

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3611342号
(P3611342)

(45) 発行日 平成17年1月19日(2005. 1. 19)

(24) 登録日 平成16年10月29日(2004. 10. 29)

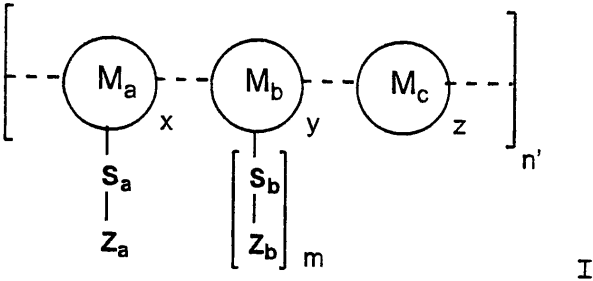
(51) Int.Cl. ⁷	F I
C O 8 F 20/00	C O 8 F 20/00
C O 8 F 12/00	C O 8 F 12/00
C O 8 G 77/04	C O 8 G 77/04
C O 8 G 83/00	C O 8 G 83/00
G O 2 F 1/1337	G O 2 F 1/1337 5 2 0

請求項の数 9 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願平6-20376	(73) 特許権者 596098438
(22) 出願日 平成6年2月17日(1994.2.17)	ロリク アーゲー
(65) 公開番号 特開平6-287453	ROLIC AG
(43) 公開日 平成6年10月11日(1994.10.11)	スイス国 ツェーハー6301 ツーク
審査請求日 平成12年10月11日(2000.10.11)	シャメルシュトラッセ 50
(31) 優先権主張番号 488/93-7	(74) 代理人 100078662
(32) 優先日 平成5年2月17日(1993.2.17)	弁理士 津国 肇
(33) 優先権主張国 スイス(CH)	(74) 代理人 100072279
(31) 優先権主張番号 553/93-3	弁理士 渡邊 睦雄
(32) 優先日 平成5年2月23日(1993.2.23)	(74) 代理人 100075225
(33) 優先権主張国 スイス(CH)	弁理士 篠田 文雄
	(72) 発明者 ロルフ・ペーター・ヘル
	ドイツ連邦共和国、デー-79100 フ
	ライブルク、メルツハウザーシュトラッセ
	78
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配向層としてのポリマー

(57) 【特許請求の範囲】
【請求項1】
一般式（I）：
【化1】

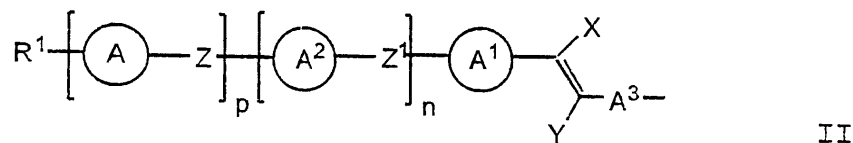


〔式中、
M_a、M_bおよびM_cは、ホモポリマーまたはコポリマーのモノマー単位を表し；
x、yおよびzは、コポリマーのモル分率を表すものであって、いずれの場合にも0 < x
1かつ0 y 1かつ0 z < 1であり；
S_aおよびS_bは、それぞれ独立して、メチレン、1，2-エチレン、1，3-プロピレン
、1，4-ブチレン、1，2-プロピレン、1，3-ブチレン、シクロペンタン-1，2
-ジイル、シクロペンタン-1，3-ジイル、シクロヘキサン-1，3-ジイル、シクロ
ヘキサン-1，4-ジイル、ピペリジン-1，4-ジイル、ピペラジン-1，4-ジイル

、 1, 2 - フェニレン、 1, 3 - フェニレン、 1, 4 - フェニレン、 エチレンオキシ、 エチレンオキシカルボニル、 エチレンカルボキシルおよび C O N H - であり；

Z_a および Z_b は、それぞれ独立して、一般式 (II)：

【化 2】



(式中、

環 A^1 は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、C H 基が、窒素によって置換されていてもよい 1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し；

環 A および A^2 は、それぞれ独立して、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン、トランス - 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルまたは 1, 4 - ピペリジルを表し；

A^3 は、- C O O -、- C O N H -、- C O - E -、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、C H 基が、窒素によって置換されていてもよい 1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し；

E は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、C H 基が、窒素によって置換されていてもよい 1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し；

Z および Z^1 は、それぞれ独立して、共有単結合、- C H₂ C H₂ -、- C O O -、- O O C -、- O C H₂ -、- C H₂ O -、- C ≡ C -、- (C H₂)₄ -、- O (C H₂)₃ -、- (C H₂)₃ O -、またはトランス形態の、- O C H₂ C H = C H -、- C H = C H C H₂ O -、- (C H₂)₂ C H = C H - もしくは - C H = C H (C H₂)₂ - を表し；

R^1 は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、N C S、または 1 ~ 12 個の炭素原子をもつアルキル (フッ素によって置換されていてもよく、または 1 個もしくは 2 個の隣接しない - C H₂ - 基が、酸素、- C O O -、- O O C - もしくは - C O - によって置換されていてもよく、かつ / または - C H₂ C H₂ - 基が、- C H = C H - によって置換されていてもよい) を表し；

n および p は、それぞれ独立して、0 または 1 を表し；

X および Y は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ、または 1 ~ 12 個の炭素原子をもつアルキル (フッ素によって置換されていてもよく、または 1 個もしくは 2 個の隣接しない - C H₂ - 基が、酸素、- C O O -、- O O C -、- C O - および / または - C H = C H - によって置換されていてもよい) を表し；

n' は、4 ~ 100, 000 の大きさであり；

m は、0 または 1 である；

で示されるポリマー。

【請求項 2】

一般式 (I - A)：

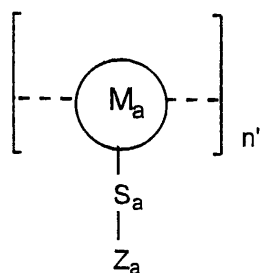
10

20

30

40

【化 3】



I-A

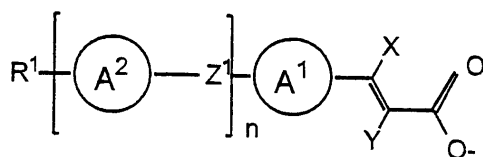
(式中、
M_a、S_a、Z_aおよびn'は、請求項1と同義である)
で示される、請求項1記載のポリマー。

10

【請求項 3】

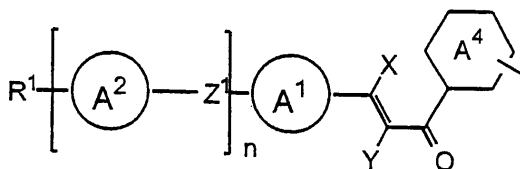
異性化 / 二量化単位 Z_a および Z_b が、それぞれ独立して、一般式 (II - A)、(II - B) または (II - C) :

【化 4】

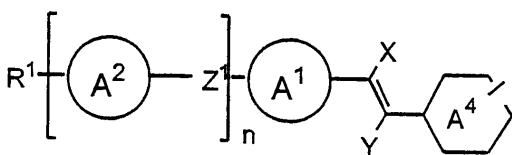


II-A

20



II-B



II-C

30

(式中、
環 A¹ は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し ;

環 A² は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、トランス - 1, 4 - シクロヘキシル、トランス - 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルまたは 1, 4 - ピペリジルを表し ;

環 A⁴ は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレンを表し ;

Z¹ は、共有単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-OCH₂-、-(CH₂)₄-、-O(CH₂)₃- または -(CH₂)₃O- を表し ;

R¹ は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、または 1 ~ 12 個の炭素原子をもつアルキル (フッ素によって置換されていてもよく、または 1 個もしくは 2 個の隣接しない -CH₂- 基が、酸素もしくは -COO- によって置換されていてもよく、かつ / または、-CH₂CH₂- 基が -CH=CH- によって置換されていてもよい) を表し ;

50

n は、0 または 1 を表し；

X は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子をもつアルキル（ハロゲンによって置換されていてもよい）を表し；

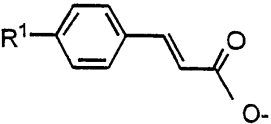
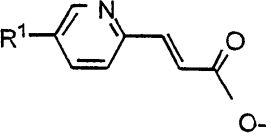
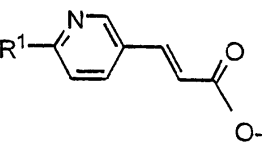
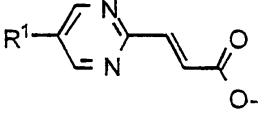
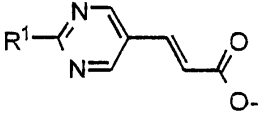
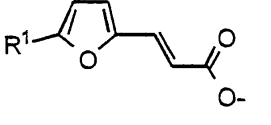
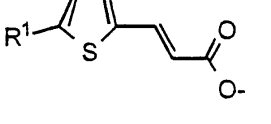
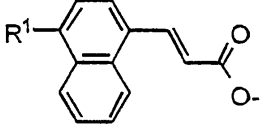
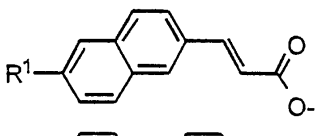
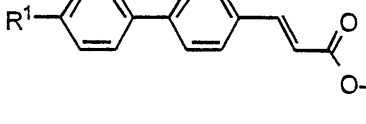
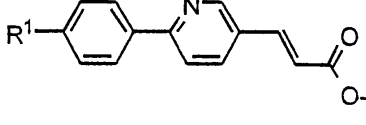
Y は、水素、シアノ、- C O O - アルキル、または 1 ~ 6 個の炭素原子をもつアルキル（フッ素によって置換されていてもよい）を表す；

で示される、請求項 1 または 2 記載のポリマー。

【請求項 4】

異性化 / 二量化単位 Z_a および Z_b が、それぞれ独立して、一般式 (II a) ~ (II k)：

【化 5】

	IIa	
	IIb	
	IIc	10
	IIId	
	IIe	20
	IIIf	
	IIg	
	IIh	30
	IIi	
	IIj	40
	IIk	

(式中、
 R^1 は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、または1～6個の炭素原子をもつ、アルキル
 もしくはアルコキシを表す)
 で示されるいずれかである、請求項1～3のいずれか1項記載のポリマー。

【請求項5】

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル] アクリレート)、
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - シアノフェニル] アクリレート)、
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - クロロフェニル] アクリレート)、
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - メトキシフェニル] アクリレート)、
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - ニトロフェニル] アクリレート)、
 ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - [4 - シアノフェニル] アクリルアミド)、
 ポリ[1 - {1 - [(E) - 3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル] - ピペリジン - 4 - イルオキシカルボニル} - 1 - メチル - エチレン} および
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - ビフェニルアクリレート)
 からなる群より選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のポリマー。

10

【請求項 6】

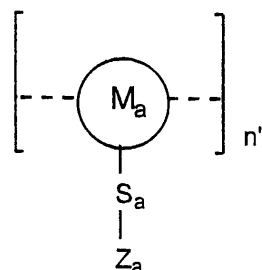
ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル] アクリレート)、
 である、請求項 5 記載のポリマー。

20

【請求項 7】

一般式 (I - A) :

【化 6】



I-A

30

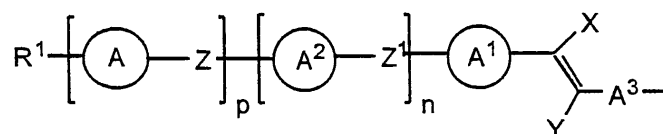
(式中、

M_a は、ホモポリマーのモノマー単位であり；

S_a は、1 ~ 10 個の炭素原子をもつアルキレン鎖、3 ~ 8 個の炭素原子をもつシクロアルキレン基(ここで、1 個または 2 個のメチレン基が、NH 基によって置換されていてもよい)、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲンによって置換されていてもよいフェニレン、カーボネート、エステル基、アミド基、エーテル基またはそれらの基の組み合わせであり；

Z_a は、一般式 (II) :

【化 13】



II

40

(式中、

環 A^1 は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、CH 基が、窒素によって置換されていてもよい 1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し；

環 A および A^2 は、それぞれ独立して、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくは

50

ニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン、トランス - 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルまたは 1, 4 - ピペリジルを表し；

A³は、-COO-、-CONH-、-CO-E-、非置換もしくはハロゲン、シアノおよび/もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、CH基が、窒素によって置換されていてもよい 1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し；

Eは、非置換またはハロゲン、シアノおよび/もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、CH基が、窒素によって置換されていてもよい 1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し；

ZおよびZ¹は、それぞれ独立して、共有単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-OOC-、-OCH₂-、-CH₂O-、-C≡C-、-(CH₂)₄-、-O(CH₂)₃-、-(CH₂)₃O-、またはトランス形態の、-OCH₂CH=CH-、-CH=CHCH₂O-、-(CH₂)₂CH=CH-もしくは-CH=CH(CH₂)₂-を表し；

R¹は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、NCS、または 1 ~ 12 個の炭素原子をもつアルキル（フッ素によって置換されていてもよく、または 1 個もしくは 2 個の隣接しない -CH₂-基が、酸素、-COO-、-OOC-もしくは-CO-によって置換されていてもよく、かつ/または -CH₂CH₂-基が、-CH=CH-によって置換されていてもよい）を表し；

nおよびpは、それぞれ独立して、0または1を表し；

XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ、または 1 ~ 12 個の炭素原子をもつアルキル（フッ素によって置換されていてもよく、または 1 個もしくは 2 個の隣接しない -CH₂-基が、酸素、-COO-、-OOC-、-CO-および/または -CH=CH-によって置換されていてもよい）を表し；

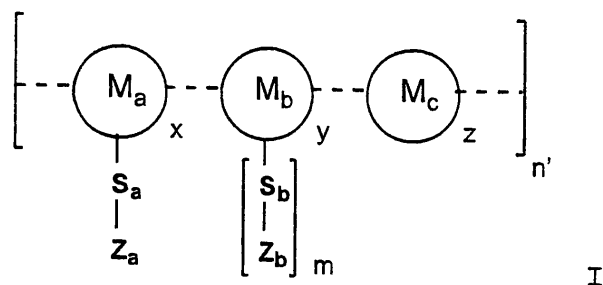
n'は、4 ~ 100, 000 の大きさである；

で示されるポリマー。

【請求項 8】

一般式 (I)：

【化 14】



I

〔式中、

M_a、M_bおよびM_cは、ホモポリマーまたはコポリマーのモノマー単位を表し；

x、yおよびzは、コポリマーのモル分率を表すものであって、いずれの場合にも 0 < x < 1 かつ 0 < y < 1 かつ 0 < z < 1 であり；

S_aおよびS_bは、それぞれ独立して、1 ~ 10 個の炭素原子をもつアルキレン鎖、3 ~ 8 個の炭素原子をもつシクロアルキレン基（ここで、1 個または 2 個のメチレン基が、NH基によって置換されていてもよい）、-CN、-NO₂、ハロゲンによって置換されていてもよいフェニレン、カーボネート、エステル基、アミド基、エーテル基またはそれらの基の組み合わせであり；

Z_aおよびZ_bは、それぞれ独立して、一般式 (II-A)、(II-B) または (II-C)：

10

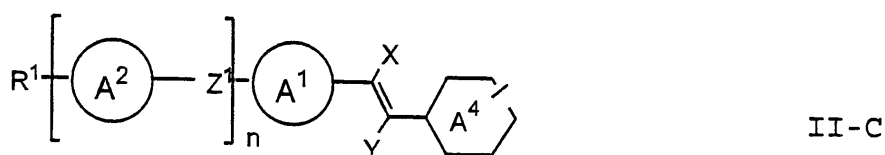
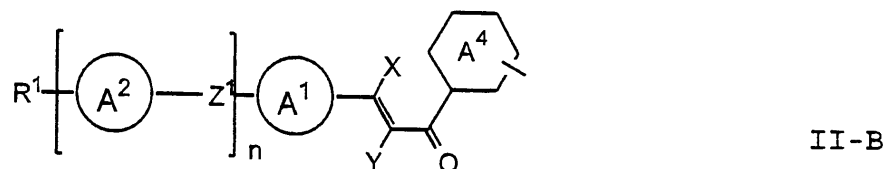
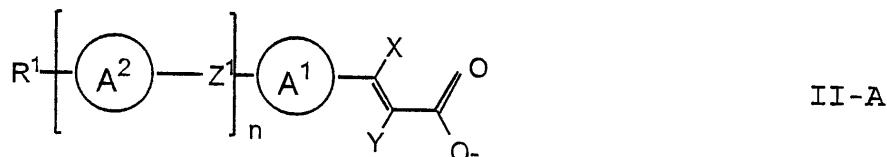
20

30

40

50

【化 15】



(式中、

環 A^1 は、非置換またはハロゲン、シアノおよび/もしくはニトロによって置換されている 1,4-フェニレン、あるいはピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、2,5-チオフェンジイル、2,5-フラニレン、1,4-ナフチレンまたは 2,6-ナフチレンを表し；

環 A^2 は、非置換またはハロゲン、シアノおよび/もしくはニトロによって置換されている 1,4-フェニレン、あるいはピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、2,5-チオフェンジイル、2,5-フラニレン、トランス-1,4-シクロヘキシレン、トランス-1,3-ジオキサン-2,5-ジイルまたは 1,4-ピペリジイルを表し；

環 A^4 は、非置換またはハロゲン、シアノおよび/もしくはニトロによって置換されている 1,4-フェニレンを表し；

Z^1 は、共有単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ または $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ を表し；

R^1 は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、または 1~12 個の炭素原子をもつアルキル（フッ素によって置換されていてもよく、または 1 個もしくは 2 個の隣接しない $-\text{CH}_2-$ 基が、酸素もしくは $-\text{COO}-$ によって置換されていてもよく、かつ/または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基が、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ によって置換されていてもよい）を表し；

n は、0 または 1 を表し；

X は、水素、または 1~6 個の炭素原子をもつアルキル（ハロゲンによって置換されていてもよい）を表し；

Y は、水素、シアノ、 $-\text{COO}-$ アルキル、または 1~6 個の炭素原子をもつアルキル（フッ素によって置換されていてもよい）を表し；

n' は、4~100,000 の大きさであり；

m は、0 または 1 である]

で示されるポリマー。

【請求項 9】

液晶の配向層としての、請求項 1~8 のいずれか 1 項記載の、光反応性エテン基を有する、線状および環状ポリマーまたはオリゴマーの使用法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は、液晶の配向層として使用するための、光反応性エテン基を有する、新規な線状および環状のポリマーまたはオリゴマーに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

セルにおける液晶相の配向は、種々の方法で起こさせることができ、通常は、ポリマー層で塗膜されたガラス板をこすることによって生じさせるか、ガラス板上に SiO_x 層を傾斜蒸着させることによって生じさせる。主として、均一な配向をもつ層は、この方法によって調製することができる。

10

【 0 0 0 3 】

しかし、液晶相の構造化した配向を得ることも可能である。例えば、これは、例えば欧州特許公開第 (A) - 0 4 4 5 6 2 9 号公報に記載されているように、例えば光化学的に配向しうる色素分子または光化学的に二量化しうる分子を添加混合したポリマーでガラス板を被覆することにより、達成することができる。しかし、一方では、このような配向性分子のポリマーへの溶解性に限りがあり、他方、時間とともに安定性を十分に保証することができなくなるため、これらの方法は最適なものとはいえない。光化学的に配向しうるポリマー層を製造するための別の可能な方法は、例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31 (1992), 2155 に記載されており、これは、ポリマー上の遊離水酸基を二量化しうる単位によってエステル化することを含む。しかし、この方法の欠点は、ポリマー上の遊離水酸基の、光化学的に二量化しうる単位によるエステル化が、通常、非再生性の転換を招き、とりわけ不完全な転換を招くという事実である。配向層になおも存在する遊離水酸基は望ましくないイオン溶解性につながる。

20

【 0 0 0 4 】

このため、前述の欠点をもはや有しない配向層が求められている。

【 0 0 0 5 】

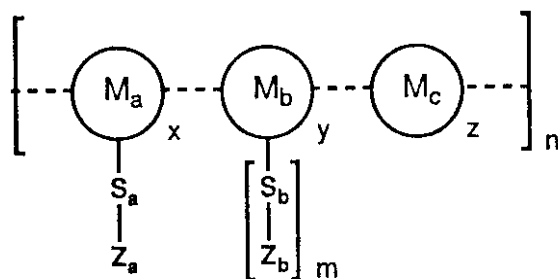
【課題を解決するための手段】

したがって、本発明は、一般式 (I) :

【 0 0 0 6 】

【化 7】

30



40

【 0 0 0 7 】

(式中、 M_a 、 M_b および M_c は、ホモポリマーまたはコポリマーのモノマー単位を表し；

x 、 y および z は、コポリマーのモル分率を表すものであって、いずれの場合にも $0 < x < 1$ かつ $0 < y < 1$ かつ $0 < z < 1$ であり；

S_a および S_b は、スペーサ単位を表し；

Z_a および Z_b は、光化学的異性化 / 二量化を起こすことができる分子単位を表し；

n は、4 ~ 100,000 の大きさであり；

m は、0 または 1 である)

50

で示される、異性化／二量化単位を有するポリマーに関する。

【 0 0 0 8 】

一般式 (I) に記載されたモノマー単位 M_a 、 M_b および M_c は、ホモポリマーもしくはコポリマーを形成するための単位であり、本発明の範囲においては、ポリマー化学の通常の構造を有する。このようなモノマー単位は、例えば、アクリレート、メタクリレート、2 - クロロアクリレート、2 - フェニルアクリレート、アクリロイルフェニレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、2 - クロロアクリルアミド、2 - フェニルアクリルアミド、ビニルエーテル、スチレン誘導体、ビニルエステル、マレイン酸誘導体、フマル酸誘導体、シロキサン、エポキシドなどである。アクリレート、メタクリレート、2 - クロロアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、2 - クロロアクリルアミド、スチレン誘導体、シロキサンなどが好ましいモノマー単位である。

10

【 0 0 0 9 】

「コポリマー」とは、ランダムコポリマーだけでなく、交互コポリマー、例えばマレイン酸誘導体とスチレンとが交互に配されているコポリマーをも含むことを理解しなければならない。ランダムコポリマーを使用することが好ましい。ホモポリマーは、線状および環状のポリマー、例えば環状ポリシロキサンを含む。

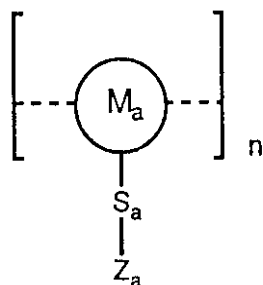
【 0 0 1 0 】

z が 0 であるところのポリマー、とりわけ、一般式 (I - A) :

【 0 0 1 1 】

【 化 8 】

20



I - A

30

【 0 0 1 2 】

で示されるホモポリマーが特に好ましい。

【 0 0 1 3 】

スペーサ単位 S_a および S_b が、それぞれ、モノマー単位 (M_a および M_b) をそれぞれもつ異性化／二量化単位 (Z_a および Z_b) に加わる。このようなスペーサ単位そのものは公知である。この場合、「スペーサ単位」 S_a および S_b とは、例えば、互いに独立して、1 ~ 10 個、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子をもつアルキレン鎖、3 ~ 8 個、好ましくは 5 または 6 個の炭素原子をもつシクロアルキレン基 (1 個または 2 個のメチレン基が NH 基によって置換されていてもよい)、低級アルキル、低級アルコキシ、- CN、- NO₂、特にハロゲンによって置換されていてもよいフェニレン、カーボネート、エステル基、アミド基、エーテル基などまたはそれらの基の組み合わせをいう。

40

【 0 0 1 4 】

メチレン、1, 2 - エチレン、1, 3 - プロピレン、1, 4 - ブチレン、1, 2 - プロピレン、1, 3 - ブチレン、シクロペンタン - 1, 2 - ジイル、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル、シクロヘキサン - 1, 3 - ジイル、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、ピペリジン - 1, 4 - ジイル、ピペラジン - 1, 4 - ジイル、1, 2 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、1, 4 - フェニレン、エチレンオキシ、エチレンオキシカルボニル、エチレンカルボキシル、CONH - および - CONR' (R' は低級アルキルを表す) が、好ましいスペーサ単位 (S_a および S_b) の例である。

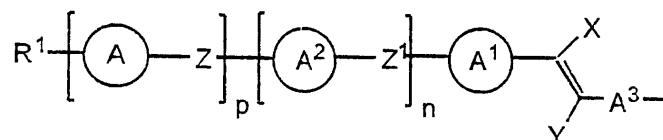
50

【 0 0 1 5 】

異性化 / 二量化単位 Z_a および Z_b は、光化学的シス / トランス異性化および光化学的〔 2 + 2 〕環状付加の両方を起こし、ポリマーまたはオリゴマーの架橋を招くことができる分子単位である。異性化 / 二量化単位 Z_a および Z_b は、すでに述べたように、スパーサ S_a を介してモノマー単位 M_a に結合されているか、スパーサ S_b を介してモノマー単位 M_b に結合されており、それぞれ独立して、式 (I I) :

【 0 0 1 6 】

【 化 9 】



II

10

【 0 0 1 7 】

(式中、環 A^1 は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されており、1個もしくは2個のCH基が窒素によって置換されていてもよい1, 4 - フェニレン、あるいはCH基が窒素によって置換されていてもよい、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、1, 4 - ナフチレンまたは2, 6 - ナフチレンを表し；環 A および A^2 は、それぞれ独立して、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されており、1個もしくは2個のCH基が窒素によって置換されて

20

いてもよい1, 4 - フェニレン、あるいはCH基が窒素によって置換されていてもよい、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、1, 4 - ナフチレンまたは2, 6 - ナフチレンを表し； A^3 は、- COO -、- CONH -、- CO - E -、または非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されており、1個もしくは2個のCH基が窒素によって置換されていてもよい1, 4 - フェニレン、あるいはCH基が窒素によって置換されていてもよい、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、1, 4 - ナフチレンまたは2, 6 - ナフチレンを表し；

E は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されており、1個もしくは2個のCH基が窒素によって置換されていてもよい1, 4 - フェニレン、あるいはCH基が窒素によって置換されていてもよい、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、1, 4 - ナフチレンまたは2, 6 - ナフチレンを表し；

30

Z および Z^1 は、それぞれ独立して、共有単結合、- CH₂ - CH₂ -、- COO -、- OOC -、- OCH₂ -、- CH₂ - O -、- C≡C -、- (CH₂)₄ -、- O(CH₂)₃ -、- (CH₂)₃ - O -、またはトランス形態の、- OCH₂ - CH=CH -、- CH=CHCH₂ - O -、- (CH₂)₂ - CH=CH - もしくは - CH=CH(CH₂)₂ - を表し；

R^1 は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、NCS、または1 ~ 12個の炭素原子をもつアルキル(フッ素によって置換されていてもよく、または1個もしくは2個の隣接しない-CH₂-基が酸素、-COO-、-OOC-もしくは-CO-によって置換されて

40

いてもよく、かつ / または、-CH₂-CH₂-基が-CH=CH-によって置換されていてもよい)を表し；

n および p は、それぞれ独立して、0 または 1 を表し；
X および Y は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ、または1 ~ 12個の炭素原子をもつアルキル(フッ素によって置換されていてもよく、1個もしくは2個の隣接しない-CH₂-基が酸素、-COO-、-OOC-、-CO-および / または-CH=CH-によって置換されていてもよい)を表し；

S_a および S_b はスパーサ単位を表すが；ただし、n および p がいずれも 0 であり、 A^1 がフェニルを表し、 R^1 が水素もしくはメトキシを表し、そして S_a および S_b がそれぞれ単結合を表すならば、 A^3 は - COO - でない)で示される。

50

【 0 0 1 8 】

重合条件のもとではポリマー中に組み込まれないか、組み込まれるとしてもわずかな程度である一般式 (I I) の異性化 / 二量化単位のエテン基は、ポリマー層を担体に塗布したのち、直線偏光の照射によって選択的に配向させることができる。これは、エテン基の異性化、エテン基の二量化またはこれらのエテン基の同時異性化および二量化のいずれかによって起こる。ここで、式 (I I) の分子単位を選択的に照射することにより、非常に特定の表面領域を配向させることができ、これらの領域は、二量化によって、また同時に安定化される。

【 0 0 1 9 】

「非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されており、1個もしくは2個のC H基が窒素によって置換されていてもよい1, 4 - フェニレン」とは、本出願の範囲においては、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジクロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジクロロ - 1, 4 - フェニレン、2 - シアノ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジシアノ - 1, 4 - フェニレン、2 - ニトロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジニトロ - 1, 4 - フェニレン、2 - ブロモ - 1, 4 - フェニレン、2 - メチル - 1, 4 - フェニレンならびにピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイルなどを含む。1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、ピリジン - 2, 5 - ジイルまたはピリミジン - 2, 5 - ジイルが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

「C H基が窒素によって置換されていてもよい1, 4 - ナフチレンもしくは2, 6 - ナフチレン」とは、本発明の範囲においては、1, 4 - ナフチレン、2, 6 - ナフチレン、1 - ベンズアジン - 2, 6 - ジイルおよび2 - ベンズアジン - 1, 4 - ジイルを含む。

【 0 0 2 1 】

「1 ~ 12個の炭素原子をもつアルキル (フッ素によって置換されていてもよく、1個もしくは2個の隣接しない - C H₂ - 基が酸素、- C O O -、- O O C - もしくは - C O - によって置換されていてもよく、かつ / または、- C H₂ - C H₂ - 基が - C H = C H - によって置換されていてもよい) 」とは、本発明の範囲においては、直鎖状および分岐状 (キラルでもよい) の残基、例えば、それぞれ1個または2 ~ 12個の炭素原子をもつ、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコシアルキル、アルケニルオシアルキル、アルコシアルケニル、1 - フルオロアルキル、1, 1 - ジフルオロアルキル、2 - フルオロアルキル、2 - フルオロアルコキシ、末端フルオロアルキル、末端ジフルオロメチルアルキル、末端トリフルオロメチルアルキル、末端トリフルオロメチルアルコキシなどを含む。好ましい残基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、1 - メチルプロピル、1 - メチルヘプチル、2 - メチルブチル、3 - メチルペンチル、ビニル、1 E - プロペニル、1 E - ブテニル、1 E - ペンテニル、1 E - ヘキセニル、3 - ブテニル、3 E - ペンテニル、3 E - ヘキセニル、4 - ペンテニル、4 Z - ヘキセニル、5 - ヘキセニル、6 - ヘプテニル、7 - オクチニル、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、1 - メチルプロピルオキシ、1 - メチルヘプチルオキシ、2 - メチルブチルオキシ、アリルオキシ、2 E - ブテニルオキシ、2 E - ペンテニルオキシ、3 - ブテニルオキシ、3 Z - ペンテニルオキシ、4 - ペンテニルオキシ、5 - ヘキセニルオキシ、6 - ヘプテニルオキシ、7 - オクチニルオキシ、2 - メトキシエチル、3 - メトキシプロピル、3 - メトキシ - 1 E - プロペニル、1 - フルオロプロピル、1 - フルオロペンチル、2 - フルオロプロピル、2, 2 - ジフルオロプロピル、3 - フルオロプロピル、3, 3 - ジフルオロプロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、2 - フルオロプロピルオキシ、3 - フルオロプロピルオキシ、2, 2 - ジフルオロビニル、2 - (3, 3 - ジフルオロ) プロペニルなどである。特に好ましい残基は、1個ま

たは 2 ～ 6 個の炭素原子をそれぞれ有するものである。

【 0 0 2 2 】

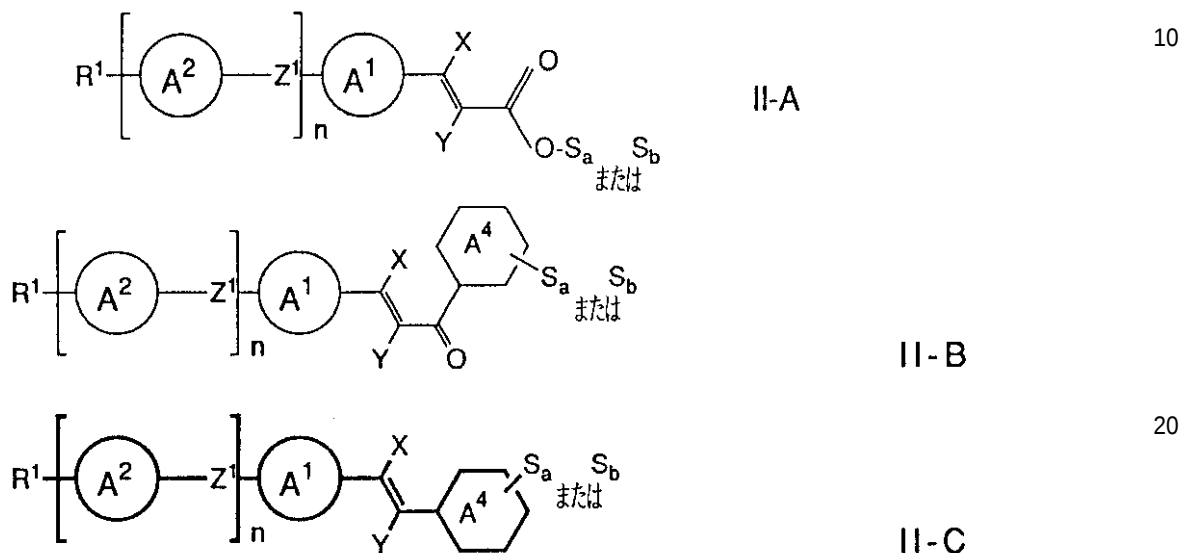
「ハロゲン」とは、本発明の範囲においては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素、特にフッ素および塩素をいう。

【 0 0 2 3 】

一般式 (I I) の好ましい異性化 / 二量化単位は次のものである。

【 0 0 2 4 】

【 化 1 0 】



【 0 0 2 5 】

(上記式中、環 A¹ は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、1, 4 - ナフチレンまたは 2, 6 - ナフチレンを表し；

環 A² は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレン、あるいはピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - チオフェンジイル、2, 5 - フラニレン、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン、トランス - 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルまたは 1, 4 - ピペリジルを表し；

環 A⁴ は、非置換またはハロゲン、シアノおよび / もしくはニトロによって置換されている 1, 4 - フェニレンを表し；

Z¹ は、共有単結合、-CH₂-CH₂-、-COO-、-OCH₂-、-(CH₂)₄-、-O(CH₂)₃- または -(CH₂)₃-O を表し；

R¹ は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、または 1 ～ 12 個の炭素原子をもつアルキル (フッ素によって置換されていてもよく、または 1 個もしくは 2 個の隣接しない -CH₂- 基が酸素もしくは -COO- によって置換されていてもよく、かつ / または、-CH₂-CH₂- 基が -CH=CH- によって置換されていてもよい) を表し；

n は、0 または 1 を表し；

X は、水素、または 1 ～ 6 個の炭素原子をもつアルキル (ハロゲンによって置換されていてもよい) を表し；

Y は、水素、シアノ、-COO- アルキル、または 1 ～ 6 個の炭素原子をもつアルキル (フッ素によって置換されていてもよい) を表し；

S_a および S_b は、スペーサ単位を表すが；ただし、式 (I I - A) の場合、同時に

10

20

30

40

50

n が 0 を表し、 A^1 がフェニルを表し、 R^1 が水素もしくはメトキシを表し、 X および Y が水素を表し、そして S_a および S_b が単結合を表すことはない。

【 0 0 2 6 】

一般式 (I I - A) ~ (I I - C) の好ましい化合物は、 X が水素であり、 Y が水素、シアノ、または 1 ~ 6 個の炭素原子をもつアルキル (フッ素によって置換されていてもよい) である化合物である。しかし、 X および Y がいずれも水素である化合物が特に好ましい。

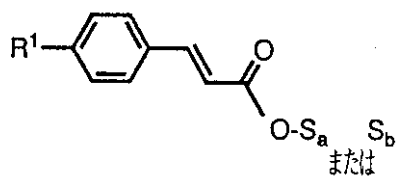
【 0 0 2 7 】

特に好ましい異性化 / 二量化単位は、一般式 (I I - A) で示されるもの、例えば次のようなものである。

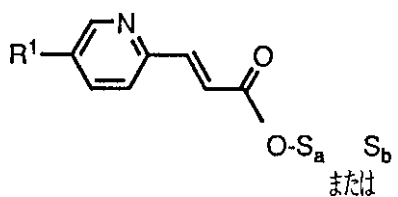
10

【 0 0 2 8 】

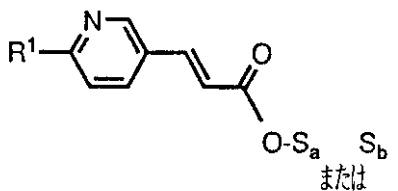
【 化 1 1 】



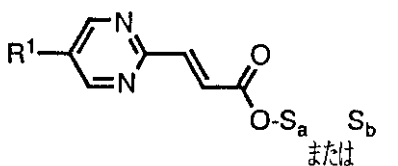
IIa



IIb



IIc

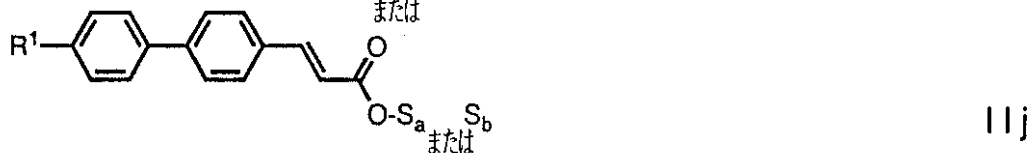


IIId

30

【 0 0 2 9 】

【 化 1 2 】



【 0 0 3 0 】

(上記式中、 R^1 は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、または1～6個の炭素原子をもつアルキルもしくはアルコキシを表すが、ただし、式(IIa)の場合、 R^1 が同時に水素またはメトキシを表し、そして S_a および S_b が単結合を表すことはない)。

【 0 0 3 1 】

式(I)のポリマーは、容易に得られるということにおいて特に優れている。まず、個々の成分、すなわち式(II)の異性化/二量化単位、スペーサ(S_a 、 S_b)および重合性部分(M_a 、 M_b または M_c)からモノマーを合成する。次に、それ自体公知の方法でポリマー生成を行なう。この重合は、酸素を含まない、熔融状態または溶液中で、遊離基を熱的に、光化学的に、または酸化還元反応によって生成することができるラジカル開始剤の存在下に行なうことができる。この反応は、 $-10 \sim 120$ 、好ましくは $20 \sim 100$ の温度範囲で行なうことができる。

【 0 0 3 2 】

面積を選択的に限られる領域にポリマー層を調製するためには、例えば、まず、得られたポリマー材料の溶液を調製し、次いで、その溶液を回転被覆装置において延展して、電極で被覆した担体(例えばインジウム-酸化スズ(ITO))を被覆したガラス板)に付着させて、厚さ $0.05 \sim 50 \mu m$ の均質な層が得られるようにする。同時に、異性化およ

び二量化すべき（架橋させるべき）領域に、偏光子および場合によってはマスクを使用しながら、例えば高圧水銀灯、キセノンランプまたはパルス化UVレーザによって照射を加えて、構造体を形成させることができる。照射の期間は個々のランプの能力に依存し、数分から数時間まで変化させることができる。しかし、例えば架橋反応に適した放射線のみを通過させるフィルタを使用しながら均一層に照射を加えることにより、この架橋結合を起こさせることもできる。

【0033】

【実施例】

以下の実施例により、本発明によるポリマーをさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例においては、 T_g はガラス転移温度を表し、 c_p は定圧での比熱容量の変化を表し、 ΔH は遷移エンタルピーを表し、 $\log I_0 / I$ は吸光度を表し、 ϵ は10進のモル吸光係数を表し、Cは結晶相を表し、Sはスメクチック相を表し、Nはネマチック相を表し、Iは等方相を表す。

【0034】

実施例1

メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4' - ビフェニル] アクリレート 1 g およびアゾビスイソブチロニトリル 0.002 g をテトラヒドロフラン 4 ml に溶解した。この溶液を弱い窒素流で10分間フラッシュしたのち、反応容器を密閉した。溶液を60℃で24時間加熱した。その後、反応容器を開け、攪拌しながら溶液をテトラヒドロフラン 5 ml で希釈した。次に、室温で攪拌しながらこの希釈溶液をジエチルエーテル 450 ml に滴下した。分離したポリマーをろ別し、乾燥し、ジクロロメタン 30 ml に溶解し、この溶液をジエチルエーテル 450 ml に滴下した。この手順を2回繰り返した。ろ過し、減圧下に50℃で乾燥させて、ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4' - ビフェニル] - アクリレート) 0.4 g を得た。

T_g 123℃、 $c_l.p.(S-I)$ 160℃。

【0035】

出発原料として使用したメタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4' - ビフェニル] アクリレートは次のようにして調製した。

【0036】

(a) 4 - ペンチル - 4' - シアノビフェニル 10 g をトルエン 150 ml に加えた溶液を、窒素ガスを供給しながら、ジイソブチルアルミニウム水素化物の1Mトルエン溶液 65 ml により、0℃で滴下処理した。反応混合物を室温で一夜攪拌したのち、1N硫酸 340 ml で滴下処理し、室温で1時間攪拌し、水 1,000 ml に注加し、酢酸エチル 100 ml ずつで3回抽出した。合わせた有機相を塩化ナトリウム飽和溶液 50 ml ずつで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過したのち、濃縮した。残渣を、シリカゲル上、ヘキサン/酢酸エチル（容量比9:1）によるクロマトグラフィーに付して精製して、4 - ペンチル - 4' - ビフェニルカルバルデヒド 10.1 g を得た。

【0037】

(b) ホスホノ酢酸 P, P - ジエチルトリメチルシリルエステル 11.9 g を無水テトラヒドロフラン 370 ml に加えた混合物を、窒素ガスを供給しながら0℃で静置したのち、ブチルリチウムをヘキサンに加えた1.6M溶液 27.7 ml で滴下処理した。反応混合物を室温で2時間攪拌したのち、4 - ペンチル - 4' - ビフェニルカルバルデヒド 10.1 g と無水テトラヒドロフラン 15 ml との溶液で処理し、室温でさらに1.5時間攪拌し、水 100 ml に注加し、酢酸エチル 50 ml ずつで3回抽出した。合わせた有機相を塩化ナトリウム飽和溶液 50 ml ずつで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過したのち、濃縮した。粗生成物をエチルアルコールから2回再結晶して、3 - (E) - [4 - ペンチル - 4' - ビフェニル] アクリル酸 17.0 g を得た。
 $m.p.(C-N)$ 209℃、 $c_l.p.(N-I)$ 284℃（分解）。

【0038】

10

20

30

40

50

(c) 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 5 . 6 3 g 、 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4 ' - ビフェニル] アクリル酸 1 1 . 6 g および 4 - (ジメチルアミノ) ピリジン 1 2 . 1 g をテトラヒドロフラン 3 0 0 m l に加えた溶液に、 N , N ' - ジシクロヘキシルカルボジイミド 9 . 4 g を 0 で攪拌しながら 1 5 分以内に加えた。反応混合物を室温で一夜攪拌したのち、ろ過し、ろ液を水に注加し、酢酸エチル 5 0 m l づつで 3 回抽出した。合わせた有機相を塩化ナトリウム飽和溶液 5 0 m l づつで 2 回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過したのち、濃縮した。残渣を、シリカゲル上、ヘキサン / 酢酸エチル (容量比 9 : 1) によるクロマトグラフィーに付して精製し、薄膜クロマトグラフィーによって純粋にした画分をエチルアルコールから 2 回再結晶させて、メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート 4 . 5 g を得た。m . p . 7 2 。

10

【 0 0 3 9 】

同様にして以下の化合物を調製することができた。

【 0 0 4 0 】

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - メチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - エチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - プロピル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

20

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ブチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ヘキシル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ヘプチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - オクチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

30

ポリ (メタクリロイルオキシブチル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシペンチル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシヘキシル 3 - (E) - [4 - ペンチル - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

【 0 0 4 1 】

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - メチルオキシ - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - エトキシ - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

40

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - プロピルオキシ - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ブチルオキシ - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ヘキシルオキシ - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ヘプチルオキシ - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

ポリ (メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - オクチルオキシ - 4 ' - ビフェニル] アクリレート) ;

50

- ニル〕アクリレート)、 T_g . 106 、(S - I) 170 ;
- ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - オクチルオキシ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシブチル 3 - (E) - [4 - オクチルオキシ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシペンチル 3 - (E) - [4 - オクチルオキシ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシヘキシル 3 - (E) - [4 - オクチルオキシ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル〕アクリレート)、 T_g = 134 ; 10
- ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシブチル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(アクリロイルオキシブチル 3 - (E) - [4 - [(R) - 2 - オクチルオキシ] - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシペンチル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシヘキシル 3 - (E) - [4 - シアノ - 4' - ビフェニル〕アクリレート) ; 20
- 【0042】
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - メチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - エチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート)、 T_g . 88 ;
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ; 30
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ヘキシルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシブチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ; 40
- ポリ(メタクリロイルオキシペンチル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシヘキシル 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕アクリレート) ;
- 【0043】
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - ビフェニルアクリレート)、 T_g = 98 ;
- ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - ビフェニルアクリレート) ;
- ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - フェニルアクリレート)、 T_g = 60 ; 50

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - メチルフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - エチルフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - メトキシフェニル] アクリレート)、 $T_g = 69$;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - エトキシフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - メチルフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - エチルフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - メトキシフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - エトキシフェニル] アクリレート) ;

【0044】

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - シアノフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [3 - シアノフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - シアノフェニル] アクリレート)、 $T_g = 105$;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - シアノフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - ニトロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [3 - ニトロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - ニトロフェニル] アクリレート)、 $T_g = 106$;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - ニトロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - クロロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [3 - クロロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - クロロフェニル] アクリレート)、 $T_g = 72$;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - クロロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - フルオロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - フルオロフェニル] アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [4 - フルオロフェニル] アクリレート) ;

【0045】

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [2, 4 - ジメチルフェニル] アクリレート) ;

10

20

30

40

50

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 2 , 4 - ジメチルフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 2 , 3 - ジメトキシフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 2 , 4 - ジメトキシフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 2 , 4 - ジメトキシフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジメトキシフェニル } アクリレート) ;

10

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジメトキシフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジメトキシフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジメトキシフェニル } アクリレート) ;

【 0 0 4 6 】

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジシアノフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジシアノフェニル } アクリレート) ;

20

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジシアノフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジシアノフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 2 , 4 - ジニトロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 2 , 4 - ジニトロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジクロロフェニル } アクリレート) ;

30

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジクロロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジクロロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジクロロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジフルオロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 4 - ジフルオロフェニル } アクリレート) ;

40

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジフルオロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 , 5 - ジフルオロフェニル } アクリレート) ;

【 0 0 4 7 】

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 - ブロモ - 4 - フルオロフェニル } アクリレート) ;

ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 - ブロモ - 4 - フルオロフェニル } アクリレート) ;

50

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 5 - ブロモ - 2 - メトキシフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 4 - クロロ - 3 - ニトロフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 4 - クロロ - 3 - ニトロフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 2 - クロロ - 4 - フルオロフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 2 - クロロ - 4 - フルオロフェニ
 ル } アクリレート) ; 10
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 - クロロ - 4 - フルオロフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 - クロロ - 4 - フルオロフェニ
 ル } アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 - フルオロ - 2 - メチルフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 3 - フルオロ - 2 - メチルフェニ
 ル } アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 4 - トリフルオロメチルフェニル }
 アクリレート) ; 20
 ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 4 - トリフルオロメチルフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 4 - トリフルオロメトキシフェニル }
 アクリレート) ;
 ポリ(メタクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 4 - トリフルオロメトキシフェニ
 ル } アクリレート) ;
 【 0 0 4 8 】
 ポリ(アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - ビフェニルアクリレート) ;
 ポリ(2 - クロロアクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 4 - メチルフェニル } アク
 リレート) ; 30
 ポリ(アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 4 - メトキシフェニル } アクリレート
) ;
 ポリ(アクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 4 - エトキシフェニル } アクリレ
 ート) ;
 ポリ(アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 - シアノフェニル } アクリレート)
 ;
 ポリ(アクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - { 4 - シアノフェニル } アクリレート
) ;
 ポリ(2 - クロロアクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 - ニトロフェニル } アク
 リレート) ; 40
 ポリ(アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 4 - ニトロフェニル } アクリレート)
 ;
 ポリ(アクリロイルオキシブチル 3 - (E) - { 3 - クロロフェニル } アクリレート)
 ;
 ポリ(アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 4 - クロロフェニル } アクリレート)
 ;
 ポリ(アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - { 3 - フルオロフェニル } アクリレート
) ;
 ポリ(2 - クロロアクリロイルオキシペンチル 3 - (E) - { 4 - フルオロフェニル }
 アクリレート) ; 50

【 0 0 4 9 】

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [2 , 4 - ジメチルフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 , 4 - ジメトキシフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 , 5 - ジメトキシフェニル] アクリレート）；

ポリ（2 - クロロアクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [3 , 4 - ジシアノフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 , 5 - ジシアノフェニル] アクリレート）； 10

ポリ（アクリロイルオキシブチル 3 - (E) - [2 , 4 - ジニトロフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシベンチル 3 - (E) - [3 , 4 - ジクロロフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 , 5 - ジクロロフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 , 4 - ジフルオロフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [3 , 5 - ジフルオロフェニル] アクリレート）； 20

【 0 0 5 0 】

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - クロロ - 3 - ニトロフェニル] アクリレート）；

ポリ（2 - クロロアクリロイルオキシプロピル 3 - (E) - [2 - クロロ - 4 - フルオロフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [3 - クロロ - 4 - フルオロフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシヘキシル 3 - (E) - [3 - フルオロ - 2 - メチルフェニル] アクリレート）； 30

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - トリフルオロメチルフェニル] アクリレート）；

ポリ（アクリロイルオキシエチル 3 - (E) - [4 - トリフルオロメトキシフェニル] アクリレート）。

【 0 0 5 1 】

実施例 2

4 - メタクリロイルオキシブチル (E) - 3 - [4 - (4 - メトキシフェニルカルボニルオキシ) フェニル] アクリレート 1 . 5 g およびアゾビスイソブチロニトリル 0 . 0 0 3 g をテトラヒドロフラン 6 . 8 m l に溶解した。この溶液を弱いアルゴン流で 1 0 分間フラッシュしたのち、反応容器を密閉した。溶液を 6 0 °C で 2 0 時間加熱した。その後、反応容器を開け、攪拌しながら溶液をテトラヒドロフラン 3 . 5 m l で希釈した。次に、室温で攪拌しながら、この希釈溶液をジエチルエーテル 3 0 0 m l に滴下した。分離したポリマーをろ別し、乾燥し、ジクロロメタン 1 0 m l に溶解し、この溶液をジエチルエーテル 3 0 0 m l に滴下した。この手順を 2 回繰り返した。ろ過し、減圧下に 5 0 °C で乾燥して、ポリ（4 - メタクリロイルオキシブチル (E) - 3 - [4 - (4 - メトキシフェニルカルボニルオキシ) フェニル] アクリレート）1 . 1 5 g を得た。このポリマーは、 $T_g = 38$ のガラス段階 ($\Delta C_p = 0 . 1 7 J / g K$) を有し、2 0 2 °C の透明点 ($S_A = I$ 、 $\Delta H = 6 . 9 J / g K$) を有していた。 40

【 0 0 5 2 】

出発原料として使用した 4 - メタクリロイルオキシブチル (E) - 3 - [4 - (4 - メ 50

トキシフェニルカルボニルオキシ)フェニル)アクリレートは次のようにして調製した。

【0053】

a) (E)-4-ヒドロキシケイ皮酸 5 g を、水酸化カリウム 2.8 g を水 25 ml に加えた溶液に溶解した。エチルクロロホルメート 1 g づつで計 4 g をこの氷冷した溶液に加え、加えるごとに 10 分間この混合物を激しく攪拌した。反応混合物を 0 でさらに 30 分間攪拌したのち、2 N 塩酸で中和した。粗生成物をろ別し、エタノール/水(容量比 8:2)から 2 回再結晶した。4-(E)-エチルオキシカルボニルオキシケイ皮酸 5.7 g を得た。

m.p. 173 ~ 176 。

【0054】

b) 4-(E)-エチルオキシカルボニルオキシケイ皮酸 5.2 g を塩化チオニル 20 ml および N,N-ジメチルホルムアミド 0.05 ml に加えた溶液を還流下に 3 時間加熱した。次に、過剰の塩化チオニルを留去した。得られた 4-(E)-エチルオキシカルボニルオキシシンナモイルクロリドをピリジン 15 ml に加えた溶液に、4-ヒドロキシブチルメタクリレート 3.3 g を 0 で攪拌しながら 15 分以内に滴下した。反応混合物を室温でさらに 12 時間攪拌したのち、水に注加し、酢酸エチル 50 ml づつで 3 回抽出した。合わせた有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過したのち、濃縮した。シリカゲル上、ヘキサン/酢酸エチル(容量比 7:3)によるクロマトグラフィーに付して精製して、4-メタクリロイルオキシブチル (E)-3-(4-エトキシカルボニルオキシフェニル)アクリレート 3 g を得た。

m.p. 54 ~ 56 。

【0055】

c) 4-メタクリロイルオキシブチル (E)-3-(4-エトキシカルボニルオキシフェニル)アクリレート 5 g をピリジン 40 ml に溶解し、アセトン 60 ml と 25% アンモニア水溶液 7 ml との混合物によって室温で処理した。反応混合物を室温で 12 時間攪拌した。アセトンを留去したのち、混合物を 2 N 塩酸で中和し、水 100 ml で希釈したのち、ジエチルエーテル 100 ml づつで 3 回抽出した。合わせた有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、ろ過し、濃縮した。残渣を、シリカゲル上、ヘキサン/酢酸エチル(容量比 7:3)によるクロマトグラフィーに付して精製して、4-メタクリロイルオキシブチル (E)-3-(4-ヒドロキシフェニル)アクリレートを得た。

【0056】

d) 4-メタクリロイルオキシブチル (E)-3-(4-ヒドロキシフェニル)アクリレート 3.5 g およびトリエチルアミン 1.2 g をジクロロメタン 40 ml に加えた溶液に、4-メトキシベンゾイル塩化物 2.0 g をジクロロメタン 25 ml に加えたものを 0 で攪拌しながら 30 分以内に滴下した。反応混合物を室温で一夜攪拌したのち、ろ過し、濃縮した。残渣を、シリカゲル上、ヘキサン/酢酸エチル(容量比 7:3)によるクロマトグラフィーに付して精製し、エタノールから 2 回再結晶して、4-メタクリロイルオキシブチル (E)-3-[4-(4-メトキシフェニルカルボニルオキシ)フェニル]アクリレート 4.5 g を得た。

m.p. 89 ~ 90 。

【0057】

同様に以下化合物を調製することができた。

【0058】

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)フェニル]アクリレート；

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-エトキシベンゾイルオキシ)フェニル]アクリレート；

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-プロポキシベンゾイルオキシ)フェニル]アクリレート；

ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-ブチルオキシベンゾイル

10

20

30

40

50

オキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-ペンチルオキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-ヘプチルオキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-オクチルオキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシブピル 3-(E)-[4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシペンチル 3-(E)-[4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシヘキシル 3-(E)-[4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(メタクリロイルオキシエチル 3-(E)-[4-(4-[(S)-2-メチルブチルオキシ)ベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート;
 ポリ(アクリロイルオキシブチル 3-(E)-[4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)フェニル)アクリレート。

【0059】

実施例3

メタクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-(4-メトキシフェニル)アクリレート 2.5 g および 2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-クロロフェニル)アクリレート 2.5 g をアゾビスイソブチロニトリル 0.014 g とともにテトラヒドロフラン 35 ml に溶解した。この溶液を弱いアルゴン流で 10 分間フラッシュしたのち、反応容器を密閉した。溶液を 60 で 24 時間加熱した。その後、反応容器を開け、攪拌しながら溶液をテトラヒドロフラン 7.5 ml で希釈した。次に、室温で攪拌しながらこの希釈溶液をジエチルエーテル 500 ml に滴下した。分離したポリマーをろ別し、乾燥し、ジクロロメタン 40 ml に溶解し、この溶液をジエチルエーテル 500 ml に滴下した。この手順を 2 回繰り返した。ろ過し、減圧下に 50 で乾燥して、コポリ(2-メタクリロイルオキシ-オキシエチル(E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート/2-メタクリロイルオキシエチル(E)-3-(4-クロロフェニル)アクリレート) 3.8 g を得た。このポリマーは、 T_g 74 のガラス段階を有していた。 λ_{max} (0.586 mg / CH₂ Cl₂ 100 ml): 227 nm (log I₀ / I = 0.213)、287.8 nm (log I₀ / I = 0.367)。

【0060】

出発原料として使用したモノマーは次のようにして調製した。

【0061】

a) 4-(E)-クロロケイ皮酸 50 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 33.9 g および 4-ジメチルアミノピリジン 0.3 g をテトラヒドロフラン 20 ml に加えた。ジシクロヘキシルカルボジイミド 57.2 g をテトラヒドロフラン 100 ml に加えた溶液を室温で 120 分以内に滴下した。混合物を室温でさらに 28 時間攪拌した。次に、沈殿した N, N'-ジシクロヘキシル尿素をろ別し、テトラヒドロフラン 100 ml で洗浄した。テトラヒドロフランを留去したのち、残渣をジクロロメタン 300 ml に溶解した。ジクロロメタン溶液を 5% 酢酸 200 ml で洗浄したのち、水 250 ml ずつで 3 回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶剤を除去したのち、残渣を -50 でエタノールから再結晶した。2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-クロロフェニル)アクリレートを、融点 58 ~ 60 の白色結晶として得た。

【0062】

融点 35 ~ 36 の 2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェ

ニル) アクリレートと同様にして調製した。

【0063】

同様にして以下のポリマーを調製することができた。

【0064】

コポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート/2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-ニトロフェニル)アクリレート)、 $T_g = 89$;

コポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-シアノフェニル)アクリレート/2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート) ;

コポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート/2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-ニトロフェニル)アクリレート) ;

コポリ(2-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-(4-シアノフェニル)アクリレート/2-メタクリロイルオキシヘキシル (E)-3-(4-シアノフェニル)アクリレート) ;

コポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート/2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-ニトロフェニル)アクリレート) ;

コポリ(アクリロイルオキシブチル (E)-3-(4-シアノフェニル)アクリレート/2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)-(Z)-3-メチルアクリレート) ;

コポリ(アクリロイルオキシブチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)-2-カルボキシエチル-アクリレート/アクリロイルオキシブチル (Z)-3-(4-メトキシフェニル)-2-カルボキシエチル-アクリレート) ;

コポリ(スチリル-4-カルボニルオキシヘキシル (E)-3-(4-シアノフェニル)アクリレート/スチリル-4-カルボニルオキシヘキシル (E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート) ;

コポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-シアノフェニル)アクリレート/2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート) ;

コポリ(2-クロロアクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-クロロフェニル)アクリレート/2-クロロアクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシフェニル)アクリレート) ;

コポリ(2-メタクリルアミドエチル (E)-3-(4-シアノフェニル)アクリレート/2-メタクリルアミドブチル (E)-3-[4-プロピルオキシ-4'-ビフェニル]アクリレート) ;

コポリ(2-クロロアクリルアミドヘキシル (E)-3-(4-シアノ-4'-ビフェニル)アクリレート/2-クロロアクリルアミドヘキシル (E)-3-[4-メチルオキシフェニル]アクリレート) ;

コポリ(アクリルアミドメチル (E)-3-(4-ブチルオキシフェニル)アクリレート/アクリルアミドブチル (E)-3-[4-ブチルオキシ-4'-フェニル]アクリレート) ;

【0065】

コポリ(2-メタクリルアミドエチル (E)-3-(4-オクチルオキシ-4'-ビフェニル)アクリレート/2-アクリルアミドブチル 3(E)-{4-[(R)-2-オクチルオキシ]-4'-ビフェニル}アクリレート) ;

コポリ(2-メタクリロイルオキシブチル (E)-3-(4-エチルオキシフェニル)-(Z)-3-メチル-アクリレート/2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-(4-メトキシ-4'-ビフェニル)-2-シアノアクリレート) ;

10

20

30

40

50

コポリ(メタクリロイルオキシブチル (E) - 3 - [4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル)フェニル] - 3 - (Z) - メチルアクリレート/スチレン) ;
 コポリ(アクリロイルオキシエチル (E) - 3 - [4 - オクチルオキシ - 4' - ビフェニル]アクリレート/メチルアクリレート) ;
 コポリ(エチル メタクリレート/メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - [4 - (4 - プロボキシベンゾイルオキシ)フェニル]アクリレート) ;
 コポリ(メタクリルアミドエチル (E) - 3 - (4 - プロピルオキシフェニル)アクリレート/メチルメタクリルアミド) ;
 コポリ(2 - クロロアクリロイルオキシヘキシル (E) - 3 - [4 - (トランス - 4 - メチルシクロヘキシル)フェニル]アクリレート/メチル 2 - クロロアクリレート) ; 10
 コポリ(2 - クロロアクリロイルオキシペンチル (E) - 3 - (4 - メトキシ - 4' - ビフェニル) - 2 - カルボキシエチル - アクリレート/ 2 - クロロアクリロイルオキシブチル (Z) - 3 - (4 - メトキシ - 4' - ビフェニル) - 2 - カルボキシエチルアクリレート/メチル 2 - クロロアクリレート) ;
 コポリ(エチル 2 - メタクリレート/ 2 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - (4 - ペンチルオキシフェニル)アクリレート/ 2 - メタクリロイルオキシブチル (E) - 3 - (4 - [(S) - 2 - メチルブチルオキシ] - 4' - ビフェニル) - 2 - カルボキシエチルアクリレート) ;
 コポリ(メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - [4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル)フェニル] - 3 - (Z) - メチルアクリレート/ 2 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - (4 - [(R) - 2 - オクチルオキシ]フェニル) - 3 - (Z) - メチルアクリレート/スチレン) 。 20

【 0 0 6 6 】

実施例 4

ブト - 3 - エン 3 - フェニルアクリレート 2 . 4 g およびポリ(メチル - 水素 - シロキサン) 0 . 6 g をトルエン(チオフェンを含まない) 8 m l に溶解した。この溶液を、反応容器に乗せた隔膜に通しながら、弱いアルゴン流で 1 0 分間フラッシュした。次に、室温で攪拌しながら白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液(製造元、P E T R A R C H S Y S T E M S 社、P C 0 7 5) を反応混合物に吹き込んだ。この反応混合物を室温で 3 0 分間、そして 6 0 で 1 8 時間加熱した。次に、攪拌しながら反応混合物 30
 を n - ヘキサン 2 0 0 m l に滴下した。沈殿したポリマーを分離し、トルエン 1 0 m l に溶解し、n - ヘキサン 2 0 0 m l 中に再度沈殿させた。この手順を 2 回繰り返した。高減圧下に乾燥させると、ガラス段階 $T_g = - 2 5$ 、 $\Delta c_p = 0 . 3 1 J / g K$ を示すポリ〔(ブチル 3 - フェニルアクリレート) - メチル)シロキサン〕 1 . 8 g を得た。

【 0 0 6 7 】

出発原料として使用したブト - 3 - エン 3 - フェニルアクリレートは次のようにして調製した。

【 0 0 6 8 】

ケイ皮酸 2 2 . 2 g 、ブト - 3 - エン - 1 - アル 1 2 . 5 g および 4 - N , N - ジメチルアミノピリジン 0 . 2 g をジクロロメタン 8 0 m l に加えた。ジシクロヘキシルカルボジイミド 3 3 . 0 5 g をジクロロメタン 8 0 m l に加えた溶液を 5 ~ 1 0 で 1 2 0 分以内に滴下した。この混合物を室温でさらに 1 8 時間攪拌した。次に、沈殿した N , N' - ジシクロヘキシル尿素をろ別し、ジクロロメタン 1 5 0 m l で洗浄した。ジクロロメタン溶液を 5 % 酢酸 2 0 0 m l で洗浄したのち、水 2 5 0 m l ずつで 3 回洗浄し、ろ過し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を濃縮したのち、残渣を、シリカゲル上、ジクロロメタンによるクロマトグラフィーに付した。高減圧下に乾燥させて、ブト - 3 - エン 3 - フェニルアクリレート 2 2 . 1 g を無色液体として得た。 40

【 0 0 6 9 】

同様に以下化合物を調製することができた。

【 0 0 7 0 】

ポリ(メチル - {プロピル - 3 - (E) - (4 - メチルオキシ - 4' - ビフェニル) アクリレート} シロキサン) ;

ポリ(メチル - {ペンチル - 3 - (E) - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) フェニル] アクリレート} シロキサン) ;

ポリ(メチル - {ヘキシル - 3 - (E) - [4 - (4 - メトキシベンゾイル) フェニル] アクリレート} シロキサン) ;

1, 3, 5, 7 - テトラ[ブチル - 3 - (E) - (4 - メトキシ - 4' - ビフェニル) アクリレート] - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - シクロテトラシロキサン ;

ポリ(メチル - {ブチル - 3 - (E) - (4 - メチルオキシフェニル) アクリレート} シロキサン) ; 10

コポリ(メチル - {ブチル - 3 - (E) - (4 - メトキシフェニル) アクリレート} シロキサン / メチル - {プロピル - 3 - (E) - [4 - エチルオキシ - 4' - ビフェニル] アクリレート} シロキサン) ;

コポリ(ジメチルシロキサン / メチル - {ブチル - 3 - (E) - [4 - メチルオキシ - 4' - ビフェニル] アクリレート} シロキサン) ;

コポリ(ジメチルシロキサン / メチル - {プロピル - (E) - 3 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - カルボキシエチル - アクリレート} シロキサン / メチル - {プロピル - 3 - (Z) - [4 - メチルオキシフェニル] - 2 - カルボキシエチル - アクリレート} シロキサン) ; 20

コポリ(ジメチルシロキサン / メチル - {オクチル - 3 - (E) - (4 - メチルオキシ - 4' - ビフェニル) アクリレート} シロキサン / {ペンチル - (E) - 3 - (4 - メトキシフェニル) アクリレート} シロキサン)。

【 0 0 7 1 】

実施例 5

(E) - 3 - (4 - シアノフェニル) - N - {3 - (2 - メチルアクリロイルアミノ) - プロピル} - アクリルアミド 1.5 g およびアゾビスイソブチロニトリル 0.0083 g を N, N - ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解した。この溶液を弱いアルゴン流で 10 分間フラッシュした。次に反応容器を密閉した。溶液を 70 で 16 時間加熱した。その後、反応容器を開け、室温で攪拌しながら溶液をジエチルエーテル 300 ml に滴下した。分離したポリマーをろ別し、乾燥し、N, N - ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解し、この溶液をジエチルエーテル 300 ml に再度滴下した。この手順を 2 回繰り返した。ろ過し、減圧下に 50 で乾燥して、ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - [4 - シアノフェニル] アクリルアミド) 0.54 g を得た。このポリマーは、 $T_g = 165$ のガラス段階 ($\Delta c_p = 0.46 \text{ J/gK}$) を有していた。 30

【 0 0 7 2 】

出発原料として使用した (E) - 3 - (4 - シアノ - フェニル) - N - {3 - (2 - メチル - アクリロイルアミノ) - プロピル} - アクリルアミドは次のようにして調製した。

【 0 0 7 3 】

4 - シアノ - ケイ皮酸 4.12 g を塩化メチレン 35 ml 中に懸濁し、弱いアルゴン流を 10 分間供給した。 - 15 に冷却したのち、攪拌しながらジフェニルホス酸クロリド 3.8 ml およびトリエチルアミン 3.3 ml を続けて滴下した。次に、この反応混合物に、N - (3 - アミノプロピル) メタクリルアミド塩酸塩 4.25 g およびトリエチルアミン 6.6 ml をテトラヒドロフラン 40 ml に加えたものからなる懸濁液をゆっくりと加えた。反応混合物を一夜攪拌すると、温度が約 12 に上昇した。後続の処理に備えて、反応混合物を減圧下に濃縮した。後に残った残渣を水 200 ml 中に沈殿させ、ろ別し、エタノール 10 ml と水 30 ml との混合物から再結晶した。(E) - 3 - (4 - シアノフェニル) - N - {3 - (2 - メチル - アクリロイルアミノ) - プロピル} - アクリルアミド 3.13 g を得た。 40

λ_{max} (エタノール) : 284.3 nm ($\epsilon = 32290 : \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 50

。

【 0 0 7 4 】

実施例 1 b) を参考に、同様にして以下の化合物を調製することができた。

【 0 0 7 5 】

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - シアノ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - シアノ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 3 - シアノ - フェニル } アクリルアミド) ;

10

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - フェニルアクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - メトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - メトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - エトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - エトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - メチル - フェニル } アクリルアミド) ;

20

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - メチル - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - エチル - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - エチル - フェニル } アクリルアミド) ;

【 0 0 7 6 】

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメチル - フェニル } アクリルアミド) ;

30

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメチル - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - ニトロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 3 - ニトロ - フェニル } アクリルアミド) ;

40

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - ニトロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - ニトロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 2 - クロロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - クロロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - クロロ - フェニル } アクリルアミド) ;

50

- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-クロロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- 【0077】
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[2,4-ジメチル-フェニル]アクリルアミド) ; 10
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,4-ジメチル-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,3-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[2,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ; 20
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド) ; 30
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[2,4-ジニトロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,4-ジニトロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド) ; 40
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジフルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
- ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジフルオロ-フェニル]アクリルアミド) ; 50

ル} アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 , 5 - ジフルオロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 3 , 5 - ジフルオロ - フェニル } アクリルアミド) ;

【 0 0 7 8 】

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - クロロ - 3 - ニトロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - クロロ - 3 - ニトロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 2 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 2 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 3 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - フルオロ - 2 - メチル - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 3 - フルオロ - 2 - メチル - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - ビフェニル - アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - メトキシ - 4 ' - ビフェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - メトキシ - 4 ' - ビフェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - シアノ - 4 ' - ビフェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - シアノ - 4 ' - ビフェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - (トランス - 4 - メチル - シクロヘキシル) - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - (トランス - 4 - メチル - シクロヘキシル) - フェニル } アクリルアミド) ;

【 0 0 7 9 】

ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - シアノ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - シアノ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 3 - シアノ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 3 - シアノ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - メトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - メトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - エトキシ - フェニル } アクリルアミド) ;

- リルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - エトキシ - フェニル } ア
 クリルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - メチル - フェニル } アクリ
 ルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - メチル - フェニル } アク
 リルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - エチル - フェニル } アクリ
 ルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメチル - フェ 10
 ニル } アクリルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメチル - フェ
 ニル } アクリルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメトキシ - フェ
 ニル } アクリルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - トリフルオロメトキシ -
 フェニル } アクリルアミド) ;
 【 0 0 8 0 】
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 3 - ニトロ - フェニル } アク
 リルアミド) ; 20
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - ニトロ - フェニル } アクリ
 ルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - ニトロ - フェニル } アク
 リルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 3 - クロロ - フェニル } アク
 リルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - クロロ - フェニル } アクリ
 ルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - クロロ - フェニル } アク
 リルアミド) ; 30
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 3 - フルオロ - フェニル } アク
 リルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 3 - フルオロ - フェニル } ア
 クリルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 4 - フルオロ - フェニル } アク
 リルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 4 - フルオロ - フェニル } ア
 クリルアミド) ;
 【 0 0 8 1 】
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 2 , 4 - ジメチル - フェニル } 40
 アクリルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 2 , 4 - ジメチル - フェニル
 } アクリルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 2 , 4 - ジメトキシ - フェニル
 } アクリルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 2 , 4 - ジメトキシ - フェニ
 ル } アクリルアミド) ;
 ポリ(2 - メタクリロイルオキシエチル (E) - 3 - { 3 , 4 - ジメトキシ - フェニル
 } アクリルアミド) ;
 ポリ(3 - メタクリロイルオキシプロピル (E) - 3 - { 3 , 4 - ジメトキシ - フェニ 50

ル〕アクリルアミド〕；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３，５－ジメトキシ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３，５－ジメトキシ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３，４－ジシアノ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３，４－ジシアノ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３，５－ジシアノ－フェニル〕アクリルアミド）； 10

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３，５－ジシアノ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔２，４－ジニトロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔２，４－ジニトロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３，４－ジクロロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３，４－ジクロロ－フェニル〕アクリルアミド）； 20

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３，５－ジクロロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３，５－ジクロロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３，４－ジフルオロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３，４－ジフルオロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３，５－ジフルオロ－フェニル〕アクリルアミド）； 30

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３，５－ジフルオロ－フェニル〕アクリルアミド）；

【 0 0 8 2 】

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔３－プロモ－４－フルオロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔３－プロモ－４－フルオロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔５－プロモ－２－メトキシ－フェニル〕アクリルアミド）； 40

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔２－クロロ－５－ニトロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔２－クロロ－５－ニトロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔４－クロロ－３－ニトロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（３－メタクリロイルオキシプロピル（Ｅ）－３－〔４－クロロ－３－ニトロ－フェニル〕アクリルアミド）；

ポリ（２－メタクリロイルオキシエチル（Ｅ）－３－〔２－クロロ－４－フルオロ－フェニル〕アクリルアミド）； 50

ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-[2-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-[2-クロロ-6-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-[2-クロロ-6-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-[3-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-[3-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-[3-フルオロ-2-メチル-フェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-[3-フルオロ-2-メチル-フェニル]アクリルアミド) ;

10

【0083】

ポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-ビフェニルアクリルアミド) ;
 ポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-メトキシ-4'-ビフェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-メトキシ-4'-ビフェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-シアノ-4'-ビフェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-シアノ-4'-ビフェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(2-メタクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-(トランス-4-メチル-シクロヘキシル)-フェニル]アクリルアミド) ;
 ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-(トランス-4-メチル-シクロヘキシル)-フェニル]アクリルアミド) ;

20

【0084】

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-シアノ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-シアノ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-シアノ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-シアノ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(3-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-フェニルアクリレート) ;
 ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-メトキシ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-メトキシ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-エトキシ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-エトキシ-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-メチル-フェニル]アクリレート) ;
 ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-メチル-フェニル]アクリレート) ;

30

40

50

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-エチル-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-エチル-フェニル]アクリレート);

【0085】

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-トリフルオロメチル-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-トリフルオロメチル-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-トリフルオロメトキシ-フェニル]アクリレート); 10

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-トリフルオロメトキシ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-ニトロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-ニトロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-ニトロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-ニトロ-フェニル]アクリレート); 20

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-クロロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-クロロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-クロロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-クロロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-フルオロ-フェニル]アクリレート); 30

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-フルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

【0086】

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[2,4-ジメチル-フェニル]アクリレート);

40

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,4-ジメチル-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[2,4-ジメトキシ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,4-ジメトキシ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジメトキシ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジメトキシ-フェニル]アクリレート);

50

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジメトキシ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジメトキシ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジシアノ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジシアノ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジシアノ-フェニル]アクリレート);

10

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジシアノ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[2,4-ジニトロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,4-ジニトロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジクロロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジクロロ-フェニル]アクリレート);

20

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジクロロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジクロロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジフルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジフルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジフルオロ-フェニル]アクリレート);

30

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジフルオロ-フェニル]アクリレート);

【0087】

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-ブロモ-4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-クロロ-3-ニトロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-クロロ-3-ニトロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[2-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

40

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-フルオロ-2-メチル-フェニル]アクリレート);

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-フルオロ-2-メチル-

50

フェニル〕アクリレート)；

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-メトキシ-4'-ビフェニル〕アクリレート)；

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-メトキシ-4'-ビフェニル〕アクリレート)；

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-シアノ-4'-ビフェニル〕アクリレート)；

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-シアノ-4'-ビフェニル〕アクリレート)；

ポリ(2-メタクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-(トランス-4-メチル-シクロヘキシル)-フェニル〕アクリレート)； 10

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-(トランス-4-メチル-シクロヘキシル)-フェニル〕アクリレート)；

ポリ(3-メタクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-(トランス-4-エチル-シクロヘキシル)-フェニル〕アクリレート)；

【0088】

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-シアノ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-シアノ-フェニル〕アクリルアミド)； 20

ポリ(4-アクリロイルアミノブチル (E)-3-フェニルアクリルアミド)；

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-メトキシ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-エトキシ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-メチル-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(4-アクリロイルアミノブチル (E)-3-[4-エチル-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-トリフルオロメチル-フェニル〕アクリルアミド)； 30

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-トリフルオロメトキシ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-ニトロ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-ニトロ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-クロロ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-クロロ-フェニル〕アクリルアミド)； 40

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-フルオロ-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-フルオロ-フェニル〕アクリルアミド)；

【0089】

ポリ(4-アクリロイルアミノブチル (E)-3-[2,4-ジメチル-フェニル〕アクリルアミド)；

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[2,3-ジメトキシ-フェニル〕アクリルアミド)； 50

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[2,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,4-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド);

10

ポリ(5-アクリロイルアミノペンチル (E)-3-[2,4-ジニトロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(6-アクリロイルアミノヘキシル (E)-3-[3,4-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,5-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3,4-ジフルオロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3,5-ジフルオロ-フェニル]アクリルアミド);

20

【0090】

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-ブロモ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[5-ブロモ-2-メトキシ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[2-クロロ-5-ニトロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-クロロ-3-ニトロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[2-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド);

30

ポリ(6-アクリロイルアミノヘキシル (E)-3-[3-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-フルオロ-2-メチル-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-ビフェニル-アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-メトキシ-4'-ビフェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-シアノ-4'-ビフェニル]アクリルアミド);

40

ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-(トランス-4-メチル-シクロヘキシル)-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-(トランス-4-エチル-シクロヘキシル)-フェニル]アクリルアミド);

【0091】

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-シアノ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(4-アクリロイルオキシブチル (E)-3-[3-シアノ-フェニル]アクリルアミド);

ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-フェニルアクリルアミド);

50

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-メトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-エトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-メチル-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-エチル-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-トリフルオロメチル-フェニル]アクリルアミド) ;

10

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-トリフルオロメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(6-アクリロイルオキシヘキシル (E)-3-[3-ニトロ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-ニトロ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(5-アクリロイルオキシペンチル (E)-3-[3-クロロ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-クロロ-フェニル]アクリルアミド) ;

20

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;

【0092】

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[2,4-ジメチル-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[2,3-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[2,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;

30

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3,4-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3,5-ジメトキシ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(6-アクリロイルオキシヘキシル (E)-3-[3,4-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3,5-ジシアノ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[2,4-ジニトロ-フェニル]アクリルアミド) ;

40

ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[3,4-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[3,5-ジクロロ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3,4-ジフルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3,5-ジフルオロ-フェニル]アクリルアミド) ;

【0093】

50

ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3-ブromo-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド);
 ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-クロロ-3-ニトロ-フェニル]アクリルアミド);
 ポリ(4-アクリロイルオキシブチル (E)-3-[2-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド);
 ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[3-クロロ-4-フルオロ-フェニル]アクリルアミド);
 ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[3-フルオロ-2-メチル-フェニル]アクリルアミド);
 ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-ビフェニル-アクリルアミド);
 ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-メトキシ-4'-ビフェニル]アクリルアミド);
 ポリ(2-アクリロイルオキシエチル (E)-3-[4-シアノ-4'-ビフェニル]アクリルアミド);
 ポリ(3-アクリロイルオキシプロピル (E)-3-[4-(トランス-4-メチル-シクロヘキシル)-フェニル]アクリルアミド);
 ポリ(5-アクリロイルオキシペンチル (E)-3-[4-(トランス-4-エチル-シクロヘキシル)-フェニル]アクリルアミド);
 【0094】
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-シアノ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[3-シアノ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-メトキシ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-エトキシ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-メチル-フェニル]アクリレート);
 ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-エチル-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-プロピル-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-トリフルオロメチル-フェニル]アクリレート);
 ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-トリフルオロメトキシ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(4-アクリロイルアミノブチル (E)-3-[3-ニトロ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-ニトロ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-クロロ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(3-アクリロイルアミノプロピル (E)-3-[4-クロロ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[3-フルオロ-フェニル]アクリレート);
 ポリ(2-アクリロイルアミノエチル (E)-3-[4-フルオロ-フェニル]アクリレート);

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

ポリ (3 - アクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 2 , 4 - ジメチル - フェニル }
アクリレート) ;

ポリ (3 - アクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 2 , 3 - ジメトキシ - フェニル }
アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 2 , 4 - ジメトキシ - フェニル }
アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 , 4 - ジメトキシ - フェニル }
アクリレート) ;

ポリ (6 - アクリロイルアミノヘキシル (E) - 3 - { 3 , 5 - ジメトキシ - フェニル }
アクリレート) ; 10

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 , 4 - ジシアノ - フェニル } ア
クリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 , 5 - ジシアノ - フェニル } ア
クリレート) ;

ポリ (3 - アクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 2 , 4 - ジニトロ - フェニル }
アクリレート) ;

ポリ (3 - アクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 3 , 4 - ジクロロ - フェニル }
アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 , 5 - ジクロロ - フェニル } ア 20
クリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 , 4 - ジフルオロ - フェニル }
アクリレート) ;

ポリ (5 - アクリロイルアミノペンチル (E) - 3 - { 3 , 5 - ジフルオロ - フェニル }
アクリレート) ;

【 0 0 9 6 】

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - ブロモ - 4 - フルオロ - フェ
ニル } アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - クロロ - 3 - ニトロ - フェニ
ル } アクリレート) ; 30

ポリ (3 - アクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 2 - クロロ - 4 - フルオロ - フェ
ニル } アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - クロロ - 4 - フルオロ - フェ
ニル } アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 3 - フルオロ - 2 - メチル - フェ
ニル } アクリレート) ;

ポリ (4 - アクリロイルアミノブチル (E) - 3 - { 4 - メトキシ - 4 ' - ビフェニル }
アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - シアノ - 4 ' - ビフェニル }
アクリレート) ; 40

ポリ (3 - アクリロイルアミノプロピル (E) - 3 - { 4 - (トランス - 4 - メチル -
シクロヘキシル) - フェニル } アクリレート) ;

ポリ (2 - アクリロイルアミノエチル (E) - 3 - { 4 - (トランス - 4 - エチル - シ
クロヘキシル) - フェニル } アクリレート) 。

【 0 0 9 7 】

実施例 6

2 - メチル - アクリル酸 (E) - 1 - { 3 - (4 - メトキシフェニル) - アクリロイル } -
ピペリジン - 4 - イルエステル 1 . 6 3 g およびアゾビスイソブチロニトリル 0 .
0 0 8 1 g をテトラヒドロフラン 1 0 m l に溶解した。この溶液を弱いアルゴン流で 1
0 分間フラッシュした。次に反応容器を密閉した。混合物を 6 0 で 1 9 時間加熱した。 50

その後、反応容器を開け、室温で攪拌しながら溶液をジエチルエーテル 300 ml に滴下した。分離したポリマーをろ別し、乾燥し、テトラヒドロフラン 10 ml に溶解し、この溶液をジエチルエーテル 300 ml に再度滴下した。この手順を 2 回繰り返した。ろ過し、減圧下に 50 ° で乾燥して、ポリ〔1 - 〔1 - 〔(E) - 3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジン - 4 - イルオキシカルボニル〕 - 1 - メチル - エチレン〕 1.33 g を得た。このポリマーは、 $T_g = 143$ ($\Delta c_p = 0.30 \text{ J/g K}$) のガラス段階を有していた。

【0098】

出発原料として使用した 2 - メチル - アクリル酸 (E) - 1 - 〔3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジン - 4 - イルエステルは次のようにして調製した。

10

【0099】

a) p - メトキシケイ皮酸 4.06 g を乾燥アセトン 100 ml に加えた溶液に、まず塩化シアヌル 2.1 g、次にトリエチルアミン 3.2 ml をゆっくりと室温に加えた。3 時間後、分離した副産物をろ別し、ろ液を濃縮し、乾固した。残渣として残った p - メトキシシンナモイルクロリドを乾燥塩化メチレン 50 ml 中に捕集し、ただちに処理した。

【0100】

4 - ヒドロキシピペリジン 2.8 g を乾燥塩化メチレン 100 ml に加えて 0 ° に冷却した溶液に、塩化トリメチルシリル 3.5 ml をアルゴン雰囲気下に滴下した。0 ° で 2 時間攪拌したのち、この溶液をトリエチルアミン 2 ml で処理した。氷冷しながら、事前に調製しておいた、p - メトキシシンナモイルクロリドを塩化メチレン 50 ml に加えたものをこの混合物に滴下した。反応混合物を一夜攪拌したのち、室温までゆっくりと暖めた。次に、この反応混合物をシリカゲルの薄層上で過した。減圧下に塩化メチレンを完全に除去したのち、残っている残渣をメタノール 50 ml 中に捕集し、さらに、クエン酸 2.7 g を加えたのち、室温で 3 時間攪拌した。精製するために、混合物から溶媒を減圧下に蒸発させて乾固し、粗生成物を塩化メチレン 100 ml 中に捕集し、同量の炭酸水素ナトリウム半飽和溶液で洗浄した。水相を塩化メチレン 50 ml ずつで 2 回抽出した。次に、有機相を合わせ、硫酸マグネシウム上で乾燥し、シリカゲル 2 g で処理し、ろ過した。溶剤を除去して、6.65 g の 4 - ヒドロキシ - (E) - 1 - 〔3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジンを黄色の油状物として得た。

20

30

【0101】

b) 4 - ヒドロキシ - (E) - 1 - 〔3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジン 6.65 g を塩化メチレン 50 ml に加えた溶液を、0 ° でアルゴンガスを供給しながら、トリエチルアミン 4 ml で処理した。塩化メタクリロイル 2.7 ml を 15 分以内に滴下した。次に、反応混合物を乾固するまで減圧下に濃縮した。残渣を、シリカゲル上、エーテル/ヘキサン (容量比 4 : 1) によるクロマトグラフィーに付して精製して、2 - メチル - アクリル酸 (E) - 1 - 〔3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジン - 4 - イルエステル 4.21 g を無色の油状物として得た。 λ_{max} (塩化メチレン) = 292.5 nm ($\epsilon = 22775 : \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

40

【0102】

実施例 1 b) を参考に、同様にして以下の化合物を調製することができた。

【0103】

ポリ〔1 - (1 - 〔(E) - 3 - フェニル - アクリロイル〕 - ピペリジン - 4 - イルオキシカルボニル) - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔1 - 〔1 - 〔(E) - 3 - (4 - メチル - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジン - 4 - イルオキシカルボニル〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔1 - 〔1 - 〔(E) - 3 - (4 - エチル - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジン - 4 - イルオキシカルボニル〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔1 - 〔1 - 〔(E) - 3 - (4 - エトキシ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリ

50

20

40

50

10

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - 〔 4 - メチル - フェニル 〕 - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - トリフルオロメチル - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - トリフルオロメトキシ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - シアノ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - シアノ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - ニトロ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - ニトロ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - クロロ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - クロロ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - フルオロ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - フルオロ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - 1 - メチル - エチレン 〕 ;

40

50

イル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - クロロ - フェニル) - アクリロ
イル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - フルオロ - フェニル) - アクリ
ロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - フルオロ - フェニル) - アクリ
ロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

【 0 1 1 0 】

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 4 - ジメチル - フェニル) - ア
クリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

10

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 3 - ジメトキシ - フェニル) -
アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 4 - ジメトキシ - フェニル) -
アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジメトキシ - フェニル) -
アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジメトキシ - フェニル) -
アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジシアノ - フェニル) - ア
クリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

20

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジシアノ - フェニル) - ア
クリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 4 - ジニトロ - フェニル) - ア
クリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジクロロ - フェニル) - ア
クリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジクロロ - フェニル) - ア
クリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジフルオロ - フェニル) -
アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

30

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジフルオロ - フェニル) -
アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

【 0 1 1 1 】

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - クロロ - 3 - ニトロ - フェニル
) - アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニ
ル) - アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニ
ル) - アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - フルオロ - 2 - メチル - フェニ
ル) - アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

40

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - シアノ - 4 ' - ピフェニル) -
アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - 〔 4 - (トランス - 4 - メチル - シク
ロヘキシル) - フェニル〕 - アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - 1 - メチル - エチレン〕；

【 0 1 1 2 】

ポリ〔 1 - 〔 1 - 〔 (E) - 3 - (4 - メチル - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリジ
ン - 4 - イルオキシカルボニル〕 - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - 〔 (E) - 3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペリ
ジン - 4 - イルオキシカルボニル〕 - エチレン〕；

50

10

20

30

40

50

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジフルオロ - フェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - エチレン 〕 ;

10

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - シアノ - 4 ' - ビフェニル) - アクリロイルオキシ 〕 - ピペリジン 〕 - エチレン 〕 ；

20

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - メトキシ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ；

30

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - シアノ - フェニル) - アクリロイル〕 - ピペラジン〕 - エチレン〕；

40

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - クロロ - フェニル) - アクリロ
イル〕 - ピペラジン〕 - エチレン〕；

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - フルオロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ；

50

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - フルオロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

【 0 1 1 9 】

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 4 - ジメチル - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 3 - ジメトキシ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 4 - ジメトキシ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジメトキシ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ; 10

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジメトキシ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジシアノ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジシアノ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 , 4 - ジニトロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジクロロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ; 20

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジクロロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 4 - ジフルオロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 , 5 - ジフルオロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

【 0 1 2 0 】

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - ブロモ - 4 - フルオロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ; 30

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - クロロ - 3 - ニトロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (2 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (3 - クロロ - 4 - フルオロ - フェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - (4 - シアノ - 4 ' - ビフェニル) - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 ;

ポリ〔 1 - 〔 1 - カルボニル - 4 - 〔 (E) - 3 - 〔 4 - (トランス - 4 - メチル - シクロヘキシル) - フェニル 〕 - アクリロイル 〕 - ピペラジン 〕 - エチレン 〕 。 40

フロントページの続き

- (72)発明者 ステファン・ケリー
スイス国、ツェーハー - 4 3 1 3 メーリン、フランケンシュトラーセ 1 0
- (72)発明者 マルチン・シャット
スイス国、ツェーハー - 4 4 1 1 ゼルティスベルク、リースターレルシュトラーセ 7 7
- (72)発明者 クラウス・シュミット
ドイツ連邦共和国、デー - 7 9 5 4 1 レールラハ、ガルテンシュトラーセ 1 6 ベー
- (72)発明者 アンドレアス・シュスター
ドイツ連邦共和国、デー - 7 9 1 1 0 フライブルク、ファルケンベルガーシュトラーセ 1 4

審査官 森川 聡

(56)参考文献 米国特許第 0 4 6 9 6 9 9 0 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C08F 12/00- 12/36
C08F112/00-112/36
C08F212/00-212/36
C08F 20/00- 20/70
C08F120/00-120/70
C08F220/00-220/70
C08F246/00
C08G 77/04-77/62
C08G 83/00
WPI/L(QUESTEL)