺化在酰胺化后进行。

[0265] 优选的是部分酰亚胺化聚酰胺酸或聚酰胺酯。

[0266] 如果仅通过酰亚胺化制备所述聚合物,则使化合物(I)与酰亚胺化化合物接触,所述酰亚胺化化合物具有至少两个可聚合的官能团,例如羰基或卤素基团。

[0267] 本发明的另一个实施方案涉及一种可根据本发明的方法和优选方法获得的在上述含义和优选范围内的化合物(I)或组合物。

[0268] 根据本发明的聚合物或低聚物可以聚合物层或低聚物层的形式单独使用,也可以与其他聚合物、低聚物、单体、光活性聚合物、光活性低聚物和/或光活性单体组合使用,这取决于要加入所述聚合物或低聚物层的应用。因此,可以理解的是,通过改变聚合物或低聚物层的组成,可以控制特定和所需的性能,例如诱导的预倾角、良好的表面润湿性、高电压保持率、特定的锚定能等。

[0269] 聚合物或低聚物层可以很容易地由本发明的聚合物或低聚物制备,本发明的另一个实施方案涉及包含本发明的聚合物或低聚物的聚合物或低聚物层,其优选通过用配向光处理来制备。优选地,本发明涉及一种聚合物或低聚物层,其包含交联的和/或异构化的形式的本发明的聚合物或低聚物。

[0270] 所述聚合物或低聚物层优选通过将一种或多种本发明的聚合物或低聚物施加到载体上和/或在酰亚胺化或不酰亚胺化后通过用配向光照射对所述聚合物或低聚物或聚合物混合物或低聚物混合物进行处理(优选交联和/或异构化)来制备。

[0271] 在本发明上下文中,配向光是波长可以引发光配向的光。优选地,波长在UV-A、UV-B和/或UV-C范围内,或在可见光范围内。哪种波长合适取决于光配向化合物。优选地,光反应性基团对可见光和/或UV光敏感。本发明的另一个实施方案涉及通过激光产生配向光。

[0272] 配向光的瞬时方向可以垂直于基材或处于任何倾斜角度(斜角)。

[0273] 为了产生倾角(倾斜角度),优选配向光从倾斜角度曝光。

[0274] 更优选地,配向光为至少部分线偏振、椭圆偏振(例如圆偏振)或非偏振的,最优选为至少圆偏振光或部分线性偏振光,或倾斜暴露的非偏振光。特别地,最优选的配向光表示基本偏振光,特别是线性偏振光;或配向光表示通过倾斜照射施加的非偏振光。

[0275] 在本发明的一个更优选的实施方案中,所述聚合物、共聚物或低聚物用偏振光、特别是线性偏振光处理,或通过用非偏振光的倾斜照射处理。

[0276] 通常,使用透明载体,例如玻璃或塑料基材,其任选地涂覆有氧化铟锡(ITO)。

[0277] 此外,可以通过控制配向光的照射方向来改变所述聚合物或低聚物层内的取向方向和倾角。应当理解,通过选择性照射所述聚合物或低聚物层的特定区域,可以使所述层的非常特定的区域配向。通过这种方式,可以提供具有限定倾角的层。通过该工艺,特别是交联工艺,所诱导的取向和倾角在所述聚合物或低聚物层中得以保留。

[0278] 此外,本发明涉及一种制备化合物的方法,所述化合物优选为本发明的聚合物、共聚物或低聚物,其中在缩聚反应中,每种 M^1 、 M^2 和 M^3 二胺中的至少一种与一种或多种如上所述给出的含义和优选范围内的 D^1 、 D^2 和 D^3 反应,任选地在一种或多种另外的二胺的存在下,优选 D^1 、 D^2 和 D^3 是通式(V)的四羧酸二酐。

[0279] 此外,本发明优选涉及一种方法,其中用于制备聚酰胺酸的缩聚反应在极性非质子有机溶剂的溶液中进行,所述溶剂优选选自 γ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮或N,N-二甲基甲酰胺。

[0280] 优选地,本发明涉及一种方法,其中在缩聚之后,形成聚酰亚胺的除水环化通过热处理进行。

[0281] 更优选地,本发明涉及一种方法,其中在将所述聚合物、共聚物或低聚物施加到载体上之前或之后进行酰亚胺化。

[0282] 本发明的另一个优选实施方案涉及本发明的优选方法,包括:

[0283] -用于制备垂直配向的聚合物层或低聚物层的方法;

[0284] -用于制备聚合物层或低聚物层的多域垂直配向的方法;

[0285] -用于制备具有倾斜光轴的聚合物层或低聚物层的方法。

[0286] 本发明的另一个实施方案涉及一种聚合物、共聚物或低聚物层,特别是取向层,其包含至少一种本发明的聚合物、共聚物或低聚物。

[0287] 应当理解,本发明的聚合物或低聚物层(聚合物凝胶、聚合物网络、聚合物膜等的形式)也可以用作液晶的取向层。本发明的另一个优选实施方案涉及一种取向层,其包含一种或多种本发明的聚合物或低聚物,优选交联的形式。这种取向层可用于制造非结构化或结构化的光学或电光学元件,优选用于生产杂化层元件。

[0288] 此外,本发明涉及一种制备聚合物层或低聚物层的方法,其中将一种或多种本发明的聚合物、共聚物或低聚物施加到载体上,优选由聚合物或低聚物材料的溶液施加,随后蒸发溶剂,和在可能需要的任何酰亚胺化步骤之后,将所述聚合物或低聚物或聚合物混合

物或低聚物混合物用配向光处理,优选通过用配向光照射而异构化和/或交联。

[0289] 本发明的一个优选的方法涉及一种方法,其中通过控制配向光的照射方向来改变所述聚合物层或低聚物层内的取向方向和倾角,和/或其中通过选择性照射所述聚合物层或低聚物层的特定区域来使层中的特定区域配向。

[0290] 取向层适当地由所述聚合物或低聚物材料的溶液制备。将所述聚合物或低聚物溶液施加到任选地涂覆有电极的载体上(例如涂覆有氧化铟锡(ITO)的玻璃板],从而产生0.05-50 μm 厚度的均匀层。在这个工艺中,可以使用不同的涂覆技术,例如旋涂、喷墨、弯月面涂覆、线涂、槽涂、胶印、柔版印刷、凹版印刷。然后,或者任选地在先前的酰亚胺化步骤之后,使用偏振器和任选的用于创建结构的图像的掩模,例如使用高压汞蒸气灯、氙灯或脉冲紫外激光,照射待取向的区域。

[0291] 此外,本发明涉及本发明的聚合物层、共聚物或低聚物层(优选交联的形式)作为液晶的取向层的用途。

[0292] 此外,本发明优选涉及聚合物层、共聚物或低聚物层用于诱导相邻液晶层的垂直配向的用途,特别是用于在VA模式下操作单元。

[0293] 照射时间取决于各个灯的输出,可以从几秒钟到几小时变化。然而,光反应(二聚、聚合、交联)也可以通过使用(例如,只允许适合交联反应的辐射通过的)过滤器照射均匀的层来进行。

[0294] 应当理解,本发明的聚合物或低聚物层可用于生产具有至少一个取向层的光学或电光学器件以及非结构化和结构化的光学元件和多层系统。

[0295] 本发明涉及聚合物层、共聚物或低聚物层作为液晶的取向层的用途。

[0296] 优选的是用于诱导相邻液晶层的垂直配向。

[0297] 本发明的另一个实施方案涉及一种光学或电光学器件,其包括一种或多种交联形式的本发明的聚合物或低聚物。所述电光学器件可包括一个以上的层。所述层或所述层中的每一个可包含一个或多个不同空间取向的区域。

[0298] 优选地,本发明涉及一种光学和电光学的非结构化或结构化的结构元件,优选液晶显示单元、多层和混杂层元件,其包括至少一个本发明的聚合物层、共聚物或低聚物层。

[0299] 更优选地,本发明涉及一种取向层,其包括至少一个本发明的聚合物层、共聚物或低聚物层。

[0300] 本发明的优点是本领域技术人员无法预见的。

[0301] 已经令人惊讶地发现,本发明化合物可以获得低的预倾角和/或低的ACM值。

实施例

[0302] 形成聚酰胺酸的一般工序

[0303] 可以称为聚合物主链的聚合物骨架是聚酰亚胺或聚酰胺酸材料。聚酰胺酸(PAA)是聚酰亚胺(PI)的前体材料。这一工序遵循教科书Polyimides: Fundamentals and Application中记载的一般工序,其中涉及作为第一步的使二酸酐和二胺在非质子溶剂中反应,以生成聚酰胺酸(PAA)中间体聚合物。PAA随后可以被环化成相应的聚酰亚胺(PI)。

[0304] 聚酰胺酸(PAA)是通过二胺或二胺的混合物与二酸酐或二酸酐的混合物的“溶液缩聚”合成的,和PAA易溶于极性有机溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮)。聚合物组成与单体(二

胺、二酸酐)结构的摩尔贡献和可能的异构体一致。聚合物形成通过反应混合物的粘度的增加来表征。特性粘度 $>0.1\text{dL/g}$ 证明了聚合物主链的形成。

[0305] 实施例中使用的定义

[0306] $^1\text{H NMR}$: ^1H 核磁共振光谱

[0307] DMSO-d_6 : 氘代二甲基亚砜

[0308] 300MHz : 300兆赫

[0309] m: 多重峰, d: 二重峰, dd: 双二重峰, t: 三重峰, s: 单峰, b: 宽峰

[0310] NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

[0311] DMF: N,N-二甲基甲酰胺

[0312] MeOH: 甲醇

[0313] GBL: γ -丁内酯

[0314] IBIB: 异丁酸异丁基酯

[0315] DEE: 二乙二醇二乙醚

[0316] wt%: 重量百分比

[0317] PTFE: 聚四氟乙烯

[0318] 4,9-二氧杂三环 $[5.3.0.0^{2,6}]$ 癸烷-3,5,8,10-四酮是指1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐, CAS[4415-87-6]

[0319] 4-(4-氨基苯氧基)苯胺是指CAS[101-80-4]

[0320] 4,10-二氧杂三环 $[6.3.1.0^{2,7}]$ 十二烷-3,5,9,11-四酮是指3-(羧甲基)-1,2,4-环戊烷三羧酸1,4:2,3-二酐, CAS[6053-46-9]

[0321] 4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺是指CAS[84-67-3]

[0322] 2-(4-氨基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺是指5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑, CAS[7621-86-5]

[0323] 2-甲基苯-1,3-二胺是指CAS[823-40-5]

[0324] 5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺是指CAS[368-53-6]

[0325] 4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺是指CAS[341-58-2]

[0326] 实施例1: 制备聚酰胺酸PX1

[0327] 将4.897g (24.970mmol)的4,9-二氧杂三环 $[5.3.0.0^{2,6}]$ 癸烷-3,5,8,10-四酮加入5.000g (24.970mmol)的4-(4-氨基苯氧基)苯胺在39.59g NMP中的溶液中。然后在 0°C 下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸PX1, 其为20wt%的NMP-溶液, 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.37dL/g 。

[0328] 实施例2: 制备聚酰胺酸PX2

[0329] 将4.622g (23.570mmol)的4,9-二氧杂三环 $[5.3.0.0^{2,6}]$ 癸烷-3,5,8,10-四酮加入5.000g (23.570mmol)的4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺在38.49g的NMP中的溶液中。然后在 0°C 下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸PX2, 其为20wt%的NMP-溶液, 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.50dL/g 。

[0330] 实施例3: 制备聚酰胺酸PX3

[0331] 将2.750g (12.267mmol)的4,10-二氧杂三环 $[6.3.1.0^{2,7}]$ 十二烷-3,5,9,11-四酮加入2.500g (11.776mmol)的4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺和0.110g (0.491mmol)

的2-(4-氨基苯基)-1H-苯并咪唑-5-胺在21.44g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸PX3,其为20wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.57dL/g。

[0332] 实施例4:制备聚酰胺酸PX4

[0333] 将5.598g (24.970mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入5.000g (24.970mmol)的4-(4-氨基苯氧基)苯胺在42.39g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸PX4,其为20wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.44dL/g。

[0334] 实施例5:制备聚酰胺酸PX5

[0335] 将5.284g (23.570mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入5.000g (23.570mmol)的4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺在41.14g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸PX5,其为20wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.62dL/g。

[0336] 实施例7a:制备(E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰基]氧基苯基]丙-2-烯酸

[0337] 在70℃下,将19.5g (164.1mmol)氯化亚砷在30分钟内分部分加入37.0g (149.1mmol)的4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸在100ml甲苯和0.8mL的DMF中的悬浮液中。在75℃2小时之后,将过量的氯化亚砷在压力下蒸馏掉。将反应混合物随后冷却到室温并加入18.9g (155.1mmol)的4-羟基苯甲醛、0.91g (7.5mmol)的4-二甲基氨基吡啶和52.0g (657.4mmol)吡啶。在室温下搅拌2小时之后,加入26.53g (254.9mmol)丙二酸和7.3g (102.6mmol)吡咯烷并将反应混合物加热到80℃。在80℃4小时之后,将反应混合物冷却到40℃,加入150ml的MeOH并将反应混合物冷却到0℃。在0℃1小时之后,将沉淀物滤出,用100mL冷甲醇洗涤并在40℃下真空干燥,得到53.0g (90%)的(E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰基]氧基苯基]丙-2-烯酸,为白色粉末。

[0338] ¹H NMR (300MHz), DMSO-D₆: 12.40 (b, 1H)、8.08 (d, 2H)、7.79 (d, 2H)、7.63 (d, 1H)、7.32 (d, 2H)、7.14 (d, 2H)、6.54 (d, 1H)、4.17 (t, 2H)、2.45 (m, 2H)、1.98 (m, 2H)。

[0339] 实施例7b:制备[4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯

[0340] 将2.50g (11.8mmol) 2-(2,4-二硝基苯基)乙醇、4.65g (11.8mmol) (E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰基]氧基苯基]丙-2-烯酸、144mg (1.2mmol) 4-二甲基氨基吡啶溶解于30ml的二氯甲烷中。在0℃加入2.48g (13.0mmol) N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二酰亚胺盐酸盐(EDC盐酸盐)。将溶液在0℃下搅拌1小时并在室温下搅拌过夜。在室温22小时之后,将反应混合物在二氯甲烷和水之间分配。将有机相用水反复洗涤,用硫酸钠干燥,过滤并通过旋转蒸发浓缩。将残余物通过硅胶色谱分离,其中使用甲苯:乙酸乙酯95:5作为洗脱剂,并从乙酸乙酯:己烷混合物结晶,得到5.21g (75%) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯,为无色晶体。

[0341] ¹H NMR (300MHz), DMSO-D₆: 8.74 (d, 1H)、8.51 (dd, 1H)、8.09 (dd, 2H)、7.93 (d, 1H)、7.80 (d, 2H)、7.65 (d, 1H)、7.34 (d, 2H)、7.14 (d, 2H)、6.55 (d, 1H)、4.47 (t, 2H)、4.17 (t, 2H)、2.45 (m, 2H)、2.00 (m, 2H)。

[0342] 实施例7c:制备[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯

[0343] 将4.93g (8.38mmol) ([4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯溶解在54ml的N,N-二甲基甲酰胺和6ml水的混合物中。加入13.9g (51.4mmol) 氯化铁六水合物。在60分钟内分部分加入5.60g (85.7mmol) 锌粉。使混合物反应2小时。然后将反应混合物在乙酸乙酯和水之间分配并过滤。将有机相用水反复洗涤、用硫酸钠干燥,过滤并通过旋转蒸发浓缩。将残余物过滤通过硅胶,其中使用甲苯:乙酸乙酯(1:3)作为洗脱剂,并从乙酸乙酯:己烷混合物结晶,得到3.20g (72%) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯,为橙色粉末。

[0344] ^1H NMR (300MHz), DMSO- D_6 : 8.10 (d, 2H)、7.83 (d, 2H)、7.70 (d, 1H)、7.34 (d, 2H)、7.15 (d, 2H)、6.64 (m, 1H+1H)、5.90 (m, 1H)、5.80 (m, 1H)、4.66 (m, 2H)、4.58 (m, 2H)、4.18 (m, 2H+2H)、2.70 (t, 2H)、2.47 (m, 2H)、2.01 (m, 2H)。

[0345] 实施例8a:制备(E)-3-[4-[4-(4-戊基环己基)环己烷羰基]氧基苯基]丙-2-烯酸

[0346] 在75℃下,将11.63g (97.74mmol) 氯化亚砷在30分钟内分部分加入24.92g (88.86mmol) 4-(4-戊基环己基)环己烷羧酸在75ml甲苯和0.06ml的DMF中的悬浮液中。在75℃2小时之后,将过量的氯化亚砷在压力下蒸馏掉。随后将反应混合物冷却到室温并加入11.29g (92.41mmol) 的4-羟基苯甲醛、0.54g (4.44mmol) 4-二甲基氨基吡啶和30.5g (385.64mmol) 吡啶。在室温下搅拌2小时之后,加入15.81g (151.95mmol) 丙二酸和3.22g (45.32mmol) 吡咯烷并将反应混合物加热到80℃。在80℃4小时之后,将反应混合物冷却到40℃,加入150ml的MeOH并将反应混合物冷却到0℃。在0℃1小时之后,将沉淀物滤出,用100ml冷甲醇洗涤并在40℃下真空干燥,得到31.54g (83%) 的(E)-3-[4-[4-(4-戊基环己基)环己烷羰基]氧基苯基]丙-2-烯酸,为白色粉末。

[0347] ^1H NMR (300MHz), DMSO- D_6 : 12.37 (b, 1H)、7.73 (d, 2H)、7.59 (d, 1H)、7.14 (d, 2H)、6.50 (d, 1H)、2.08 (m, 2H)、1.73 (m, 6H)、1.5-0.7 (m, 20H)、0.85 (t, 3H)。

[0348] 实施例8b:制备[4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯

[0349] 将2.50g (11.8mmol) 的2-(2,4-二硝基苯基)乙醇、5.03g (11.8mmol) (E)-3-[4-[4-(4-戊基环己基)环己烷羰基]氧基苯基]丙-2-烯酸、144mg (1.2mmol) 4-二甲基氨基吡啶溶解在30ml二氯甲烷中。在0℃下加入2.48g (13.0mmol) N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二酰亚胺盐酸盐(EDC盐酸盐)。将溶液在0℃下搅拌1小时并将其室温下搅拌过夜。在室温下22小时之后,将反应混合物在二氯甲烷和水之间分配。将有机相用水反复洗涤,用硫酸钠干燥,过滤并通过旋转蒸发浓缩。将残余物通过硅胶色谱分离,其中使用甲苯:乙酸乙酯95:5作为洗脱剂,并从乙酸乙酯:己烷混合物结晶,得到5.49g (75%) 的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯,为无色结晶。

[0350] ^1H NMR (300MHz), DMSO- D_6 : 8.74 (d, 1H)、8.51 (dd, 1H)、7.92 (d, 1H)、7.75 (d, 2H)、7.61 (d, 1H)、7.16 (d, 2H)、6.52 (d, 1H)、4.46 (t, 2H)、3.38 (t, 2H)、2.1 (m, 2H)、1.7 (m, 6H)、1.5-0.7 (m, 20H)、0.85 (t, 3H)。

[0351] 实施例8c:制备[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯

[0352] 将5.20g (8.38mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二硝基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯溶解在54ml的N,N-二甲基甲酰胺和6ml水的混合物中。加入13.9g (51.4mmol)氯化铁六水合物。在60分钟内分部分加入5.60g (85.7mmol)锌粉。使混合物反应2小时。然后将反应混合物在乙酸乙酯和水之间分配并过滤。将有机相用水反复洗涤,用硫酸钠干燥,过滤并通过旋转蒸发浓缩。将残余物过滤通过硅胶,其中使用甲苯:乙酸乙酯(1:3)作为洗脱剂,并从乙酸乙酯:己烷混合物结晶,得到3.06g (65%)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯,为黄橙色粉末。

[0353] ^1H NMR (300MHz), DMSO- D_6 : 7.76 (d, 2H)、7.65 (d, 1H)、7.14 (m, 2H)、6.59 (m, 1H+1H)、5.89 (m, 1H)、5.80 (m, 1H)、4.64 (s, 2H)、4.57 (s, 2H)、4.17 (t, 2H)、3.38 (t, 2H)、2.1 (m, 2H)、1.7 (m, 6H)、1.5-0.7 (m, 20H)、0.85 (t, 3H)。

[0354] 实施例9:制备聚酰胺酸P1

[0355] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入0.951g (1.80mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.073g (0.60mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.741g的NMP中的溶液中。然后在0°C下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P1,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.36dL/g。

[0356] 实施例10:制备聚酰胺酸P2

[0357] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入0.634g (1.20mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.673g (1.20mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.073g (0.60mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.790g的NMP中的溶液中。然后在0°C下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P2,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.38dL/g。

[0358] 实施例11:制备聚酰胺酸P3

[0359] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.348g (2.55mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯和0.252g (0.45mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯在5.302g的NMP中的溶液中。然后在0°C下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P3,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.47dL/g。

[0360] 实施例12:制备聚酰胺酸P4

[0361] 0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.110g (2.10mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]

4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.037g (0.30mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.833g的NMP的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P4,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.90dL/g。

[0362] 实施例13:制备聚酰胺酸P5

[0363] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.539g (1.02mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.555g (0.99mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.120g (0.99mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.208g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P5,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.30dL/g。

[0364] 实施例14:制备聚酰胺酸P6

[0365] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.951g (1.80mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.120g (0.60mmol)的4-(4-氨基苯氧基)苯胺在4.658g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P6,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.32dL/g。

[0366] 实施例15:制备聚酰胺酸P7

[0367] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.951g (1.80mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.106g (0.60mmol)的5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺在4.624g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。聚酰胺酸P7获得,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.27dL/g。

[0368] 实施例16:制备聚酰胺酸P8

[0369] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.110g (2.10mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.096g (0.30mmol)的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.972g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P8,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.33dL/g。

[0370] 实施例17:制备聚酰胺酸P9

[0371] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.110g (2.10mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.252g (0.45mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.055g (0.45mmol)

的2-甲基苯-1,3-二胺在4.680g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P9,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.60dL/g。

[0372] 实施例18:制备聚酰胺酸P10

[0373] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.951g (1.80mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.073g (0.60mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.549g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P10,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.38dL/g。

[0374] 实施例19:制备聚酰胺酸P11

[0375] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.872g (1.65mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.092g (0.75mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.406g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P11,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.58dL/g。

[0376] 实施例20:制备聚酰胺酸P12

[0377] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.951g (1.80mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.192g (0.60mmol)的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.826g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P12,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.32dL/g。

[0378] 实施例21:制备聚酰胺酸P13

[0379] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.031g (1.95mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.252g (0.45mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.192g (0.60mmol)的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.815g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P13,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.45dL/g。

[0380] 实施例22:制备聚酰胺酸P14

[0381] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.793g (1.50mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.288g (0.90mmol)的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.680g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P14,为30wt%的NMP-溶

液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.87dL/g。

[0382] 实施例23:制备制剂1

[0383] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P1的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂1。

[0384] 实施例24:制备制剂2

[0385] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P1的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂2。

[0386] 实施例25:制备制剂3

[0387] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P2的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂3。

[0388] 实施例26:制备制剂4

[0389] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P2的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂4。

[0390] 实施例27:制备制剂5

[0391] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P3的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂5。

[0392] 实施例28:制备制剂6

[0393] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P3的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂6。

[0394] 实施例29:制备制剂7

[0395] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P4的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂7。

[0396] 实施例30:制备制剂8

[0397] 向1.700g聚酰胺酸PX5和0.200g聚酰胺酸P4的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂8。

[0398] 实施例31:制备制剂9

[0399] 向1.910g聚酰胺酸PX2和0.225g聚酰胺酸P4的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂9。

[0400] 实施例32:制备制剂10

[0401] 向1.700g聚酰胺酸PX4和0.200g聚酰胺酸P4的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的

GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂10。

[0402] 实施例33:制备制剂11

[0403] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P5的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂11。

[0404] 实施例34:制备制剂12

[0405] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P6的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂12。

[0406] 实施例35:制备制剂13

[0407] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P7的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂13。

[0408] 实施例36:制备制剂14

[0409] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P7的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂14。

[0410] 实施例37:制备制剂15

[0411] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P8的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂15。

[0412] 实施例38:制备制剂16

[0413] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P8的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂16。

[0414] 实施例39:制备制剂17

[0415] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P9的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂17。

[0416] 实施例40:制备制剂18

[0417] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P9的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂18。

[0418] 实施例41:制备制剂19

[0419] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P10的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤，得到制剂19。

[0420] 实施例42:制备制剂20

[0421] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P10的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂20。

[0422] 实施例43:制备制剂21

[0423] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P11的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂21。

[0424] 实施例44:制备制剂22

[0425] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P11的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂22。

[0426] 实施例45:制备制剂23

[0427] 向1.700g聚酰胺酸PX3和0.200g聚酰胺酸P12的溶液中加入0.900g的NMP、2.400g的GBL、3.840g的DEE和0.960g的IBIB。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂23。

[0428] 实施例46:制备制剂24

[0429] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P12的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂24。

[0430] 实施例47:制备制剂25

[0431] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P13的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂25。

[0432] 实施例48:制备制剂26

[0433] 向1.910g聚酰胺酸PX1和0.225g聚酰胺酸P14的溶液中加入0.700g的NMP、2.390g的GBL、3.82g的DEE和0.955g的EEP。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂26。

[0434] 应用实施例

[0435] 在实施例中使用的预倾角的测量

[0436] 使用旋转分析仪测量预倾角,如Michio Kitamura、Shunsuke Kobayashi和Katsumi Mori,Journal of the SID 14/5,2006,地509-514页中所述。

[0437] 实施例1

[0438] 将制剂1以约2000rpm的旋转速度旋涂到两个涂覆有ITO的玻璃基材上30秒。旋涂后,对基材进行烘烤工序,包括在80 $^{\circ}$ C下预烘烤90秒和在200 $^{\circ}$ C下后烘烤40分钟。然后,将所述基材暴露于相对于基材表面法线入射角为40 $^{\circ}$ 的线性偏振光(22mJ \cdot cm $^{-2}$ -LPUVB)。偏振面平行于基材的最长边缘。由2个基材组装成单元,暴露的聚合物层面向所述单元的内部。相对于彼此调整基材,使得诱导的配向方向彼此平行。所述单元为填充有液晶MLC-6610(Merck KGA- $\Delta\epsilon<0$)的毛细管。最后,将填充的单元在130 $^{\circ}$ C下进一步进行10分钟的热退火,从而完成单元工艺。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂

直取向。测量到 87.88° 的预倾角。

[0439] 实施例2

[0440] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂2。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 88.01° 的预倾角。

[0441] 实施例3

[0442] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂3。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 88.18° 的预倾角。

[0443] 实施例4

[0444] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂4。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 88.29° 的预倾角。

[0445] 实施例5

[0446] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂5。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 88.22° 的预倾角。

[0447] 实施例6

[0448] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂6。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 88.25° 的预倾角。

[0449] 实施例7

[0450] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂7。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.03° 的预倾角。

[0451] 实施例8

[0452] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂8。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.16° 的预倾角。

[0453] 实施例9

[0454] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂9。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.13° 的预倾角。

[0455] 实施例10

[0456] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂覆的是制剂10。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.26° 的预倾角。

[0457] 实施例11

[0458] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂覆的是制剂11。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.23° 的预倾角。

[0459] 实施例12

[0460] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂12。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.32° 的预倾角。

[0461] 实施例13

[0462] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂13。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.05° 的预倾角。

[0463] 实施例14

[0464] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂14。在所述单元的热退

火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.23° 的预倾角。

[0465] 实施例15

[0466] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂15。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.09° 的预倾角。

[0467] 实施例16

[0468] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂16。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.23° 的预倾角。

[0469] 实施例17

[0470] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂17。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.72° 的预倾角。

[0471] 实施例18

[0472] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂18。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.91° 的预倾角。

[0473] 实施例19

[0474] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂19。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.69° 的预倾角。

[0475] 实施例20

[0476] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂20。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.94° 的预倾角。

[0477] 实施例21

[0478] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂21。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.62° 的预倾角。

[0479] 实施例22

[0480] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂22。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.90° 的预倾角。

[0481] 实施例23

[0482] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂23。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.74° 的预倾角。

[0483] 实施例24

[0484] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂24。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 87.02° 的预倾角。

[0485] 实施例25

[0486] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂25。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.55° 的预倾角。

[0487] 实施例26

[0488] 如实施例1中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂26。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。测量到 86.37° 的预倾角。

[0489] 实施例27

[0490] 使用日本Toyo的LCM-1仪器在 60°C 下测量单元的电电压保持率(VHR)。使用短帧周期

和长帧周期(T)测量VHR。在短帧周期内,使用 V_0 ($t=0$ 时的 V) = 1V测量64 μ s电压浪涌在 $T=16.67$ ms的时间内的电压衰减 V ($T=16.67$ ms)。然后在室温下,通过在100%VHR的情况下按面积加权的 V_0 和 V 之间的测量曲线的积分来确定电压保持率。下表显示了所有测试单元的VHR测量值。结果显示,所有测试单元的VHR均 $>99\%$ 。

单元	配向品质	VHR
实施例 8	良好	99.6%
实施例 9	良好	99.7%
实施例 10	良好	99.5%
[0491] 实施例 11	良好	99.5%
实施例 16	良好	99.7%
实施例 21	良好	99.7%
实施例 22	良好	99.7%
实施例 24	良好	99.5%

[0492] 实施例28:测定AC记忆 (ACM)

[0493] 对实施例1-25制备的单元施加频率为60Hz、振幅为7.5V的交流电压。在48小时的应力后,将单元短路,并在松弛60分钟后测量预倾角的变化。应力松弛循环前后预倾角测量值之差给出了交流记忆 (ACM $^\circ$)。ACM $^\circ$ 在 -0.015° 以下为优异,在 -0.016° 和 -0.030° 之间为非常好,在 -0.031° 和 -0.045° 之间为良好,在 -0.046° 和 -0.060° 之间为中等,高于 -0.061° 的值为差。

单元	ACM [°]	单元	ACM [°]
实施例 1	优异	实施例 2	优异
实施例 3	优异	实施例 4	优异
实施例 5	优异	实施例 6	优异
实施例 7	非常好	实施例 8	优异
实施例 9	非常好	实施例 10	优异
实施例 11	非常好	实施例 12	非常好
实施例 13	非常好	实施例 14	非常好
实施例 15	非常好	实施例 16	非常好
实施例 17	非常好	实施例 18	非常好
实施例 19	非常好	实施例 20	非常好
实施例 21	良好	实施例 22	非常好
实施例 23	非常好	实施例 24	非常好
实施例 25	良好	实施例 26	中等

[0494]

[0495] 实施例第2部分

[0496] 实施例49:制备聚酰胺酸P15

[0497] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.268g (2.40mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯和0.336g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯在5.311g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P15,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.47dL/g。

[0498] 实施例50:制备[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-戊基环己烷甲酸酯

[0499] [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-戊基环己烷甲酸酯根据在实施例8a、8b和8c中所述的三个步骤制备,但是使用4-戊基环己烷羧酸而不是4-(4-戊基环己基)环己烷羧酸。

[0500] ¹H NMR (300MHz), DMSO-D₆: 7.77 (d, 2H)、7.65 (d, 1H)、7.15 (d, 2H)、6.60 (m, 1H+1H)、

5.89 (d, 1H)、5.79 (dd, 1H)、4.64 (s, 2H)、4.58 (s, 2H)、4.17 (t, 2H)、3.38 (t, 2H)、2.68 (t, 2H)、2.50 (m, 1H)、2.06 (m, 2H)、1.65 (m, 2H)、1.6-0.8 (m, 13H)、0.86 (t, 3H)。

[0501] 实施例51:制备聚酰胺酸P16

[0502] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.268g (2.40mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯和0.287g (0.60mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-戊基环己烷甲酸酯在5.196g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P16,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.63dL/g。

[0503] 实施例52:制备聚酰胺酸P17

[0504] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.189g (2.25mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯和0.359g (0.75mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-戊基环己烷甲酸酯在5.180g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P17,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.34dL/g。

[0505] 实施例53:制备[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]-2-甲氧基-苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯

[0506] [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]-2-甲氧基-苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯根据在实施例8a、8b和8c中所述的三个步骤制备,但是采用4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛而不是4-羟基苯甲醛。

[0507] ¹H NMR (300MHz), DMSO-D₆: 7.63 (d, 1H)、7.50 (d, 1H)、7.27 (m, 1H)、7.08 (m, 1H)、6.66 (m, 1H)、6.62 (m, 1H)、5.90 (m, 1H)、5.78 (m, 1H)、4.62 (m, 4H)、4.18 (t, 2H)、3.80 (s, 3H)、2.68 (m, 2H)、2.5 (m, 2H)、2.1 (m, 2H)、1.7 (m, 6H)、1.5-0.7 (m, 16H)、0.85 (t, 3H)。

[0508] 实施例54:制备聚酰胺酸P18

[0509] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.268g (2.4mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯和0.354g (0.6mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]-2-甲氧基-苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯在5.156g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P18,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.84dL/g。

[0510] 实施例55:制备聚酰胺酸P19

[0511] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.951g (1.8mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.354g (0.6mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]-2-甲氧基-苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.073g (0.6mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.587g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P19,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.42dL/g。

[0512] 实施例56:制备聚酰胺酸P20

[0513] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1110.0g (2.1mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.355g (0.6mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]-2-甲氧基-苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.037g (0.3mmol)的2-甲基苯-1,3-二胺在4.876g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P20,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.61dL/g。

[0514] 实施例57:制备聚酰胺酸P21

[0515] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入0.673g (1.2mmol) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.576g (1.8mmol)的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.482g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P21,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.53dL/g。

[0516] 实施例58:制备聚酰胺酸P22

[0517] 将0.672g (3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.178g (2.1mmol) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.288g (0.9mmol)的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.989g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P22,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.53dL/g。

[0518] 实施例59:制备聚酰胺酸P23

[0519] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.841g (1.5mmol) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.480g (1.5mmol)的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.454g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P23,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.52dL/g。

[0520] 实施例60:制备聚酰胺酸P24

[0521] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.757g (1.35mmol) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.350g (1.65mmol)的4-(4-氨基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺在3.955g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P24,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.55dL/g。

[0522] 实施例61:制备聚酰胺酸P25

[0523] 将0.588g (3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入0.757g (1.35mmol) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.330g (1.65mmol)的4-(4-氨基苯氧基)苯胺在3.908g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P25,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.65dL/g。

[0524] 实施例62制备聚酰胺酸P26

[0525] 将0.588g (3.00mmol) 的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.346g (2.4mmol) [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯和0.192g (0.6mmol) 的4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯基]-3-(三氟甲基)苯胺在4.961g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P26,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.72dL/g。

[0526] 实施例63:制备聚酰胺酸P27

[0527] 将0.588g (3.00mmol) 的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.110g (2.1mmol) 的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、0.287g (0.6mmol) 的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-戊基环己烷甲酸酯和0.037g (0.3mmol) 的2-甲基苯-1,3-二胺在4.208g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P27,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.61dL/g。

[0528] 实施例64:制备[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-乙基环己基)环己烷甲酸酯

[0529] [4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-乙基环己基)环己烷甲酸酯根据在实施例8a、8b和8c中所述的三个步骤制备,但是使用4-(4-乙基环己基)环己烷羧酸而不是4-(4-戊基环己基)环己烷羧酸。

[0530] ¹H NMR (300MHz), THF-D₈: 7.62 (m, 1+2H)、7.11 (d, 2H)、6.64 (d, 1H)、6.49 (d, 1H)、5.88 (m, 1H+1H)、4.27 (s宽, 4H)、4.21 (t, 2H)、2.73 (t, 2H)、2.46 (m, 2H)、2.14 (m, 2H)、1.79 (m, 4H)、1.50 (m, 2H)、1.4-0.9 (m, 12H)、0.88 (t, 3H)。

[0531] 实施例65:制备聚酰胺酸P28

[0532] 将0.672g (3.00mmol) 的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.348g (2.55mmol) 的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯和0.233g (0.45mmol) 的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-乙基环己基)环己烷甲酸酯在5.257g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P28,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度[η]为0.30dL/g。

[0533] 实施例66:制备[4-(4-戊基环己基)环己基]4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯甲酸酯

[0534] [4-(4-戊基环己基)环己基]4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯甲酸酯根据在实施例8b和8c中所述的2个步骤制备,但是使用(E)-3-[4-[4-(4-戊基环己基)环己氧基]羰基苯基]丙-2-烯酸而不是(E)-3-[4-[4-(4-戊基环己基)环己烷羰基]氧基苯基]丙-2-烯酸。

[0535] ¹H NMR (300MHz), THF-D₈: 8.01 (d, 2H)、7.71 (m, 2H+1H)、6.64 (m, 1H+1H)、5.88 (m, 1H+1H)、4.85 (m, 1H)、4.26 (t, 2H)、4.20 (s宽, 4H)、2.74 (t, 2H)、2.12 (m, 2H)、1.7 (m, 6H)、1.9-0.8 (m, 22H)、0.85 (t, 3H)。

[0536] 实施例67:制备聚酰胺酸P29

[0537] 将0.672g (3.00mmol) 的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.348g (2.55mmol) 的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯

基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯和0.252g(0.45mmol)的[4-(4-戊基环己基)环己基]4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯甲酸酯在5.301g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P29,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.31dL/g。

[0538] 实施例68:制备聚酰胺酸P30

[0539] 将0.672g(3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.682g(3.00mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯在5.495g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P30,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.29dL/g。

[0540] 实施例69:制备聚酰胺酸P31

[0541] 将0.588g(3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.682g(3.00mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4-戊基环己基)环己烷甲酸酯在5.296g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P31,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.30dL/g。

[0542] 实施例70:制备聚酰胺酸P32

[0543] 将0.672g(3.00mmol)的4,10-二氧杂三环[6.3.1.0^{2,7}]十二烷-3,5,9,11-四酮加入1.436g(3.00mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-戊基环己烷甲酸酯在4.919g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P32,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.29dL/g。

[0544] 实施例71:制备聚酰胺酸P33

[0545] 将0.588g(3.00mmol)的4,9-二氧杂三环[5.3.0.0^{2,6}]癸烷-3,5,8,10-四酮加入1.586g(3.00mmol)的[4-[(E)-3-[2-(2,4-二氨基苯基)乙氧基]-3-氧代-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯在5.073g的NMP中的溶液中。然后在0℃下搅拌2小时。随后使混合物在室温下反应72小时。获得聚酰胺酸P33,为30wt%的NMP-溶液,特性粘度 $[\eta]$ 为0.54dL/g。

[0546] 实施例72:制备制剂27

[0547] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P15的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂27。

[0548] 实施例73:制备制剂28

[0549] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P16的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂28。

[0550] 实施例74:制备制剂29

[0551] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P17的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂29。

[0552] 实施例75:制备制剂30

[0553] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P18的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g

的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂30。

[0554] 实施例76:制备制剂31

[0555] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P19的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂31。

[0556] 实施例77:制备制剂32

[0557] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P20的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂32。

[0558] 实施例78:制备制剂33

[0559] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P21的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂33。

[0560] 实施例79:制备制剂34

[0561] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P22的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂34。

[0562] 实施例80:制备制剂35

[0563] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P23的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂35。

[0564] 实施例81:制备制剂36

[0565] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P24的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂36。

[0566] 实施例82:制备制剂37

[0567] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P25的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂37。

[0568] 实施例83:制备制剂38

[0569] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P26的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂38。

[0570] 实施例84:制备制剂39

[0571] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P27的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂39。

[0572] 实施例85:制备制剂40

[0573] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P28的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂40。

[0574] 实施例86:制备制剂41

[0575] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P29的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂41。

[0576] 实施例87:制备制剂42

[0577] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P30的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μ m的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂42。

[0578] 实施例88:制备制剂43

[0579] 向的2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P31溶液中加入2.875g的NMP和4.751g

的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μm 的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂43。

[0580] 实施例89:制备制剂44

[0581] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P32的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μm 的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂44。

[0582] 实施例90:制备制剂45

[0583] 向2.125g聚酰胺酸PX1和0.250g聚酰胺酸P33的溶液中加入2.875g的NMP和4.751g的BC。将混合物搅拌30分钟并在0.2 μm 的PTFE-过滤器上过滤,得到制剂45。

[0584] 应用实施例,第2部分

[0585] 实施例29

[0586] 将制剂27以约2000rpm的旋转速度旋涂到两个涂覆有ITO的玻璃基材上30秒。旋涂后,对所述基材进行烘烤工序,包括在80 $^{\circ}\text{C}$ 下预烘烤90秒和在200 $^{\circ}\text{C}$ 下后烘烤40分钟。然后,将所述基材暴露于相对于基材表面的法线入射角为40 $^{\circ}$ 的线性偏振光(22mJ $\cdot\text{cm}^{-2}$ -LPUVB)。偏振面平行于所述基材的最长边缘。由2个基材组装成单元,暴露的聚合物层面向单元内部。相对于彼此调整基材,使得诱导的配向方向彼此平行。所述单元为填充有液晶MLC-6610(Merck KGA- $\Delta\epsilon<0$)的毛细管。最后,将填充的单元在130 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步进行10分钟的热退火,从而完成单元工艺。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.27的倾角。

[0587] 实施例30

[0588] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂28。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.04的倾角。

[0589] 实施例31

[0590] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂29。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.17的倾角。

[0591] 实施例32

[0592] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂30。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.14的倾角。

[0593] 实施例33

[0594] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂31。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.21的倾角。

[0595] 实施例34

[0596] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂32。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.16的倾角。

[0597] 实施例35

[0598] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂33。在所述单元的热退

火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到87.97的倾角。

[0599] 实施例36

[0600] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂34。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到87.17的倾角。

[0601] 实施例37

[0602] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂35。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到87.01的倾角。

[0603] 实施例38

[0604] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂36。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到87.23的倾角。

[0605] 实施例39

[0606] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂37。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到87.38的倾角。

[0607] 实施例40

[0608] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂38。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到87.04的倾角。

[0609] 实施例41

[0610] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂39。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到86.67的倾角。

[0611] 实施例42

[0612] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂40。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.64的倾角。

[0613] 实施例43

[0614] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂41。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.18的倾角。

[0615] 对比例44

[0616] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂42。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.27的倾角。

[0617] 对比例45

[0618] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂43。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到87.89的倾角。

[0619] 对比例46

[0620] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂44。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到88.29的倾角。

[0621] 对比例47

[0622] 如实施例29中所述制备单元,不同之处在于,涂敷的是制剂45。在所述单元的热退火前后,所述单元中的液晶显示出明确且均匀的垂直取向。使用来自Shintech的旋转分析仪方法测量到86.66的倾角。

[0623] 实施例48

[0624] 使用日本Toyo的LCM-1仪器在60°C下测量单元的电压保持率(VHR)。使用短帧周期和长帧周期(T)测量VHR。在短帧周期内,使用 V_0 (T=0时的V) = 1V测量64 μ s电压浪涌在T=16.67ms的时间内的电压衰减V (T=16.67ms)。然后在室温下,通过在100% VHR的情况下按面积加权的 V_0 和V之间的测量曲线积分来确定电压保持率。下表显示了所有测试单元的VHR测量值。结果显示,除对比例44、45和46导致差的电性能外,所有测试单元的VHR均 $\geq 99\%$ 。

[0625]

单元	配向性能	VHR
实施例 29	良好	99.7%
实施例 30	良好	99.7%
实施例 31	良好	99.8%
实施例 32	良好	99.7%
实施例 33	良好	99.8%
实施例 34	良好	99.7%

[0626]	实施例 35	良好	99.7%
	实施例 36	良好	99.6%
	实施例 37	良好	99.7%
	实施例 40	良好	99.6%
	实施例 41	良好	99.7%
	实施例 42	良好	99.7%
	实施例 43	良好	99.6%
	对比例 44	良好	96.0%
	对比例 45	良好	85.1%
	对比例 46	良好	89.6%
	对比例 47	良好	99.4%

[0627] 实施例49:测定AC记忆 (ACM)

[0628] 对实施例29-47制备的单元施加频率为60Hz、振幅为7.5V的交流电压。在48小时的应力后,将单元短路,并在松弛60分钟后测量预倾角的变化。应力松弛循环前后预倾角测量值之差给出了交流记忆 (ACM°)。ACM°在-0.015°以下为优异,在-0.016°和-0.030°之间为非常好,在-0.031°和-0.045°之间为良好,在-0.046°和-0.060°之间为中等,高于-0.061°的值为差。

单元	倾角	ACM [°]	单元	倾角	ACM [°]
实施例 29	88.27	优异	实施例 37	87.01	良好
实施例 30	88.04	优异	实施例 38	87.23	良好
[0629] 实施例 31	88.17	非常好	实施例 39	87.38	非常好
实施例 32	88.14	非常好	实施例 40	87.04	良好
实施例 33	88.21	非常好	实施例 41	86.67	良好
实施例 34	88.16	非常好	实施例 42	88.64	优异
[0630] 实施例 35	87.97	良好	实施例 43	88.18	优异
实施例 36	87.17	优异	对比例 47	86.66	差