

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5570119号

(P5570119)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 20/34 (2006. 01)

C O 8 F 20/34

C O 7 C 255/37 (2006. 01)

C O 7 C 255/37 C S P

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)

G O 2 F 1/1337 5 2 O

G O 2 F 1/1337 5 2 5

請求項の数 24 (全 85 頁)

(21) 出願番号 特願2008-531500 (P2008-531500)
 (86) (22) 出願日 平成18年9月15日 (2006. 9. 15)
 (65) 公表番号 特表2009-511431 (P2009-511431A)
 (43) 公表日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/CH2006/000499
 (87) 国際公開番号 W02007/033506
 (87) 国際公開日 平成19年3月29日 (2007. 3. 29)
 審査請求日 平成21年6月30日 (2009. 6. 30)
 (31) 優先権主張番号 05405549.6
 (32) 優先日 平成17年9月20日 (2005. 9. 20)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 596098438
 ロリク アーゲー
 R O L I C A G
 スイス国 ツェーハー 6 3 0 1 ツーク
 シャメールシュトラッセ 5 0
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸
 (72) 発明者 チェルカウイ, ズベア・モハメド
 スイス国、ツェーハー 4 4 3 5 ニーダ
 ードルフ、ベンヴィラーシュトラッセ 7

最終頁に続く

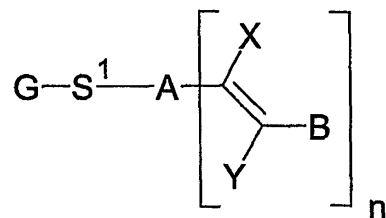
(54) 【発明の名称】 官能化された光反応性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) :

【化 1】



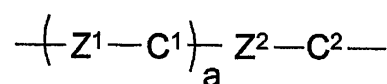
(I)

10

〔式中、

A は、式 (I I) :

【化 2】



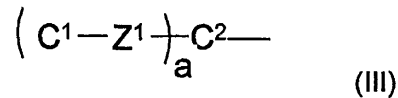
(II)

20

の環構造であり、

Bは、式 (I I I) :

【化 3】



の環構造であり、ここで

C^1 、 C^2 は、それぞれ独立に、非芳香族又は芳香族の、場合により置換された、5～14個の原子からなる炭素環又は複素環基であり（ここで、置換された炭素環又は複素環基における置換基はアルキル、アルコキシ、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである）、

Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合、あるいは、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{SOO}-$ 、 $-\text{OSO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ から選択される架橋基、又は1～6個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーであり、

式 (I I) において、 a は0であり、式 (I I I) において、 a は0、1、2又は3であり、

ただし、二重結合に直接結合した C^2 は、不飽和であり、かつそれと共役し、 S^1 は、非置換であるか、シアノ若しくはハロゲンで一置換されているか、又はハロゲンで多置換されている、1～24個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分岐状アルキレン残基であり、ここで、1個以上の非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基が、独立に、ヘテロ原子又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 及び $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ （式中、 R^1 は、水素原子又は低級アルキルである）から選択される基で置換されていてもよい；

n は、1、2又は3であり；

X 及び Y は、一方が水素原子であり、もう一方が電子求引基であり、該電子吸引基は、基 $-\text{COR}^2$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COSR}^2$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2$ 、 $-\text{SOR}^2$ 、 $-\text{SOCF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{COR}^2$ 、 $-\text{SOOR}^2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{S}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ （ここで、 R^2 は、水素原子、又は1～16個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、1個以上の非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基が、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで置換されていてもよい（ここで、置換されたアルキルにおける置換基はアルキル、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである））から選択される基を表し、

G は、アクリラート、メタクリラート、2-クロロアクリラート、2-フェニルアクリラート、場合により N -低級アルキル置換されたアクリルアミド、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、アリルエーテル、イミドモノマー、又はアミド酸モノマー及びそのエステルであり、

ただし、 Y が $-\text{CN}$ であり、かつ A が非置換フェニレンであるなら、 B は $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 又は $-\text{COOH}$ でパラ置換されたフェニレンではなく；

ただし、環構造 A が、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1, 4-フェニレンであり、かつ環構造 B が、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1, 4-フェニレン、又はピリミジン-2, 5-ジ

10

20

30

40

50

イル、ピリジン-2, 5-ジイル、2, 5-チオフェニレンジイル、2, 5-フラニレン、1, 4-ナフチレン又は2, 6-ナフチレンであるなら、Xは-CN及び-COO-アルキル（1～12個の炭素原子を有する）とは異なり；

ただし、Gがメタクリラートであり、S¹がエチレンであり、Xが水素原子であり、Yが-CNであり、環構造Bがニトロでパラ置換されたフェニレンであり、かつnが1であるなら、環構造Aは1H-インドール-1, 3-ジイルではなく；

ただし、Gがメタクリラートであり、S¹がヘキシレンであり、Xが水素原子であり、Yが-CNであり、環構造Bがニトロでパラ置換されたフェニレンであり、かつnが1であるなら、環構造Aはアザフルオレン-3, 9-ジイルではなく；

ただし、Gがメタクリラートであり、環構造Aが1, 4-フェニレンであり、Xが水素原子であり、Yが-CNであり、環構造Bがフェニルであり、かつnが1であるなら、S¹は-CH₂CH₂N(CH₃)-でも2-メチルエチレンオキシでもなく、

ただし、Gがメタクリラートであり、環構造Aが3-メトキシ-1, 4-フェニレンであり、Xが水素原子であり、Yが-CNであり、環構造Bがフェニルであり、かつnが1であるなら、S¹は2-メチルエチレンオキシではない] で表される化合物を含む重合性組成物。

10

【請求項2】

環構造A及びBが、4～6個の原子からなる単環、又は5若しくは6個の原子からなる2つの隣接する単環、又は8、9若しくは10個の原子からなる縮合二環構造、又は13若しくは14個の原子からなる縮合三環構造から選択される炭素環又は複素環基である、

20

【請求項3】

環構造A及びBが、ピリミジン、ピリジン、チオフェニレン、フラニレン、フェナントリレン、ナフチレン、又はフェニレンから選択される、請求項1又は2記載の重合性組成物。

【請求項4】

S¹が、1～24個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状アルキレン残基であり、ここで、1個以上の非隣接の-CH₂-基が、独立に、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-C≡C-から選択される基で置換されていてもよい、請求項1～3のいずれかに記載の重合性組成物。

30

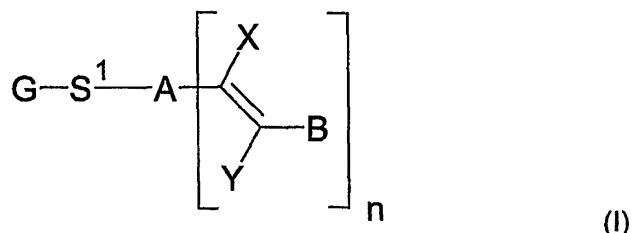
【請求項5】

X及びYについての電子求引基が、-COR²、-COOR²、-SO CF₃、-NO₂、-CF₃、-CN（式中、R²は、水素原子、又は1～8個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、ここで、1個以上の非隣接の-CH₂-基は、独立に、-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで置換されていてもよい（ここで、置換されたアルキルにおける置換基はアルキル、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである））である、請求項1～4のいずれかに記載の重合性組成物。

【請求項6】

請求項1記載の式（I）：

【化7】

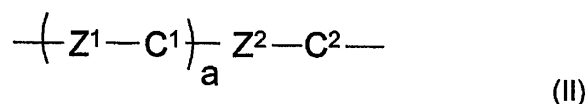


40

50

[式中、Aが、式（I I）：

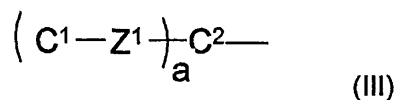
【化8】



の環構造であり、

Bが、式（I I I）：

【化9】



の環構造であり、ここで

C¹、C²が、それぞれ独立に、非芳香族又は芳香族の、置換された、5～14個の原子からなる炭素環又は複素環基であり（ここで、置換された炭素環又は複素環基における置換基はアルキル、アルコキシ、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである）、

Z¹、Z²が、それぞれ独立に、単結合、あるいは、—CH(OH)—、—O—、—CH₂(CO)—、—SO—、—CH₂(SO)—、—SO₂—、—CH₂(SO₂)—、—COO—、—OCO—、—COF₂—、—CF₂CO—、—S—CO—、—CO—S—、—SOO—、—OSO—、—CH₂—CH₂—、—O—CH₂—、—CH₂O—、—CH=CH—、—C≡S—、—CH=CH—COO—、—OCO—CH=CH—、—CH=N—、—C(CH₃)=N—、—O—CO—O—、—N=N—から選択される架橋基、又は1～6個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーであり、

式（I I）において、aは0であり、式（I I I）において、aは0、1、2又は3であり、

ただし、二重結合に直接結合したC²は、不飽和であり、かつそれと共役し、S¹が、1～24個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキレン残基であるスパーサー単位であり、ここで、1個以上の非隣接の—CH₂—基は、独立に、—O—、—CO—、—COO—、—OCO—、—CH=CH—、—C≡C—から選択される基で置換されている；

X及びYは、一方が水素原子であり、もう一方が、基—COR²、—COOR²、—SO CF₃、—NO₂、—CF₃、—CN（ここで、R²は、水素原子、又は1～8個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、1個以上の非隣接の—CH₂—基は、独立に、—O—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—、—C≡C—から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで置換されている；（ここで、置換されたアルキルにおける置換基はアルキル、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである））から選択される電子求引基である基を表し、

nは、1、2又は3であり；

Gは、アクリラート、メタクリラート、2-クロロアクリラート、2-フェニルアクリラート、場合によりN-低級アルキル置換されたアクリルアミド、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、アリルエーテル、イミドモノマー、又はアミド酸モノマー及びそのエステルである」の化合物を含む重合性組成物。

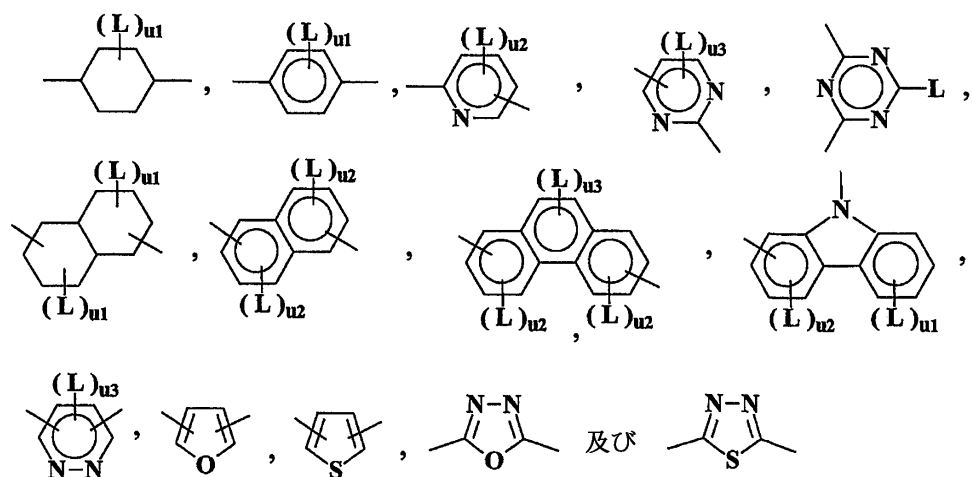
【請求項7】

式（I I I）において、aが0又は1である、請求項6記載の重合性組成物。

【請求項 8】

式 (I I) 中の C^1 、 C^2 が、独立に、次の意味：

【化 10】



10

(式中、 L は、ハロゲン、ヒドロキシル、及び／又はニトロ、シアノ、アルコキシ、及び／又は非置換であるか、フッ素及び／若しくは塩素で一又は多置換された環状、直鎖状若しくは分岐状アルキル残基であり、ここでアルキル残基は 1 ～ 20 個の C 原子を有し、 $u1$ は、0、1、2、3、又は 4 であり、 $u2$ は、0、1、2、又は 3 であり、 $u3$ は、0、1、又は 2 である) の一つを持ち、ただし、二重結合に直接結合した C^2 は、不飽和であり、かつそれと共役する、請求項 6 又は 7 に記載の 重合性組成物。

20

【請求項 9】

C^1 、 C^2 が、フェナントリル又はフェナントリレン、ピフェニル又はピフェニレン、ナフチル又はナフチレン、フェニル又はフェニレン、ピリジン又はピリジニレンである、請求項 8 記載の 重合性組成物。

30

【請求項 10】

L が、フッ素、ニトロ、シアノ、及び／又は非置換であるか、フッ素で一又は多置換された、1 ～ 12 個の C 原子からなる環状、直鎖状又は分岐状アルキル残基、及び／又はヒドロキシルから選択される、請求項 8 又は 9 記載の 重合性組成物。

【請求項 11】

L が、フッ素、ニトロ、シアノ、アルキル又はアルコキシから選択される、請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の 重合性組成物。

【請求項 12】

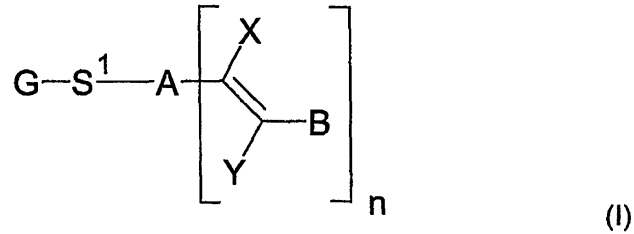
Z^1 、 Z^2 が、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、又は 1 ～ 3 個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーである、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の 重合性組成物。

40

【請求項 13】

請求項 1 記載の式 (I)：

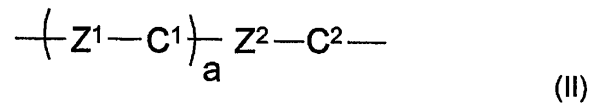
【化 1 1】



〔式中、

A が、式 (I I) :

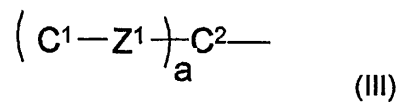
【化 1 2】



の環構造であり、かつ

B が、式 (I I I) :

【化 1 3】



の環構造であり、ここで、

C^1 、 C^2 が、それぞれ独立に、非置換であるか、又はフッ素、ニトロ、シアノ、アルキル、アルコキシ又はアミノで一又は多置換された、ナフチル又はナフチレン、フェニル又はフェニレン、ピリジン又はピリジニレンであり；

Z^1 、 Z^2 が、それぞれ独立に、単結合、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、又は1～3個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーであり、

式 (I I) において、 a は0であり、式 (I I I) において、 a は、0又は1であり、 S^1 が、1～24個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキレン基であるスパーサー単位であり、ここで、1個以上の非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ から選択される基で置換されていてもよく；

n が、1又は2であり；

X 、 Y が、一方が水素原子であり、もう一方が基 $-\text{COOR}^2$ 又は CN （ここで、 R^2 は、水素、1～12個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル鎖であり、1個以上の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで置換されていてもよい（ここで、置換されたアルキルにおける置換基はアルキル、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである））から選択される電子求引基である基を表し；

Gが、アクリラート、メタクリラート、ビニルエーテル、イミドモノマー又はアミド酸モノマーから選択される重合性の基である」の化合物を含む重合性組成物。

【請求項 1 4】

オリゴマー、デンドリマー、又はホモポリマーでもコポリマーでもよいポリマーを含む重合した組成物であって、オリゴマー、デンドリマー、又はポリマーの一部は請求項 1～13のいずれかに記載の化合物である、組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

モノマー単位として、請求項 1～13 のいずれかに記載の化合物を少なくとも 1 種含む、オリゴマー、デンドリマー又はポリマーを含む重合した組成物。

【請求項 16】

オリゴマー、デンドリマー又はポリマーがゲル又はネットワークの形態である、請求項 15 記載の重合した組成物。

【請求項 17】

さらに、シラン含有化合物、エポキシ含有架橋剤、光増感剤、光ラジカル発生剤及び／又はカチオン光開始剤である添加剤を含む、請求項 15 又は 16 記載の重合した組成物。

【請求項 18】

さらに、他のポリマー、オリゴマー、モノマー、光活性ポリマー、光活性オリゴマー及び／又は光活性モノマーを混合状態で含む、請求項 15～17 のいずれかに記載の重合した組成物。

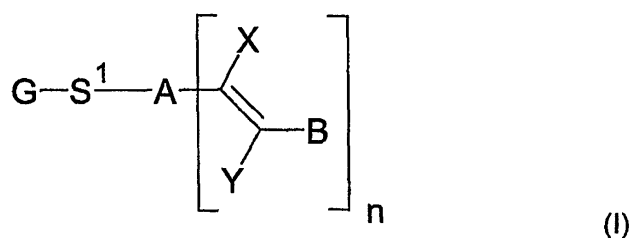
【請求項 19】

支持材に塗布し、直線偏光を照射することにより架橋する、請求項 15～18 のいずれかに記載の重合した組成物。

【請求項 20】

1 種以上のオリゴマー、デンドリマー又はポリマーを含む液晶用配向膜であって、該オリゴマー、デンドリマー又はポリマーがモノマー単位として下記一般式 (I) で表される化合物を少なくとも 1 種含む液晶用配向膜：

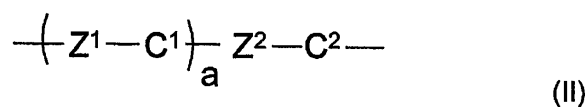
【化 14】



[式中、

A は、式 (I I) :

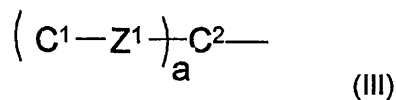
【化 15】



の環構造であり、

B は、式 (I I I) :

【化 16】



の環構造であり、ここで

C¹、C²は、それぞれ独立に、非芳香族又は芳香族の、場合により置換された、5～14 個の原子からなる炭素環又は複素環基であり（ここで、置換された炭素環又は複素環基における置換基はアルキル、アルコキシ、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである）、

Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合、あるいは、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{SOO}-$ 、 $-\text{OSO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ から選択される架橋基、又は1～6個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーであり、

式(I I)において、 a は0であり、式(I I I)において、 a は0、1、2又は3であり、

ただし、二重結合に直接結合した C^2 は、不飽和であり、かつそれと共役し、
 S^1 は、非置換であるか、シアノ若しくはハロゲンで一置換されているか、又はハロゲンで多置換されている、1～24個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分岐状アルキレン残基であり、ここで、1個以上の非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基が、独立に、ヘテロ原子又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 及び $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ (式中、 R^1 は、水素原子又は低級アルキルである)から選択される基で置換されていてもよい；

n は、1、2又は3であり；

X 及び Y は、一方が水素原子であり、もう一方が電子求引基であり、該電子吸引基は、基
 $-\text{COR}^2$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COSR}^2$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2$ 、 $-\text{SOR}^2$ 、 $-\text{SOCF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{COR}^2$ 、 $-\text{SOOR}^2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{S}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ (ここで、 R^2 は、水素原子、又は1～16個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、1個以上の非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基が、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで置換されていてもよい(ここで、置換されたアルキルにおける置換基はアルキル、アリール、シクロアルキル、アミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ又はオキソである))から選択される基を表し、

G は、アクリラート、メタクリラート、2-クロロアクリラート、2-フェニルアクリラート、場合により N -低級アルキル置換されたアクリルアミド、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、アリルエーテル、イミドモノマー、又はアミド酸モノマー及びそのエステルであり、

ただし、 Y が $-\text{CN}$ であり、かつ A が非置換フェニレンであるなら、 B は $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 又は $-\text{COOH}$ でパラ置換されたフェニレンではなく；

ただし、環構造 A が、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1, 4-フェニレンであり、かつ環構造 B が、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1, 4-フェニレン、又はピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、2, 5-チオフェニレンジイル、2, 5-フラニレン、1, 4-ナフチレン又は2, 6-ナフチレンであるなら、 X は $-\text{CN}$ 及び $-\text{COO}-$ アルキル(1～12個の炭素原子を有する)とは異なる]。

【請求項21】

種々の配向方向のパターンを有する、請求項20記載の配向膜。

【請求項22】

請求項20で定義されるオリゴマー、 dendromer又はポリマー1種以上を、場合により電極を設けられた支持材に塗布し、場合により先立つイミド化の後に、塗布されたオリゴマー、 dendromer又はポリマーを、直線偏光を照射することにより架橋する、請求項20又は21記載の配向膜の製造方法。

【請求項23】

配向方向が光配向法により制御される、請求項22記載の方法。

【請求項24】

10

20

30

40

50

請求項 20 又は 21 記載の配向膜を少なくとも 1 層含む、光学及び電気光学非構造化又は構造化構成要素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶の配向用材料に特に有用な、官能化された光反応性化合物に関するものである。

【0002】

発明の背景

多数の種々の用途で、液晶素子はますます使用されている。例は、液晶ディスプレイ（LCD）及び光学フィルム、特に偏光フィルム及び位相差フィルム、並びに模造、偽造及びコピーを防ぐためのセキュリティ素子である。

10

【0003】

液晶素子の機能及び性能の成功は、その素子内の液晶分子が、それらに課される配向を採り入れそして維持する能力に依拠する。液晶分子の配向は、液晶分子に対して配向の方向を規定する配向膜の使用により達成され、その結果分子の長軸が配向膜によって規定された配向の方向に配向する。いくつかの用途用には、この方向の配向に加えて、分子がそれ自体を配向膜の表面から一定の角度で配向するように、配向膜は液晶分子にチルト角を付与することも可能であるべきである。

【0004】

20

配向膜を製造する周知の方法は、高分子量樹脂フィルムたとえばポリイミドを布で一方向に摩擦するラビング処理である。ラビングされた表面に隣接する液晶分子は、ラビング方向に配向する。しかし、ラビングにより形成された配向フィルムは、ラビング工程中に生じるダストの発生及び掻き傷のような欠点をいくつか有する。さらに、ラビング法は、構造化層、すなわち種々の配向方向を有する小さな領域を有する層の製造に適切ではない。

【0005】

これらの問題は、ラビング以外の液晶配向制御方法、たとえば斜方蒸着、フォトリソグラフィ、ラングミュアープロジェクト膜、イオン照射、高速流体ジェット（high velocity fluid jet）及び他の方法を用いて解決することができる。しかし、これらの方法のほとんどは、広い面積の基板の処理に実用的ではない。

30

【0006】

液晶の配向のために開発された他の方法は、光配向法（通常直線偏光を用いる）により製造される配向膜であり、特に線状光重合（LPP）配向膜（光配向ポリマーネットワーク（PPN）としても公知である）が適切である。このような方法は、たとえば米国特許第 5,389,698 号、米国特許第 5,838,407 号、米国特許第 5,602,661 号、米国特許第 6,160,597 号、米国特許第 6,369,869 号、米国特許第 6,717,644 号、米国特許第 6,215,539 号、米国特許第 6,300,991 号、及び米国特許第 6,608,661 号に開示されている。

【0007】

40

これらの方法は、均質な液晶の配向の生成を可能にする。非接触技術である LPP 法では、感光性フィルムに広い基板面積で偏光を照射することにより、ラビングによって得られるものに類似した配向フィルムを、高い再現性で得ることができる。さらに、直線偏光の照射の方向を制御することによって、光反応性層内の配向の方向並びに方位及び極チルト角を変えることが可能である。光反応性材料の特定の範囲を選択的に照射することにより、層の極めて特定の範囲を配向させ、したがって、構造化配向膜（たとえば Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), 2155-64 (Schadt et al.) に記載されているような）を生じさせる種々の配向を有する配向領域を与えることが可能である。

【0008】

発明の概要

50

効果的な適用方法のために、光配向材料は、有利には、高い光感応性及び広い加工枠（processing window）を有するべきである。特に関心の持たれる材料は、比較的広い範囲の照射エネルギー（すなわち、照射方法に関する広い加工枠）及び照射周波数（すなわち種々の放射線源で使用できる）に対して、類似の配向特性を発現する。

【0009】

したがって、本発明の目的は、このような光配向材料を提供することである。

【0010】

本発明者らは、2個の不飽和環構造へ直接に結合した不飽和を持つ特定の分子構造に、電子求引基を付加することによって、並外れて高い光感応性を達成することができることを見出した。

10

【0011】

良好な光感応性に加えて、これらの材料の配向性能も優れていることが見出された。

【0012】

実例として、本発明による特定の化合物（下記実施例A1で述べた化合物）の照射エネルギーに対する光反応性を、図1に示す。照射エネルギー20mJ/cm²ですでに、極めて高い光反応収率20%に達することが可能なことが分かる。さらに、同様に露光した化合物によって配向した液晶性ポリマー層にコントラストが表示された。コントラストを偏光子の間で測定すると、極めて低い照射エネルギーですでに2000より高い値に達し、したがって良好な配向品質の例証となる。

【0013】

20

置換パターンが材料の配向特性に著しい影響を及ぼすことが見出され、そして優れた配向特性を与えることができる選ばれた置換基を特定した。

【0014】

さらに、高い光反応収率は、本発明による官能化された光反応性化合物を含む材料中での良好な機械的耐久性（mechanical robustness）の形成も維持させる。

【0015】

さらに、本発明者らは、これらの材料の吸収特性を、適用される偏光の発光スペクトルに、より良く適合させる可能性を提供する、種々の吸収特性を有する材料を合成することができる。

【0016】

30

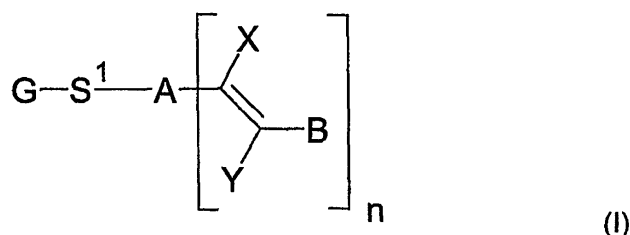
また、本発明による多数の材料は、コレステリック液晶に対して優れた配向性能を有することが見出された。

【0017】

したがって本発明は、第一の局面では、一般式（I）：

【0018】

【化11】



40

【0019】

[式中、

A及びBは、それぞれ独立に、原子数5～40個の原子からなる環構造であり、各環構造は、電子共役（π-π結合）を介して式（I）に示す二重結合に直接結合した不飽和を少なくとも1個含み、

環構造は、非置換であっても、あるいはハロゲン原子、

50

ヒドロキシル基及び／又は

ニトロ、ニトリル若しくはカルボキシ基のような極性基、及び／又は

非置換であるか、メチル、フッ素及び／又は塩素で一又は多置換された、1～30個の炭素原子を有する環状、直鎖状又は分岐状アルキル残基（ここで、1個以上の、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 及び $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、芳香族又は脂環式基から選択される基で置換されていてもよく、 R^1 は、水素原子又は低級アルキルである）；及び／又は

1～20個の炭素原子を有する、好ましくは1～10個の炭素原子を有する、アクリロイルオキシ、アルコキシ、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニルオキシ、メタクリロイルオキシ、ビニル、アリル、ビニルオキシ及び／又はアリルオキシ基、で一又は多置換されていてもよく、

S^1 は、共有単結合又はスペーサー単位であり；

n は、1、2又は3であり；

X 及び Y は、一方が水素原子であり、もう一方が電子求引基であり、好ましくは、基 $-\text{COR}^2$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COSR}^2$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2$ 、 $-\text{SOR}^2$ 、 $-\text{SOCF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{COR}^2$ 、 $-\text{SOOR}^2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{S}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ （ここで、 R^2 は、水素原子、又は1～16個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル若しくはアルキレン基であり、1個以上の、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで、又は重合性の基で置換されていてもよい）から選択される基を表し、

G は、水素原子、場合により置換されたアルキル、又は重合性の基であり、

ただし、 Y が $-\text{CN}$ であり、かつ A が非置換フェニレンであるなら、 B は $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 又は $-\text{COOH}$ でパラ置換されたフェニレンではなく；

ただし、環構造 A が、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1，4-フェニレンであり、かつ環構造 B が、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1，4-フェニレン、又はピリミジン-2，5-ジイル、ピリジン-2，5-ジイル、2，5-チオフェニレンジイル、2，5-フラニレン、1，4-ナフチレン又は2，6-ナフチレンであるなら、 X は、 $-\text{CN}$ 及び $-\text{COO}-$ アルキル（1～12個の炭素原子を有する）とは異なる〕で表される化合物に関する。

【0020】

本発明の別の態様は、従属請求項に概説されている。

【0021】

別の局面では、官能化された光反応性化合物は、オリゴマー、デンドリマー、又はホモポリマーでもコポリマーでもよいポリマーの、一部である。これらのオリゴマー、デンドリマー又はポリマーは、一般式（I）のモノマーの重合により得ることができ、ゲル又はネットワークの形態であってよい。

【0022】

本発明は、別の局面では、一般式（I）で表される該官能化された光反応性化合物をモノマー、オリゴマー、デンドリマー又はポリマーの形態で含む配向膜材料に関する。このような配向膜材料は、液晶及び重合性又は架橋性の液晶性材料の配向に特に有効である。

【0023】

本発明は、さらに別の局面では、一般式（I）で表される官能化された光反応性化合物をモノマー、オリゴマー、デンドリマー又はポリマーの形態で含む材料で製造された配向膜を含む、光学要素、たとえばネマチック、スメクチック又はコレステリック配列を有する重合又は架橋したフィルム、及び電気光学要素、たとえば液晶ディスプレイセルに関する。

【0024】

特定の実施態様では、配向膜は種々の配向方向のパターンを有し、このパターンは、有利なことに光配向法により形成することができる。

【0025】

別の局面では、本発明は、一般式（I）で表される官能化された光反応性化合物を含有する材料の、配向膜の製造のための使用にも関する。

【0026】

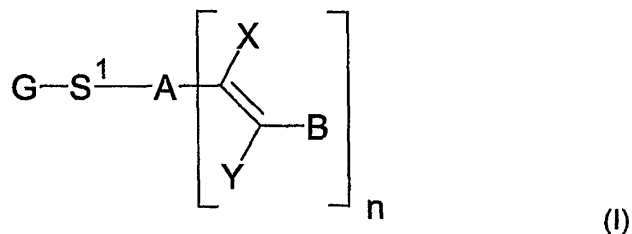
発明の詳細な説明

本発明による化合物は、一般式（I）：

【0027】

【化12】

10



【0028】

〔式中、

A及びBは、それぞれ独立に、5～40個の原子からなる環構造であり、各環構造は、電子共役（ $\pi-\pi$ 結合）を介して式（I）に示す二重結合に直接結合した不飽和を少なくとも1個含み、

20

環構造は、非置換であっても、あるいは

ハロゲン原子、

ヒドロキシル基及び／又は

ニトロ、ニトリル若しくはカルボキシ基のような極性基、及び／又は

非置換であるか、メチル、フッ素及び／又は塩素で一又は多置換された1～30個の炭素原子を有する環状、直鎖状又は分岐状アルキル残基（ここで、1個以上の、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 及び $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、芳香族又は脂環式基から選択される基で置換されていてもよく、 R^1 は、水素原子又は低級アルキルである）；及び／又は

30

1～20個の炭素原子を有する、好ましくは1～10個の炭素原子を有する、アクリロイルオキシ、アルコキシ、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニルオキシ、メタクリロイルオキシ、ビニル、アリル、ビニルオキシ及び／又はアリルオキシ基、一又は多置換されていてもよく、

S^1 は、共有単結合又はスペーサー単位であり；

n は、1、2又は3であり；

X及びYは、一方が水素原子であり、もう一方が電子求引基であり、好ましくは基 $-\text{COR}^2$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COSR}^2$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2$ 、 $-\text{SOR}^2$ 、 $-\text{SOCF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{COR}^2$ 、 $-\text{SOOR}^2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{S}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ （ここで、 R^2 は、水素原子、又は1～16個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル若しくはアルキレン基であり、1個以上の、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで、又は重合性の基で置換されていてもよい）から選択される基を表し、

40

Gは、水素原子、場合により置換されたアルキル、又は重合性の基であり、

ただし、Yが $-\text{CN}$ であり、かつAが非置換フェニレンであるなら、Bは $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 又は $-\text{COOH}$ でパラ置換されたフェニレンではなく；

50

ただし、環構造Aが、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1, 4-フェニレンであり、かつ環構造Bが、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換された1, 4-フェニレン、又はピリミジン-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-ナフチレン又は2, 6-ナフチレンであるなら、Xは-CN及び-COO-アルキル（1～12個の炭素原子を有する）とは異なる]で表される化合物である。

【0029】

別の態様では、本発明は、本明細書で前記定義の化合物に関し、ただし、環構造A及びBが、独立に、非置換であるか又はハロゲン、シアノ及び／若しくはニトロで置換され、かつ1又は2個のCH基が窒素で置換されていてもよい1, 4-フェニレン、あるいはCH基が窒素で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-又は2, 6-ナフチレンから選択されるなら、X又はYは、-CN、-COO-アルキル（1～12個の炭素原子を有する）とは異なる。

【0030】

本明細書で前記定義の化合物は、それらが良好な配向特性及び良好な機械的耐久性（mechanical robustness）と組み合わせて優れた光感応性を示すという点で、従来技術、たとえば欧州特許第0611786B1号の化合物から抜きん出ている。これらの特性は、これらの化合物の極めて特定な分子配列のためであり、それは、電子吸引性の特定の置換基の、該置換基を持つ二重結合により結合された2個の（少なくとも部分的に）不飽和の環構造を含む特定の広げられた共役系と組み合わせての、独特な選択によって特徴付けられる。従来技術において、このような構造上の特性を有する上述した優れた特性を示す化合物についての報告は全くない。

【0031】

用語「各環構造は、電子共役（ π - π 結合）を介して二重結合に直接結合した不飽和を少なくとも1個含む」は、各環構造A又はBは少なくとも1個の不飽和結合、すなわち、二重結合を含有し、これは式（I）中の二重結合に直接に結合され、これにより電子共役を広げると示すことが理解される。

【0032】

好適な態様では、環構造A及びBが、4～6個の原子からなる単環、又は5若しくは6個の原子からなる2つの隣接する単環、又は8、9若しくは10個の原子からなる縮合二環構造、又は13若しくは14個の原子からなる縮合三環構造から選択される炭素環又は複素環基である。より好ましくは、環構造A及びBは、ピリミジン、ピリジン、チオフェニレン、フラニレン、フェナントリレン、ナフチレン、又はフェニレンから選択される。

【0033】

別の好ましい態様では、 S^1 は、単結合、あるいは非置換であるか、シアノ若しくはハロゲンで一置換されているか、又はハロゲンで多置換されている、1～24個の、好ましくは1～16個の、より好ましくは1～12個の炭素原子を有する直鎖状若しくは分岐状のアルキレン残基であり、ここで、1個以上の、好ましくは非隣接の CH_2 基が、独立に、ヘテロ原子又は-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-O-、-O-CO-NR¹-、-NR¹-CO-NR¹-、-C=C-、-C $\equiv$ C-、-O-CO-O-及び-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-（式中、R¹は、水素原子又は低級アルキルである）から選択されるがこれらに限定されない基で置換されていてもよい。

【0034】

より好ましくは、 S^1 は、単結合、あるいは1～24個の、好ましくは1～16個の、より好ましくは1～12個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキレン残基であり、ここで、1個以上の、好ましくは非隣接の-CH₂-基が、独立に、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-C=C-、-C $\equiv$ C-から選択される基で置換されていてもよい。

【0035】

別の好ましい態様では、X及びYについての電子求引基が、 $-\text{COR}^2$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{SOCF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、好ましくは $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^2$ 又は $-\text{COOR}^2$ 、より好ましくは $-\text{CN}$ 又は $-\text{COOR}^2$ （式中、 R^2 は、水素原子、又は1～16個の、より好ましくは1～8個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル若しくはアルキレン基であり、ここで、1個以上の、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで、又は重合性の基で置換されていてもよい）である。

【0036】

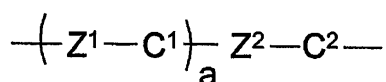
別の好ましい態様では、X、Y及び／又はG中の重合性の基は、アクリラート、メタクリラート、2-クロロアクリラート、2-フェニルアクリラート、場合によりN-低級アルキル置換されたアクリルアミド、メタクリルアミド、2-クロロアクリルアミド、2-フェニルアクリルアミド、ビニルエーテル及びエステル、アリルエーテル及びエステル、エポキシ、スチレン及びスチレン誘導体、たとえば α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレンなど、シロキサン、イミドモノマー、アミド酸モノマー及びそのエステル、アミドイミドモノマー、マレイン酸及びマレイン酸誘導体、たとえば、ジ-n-ブチルマレエート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエートなど、フマル酸及びフマル酸誘導体、たとえば、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フマレートなど、ウレタン又はこれらの対応するホモ-及びコポリマーから選択される。より好ましくは、X、Y及び／又はG中の重合性の基は、アクリラート、メタクリラート、ビニルエーテル及びエステル、エポキシ、スチレン誘導体、シロキサン、イミドモノマー、アミド酸モノマー及びこれらの対応するホモ及びコポリマー類から選択される。

【0037】

さらに別の態様では、
Aは、式（II）：

【0038】

【化13】



(II)

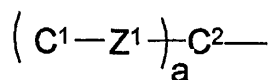
【0039】

の環構造であり、

Bは、式（III）：

【0040】

【化14】



(III)

【0041】

の環構造であり、ここで、

C^1 、 C^2 は、それぞれ独立に、非芳香族又は芳香族の、場合により置換された、5～14個の原子からなる炭素環又は複素環基であり、好ましくは反対側の位置で、架橋基 Z^1 及び Z^2 を介して、互いに結合し、

Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合、あるいは、好ましくは $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{SOO}-$ 、 $-\text{OSO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}$

10

20

30

40

50

=CH-、-C≡S-、-SH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-CH=N-、-C(CH₃)=N-、-O-CO-O-、-N=N-から選択される架橋基、又は1～6個の炭素原子、好ましくは1～3個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーであり、

aは、0、1、2又は3であり、

ただし、二重結合に直接結合したC²は、不飽和であり、かつそれと共役する。

【0042】

用語「反対側の位置で、架橋基Z¹及びZ²を介して、互いに結合した」は、5及び6員環が、好ましくは、隣接する1，2-位ではなく、1，3-又は1，4-位で結合されることを意味する。他のたとえばより高員環における類似の結合パターンは、当業者に明らかである。

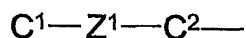
10

【0043】

環構造Bは、基Bが末端基を有することを除いて、式(I I)の環構造Aに類似の構造を有することが理解される。したがって、a=0の場合、基C²は末端基を表し、a>0の場合、基C¹は、架橋基Z¹を介して結合し、最後の基C¹が末端基である。したがって、a=1の場合、環構造Bは、次式：

【0044】

【化15】



20

【0045】

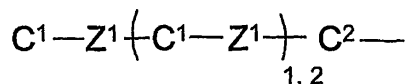
で表される。

【0046】

同様に、a=2又は3の場合、環構造Bは、次式：

【0047】

【化16】



【0048】

で表される。

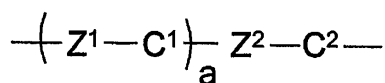
30

【0049】

好ましい化合物は、一般式(I)で表される化合物であって、Aが、式(I I)：

【0050】

【化17】



(II)

40

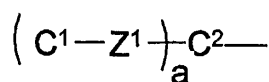
【0051】

の環構造であり、かつ

Bが、式(I I I)：

【0052】

【化18】



(III)

【0053】

50

の環構造であり、ここで、

C^1 、 C^2 は、それぞれ独立に、非芳香族又は芳香族の、場合により置換された、5～14個の原子からなる炭素環又は複素環基であり、好ましくは、反対側の位置で、架橋基 Z^1 及び Z^2 を介して、互いに結合し、

Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合、あるいは、好ましくは $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{SOO}-$ 、 $-\text{OSO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{S}-$ 、 $-\text{SH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ から選択される架橋基、又は1～6個の炭素原子、好ましくは1～3個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーであり、

a は、0、1、2又は3であり、

ただし、二重結合に直接結合した C^2 は、不飽和であり、かつそれと共役し；

S^1 が、単結合又はスパーサー単位、たとえば1～24個の、好ましくは1～16個の、より好ましくは1～12個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状アルキレン残基であり、ここで1個以上の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で置換されていてもよく；

X 及び Y が、一方が水素原子であり、もう一方が、基 $-\text{COR}^2$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{SOCF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、好ましくは $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^2$ 又は $-\text{COOR}^2$ 、より好ましくは $-\text{CN}$ 又は $-\text{COOR}^2$ （ここで、 R^2 は、水素原子、又は1～8個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状のアルキル若しくはアルキレン基であり、1個以上の、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで、又は重合性の基で置換されていてもよい）から選択される電子求引基である基を表し；

G が、水素原子、場合により置換されたアルキル、又は重合性の基である、化合物である。

【0054】

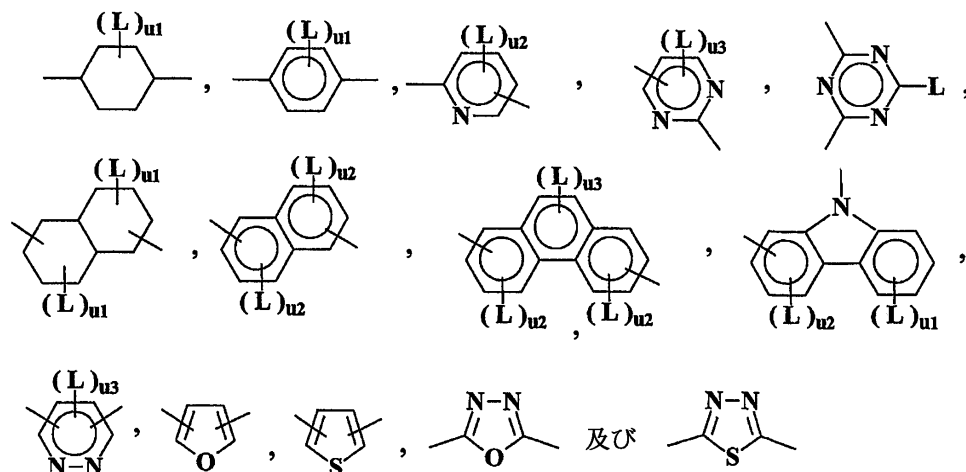
好ましくは、 a は0又は1、より好ましくは0である。

【0055】

好ましくは、式(I I)中の C^1 、 C^2 は、独立に、次の意味：

【0056】

【化19】



【0057】

(式中、 L は、ハロゲン、ヒドロキシル、及び／又は極性基、たとえばニトロ、シアノ若しくはカルボキシ、及び／又はアクリロイルオキシ、アルコキシ、アルキルカルボニルオ

10

20

30

40

50

キシ、アルキルオキシカルボニルオキシ、メタクリロイルオキシ、ビニル、ビニルオキシ、アリル、アリルオキシ、及び／又は非置換であるか、フッ素及び／若しくは塩素で一又は多置換された環状、直鎖状若しくは分岐状アルキル残基、及び／又はシラン基、及び／又はシロキサン基であり、ここでアルキル残基は1～20個のC原子を有し、ここで1個以上の、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ から選択される基で置換されていてもよく、

u 1は、0、1、2、3、又は4であり、

u 2は、0、1、2、又は3であり、

u 3は、0、1、又は2であり、

ただし、二重結合に直接結合した C^2 は、不飽和であり、かつそれと共役する)の一つを持つ。

【0058】

より好ましくは、 C^1 、 C^2 は、フェナントリル又はフェナントリレン、ビフェニル又はビフェニレン、ナフチル又はナフチレン、フェニル又はフェニレン、ピリジン又はピリジニレン；好ましくはナフチル又はナフチレン、フェニル又はフェニレン、ピリジン又はピリジニレンである。

【0059】

好ましくは、Lは、フッ素、ニトロ、シアノ、カルボキシ、及び／又はアクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、ビニル、ビニルオキシ、アリル、アリルオキシ、及び／又は非置換であるか、フッ素で一又は多置換された、1～12個のC原子からなる環状、直鎖状若しくは分岐状アルキル残基、及び／又はヒドロキシル、及び／又は $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、及び／又は $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ から選択され、ここで、好ましくは非隣接の $-\text{CH}_2-$ 基が、独立に、好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 及び／又は $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ から選択される基で置換されていてもよい。

【0060】

より好ましくは、Lは、フッ素、ニトロ、シアノ、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ又はチオアルキルから、最も好ましくはアルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ又はチオアルキルから選択される。

【0061】

好ましくは、式(I I)及び(I I I)中の Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合、あるいは $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ から選択される架橋基、又は1～6個の炭素原子、好ましくは1～3個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーである。

【0062】

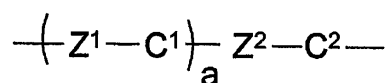
より好ましくは、 Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、又は1～3個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーである。

【0063】

したがって、より好ましい化合物は、一般式(I)で表される化合物であって、Aが、式(I I)：

【0064】

【化20】



(II)

10

20

30

40

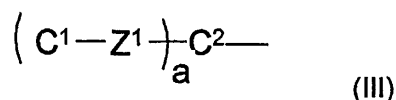
【0065】

の環構造であり、かつ

Bが、式(III)：

【0066】

【化21】



【0067】

10

の環構造であり、ここで、

C^1 、 C^2 が、それぞれ独立に、非置換であるか、又はフッ素、ニトロ、シアノ、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ若しくはチオアルキルで一又は多置換された、ナフチル又はナフチレン、フェニル又はフェニレン、ピリジン又はピリジニレンであり；

Z^1 、 Z^2 が、それぞれ独立に、単結合、あるいは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、又は1～3個の炭素原子からなる短鎖アルキルスパーサーであり、

a が、0又は1、好ましくは0であり、

S^1 が、単結合又はスパーサー単位、たとえば1～24個の、好ましくは1～16個の、より好ましくは1～12個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、ここで、1個以上の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ から選択される基で置換されていてもよく；

20

n が、1又は2であり；

X、Yが、一方が水素原子であり、もう一方が基 $-\text{COOR}^2$ 又はCN（ここで、 R^2 が、水素、1～12個の炭素原子を有する、直鎖状若しくは分岐状アルキル若しくはアルキレン鎖であり、1個以上の $-\text{CH}_2-$ 基は、独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ から選択される基で、又は場合により置換されたアルキルで、又はアクリラート、メタクリラート、ビニルエーテル及びエステル、エポキシ、シロキサン、イミドモノマー、アミド酸モノマー又はこれらの対応するホモ-及びコポリマーから選択される重合性の基で置換されていてもよい）から選択される電子求引基である基を表し；

30

Gが、水素原子、場合により置換されたアルキル、あるいはアクリラート、メタクリラート、ビニルエーテル及びエステル、エポキシ、シロキサン、イミドモノマー、アミド酸モノマー又はこれらの対応するホモ-及びコポリマーから選択される重合性の基である、化合物である。

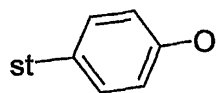
【0068】

式(I)の下部構造Aの好ましい例を、次のリスト（ここで、「ster」は、スチルベン部分の二重結合への結合を表し、「O-」は、分子の S^1 基への結合を表す）に示す。

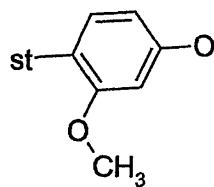
【0069】

40

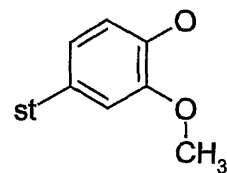
【化 2 2】



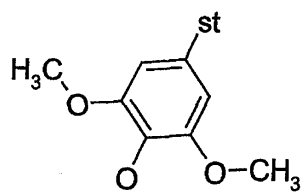
A001



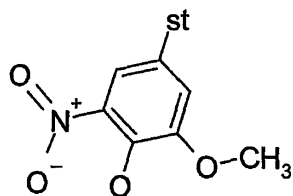
A002



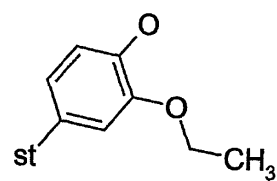
A003



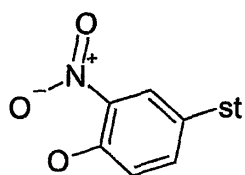
A004



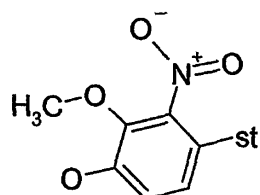
A005



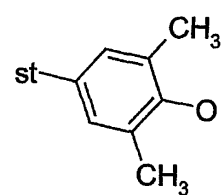
A006



A007



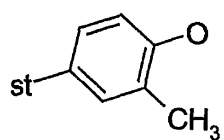
A008



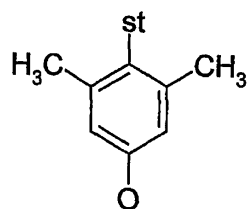
A009

10

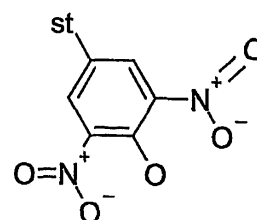
20



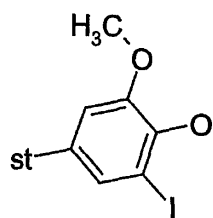
A010



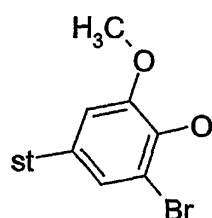
A011



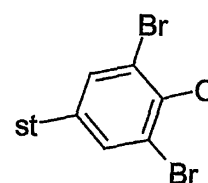
A012



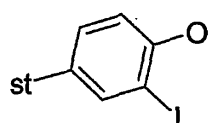
A013



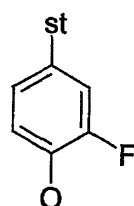
A014



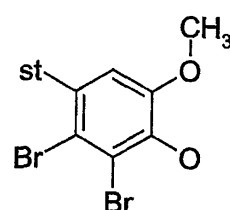
A015



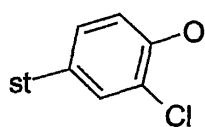
A016



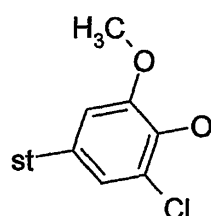
A017



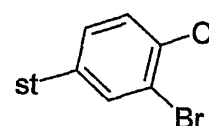
A018



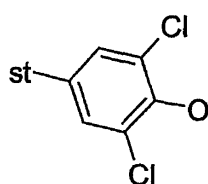
A019



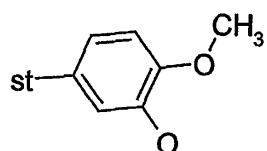
A020



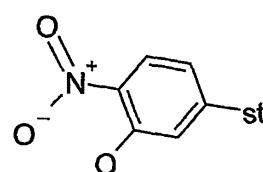
A021



A022



A023



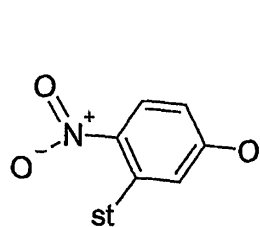
A024

10

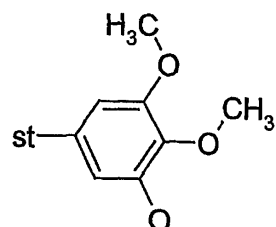
20

30

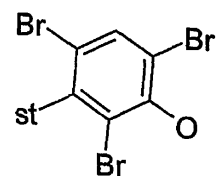
40



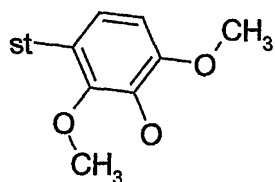
A025



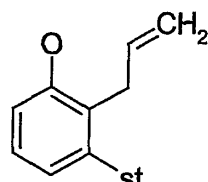
A026



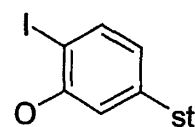
A027



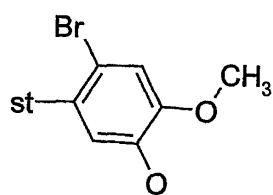
A028



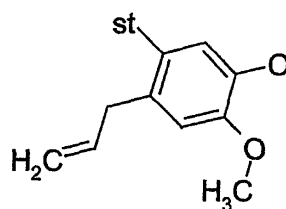
A029



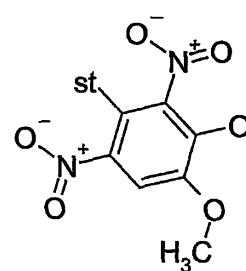
A030



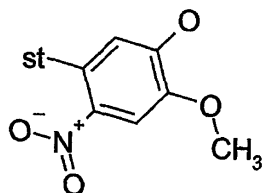
A031



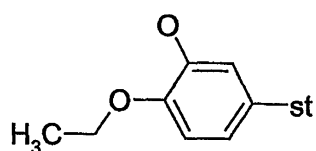
A032



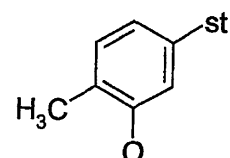
A033



A034



A035



A036

【 0 0 7 0 】

式 (I) の下部構造 B の好ましい例を、次のリスト (ここで、s t e r は、スチルベン部分に結合した境界である) に示す。

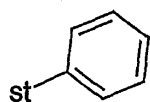
【 0 0 7 1 】

10

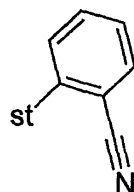
20

30

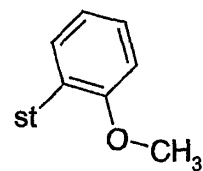
【化 2 3】



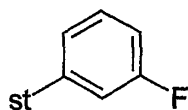
B001



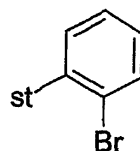
B002



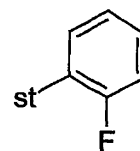
B003



B004



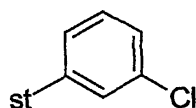
B005



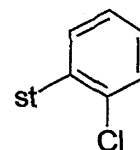
B006



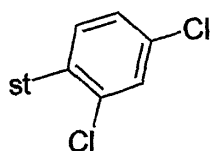
B007



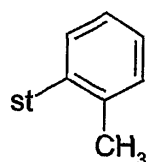
B008



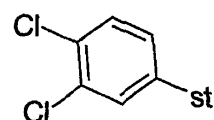
B009



B010



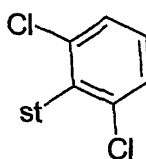
B011



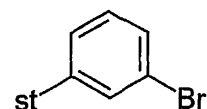
B012



B013



B014

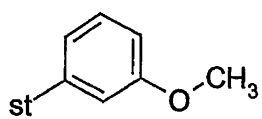


B015

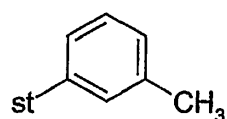
10

20

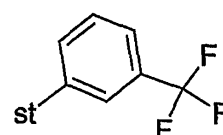
30



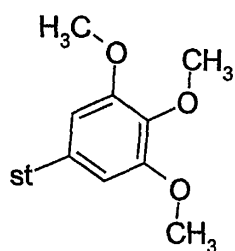
B016



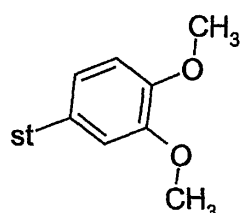
B017



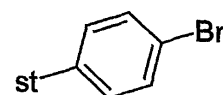
B018



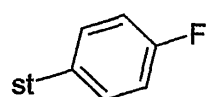
B019



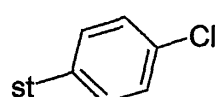
B020



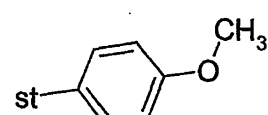
B021



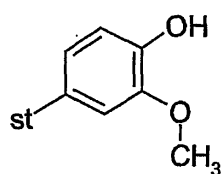
B022



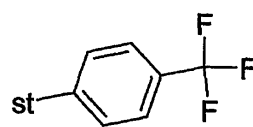
B023



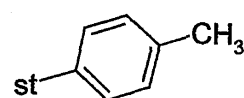
B024



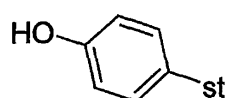
B025



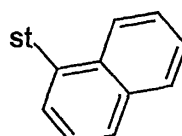
B026



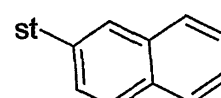
B027



B028



B029

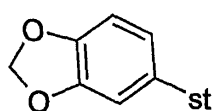


B030

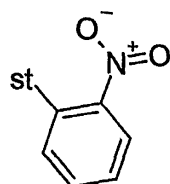
10

20

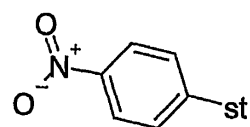
30



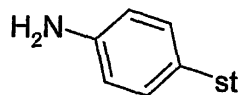
B031



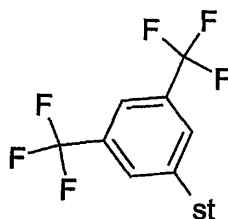
B032



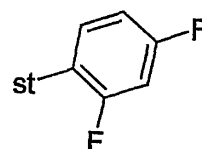
B033



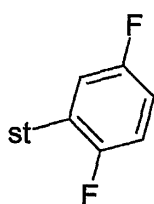
B034



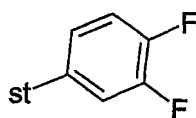
B035



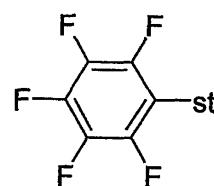
B036



B037



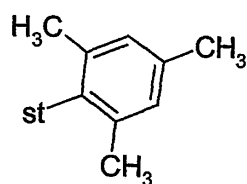
B038



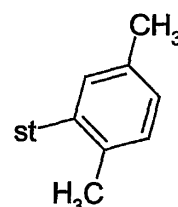
B039



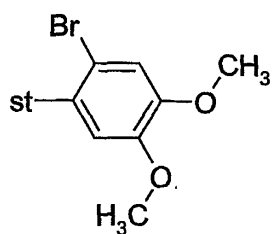
B040



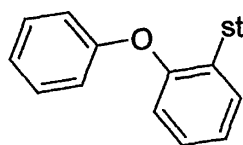
B041



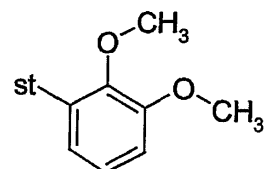
B042



B043



B044



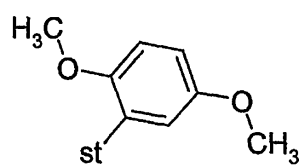
B045

10

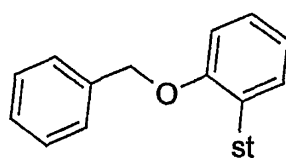
20

30

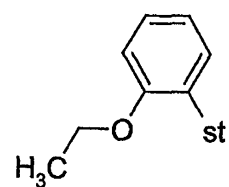
40



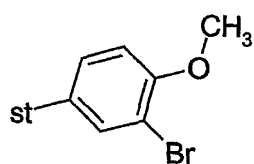
B046



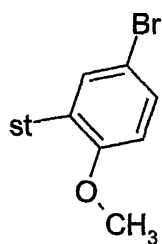
B047



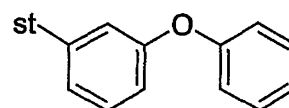
B048



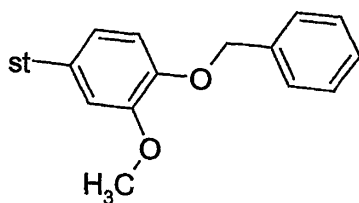
B049



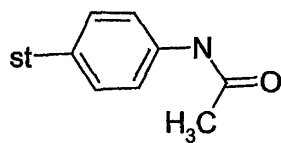
B050



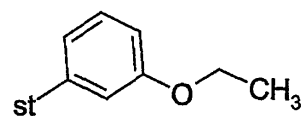
B051



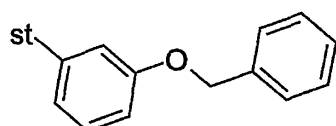
B052



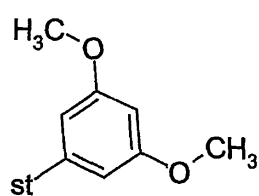
B053



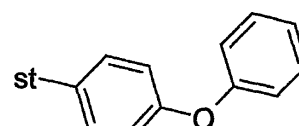
B054



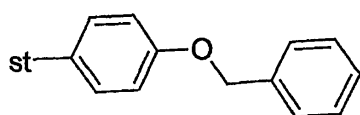
B055



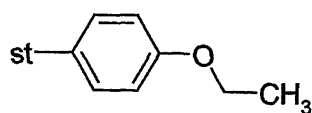
B056



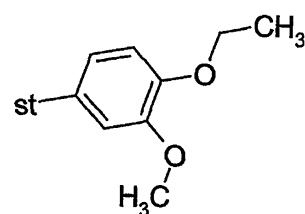
B057



B058



B059



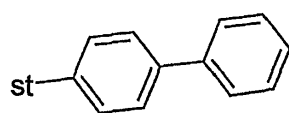
B060

10

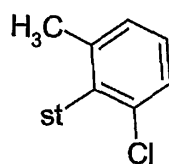
20

30

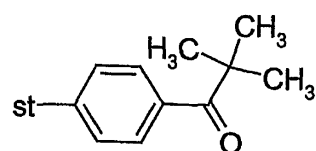
40



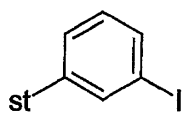
B061



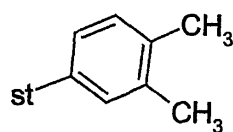
B062



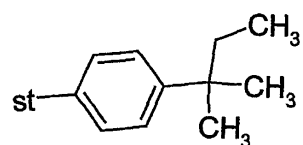
B063



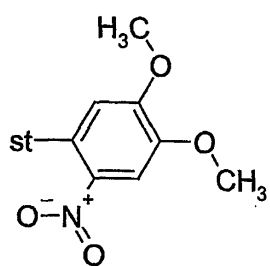
B064



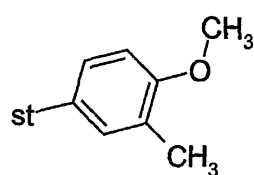
B065



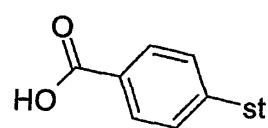
B066



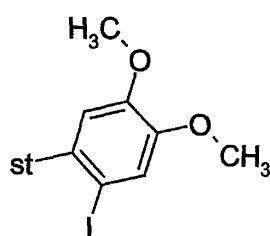
B067



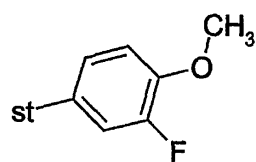
B068



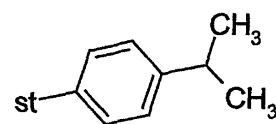
B069



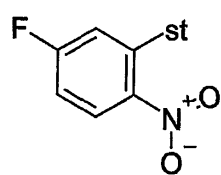
B070



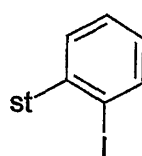
B071



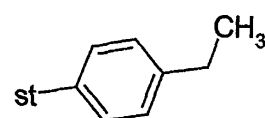
B072



B073



B074

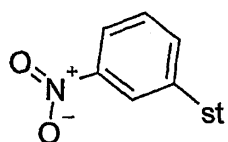


B075

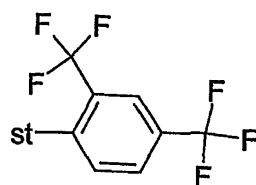
10

20

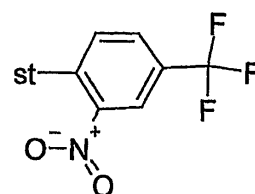
30



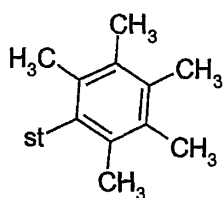
B076



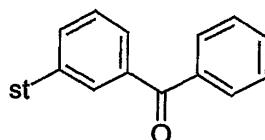
B077



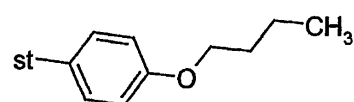
B078



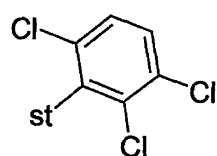
B079



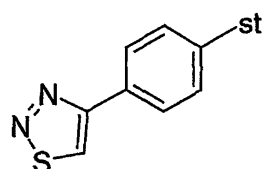
B080



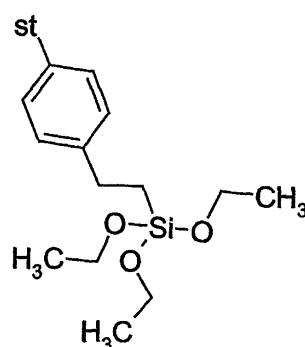
B081



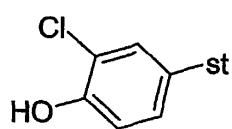
B082



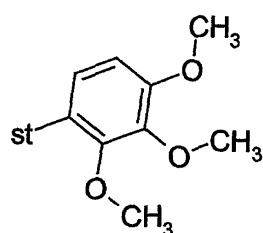
B083



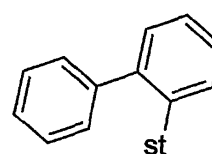
B084



B085



B086

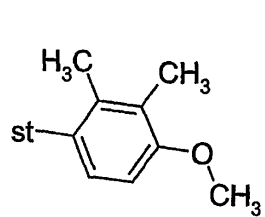


B087

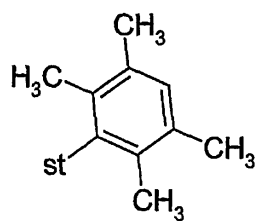
10

20

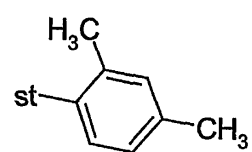
30



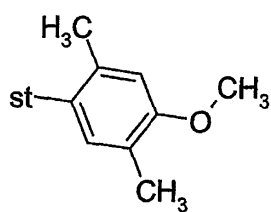
B088



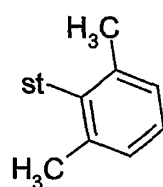
B089



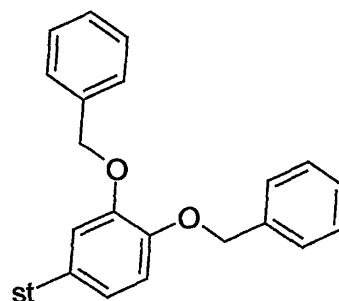
B090



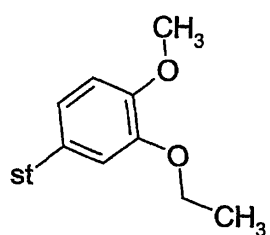
B091



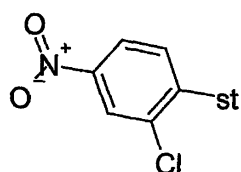
B092



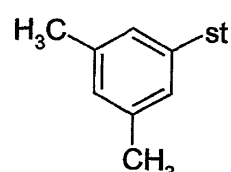
B093



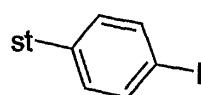
B094



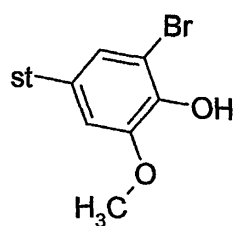
B095



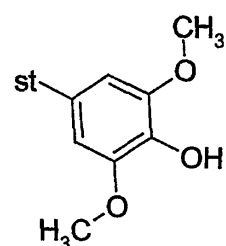
B096



B097



B098

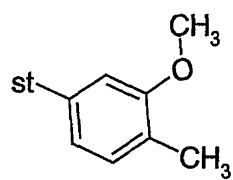


B099

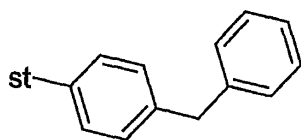
10

20

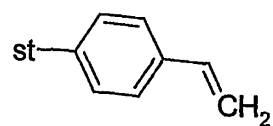
30



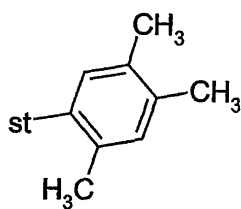
B100



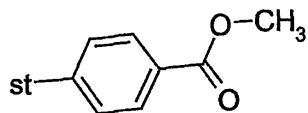
B101



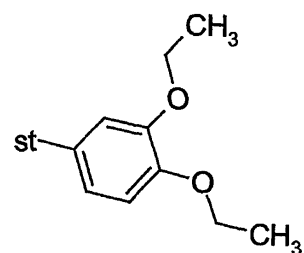
B102



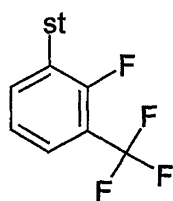
B103



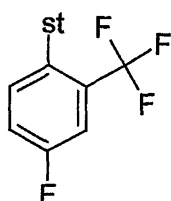
B104



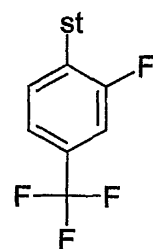
B105



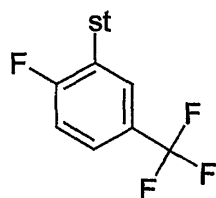
B106



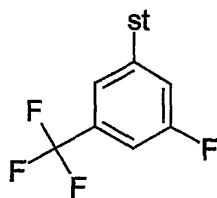
B107



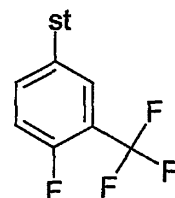
B108



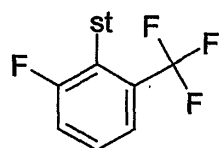
B109



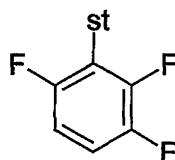
B110



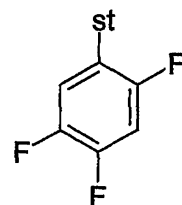
B111



B112



B113



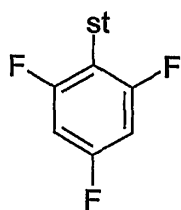
B114

10

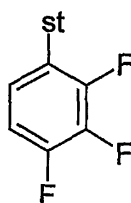
20

30

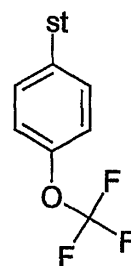
40



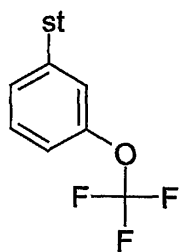
B115



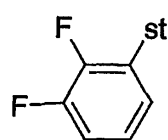
B116



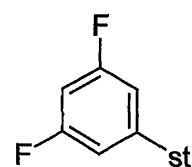
B117



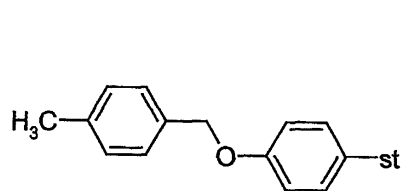
B118



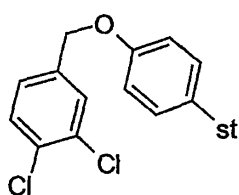
B119



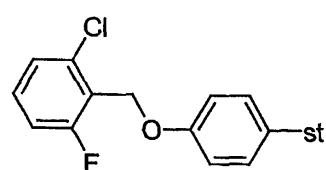
B120



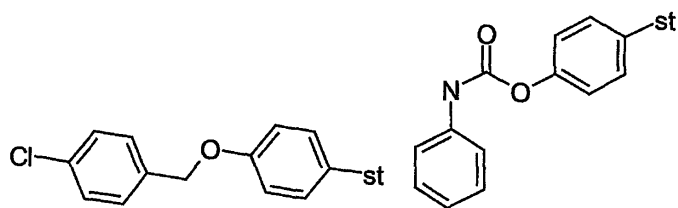
B121



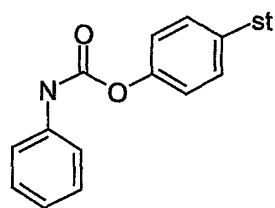
B122



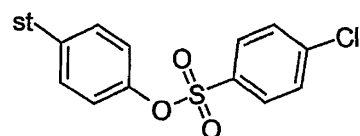
B123



B124



B125

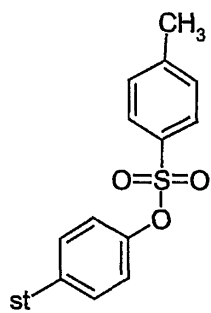


B126

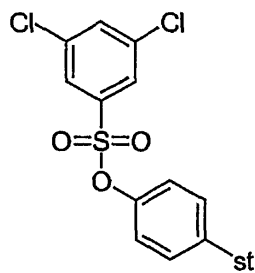
10

20

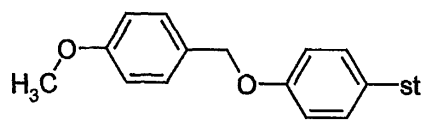
30



B127

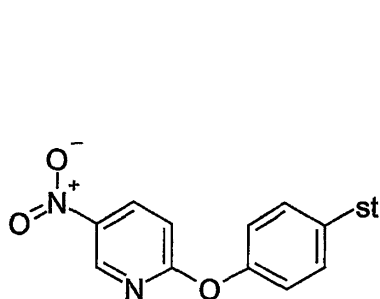


B128

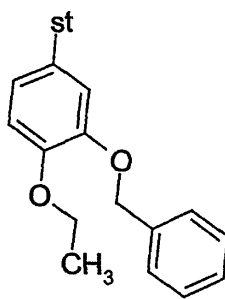


B129

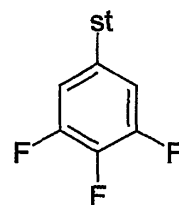
10



B130

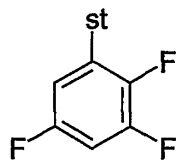


B131

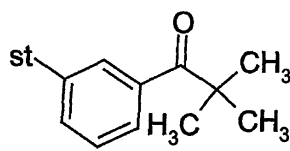


B132

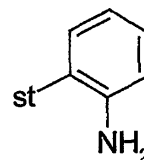
20



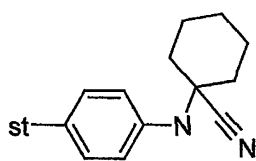
B133



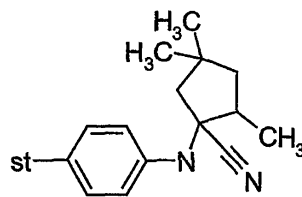
B134



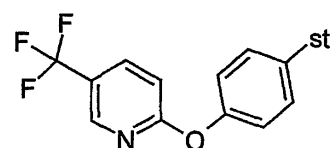
B135



B136

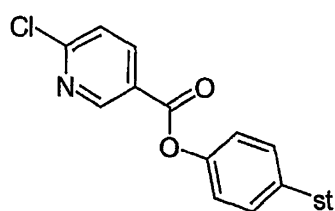


B137

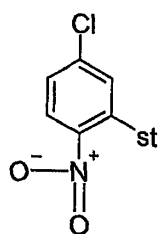


B138

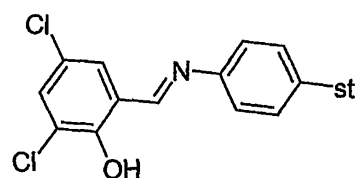
30



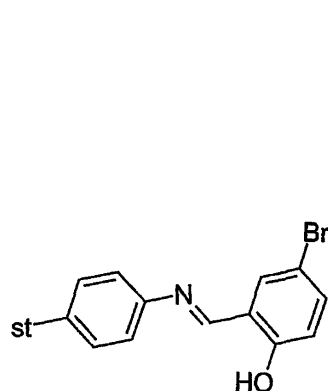
B139



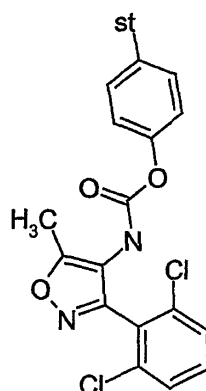
B140



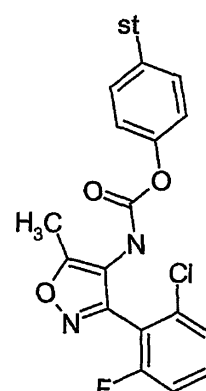
B141



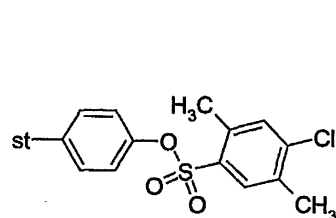
B142



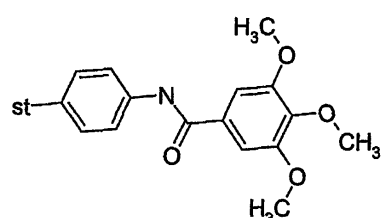
B143



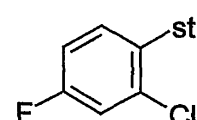
B144



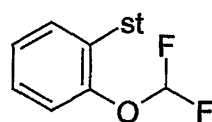
B145



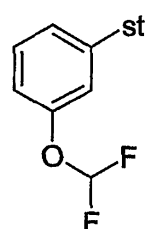
B146



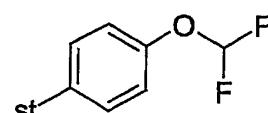
B147



B148



B149

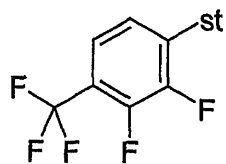


B150

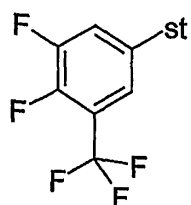
10

20

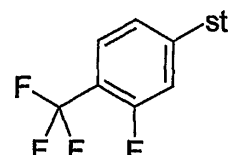
30



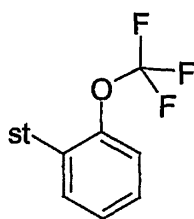
B151



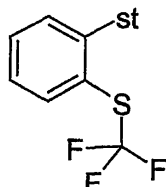
B152



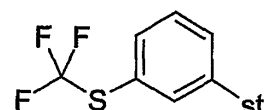
B153



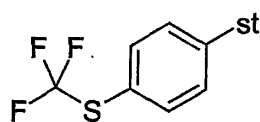
B154



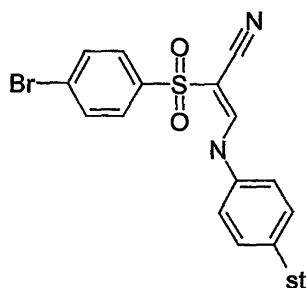
B155



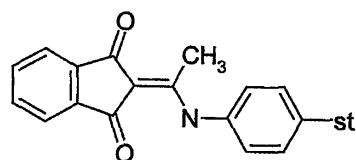
B156



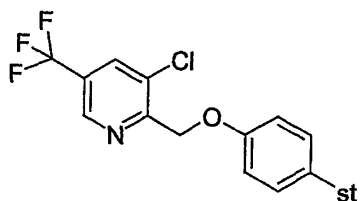
B157



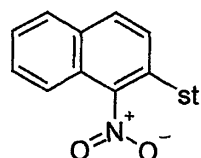
B158



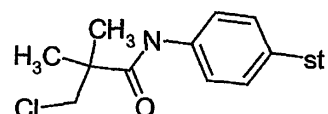
B159



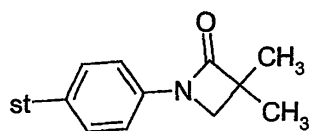
B160



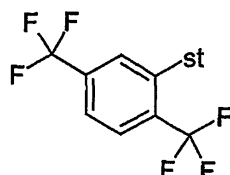
B161



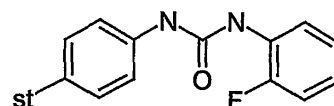
B162



B163



B164



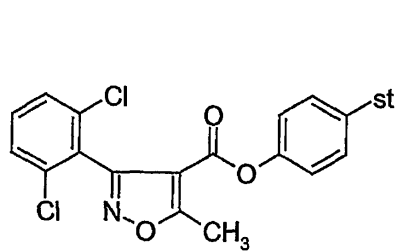
B165

10

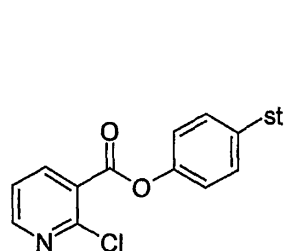
20

30

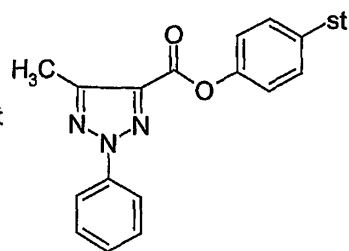
40



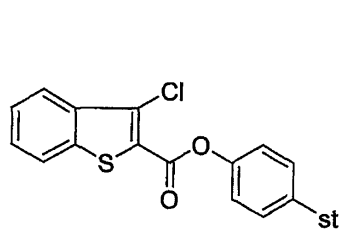
B166



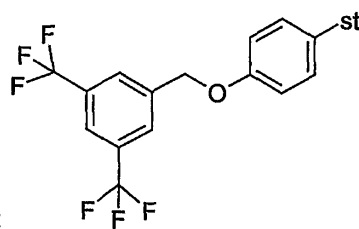
B167



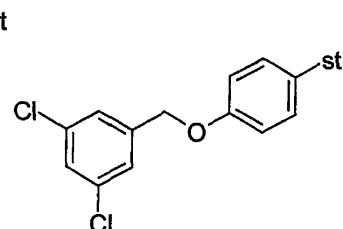
B168



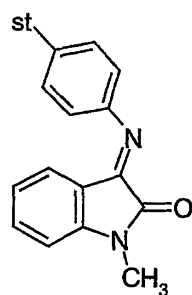
B169



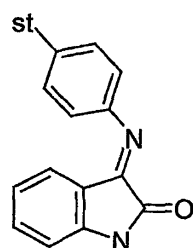
B170



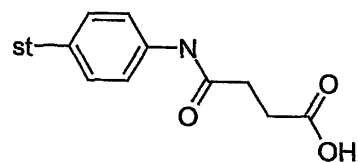
B171



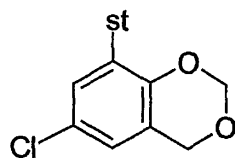
B172



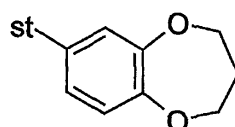
B173



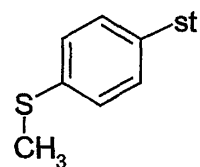
B174



B175



B176

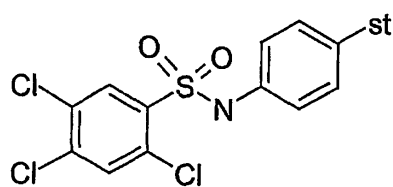


B177

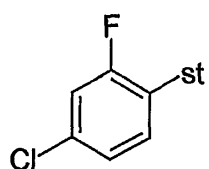
10

20

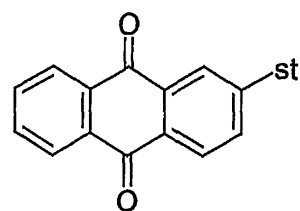
30



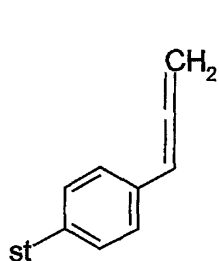
B178



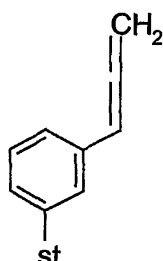
B179



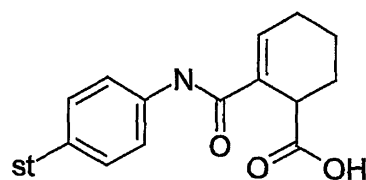
B180



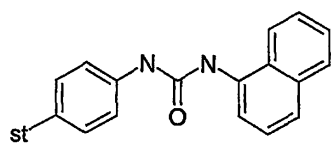
B181



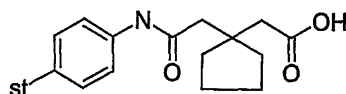
B182



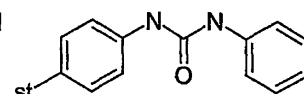
B183



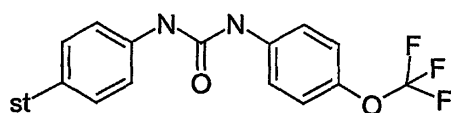
B184



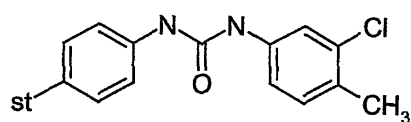
B185



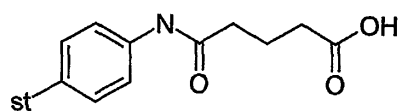
B186



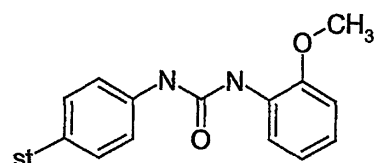
B187



B188



B189

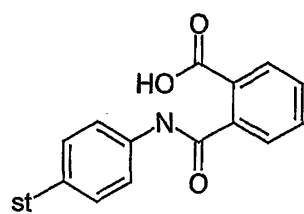


B190

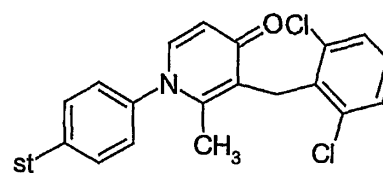
10

20

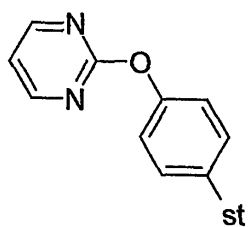
30



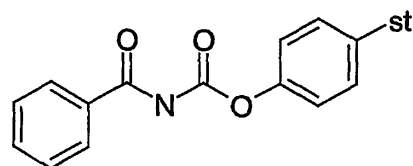
B191



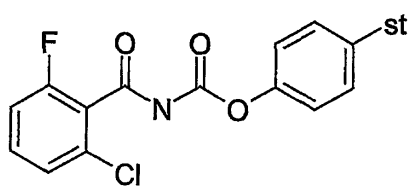
B192



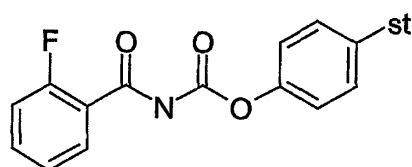
B193



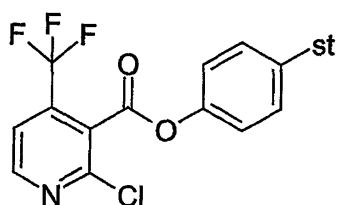
B194



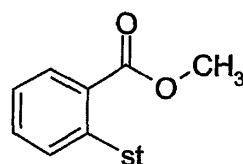
B195



B196



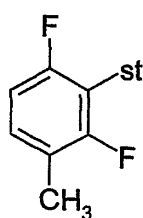
B197



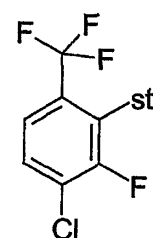
B198



B199



B200



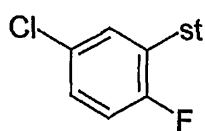
B201

10

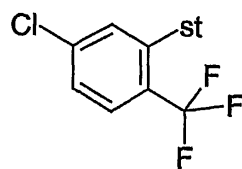
20

30

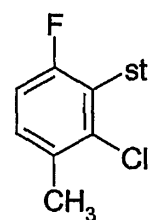
40



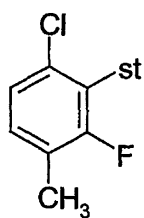
B202



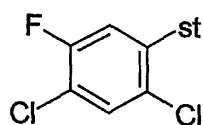
B203



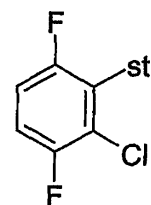
B204



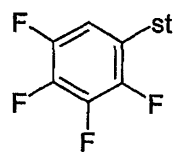
B205



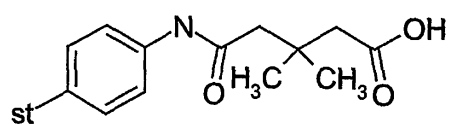
B206



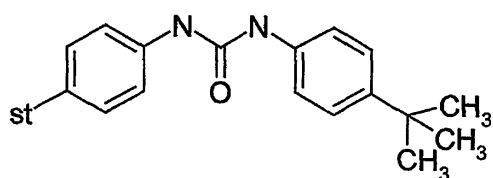
B207



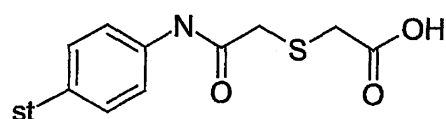
B208



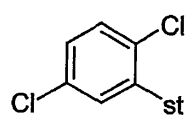
B209



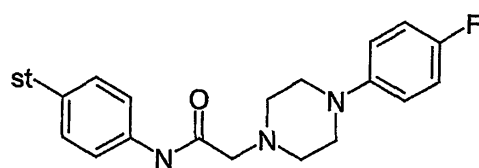
B210



B211



B212

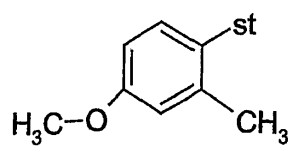


B213

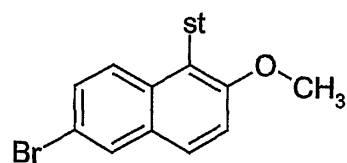
10

20

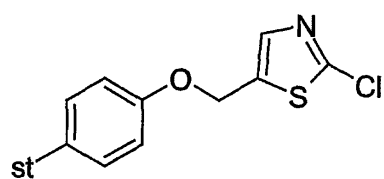
30



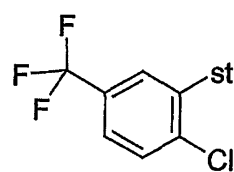
B214



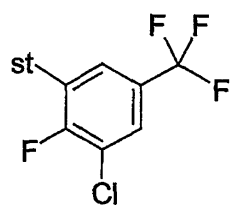
B215



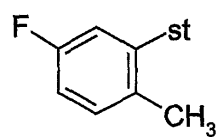
B216



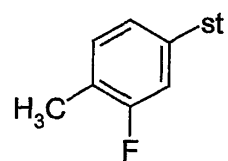
B217



B218



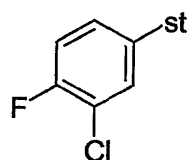
B219



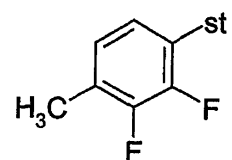
B220



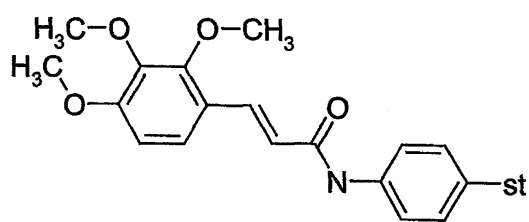
B221



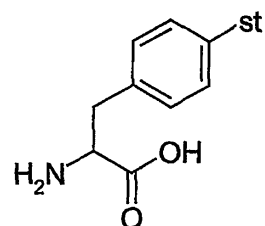
B222



B223



B224

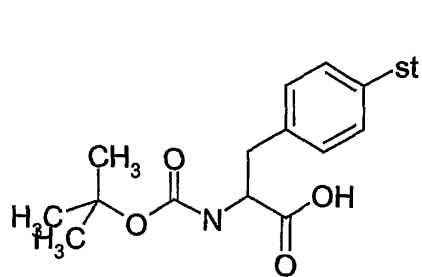


B225

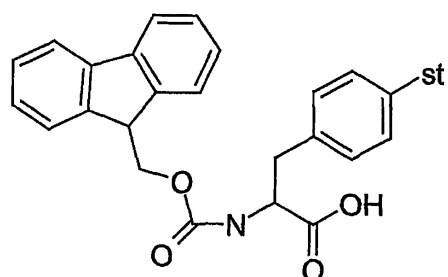
10

20

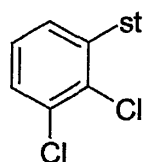
30



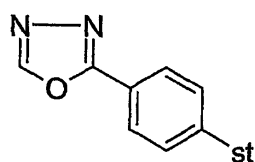
B226



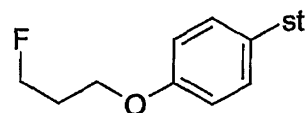
B227



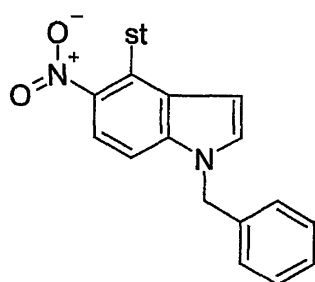
B228



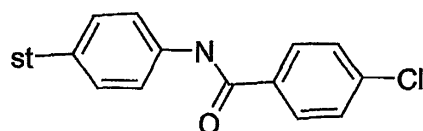
B229



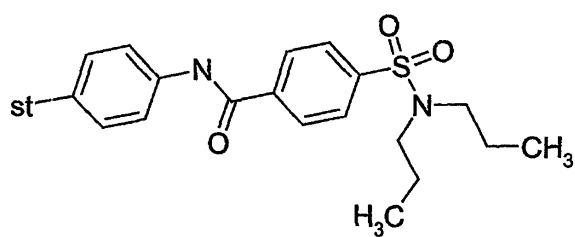
B230



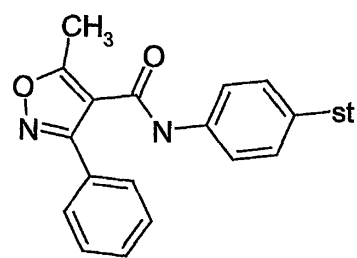
B231



B232



B233

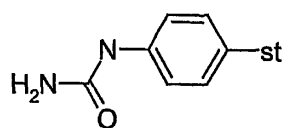


B234

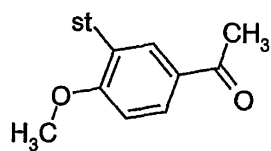
10

20

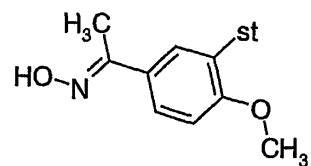
30



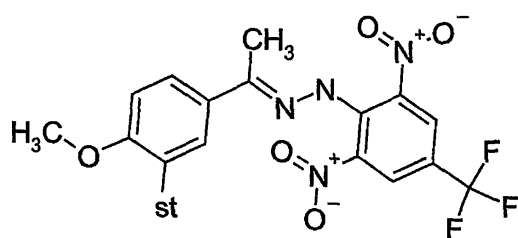
B235



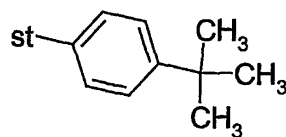
B236



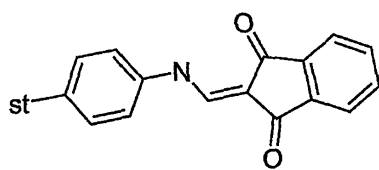
B237



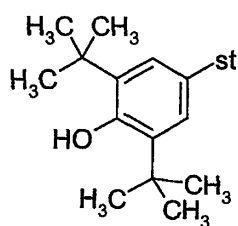
B238



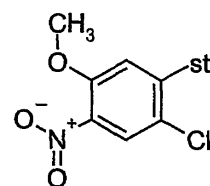
B239



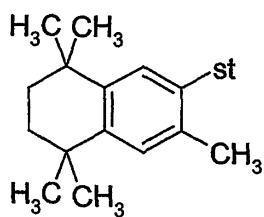
B240



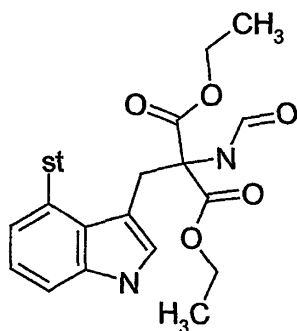
B241



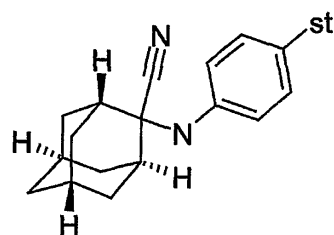
B242



B243



B244

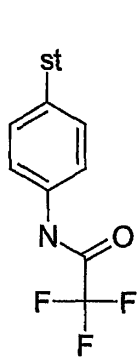


B245

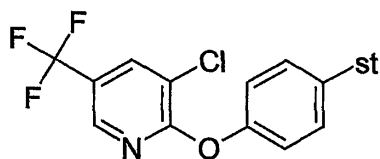
10

20

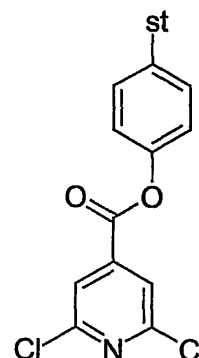
30



B246

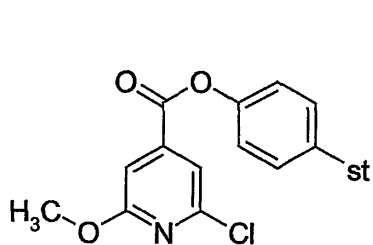


B247

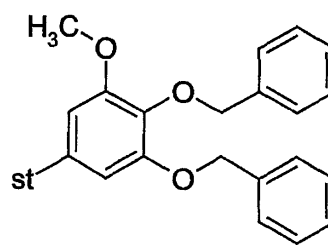


B248

10

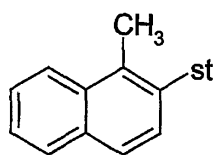


B249

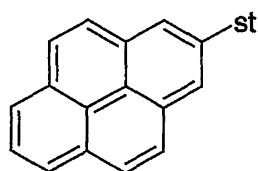


B250

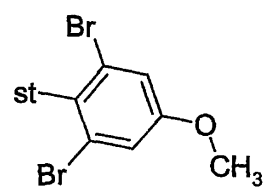
20



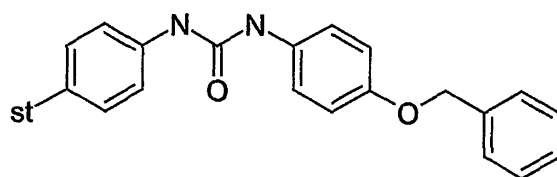
B251



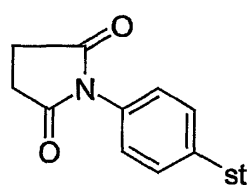
B252



B253

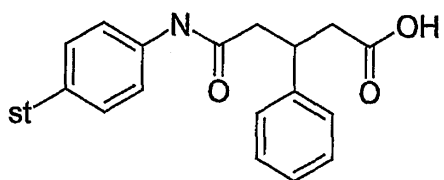


B254

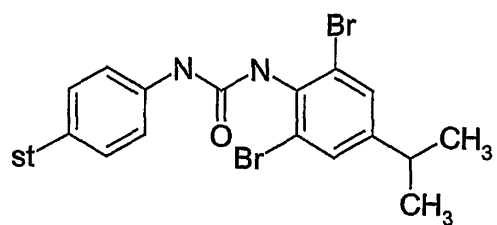


B255

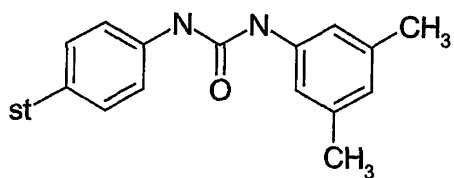
30



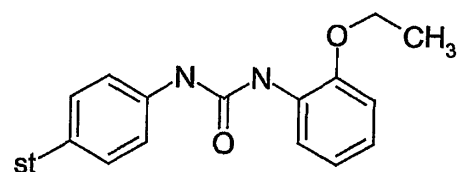
B256



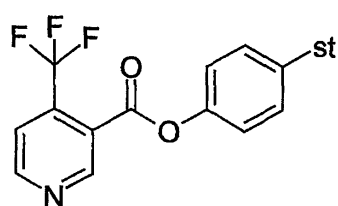
B257



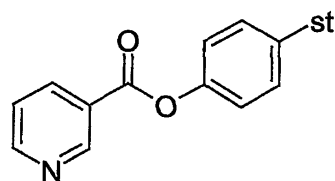
B258



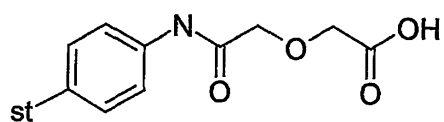
B259



B260



B261



B262

【 0 0 7 2 】

式 (I) の特に関心の持たれる態様の例を、次の表に示す。

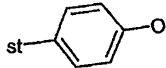
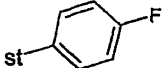
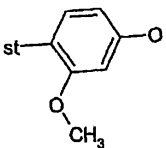
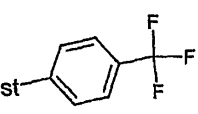
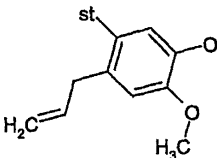
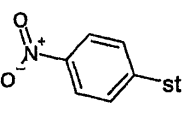
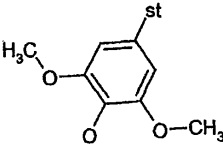
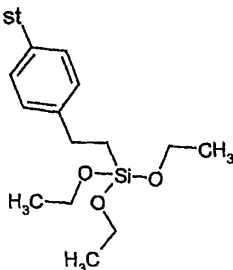
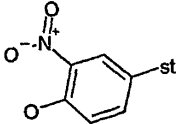
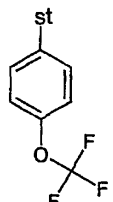
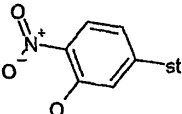
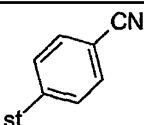
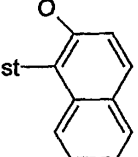
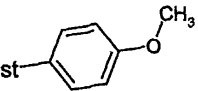
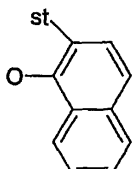
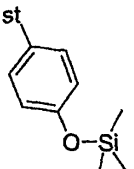
【 0 0 7 3 】

10

20

30

【表 1】

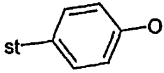
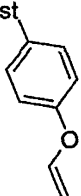
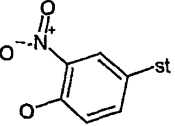
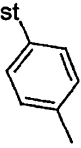
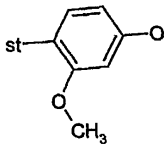
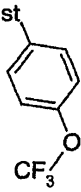
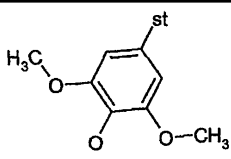
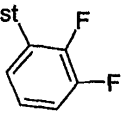
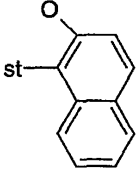
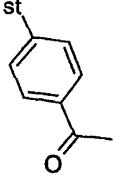
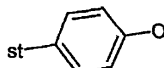
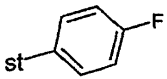
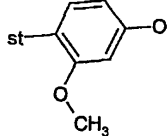
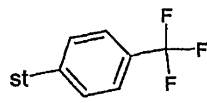
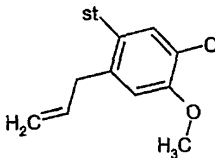
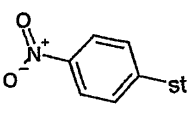
	A	B	X	Y
C001			H	CN
C002			H	CN
C003			H	CN
C004			H	CN
C005			H	CN
C006			H	CN
C007			H	CN
C008			H	CN

10

20

30

40

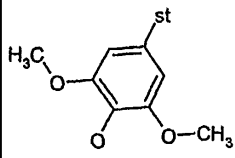
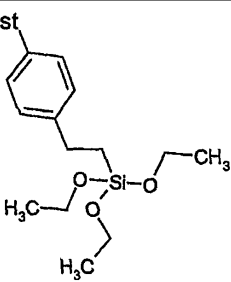
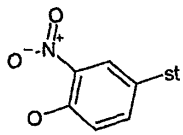
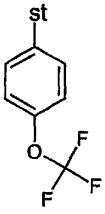
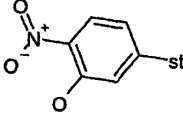
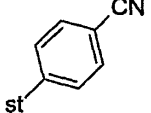
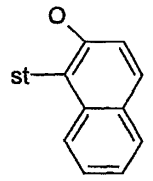
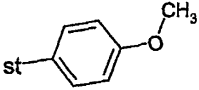
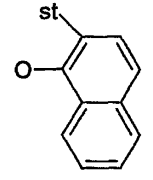
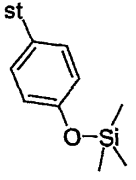
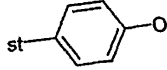
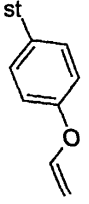
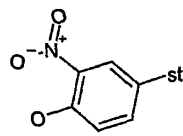
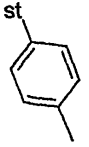
C009			H	CN
C010			H	CN
C011			H	CN
C012			H	CN
C013			H	CN
C014			CN	H
C015			CN	H
C016			CN	H

10

20

30

40

C017			CN	H
C018			CN	H
C019			CN	H
C020			CN	H
C021			CN	H
C022			CN	H
C023			CN	H

10

20

30

40

C024			CN	H
C025			CN	H
C026			CN	H
C027			H	
C028			H	
C029			H	
C030			H	

10

20

30

40

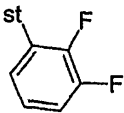
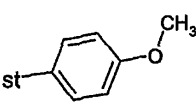
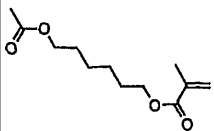
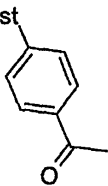
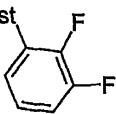
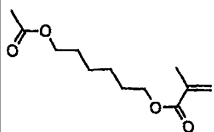
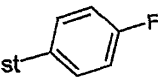
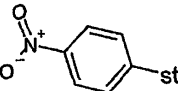
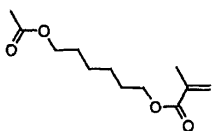
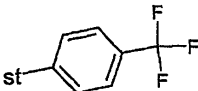
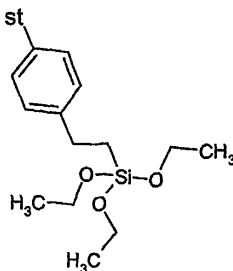
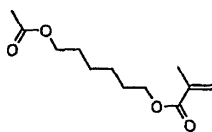
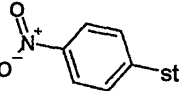
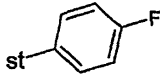
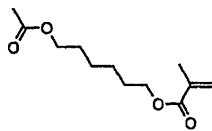
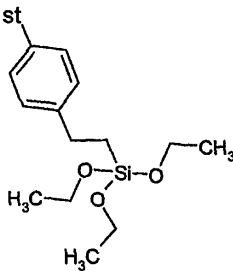
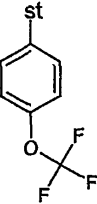
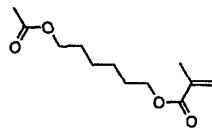
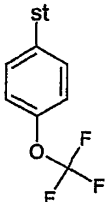
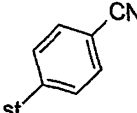
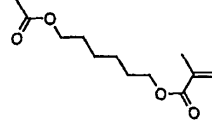
C031			H	
C032			H	
C033			H	
C034			H	
C035			H	
C036			H	
C037			H	

10

20

30

40

C038			H	
C039			H	
C040				H
C041				H
C042				H
C043				H
C044				H

10

20

30

40

C045				H
C046				H
C047				H
C048				H
C049				H
C050				H
C051				H
C052				H

10

20

30

40

【0074】

用語「アルキル」は、本文脈が別に必要としない限り、直鎖状及び分岐状アルキル、並びに飽和及び不飽和の基を含む。

【0075】

本発明の文脈で用いる用語「低級アルキル」は、単独でも、たとえば「低級アルコキシ」などのように組み合わせで用いても、好ましくは、1～6個の、好ましくは1～3個の

50

炭素原子を有する直鎖状及び分岐状の飽和炭化水素基を意味する。メチル、エチル、プロピル及びイソプロピル基が、特に好ましい。「低級アルコキシ」の場合には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及びイソプロポキシ基が特に好ましい。

【0076】

用語「脂肪族」は、本文脈が別に必要としない限り、直鎖状及び分岐状のアルキル、並びに飽和及び不飽和の基を含む。可能な置換基には、アルキル、アリール（したがってアリール脂肪族（araliphatic）基を与える）及びシクロアルキル、並びにアミノ、シアノ、エポキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ、オキシなどが含まれる。炭素原子を置換することができる可能なヘテロ原子には、窒素、酸素及び硫黄が含まれる。窒素の場合、アルキル、アリール及びシクロアルキルのような基でのさらなる置換が可能である。

10

【0077】

本発明の文脈で用いる用語「脂環式」は、好ましくは、場合により置換された、3～30個の炭素原子を有する、非芳香族の炭素環又は複素環系、たとえばシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、デカリン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ピロリジン、ピペリジン又はステロイド骨格、たとえばコレステロールを意味する。

【0078】

本発明の文脈で用いる用語「芳香族」は、好ましくは、場合により置換された、5、6、10又は14個の環原子を組み込んだ炭素環及び複素環芳香族基、たとえばフラン、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ナフタレン、フェナントレン、ビフェニレン又はテトラリン（tetraline）単位を意味する。

20

【0079】

本発明の文脈で用いる用語「フェニレン」は、場合により置換された、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-フェニレン基を意味するのが好ましい。フェニレン基は1, 3-又は1, 4-フェニレン基であるのが好ましい。1, 4-フェニレン基が特に好ましい。

【0080】

用語「ハロゲン」は、クロロ、フルオロ、ブロモ又はヨード置換基、好ましくはクロロ又はフルオロ置換基を意味する。

【0081】

本発明の文脈で用いる用語「極性基」は、主に、ニトロ、シアノ、又はカルボキシ基のような基を意味する。

30

【0082】

本発明の文脈で用いる用語「ヘテロ原子」は、主に、酸素、硫黄及び窒素、好ましくは酸素及び窒素を意味し、後者の場合好ましくは-NH-の形態である。

【0083】

本発明の文脈で用いる用語「場合により置換された」は、主に、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲンで、又は前記定義の極性基で置換されることを意味する。

【0084】

直鎖状又は分岐状のアルキル、アルキレン、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ基について、いくつかの-CH₂-基がたとえばヘテロ原子で、しかし他の基でもまた置換されていてよいことを繰り返して示す。このような場合には、一般に、このような置換基は互いに直接に結合されないことが好ましい。あるいはまた、ヘテロ原子、特に酸素原子が互いに直接に結合されないことが好ましい。

40

【0085】

本発明の文脈で用いる用語「重合性の基」は、（場合により他のモノマーとの）重合に付して、本発明によるオリゴマー、デンドリマー又はポリマーを得ることができる官能基を指す。どの官能基が任意の特定のポリマー用であるかは、当業者に明らかである。したがって、たとえばもし、示されたポリマー骨格基が「イミド（imid）モノマー」の場合

50

には、重合してポリイミド (polyimide) を得るための実際のモノマー単位が、たとえばジアミン及び二無水物であることは、当業者に明らかである。同様に「ウレタンモノマー」について、実際のモノマー単位はジオール及びジイソシアネートである。

【0086】

前もって仕上げられたモノマーの形態の本発明による化合物は、当業者に周知の方法を用いて容易に製造することができる。適切な方法は、たとえばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgartに見ることができる。

【0087】

続いて、これらの前もって仕上げられたモノマーを、通常、直接の重合に付して、オリゴマー、デンドリマー又はポリマーを得る。したがって、本発明の化合物は、オリゴマー、デンドリマー、又はホモポリマーでもコポリマーでもよいポリマーの一部であってもよい。

10

【0088】

特定の態様では、式 (I) の化合物を任意の他のモノマー、官能部分及び添加剤と一緒に配合することができる。

【0089】

直接の重合のために、まず、モノマー及び（場合により）コモノマーを、個々の成分から別個に製造する。続いて、ポリマーの形成を、任意の所定のポリマーに対してそれ自体公知の方法で、たとえば紫外線又は熱の作用の下で、あるいはラジカル又はイオン性触媒の作用により行う。ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化ジベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル又はジ-*t*-ブチルペルオキシドが、ラジカル開始剤の例である。イオン性触媒は、アルカリ有機化合物、たとえばフェニルリチウム若しくはナフチルナトリウム (naphthylsodium)、又はルイス酸、たとえば BF_3 、 AlCl_3 、 SnCl_3 若しくは TiCl_4 である。モノマーは溶液、懸濁液、エマルジョン又は物質で重合することができる。

20

【0090】

他のコモノマーと一緒に共重合する場合は、得られるコポリマーは、続行する意味のいずれかで定義された式 (I) から誘導されたモノマー単位と、市販されているか市販されていない任意の他の公知モノマー単位とからなる。

【0091】

重合に関して、さらに、適切な鎖長に達した後で、当技術分野において周知の特定の試薬を用いることにより、鎖末端に存在する重合性の基を封止することによって、生長するポリマー鎖を終結させるのが有利である。

30

【0092】

適切なポリマーは、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルエーテル及びポリビニルエステル、ポリアリルエーテル及びエステル、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリアミド酸及びそのエステル、ポリアミドイミド、ポリマレイン酸、ポリフマル酸ポリウレタン並びにこれらの誘導体を含む。

【0093】

これらのポリマーは全て、当技術分野において周知の方法にしたがって製造することができる。したがって、たとえば、本明細書で述べたポリ (メタ) アクリラートを、Polymer Synthesis Characterization: A Laboratory Manual (Stanley R. Sandler, Wolf Karo, JoAnne Bonesteel, Eli M. Pearce) 及び Principles of Polymerization (George Odian) に記載されているような方法に従って製造することができる。

40

【0094】

したがって、モノマー単位がアクリル又はメタクリル末端を持つ場合は、コモノマー単位を、次に示す化合物によって表すことができる。それらの大部分は、化学物質供給業者、たとえばAldrich、ABCR、ACROS、Flukaから市販されている。

【0095】

50

2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート	
2-ヒドロキシエチルアクリレート	
アクリル酸	
アクリル酸グリシジル	
アクリル酸メチル	
tert-ブチルアクリレート	
アクリル酸エチル	
アクリル酸ブチル	
2-エチルヘキシルアクリレート	
3-スルホプロピルアクリレート、カリウム塩	10
4-ヒドロキシブチルアクリレート	
2-ブromoエチルアクリレート	
2-シアノエチルアクリレート	
テトラヒドロフルフリルアクリレート	
アクリル酸アリル	
ステアリルアクリレート	
2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート	
2-ヒドロキシプロピルアクリレート	
イソヘキサデシルアクリレート	
2-テトラヒドロフリルアクリレート	20
n, n-ジメチルアミノエチルアクリレート	
1h, 1h-ペルフルオロオクチルアクリレート	
1h, 1h-ヘプタフルオロブチルアクリレート	
2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート	
1h, 1h, 5h-オクタフルオロペンチルアクリレート	
1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート	
d, 1-メチルアクリレート	
β -カルボキシエチルアクリレート	
1h, 1h, 11h-エイコサフルオロウンデシルアクリレート	
2-フルオロエチルアクリレート	30
1h, 1h, 2h, 2h-ペルフルオロデシルアクリレート	
ペンタフルオロベンジルアクリレート	
ペンタフルオロフェニルアクリレート	
1h, 1h, 2h, 2h-ペンタフルオロオクチルアクリレート	
2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート	
イソブチルアクリレート	
ラウリルアクリレート	
n, n-ジエチルアミノエチルアクリレート	
2-エトキシエチルアクリレート	
(r)-(+) - α -アクリロイルオキシ- β , β -ジメチル- γ -ブチロラクトン	40
2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート	
2-クロロエチルアクリレート	
シクロヘキシルアクリレート	
メタリルアクリレート	
フェニルアクリレート	
アクリル酸無水物	
ベンジルアクリレート	
2-メトキシエチルアクリレート	
シンナミルアクリレート	
3-メトキシブチルアクリレート	50

イソープロピルアクリラート	
n-デシルアクリラート	
ウンデシルアクリラート	
トリデシルアクリラート	
2-エチルブチルアクリラート	
n-プロピルアクリラート	
アクリルオキシトリ-n-ブチルスズ	
2-n-ブトキシエチルアクリラート	
n-アミルアクリラート	
n-ヘキシルアクリラート	10
n-ヘプチルアクリラート	
n-オクチルアクリラート	
2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリラート	
2-フェノキシエチルアクリラート	
イソ-アミルアクリラート	
sec-ブチルアクリラート	
n-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン	
(3-アクリルオキシプロピル)メチルビス(トリメチルシロキシ)シラン	
(3-アクリルオキシプロピル)ジメチルメトキシシラン	20
3-アクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン	
(3-アクリルオキシプロピル)トリメトキシシラン	
(3-アクリルオキシプロピル)メチルジクロロシラン	
(3-アクリルオキシプロピル)トリクロロシラン	
ビニルアクリラート	
2,3-ジブromoプロピルアクリラート	
モノ-(アクリロイルオキシエチル)フタラート	
3-アクリルオキシプロピル-2-n-フェニルカルバマート	
2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリラート	
アクリル酸カリウム	30
アクリル酸ナトリウム	
[2-(アクリロイルオキシ)エチル](4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムブロミド	
n-アクリルオキシスクシンイミド	
1h, 1h, 9h-ヘキサデカフルオロノニルアクリラート	
3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリラート	
n-ノニルアクリラート	
シクロペンチルアクリラート	
ペルフルオロオクチルアクリラート	
2-アリロキシエトキシエチルアクリラート	40
クロチルアクリラート	
4-クミルフェニルアクリラート	
2, 4, 6-トリブromoフェニルアクリラート	
ヘキサデシルアクリラート	
プロバルギルアクリラート	
アクリラート、アンモニウム	
アクリラート、セシウム	
リチウムアクリラート	
アクリラート、ルビジウム	
n-(アクリルオキシエチル)フタルイミド	50

n- (アクリルオキシエチル) スクシンイミド	
モノ-2-アクリロイルオキシエチルマレアート	
2-アリルオキシエチルアクリラート	
アリルオキシプロピルアクリラート	
ベヘニルアクリラート	
1, 3-ビス (4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ) -2-プロピルアクリラート	
イソボルニルアクリラート	
2- (プロモ-1-ナフチルオキシ) -エチルアクリラート	
2- (1-プロモ-2-ナフチルオキシ) -エチルアクリラート	10
p-クロロフェノキシエチルアクリラート	
4-クロロフェニルアクリラート	
2-シアノエトキシエチルアクリラート	
シクロールアクリラート	
イソデシルアクリラート	
ジブチルスズアクリラート	
n, n-ジエチルアミノエチルアクリラート q-塩、メトスルファート	
[2- (アクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロリド	
3, 6-ジオキサヘプチルアクリラート	
フルフリルアクリラート	20
2, 3-ジヒドロキシプロピルアクリラート	
ヘキソキシエチルアクリラート	
3-ヨードベンジルアクリラート	
d-メンチルアクリラート	
1-メンチルアクリラート	
2-メチルブチルアクリラート	
2-n-モルホリノエチルアクリラート	
α -ナフチルアクリラート	
β -ナフチルアクリラート	
2- (1-ナフチルオキシ) -エチルアクリラート	30
2- (2-ナフチルオキシ) -エチルアクリラート	
2-ニトロエチルアクリラート	
p-ニトロフェニルアクリラート	
ノニルフェニルアクリラート	
ノルボルニルアクリラート	
2-オクチルアクリラート	
イソオクチルアクリラート	
ペンタプロモフェニルアクリラート	
ペンタクロロフェニルアクリラート	
ネオ-ペンチルアクリラート	40
(ペルフルオロシクロヘキシル) メチルアクリラート	
2-フェニルエチルアクリラート	
フェニルプロピルアクリラート	
モノ-2-アクリロイルオキシエチルフタラート	
1-ピペリジンエチルアクリラート	
シルバーアクリラート	
ソルビトールアクリラート	
トリクロロエチルアクリラート	
[2- (アクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムメチルスルファート	
3, 5, 5-トリメチルヘキシルアクリラート	50

ビニルベンジルアクリラート	
2- (n-ブチルペルフルオロオクタンスルファミド) エチルアクリラート	
2- (n-エチルペルフルオロオクタンスルファミド) エチルアクリラート	
3- (トリフルオロメチル) ベンジルアクリラート	
1 h, 1 h, 7 h-ドデカフルオロヘプチルアクリラート	
3-ジメチルアミノネオペンチルアクリラート	
1 h, 1 h, 3 h-ヘキサフルオロブチルアクリラート	
2- (4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ) エチルアクリラート	
モノアクリルオキシエチルホスファート	
2, 2-ジニトロプロピルアクリラート	10
アビトールアクリラート	
カリウムアクリラート、半水和物	
2- (アクリルオキシエトキシ) トリメチルシラン	
(3-アクリルオキシプロピル) メチルジメトキシシラン	
アクリルオキシトリメチルシラン	
アクリルオキシトリフェニルスズ	
アクリル酸ナトリウム、半水和物	
ジシクロペンテニルアクリラート	
ジカプロラクトン 2- (アクリロイルオキシ) エチルエステル	
ジ (エチレングリコール) 2-エチルヘキシルエーテルアクリラート	20
ジシクロペンテニルオキシエチルアクリラート	
3- (ジメチルアミノ) プロピルアクリラート	
4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルアクリラート	
2- (ペルフルオロブチル) エチルアクリラート	
3- (ペルフルオロブチル) -2-ヒドロキシプロピルアクリラート	
3- (ペルフルオロヘキシル) -2-ヒドロキシプロピルアクリラート	
3- (ペルフルオロオクチル) -2-ヒドロキシプロピルアクリラート	
2- (ペルフルオロデシル) エチルアクリラート	
2- (ペルフルオロ-3-メチルブチル) エチルアクリラート	
3- (ペルフルオロ-3-メチルブチル) -2-ヒドロキシプロピルアクリラート	30
2- (ペルフルオロ-5-メチルヘキシル) エチルアクリラート	
2- (ペルフルオロ-9-メチルオクチル) エチルアクリラート	
2- (ペルフルオロ-9-メチルデシル) エチルアクリラート	
ウレタンアクリラート	
モノ-2- (アクリロイルオキシ) エチルスクシナート	
ヘプタフルオロ-2-プロピルアクリラート	
(3- (アラノイルオキシ) -5- [4- (ベンゾイルアミノ) -2-オキソピリミジ ン-1 (2 h) -イル] テトラヒドロフラン-2-y	
ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリラート	
2- (アクリロイルオキシ) エチルアセトアセタート	40
アクリル酸 3- (1-オキソ-1, 3-ジヒドロ-イソインドール-2-イル) -フェ ニルエステル	
4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリラート	
アクリル酸 3- (3, 5-ジオキソ-4-アザトリシクロ (5. 2. 1. 0 (2, 6)) デカ-8-エン-4-イル) -p hエステル	
アクリル酸 3- (4-ニトロ-1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-イソインドール -2-イル) -フェニルエステル	
アクリル酸 3- (4, 5, 6, 7-テトラクロロ-1, 3-ジオキソ-1, 3-2 h- イソインドール-2-イル) -フェニルエステル	
メチルフリルアクリラート	50

rc1 r35, 845-2	
アクリル酸3-(2, 5-ジオキソ-ピロリジン-1-イル)-フェニルエステル	
アクリル酸3-(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-イソインドール-2-イル)-	
フェニルエステル	
コバルトアクリラート	
マンガンアクリラート	
3-アクリロイルオキシプロピル-2-n-フェニルカルバマート	
アクリル化ビスフェノール「a」グリシジルエーテル	
3-(ペルフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルアクリラート	
3-(ペルフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリラート	10
ネオペンチルグリコールアクリラートベンゾアート	
2'-シンナモイルオキシエチルアクリラート	
トリイソプロピルシリルアクリラート	
ウベクリルp36	
2-[[(ブチルアミノ) カルボニル] オキシ] エチルアクリラート	
1h, 1h-ペルフルオロ-n-デシルアクリラート	
メタクリル酸	
2-ヒドロキシエチルメタクリラート	
2-ヒドロキシプロピルメタクリラート	
メタクリル酸グリシジル	20
メタクリル酸無水物	
メタクリル酸メチル	
2-(ジメチルアミノ) エチルメタクリラート	
アリルメタクリラート	
3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン	
イソブチルメタクリラート	
メタクリル酸ラウリル	
メタクリル酸エチル	
2-エトキシエチルメタクリラート	
n-ブチルメタクリラート	30
2-エチルヘキシルメタクリラート	
カリウムスルホプロピルメタクリラート	
2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリラート	
シクロヘキシルメタクリラート	
テトラヒドロフルフリルメタクリラート	
2-(tert-ブチルアミノ) エチルメタクリラート	
n-ヘキシルメタクリラート	
1, 6-ヘキサジオールジメタクリラート	
3-メチル-2-ベンゾチアゾリノン、4'-(2-(me-アクリロイル-o) エトキシ) アセトフェノンを含むアジン	40
2-(p-ニトロフェノキシ) エチルメタクリラート	
ステアリルメタクリラート	
2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド	
2-フェニルエチルメタクリラート	
2-(ジエチルアミノ) エチルメタクリラート	
1h, 1h-ペルフルオロオクチルメタクリラート	
1h, 1h-ヘプタフルオロブチルメタクリラート	
2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリラート	
1h, 1h, 5h-オクタフルオロペンチルメタクリラート	
1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリラート	50

n- (3-スルホプロピル) -n-メタクリルオキシエチル-n, n-ジメチルアンモニウムベタイン

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

d, 1-メンチルメタクリレート

1 h, 1 h, 1 1 h-ペルフルオロウンデシルメタクリレート

2-フルオロエチルメタクリレート

1 h, 1 h, 2 h, 2 h-ペルフルオロデシルメタクリレート

2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート

ペンタフルオロベンジルメタクリレート

ペンタフルオロフェニルメタクリレート

10

2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート

2-ブロモエチルメタクリレート

メタクリレート塩化第二クロム

2-クロロエチルメタクリレート

シクロペンチルメタクリレート

1, 4-シクロヘキサンジメチル 1, 4-ジメタクリレート

2-シアノエチルメタクリレート

バリウムメタクリレート

カリウムメタクリレート

マグネシウムメタクリレート

20

メタクリル酸ナトリウム

亜鉛メタクリレート

フルフリルメタクリレート

フェニルメタクリレート

ネオペンチルグリコールジメタクリレート

メタリルメタクリレート

2-メトキシエチルメタクリレート

プロパルギルメタクリレート

3-メトキシブチルメタクリレート

tert-ブチルメタクリレート

30

イソプロピルメタクリレート

イソ-アミルメタクリレート

n-デシルメタクリレート

sec-ブチルメタクリレート

2-エチルブチルメタクリレート

n-プロピルメタクリレート

2-n-ブトキシエチルメタクリレート

ヒドロキシプロピルメタクリレート

メタクリルオキシプロピルメチルジクロロシラン

ベンジルメタクリレート

40

2-フェノキシエチルメタクリレート

メタクリルオキシプロピルトリス (メトキシエトキシ) シラン

3-メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン

イソ-デシルメタクリレート

メタクリルオキシトリ-n-ブチルスズ

n-アミルメタクリレート

n-オクチルメタクリレート

トリメチルシリルメタクリレート

2- (トリメチルシロキシ) エチルメタクリレート

メタクリルオキシプロピルビス (トリメチルシロキシ) メチルシラン

50

メタクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン	
メタクリルオキシプロピルジメチルエトキシシラン	
3-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン	
3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシラン	
2-メタクリルオキシエチルジメチル (3-トリメトキシシリルプロピル) アンモニウムクロリド	
アセトアセトキシエチルメタクリラート	
メタクリルオキシプロピルトリクロロシラン	
3-メタクリルオキシプロピルトリス (ビニルジメチルシロキシ) シラン	
トリメチルシリルメチルメタクリラート	10
(メタクリルオキシメチル) フェニルジメチルシラン	
メタクリルオキシプロベニルトリメトキシシラン	
メタクリラート、カルシウム	
トリデシルメタクリラート	
ビニルメタクリラート	
メトキシエトキシエチルメタクリラート	
[2-(メタクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロリド	
モノ-(2-(メタクリロイルオキシ)-エチル) フタラート	
2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピルメタクリラート	
メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン	20
2-ジイソプロピルアミノエチルメタクリラート	
1 h, 1 h, 2 h, 2 h-ペルフルオロオクチルメタクリラート	
2-アミノエチルメタクリラート塩酸塩	
2-トリメチルアンモニウムエチルメタクリラートメトスルファート	
トリチルメタクリラート	
ペルフルオロオクチルメタクリラート	
2, 4, 6-トリブromoフェニルメタクリラート	
4-ヒドロキシブチルメタクリラート	
ヘキサデシルメタクリラート	
ウンデシルメタクリラート	30
n-ノニルメタクリラート	
2-アリルオキシエトキシエチルメタクリラート	
3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシメタクリラート	
2, 3-ジブromoプロピルメタクリラート	
シンナミルメタクリラート	
クロチルメタクリラート	
1 h, 1 h, 9 h-ヘキサデカフルオロノニルメタクリラート	
n-ヘプチルメタクリラート	
2-アリルオキシエチルメタクリラート	
アリルオキシプロピルメタクリラート	40
ネオ-ペンチルメタクリラート	
2-(1-アジリジニル)-エチルメタクリラート	
ベヘニルメタクリラート	
5-ノルボルネン-2-メタノールメタクリラート	
1, 3-ビス (4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ) -2-プロピルメタクリラート	
エトキシエトキシエチルメタクリラート	
p-クロロフェノキシエチルメタクリラート	
4-クミルフェニルメタクリラート	
ジブチルスズメタクリラート	50

n, n-ジエチルアミノエチルメタクリレート	q-塩、メトスルファート
ジエチレングリコールモノ-メタクリレート	
2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート	
3, 3-ジメチルブタノール-2メタクリレート	
エチルトリグリコールメタクリレート	
エチリデンジメタクリレート	
エチルチオエチルメタクリレート	
ヘキソキシエチルメタクリレート	
2-(1-イミダゾイル)エチルメタクリレート	
3-ヨードベンジルメタクリレート	10
イソシアナトエチルメタクリレート	
d-メンチルメタクリレート	
l-メンチルメタクリレート	
アルミニウムメタクリレート	
n-(メタクリルオキシエチル)フタルイミド	
n-(メタクリルオキシエチル)スクシンイミド	
4-メタクリルオキシエチル無水トリメリット酸	
4-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン	
モノ-(2-(メタクリロイルオキシ)-エチル)マレアート	
2-メタクリロイルオキシメチル-2, 3-ジヒドロ-4h-ピラン	20
メトキシプロピルメタクリレート	
3-メチルブタノール-2メタクリレート	
3-メチルブテン-2-イル-メタクリレート	
2-メチルブチルメタクリレート	
3-(4-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	
2-n-モルホリノエチルメタクリレート	
α -ナフチルメタクリレート	
2-ナフチルメタクリレート	
2-(1-ナフチルオキシ)-エチルメタクリレート	
2-(2-ナフチルオキシ)-エチルメタクリレート	30
2-ニトロエチルメタクリレート	
p-ニトロフェニルメタクリレート	
ノニルフェニルメタクリレート	
ノルボルニルメタクリレート	
イソ-オクチルメタクリレート	
ペンタブロモフェニルメタクリレート	
ペンタクロロフェニルメタクリレート	
ペルフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレート	
フェニルプロピルメタクリレート	
1-ピペリジンエチルメタクリレート	40
ソルビトールメタクリレート	
2-スルホエチルメタクリレート	
トリプロモネオペンチルメタクリレート	
トリクロロエチルメタクリレート	
1h, 1h, 7h-ドデカフルオロヘプチルメタクリレート	
3, 5, 5-トリメチルヘキシルメタクリレート	
メタクリルオキシエトキシトリス(トリメチルシロキシ)シラン	
ビニルベンジルメタクリレート	
2-(n-エチルペルフルオロオクタンスルファミド)エチルメタクリレート	
3-(トリフルオロメチル)ベンジルメタクリレート	50

イソボルニルメタクリラート	
ポリ（エチレングリコール）メタクリラート	
ヒドロキシプロピルメタクリラート	
リードメタクリラート 2-エチルヘキサノアート	
2-メタクリルオキシエチルグルコシド	
ビス-（2，3-ジブロモプロピル）2-（メタクリロイルオキシ）-エチルホスファート	
3-メチル-2-ベンゾチアゾリノン、4-（2-（m e-アクリロイル- o）エト）-m-アニスアルデヒドを含むアジン	
2-（メタクリロイルオキシ）エチル n-（3-ブロモフェニル）カルバマート	10
2-（メタクリロイルオキシ）エチル n-（n-（3，5-ジクロロフェニル）カルバモイル）カルバマート	
2-（メタクリロイルオキシ）エチル n-（4-イソプロピルフェニル）カルバマート	
エチレングリコールメタクリラートホスファート	
トリメチロールプロパンジアリルエーテルモノ-メタクリラート	
アピトールメタクリラート	
イソシアナトエチルメタクリラートブチルウレタン	
イソシアナトエチルメタクリラートオクチルウレタン	
イソシアナトエチルメタクリラートカプロラクタムアダクト	
イソシアナトエチルメタクリラートピロリドンアダクト	20
メタクリル酸ヒドロキシプロピルエステル	
カルシウムメタクリラート、水和物	
2-ヒドロキシ-4-[2-ヒドロキシ-3-（メタクリロイルオキシ）-プロポキシベンゾフェン]	
メタクリルオキシジフェニルアンチモニー	
（2-メタクリルオキシエトキシ）トリイソプロポキシチタナート	
（メタクリルオキシメチル）ビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン	
（メタクリルオキシメチル）ジメチルエトキシシラン	
メタクリルオキシメチルトリエトキシシラン	
メタクリルオキシメチルトリメトキシシラン	30
メタクリルオキシメチルトリメチルゲルマン	
メタクリルオキシメチルトリス（トリメチルシロキシ）シラン	
メタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン	
メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン	
メタクリルオキシプロピルシラトラン	
メタクリルオキシトリエチルゲルマン	
チタニウムメタクリラートトリイソプロポキシド	
ジシクロペンテニルメタクリラート	
テトラヒドロピラニルメタクリラート	
カプロラクトン 2-（メタクリロイルオキシ）エチルエステル	40
2-メチル-2-ニトロプロピルメタクリラート	
2-（2-オキソ-1-イミダゾリジニル）エチルメタクリラート	
テトラキス（2-メタクリルオキシエトキシ）シラン	
2-（メチルチオ）エチルメタクリラート	
2-[3-（2 h-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシフェニル]エチルメタクリラート	
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリラート	
2-メチル-アクリル酸 4-ヒドロキシ-フェニルエステル	
2-（ペルフルオロブチル）エチルメタクリラート	
2-（ペルフルオロデシル）エチルメタクリラート	50

- 2- (ペルフルオロ-3-メチルブチル) エチルメタクリラート
- 3- (ペルフルオロ-3-メチルブチル) -2-ヒドロキシプロピルメタクリラート
- 2- (ペルフルオロ-5-メチルヘキシル) エチルメタクリラート
- 3- (ペルフルオロ-5-メチルヘキシル) -2-ヒドロキシプロピルメタクリラート
- 2- (ペルフルオロ-7-メチルオクチル) エチルメタクリラート
- 3- (ペルフルオロ-7-メチルオクチル) -2-ヒドロキシプロピルメタクリラート
- 2- (ペルフルオロ-9-メチルデシル) エチルメタクリラート
- 3- (ペルフルオロ-8-メチルデシル) -2-ヒドロキシプロピルメタクリラート
- (9-アントリル) メタクリラート
- (9-フェナントリル) メチルメタクリラート 10
- n- (3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン
- 4- (メタクリロイルオキシ) カルコン
- モノ-2- (メタクリロイルオキシ) エチルスクシナート
- 2- (スルホオキシ) エチルメタクリラート、アンモニウム塩
- エチレンメタクリラートホスファート
- 2-me-アクリル酸 2- (4- (1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-イソインドール-2-イル) -フェニル) -エチルエステル
- 2- (2'-メタクリルオキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール
- 2-me-アクリル酸 3 (3, 5-ジオキソ-4-アザトリシクロ (5. 2. 1. 0 (2, 6)) デカ-8-エン-4-イル) ph エステル 20
- 2-me-アクリル酸 4- (4-ニトロ-1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-イソインドール-2-イル) -フェニルエステル
- rc l r 35, 715-4
- 9-アントラセニルメチルメタクリラート
- 1-ピレニルメチルメタクリラート
- 2-メチル-アクリル酸 3- (1-オキソ-1, 3-ジヒドロ-イソインドール-2-イル) -フェニルエステル
- 2-me-アクリル酸 3- (4-ニトロ-1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-イソインドール-2-イル) -フェニルエステル 30
- 2-メチル-アクリル酸 3- (2, 5-ジオキソ-ピロリジン-1-イル) -フェニルエステル
- 2-メチル-アクリル酸 4- (2, 5-ジオキソ-ピロリジン-1-イル) -フェニルエステル
- rc l r 35, 836-3
- 2-メチル-アクリル酸 4-アセチルアミノ-フェニルエステル
- (1-ピレン) メチルメタクリラート
- 2-ヒドロキシプロピル 2- (メタクリロイルオキシ) エチルフタラート
- peg モノメタクリラート
- 3-メチルブテン-2-イル-1-メタクリラート 40
- (メタクリルオキシメチル) ビス (トリメチルシロキシ) - (メチルシロキシ) メチルシラン
- (r) -2-ヒドロキシ-2'-メタクリルオキシ-1, 1'-ビ-2-ナフトール
- 4- [[6- (メタクリロイルオキシ) ヘキシル] オキシ] ベンゼンカルボン酸
- イソシアナトエチルメタクリラートのヘキサフルオロイソプロピルウレタン
- ジシクロペンテニル-2-メタクリラート
- (r) - () -イソボルニルメタクリラート
- 3-ペルフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルメタクリラート
- 3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリラート
- (1-ナフチル) エチルメタクリラート 50

(1-ナフチル)メチルメタクリラート
o-メタクリロイルhoechst 33258
o-(メタクリロキシエチル)-n-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン
4-[3-(メタクリロイルオキシ)プロポキシ]ベンゼンカルボン酸
4-[4-(メタクリロイルオキシ)ブトキシ]ベンゼンカルボン酸
ヘキサフルオロイソプロピルウレタン-n-エチルメタクリラート
2-メチルーアクリル酸2-(4-(4,5-ジヒドロオキサゾール-2-イル)-
フェノキシ)-エチルエステル
3-メタクリロキシプロピルトリス(ペンタメチルジシロキシ)シラン
ジ(プロピレングリコール)アリルエーテルメタクリラート
トリアセトンアミノイルメタクリラート
1h, 1h-ペルフルオロ-n-デシルタクリラート
3-(ペルフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリラート
2-メチルーアクリル酸4-(3-フェニルーアクリロイル)-フェニルエステル
3-(5-ニトロ-1,3-ジオキソ-1,3-ジヒドロ-2h-イソインドール-2-
イル)フェニル2-メチルアクリラート
n-(2-ヒドロキシ-3((2-メチルー1-オキソ-2-プロペニル)オキシ)プロ
ピル)-n-(4-メチフェニル)-グリシン

10

又は、たとえば、米国再発行特許第36625号、米国特許第6,201,087号、
米国特許第6,107,427号、米国特許第6,632,909号、米国特許第6,6
49,230号、米国特許第6,833,421号、国際公開公報第02/053609
号、国際公開公報第03/008472号、及び国際公開公報第2004/060861
号から選択されるモノマーであってもよい。

20

【0096】

本発明によるポリアミド酸、ポリアミド酸エステル及びポリイミドは、Plast. Eng. 36
(1996), (Polyimides, fundamentals and applications), Marcel Dekker Incに記載され
ているような公知の方法に従って製造することができる。たとえば、ポリアミド酸を製造
するための重縮合反応は、極性非プロトン性有機溶剤、たとえばγ-ブチロラクトン、N
, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン又はN, N-ジメチルホルムアミド
の溶液で行う。ほとんどの場合、二無水物とジアミンの等モル量、すなわち無水物基当り
1個のアミノ基を用いる。ポリマーの分子量を安定させることが望ましいならば、そのた
めに、2成分の一方を化学量論量より過剰に又は少なく加えること、あるいは一官能化合
物をジカルボン酸一無水物の形態で若しくはモノアミンの形態で加えることができる。こ
のような一官能化合物の例は、無水マレイン酸、無水フタル酸、アニリンなどである。反
応は、好ましくは100℃未満の温度で行う。

30

【0097】

ポリイミドを形成するためのポリアミド酸の環化は、加熱により、すなわち水の除去を
伴う縮合により、又は試薬を用いる他のイミド化反応により行うことができる。単に熱的
に行う場合、ポリアミド酸のイミド化は、必ずしも完全ではなく、すなわち得られたポリ
イミドはポリアミド酸の部分を依然として含有する可能性がある。イミド化反応は、通常
、60~250℃の温度で、しかし好ましくは200℃未満で行う。低めの温度でイミド
化を達成するために、さらに、反応混合物に水の除去を容易にする試薬を混合する。この
ような試薬は、たとえば、酸無水物、たとえば酢酸無水物、プロピオン酸無水物、フタル
酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物と、第三級アミン、たとえばトリエチルアミン、トリ
メチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリン、ルチジン、コ
リジンなどからなる混合物である。その場合に用いる試薬の量は、縮合させるポリアミ
ド酸当量当り少なくともアミン2当量及び酸無水物4当量であるのが好ましい。

40

【0098】

イミド化反応は、支持材に塗布する前に、あるいはまた、塗布して初めて行うことがで
きる。特に、対象のポリイミドが通常の溶剤への溶解性に乏しい場合、後者の方法が好ま

50

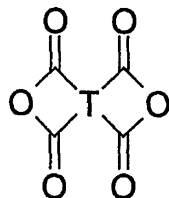
しい。

【0099】

したがって、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル又はポリイミド（及びこれらの任意の混合物）のクラスからのポリマー材料又はオリゴマー材料は、一般式（I）（式中、Gは、ジアミン基を表す）で表される少なくとも1種の化合物及び場合によりさらなる他のジアミン（たとえば上述したような）1種以上と、一般式（IV）：

【0100】

【化24】



(IV)

10

【0101】

（式中、Tは、四価の有機基を表す）のテトラカルボン酸無水物1種以上との反応により、得られる可能性があるか得ることができる。

【0102】

四価の有機基Tは、好ましくは、脂肪族、脂環式、又は芳香族のテトラカルボン酸二無水物から誘導される。

20

【0103】

脂肪族又は脂環式のテトラカルボン酸二無水物の好ましい例は：

- 1, 1, 4, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、
 - エチレンマレイン酸二無水物、
 - 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、
 - 1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、
 - 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、
 - 3, 5, 6-トリカルボキシノルボルニル酢酸二無水物、
 - 2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、
 - rel-[1S, 5R, 6R]-3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン2', 5'-ジオン)、
 - 4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、
 - 5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、
 - ビスクロ[2.2.2]オクター7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、
 - ビスクロ[2.2.2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、
 - 1, 8-ジメチルビスクロ[2.2.2]オクター7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物
- などである。

30

40

【0104】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の好ましい例は、

- ピロメリット酸二無水物、
- 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、
- 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、
- 3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、
- 1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、
- 2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、

50

3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、
 3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、
 1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、
 4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、
 4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、
 4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、
 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、
 エチレングリコールビス(トリメリット酸)二無水物、
 4, 4'-(1, 4-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物、
 4, 4'-(1, 3-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物、
 4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、
 4, 4'-オキシジ(1, 4-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物、
 4, 4'-メチレンジ(1, 4-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物
 などである。

10

【0105】

より好ましくは、四価の有機基Tを形成するのに用いるテトラカルボン酸二無水物は、
 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、
 1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、
 2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、
 5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3-メチル-3-シクロヘキ
 セン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、
 4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラヒドロナフタレン-1,
 2-ジカルボン酸二無水物、
 4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、及び
 ビシクロ[2. 2. 2]オクターフ-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物
 から選択される。

20

【0106】

用語「ジアミン」又は「ジアミン化合物」は、少なくとも2個のアミノ基を有する、す
 なわち3個以上のアミノ基を有してもよい化学構造を示すと理解される。

【0107】

30

ジアミンは、場合により置換された、1~40個の炭素原子を有する、脂肪族、芳香族
 又は脂環式のジアミノ基を表し、好ましくは、次の構造の基：アニリン、p-フェニレン
 ジアミン、m-フェニレンジアミン、ベンジジン、ジアミノフルオレン、又はこれらの誘
 導体から製造されるか選択され、ただし2個のアミノ基を持たないリスト上の化合物は少
 なくとも1個のさらなるアミノ基を有する誘導体として用い、より好ましくは、コモノマ
 ーとしても使用することができる以下の市販されているアミノ化合物（供給業者の例：Al
 drich、ABCR、ACROS、Fluka）：

4-アミノ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロ安息香酸
 4-アミノ-3, 5-ジヨード安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸
 4-アミノ-3-メチル安息香酸、
 4-アミノ-2-クロロ安息香酸
 4-アミノサリチル酸
 4-アミノ安息香酸
 4-アミノフタル酸
 1-(4-アミノフェニル)エタノール
 4-アミノベンジルアルコール
 4-アミノ-3-メトキシ安息香酸
 4-アミノフェニルエチルカルビノール
 4-アミノ-3-ニトロ安息香酸
 4-アミノ-3, 5-ジニトロ安息香酸

40

50

4-アミノ-3, 5-ジクロロ安息香酸	
4-アミノ-3-ヒドロキシ安息香酸	
4-アミノベンジルアルコール塩酸塩	
4-アミノ安息香酸塩酸塩	
パラローズアニリン塩基	
4-アミノ-5-クロロ-2-メトキシ安息香酸	
4-(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)アニリン	
ピペラジン-p-アミノベンゾアート	
4-アミノ-3, 5-ジブromo安息香酸	
イソニコチン酸ヒドラジド p-アミノサリチレート塩	10
4-アミノ-3, 5-ジヨードサリチル酸	
4-アミノ-2-メトキシ安息香酸	
2-[2-(4-アミノフェニル)-2-ヒドロキシ-1-(ヒドロキシメチル)エチル]イソインドリン-1, 3-ジオン	
4-アミノ-2-ニトロ安息香酸	
2, 4-ジアミノ安息香酸	
p-アミノ安息香酸、	
[3, 5-3h]-4-アミノ-2-メトキシ安息香酸	
L-(+)-トレオ-2-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1, 3-プロパンジオール	20
L-(+)-トレオ-2-(N, N-ジメチルアミノ)-1-(4-アミノフェニル)-1, 3-プロパンジオール	
エチル2-(4-アミノフェニル)-3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシプロパノアート	
エチル2-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシプロパノアート	
エチル2-(4-アミノ-3-メトキシフェニル)-3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシプロパノアート	
3, 4-ジアミノベンジルアルコール二塩酸塩	
4-アミノナフタレン-1, 8-ジカルボン酸	30
4-アミノ-3-クロロ-5-メチル安息香酸	
4-アミノ-2, 6-ジメチル安息香酸	
4-アミノ-3-フルオロ安息香酸	
4-アミノ-5-ブromo-2-メトキシベンゼンカルボン酸	
2, 7-ジアミノフルオレン	
4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル	
3, 3'-ジアミノベンジジン	
3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン	
3, 3'-ジメトキシベンジジン	
o-トリジン	40
3, 3'-ジニトロベンジジン	
2-ニトロベンジジン	
3, 3'-ジヒドロキシベンジジン	
o-トリジンスルホン	
ベンジジン、	
3, 3'-ジクロロベンジジン	
2, 2', 5, 5'-テトラクロロベンジジン、	
ベンジジン-3, 3'-ジカルボン酸	
4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビナフチル	
4, 4'-ジアミノジフェニル-3, 3'-ジグリコール酸	50

- ジヒドロエチジウム
 o-ジアニジン
 2, 2'-ジクロロ-5, 5'-ジメトキシベンジジン
 3-メトキシベンジジン
 3, 3'-ジクロロベンジジン (ジフェニル-d 6)、
 2, 7-ジアミノ-9-フルオレノン
 3, 5, 3', 5'-テトラブロモ-ビフェニル-4, 4'-ジアミン
 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン
 2, 2'-ジクロロ [1, 1'-ビフェニル] -4, 4'-ジアミン
 3, 9-ジアミノ-1, 11-ジメチル-5, 7-ジヒドロ-ジベンゾ (a, c) シク
 ロヘプテン-6-オン 10
 3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン
 ジベンゾ (1, 2) ジチイン-3, 8-ジアミン
 3, 3'-トリジン-5-スルホン酸
 3, 3'-ジクロロベンジジン-d 6
 テトラメチルベンジジン
 3, 3-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、
 4, 4-ビス- (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) -吉草酸
 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン
 2, 2-ビス (3-アミノ-4-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン 20
 テトラブロモメチレンジアニリン
 2, 7-ジアミノ-9-フルオレノン
 2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン
 ビス- (3-アミノ-4-クロロフェニル) -メタノン
 ビス- (3-アミノ-4-ジメチルアミノフェニル) -メタノン
 3- [3-アミノ-5- (トリフルオロメチル) ベンジル] -5- (トリフルオロメチ
 ル) アニリン
 1, 5-ジアミノナフタレン
 又はこれらの誘導体から製造されるか選択され、ただしこの場合も2個のアミノ基を持た
 ないリスト上の化合物は、少なくとも1個のさらなるアミノ基を有する誘導体として用い
 る。 30
【0108】
 さらなる他のジアミンの好ましい例は：
 エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、1, 5-
 ペンチレンジアミン、1, 6-ヘキシレンジアミン、1, 7-ヘプチレンジアミン、1,
 8-オクチレンジアミン、1, 9-ノニレンジアミン、1, 10-デシレンジアミン、1
 , 11-ウンデシレンジアミン、1, 12-ドデシレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-
 m-キシレン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン、(5-アミノ-2, 2, 4-トリメ
 チルシクロペンチル) メチルアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジア
 ミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-ビス (メチルアミノ) シクロヘキサン、4, 9-
 ジオキサドデカン-1, 12-ジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸メチルエステル、3
 , 5-ジアミノ安息香酸ヘキシルエステル、3, 5-ジアミノ安息香酸ドデシルエステル
 、3, 5-ジアミノ安息香酸イソプロピルエステル、4, 4'-メチレンジアニリン、4
 , 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタ
 ン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスル
 ホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-
 -ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、
 3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジ
 アミノ-2, 2'-ジメチルビベンジル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル]
] スルホン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミ 40
 50

ノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-(1, 4-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(1, 3-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[3-アミノ-4-メチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、及び4, 4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-2, 3, 5, 6, 2', 3', 5', 6'-オクタフルオロビフェニル、並びに米国特許第6, 340, 506号、国際公開公報第00/59966号及び国際公開公報第01/53384号に開示されているジアミンである。

10

【0109】

本発明のポリマーの分子量は、 M_w 1000~5,000,000、しかし好ましくは5,000~2,000,000、しかし特に有利なことには10,000~1,000,000である。

20

【0110】

本発明によるポリマー鎖が合成される、ブロックを形成するモノマーの数は、広い範囲内で変えることができる。それは、通常2~2000、しかし特に3~200である。

【0111】

本発明によるポリマーは、ポリマーの基板への接着性をさらに向上させるために、添加剤、たとえばシラン含有化合物及びエポキシ含有架橋剤をさらに含有できる。シラン接着促進剤の例は、文献、たとえばPlast. Eng. 36(1996) (Polyimides, fundamentals and applications)に記載されている。上述のエポキシ含有架橋剤は、好ましくは、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸1, 2:4, 5-N, N'-ジグリシジルジイミド、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、N, N-ジグリシジルシクロヘキシルアミンなどを含む。

30

【0112】

本発明によるポリマーは、添加剤、たとえば光増感剤、光ラジカル発生剤及び/又はカチオン光開始剤を含有してもよい。このような添加剤の例は、2, 2'-ジメトキシフェニルエタノン、ジフェニルメタノンとN, N-ジメチルベンゼンアミン又はエチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートとの混合物、キサントン、チオキサントン、IRGACURE (商標) 184、369、500、651及び907 (Ciba)、ミヒラーケトン、トリアリールスルホニウム塩などである。

【0113】

本発明によるポリマーは、単一のポリマーとして、あるいは他のポリマー、オリゴマー、モノマー、光活性ポリマー、光活性オリゴマー及び/又は光活性モノマーとの混合物として用いることができる。したがって層の特性を、変性して、求めるものを得ることができる。たとえば、誘導プレチルト角、良好な表面ぬれ性、高い電圧保持率、特定のアンカリングエネルギーなどを得ることができる。

40

【0114】

本発明によるポリマーを、次に支持材に塗布し、必要なら任意のイミド化工程の後、直線偏光を照射することにより、すなわち光反応性基を含有するそれらの側鎖の付加環化によって架橋することができ、放射された光の偏光の方向に依存して、配向膜と接触した状態にする液晶に対して好ましい配向方向及びチルト角が得られる。本発明による分子単位

50

の空間的に選択的な照射によって、したがって、表面の極めて特定の範囲を配向させ、及び所定のチルト角を設けることができる。同時に、このように製造した配向膜を、付加環化により安定化することもできる。

【0115】

このような配向膜を製造するには、たとえば、まず得られたポリマー材料の溶液を調製し、これを場合により電極でコーティングされた支持材（たとえば、インジウム酸化スズ（ITO）でコーティングされたガラス板）に、スピンコーティング装置で、厚さ5ナノメートル〜2マイクロメートルの均質層が生成するように塗布する。次に、又は場合により先立つイミド化の後に、配向させるべき範囲に、偏光子、及び場合により構造のイメージを作るためのマスクを用いて、たとえば、高圧水銀蒸気ランプ、キセノンランプ又はパルス化UVレーザを照射することができる。照射時間は個々のランプの出力に依存し、数秒から数時間まで変えることができる。しかし、光反応は、たとえば、架橋反応に適切な放射線だけを通過させるフィルターを用いて均質層を照射することによって行うこともできる。

10

【0116】

本発明のこのような配向膜を、少なくとも1層の配向層並びに非構造化及び構造化光学要素及び多層システムを有する光学又は電気光学素子の製造において用いることができる。したがって本発明は、さらに、本発明によるオリゴマー、デンドリマー又はポリマー1種以上を架橋した形態で含む光学又は電気光学素子に関する。

20

【0117】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。これらは例示のために示すものであって、限定のためではない。これらの実施例への改変が本発明の範囲に入ることは、当業者に明らかである。

【0118】

実施例

A) 合成例

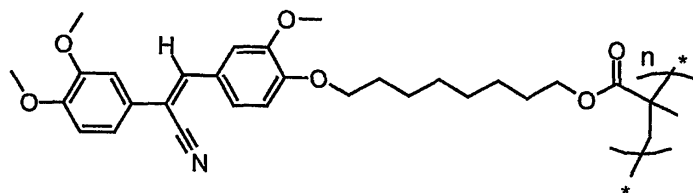
実施例 A 1

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} オクチルポリメタクリラートの調製

【0119】

30

【化25】



【0120】

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} オクチルメタクリレート 28.4 g (56 mmol) 及び 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル) 137 mg (0.559 mmol) を、N, N-ジメチルホルムアミド 140 ml に溶解した。溶液をアルゴン（数回の真空-アルゴンサイクル）でパージし、80℃まで16時間加熱した。メタノール 1.2 L 中で沈殿させて単離したポリマーを濾過し、水で洗浄し、減圧下、40℃で一晩乾燥させた。

40

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} オクチルポリメタクリレート 15.0 g を黄色の固体として得た（収率 54%）。

$\lambda_{max} = 366 \text{ nm}$

【0121】

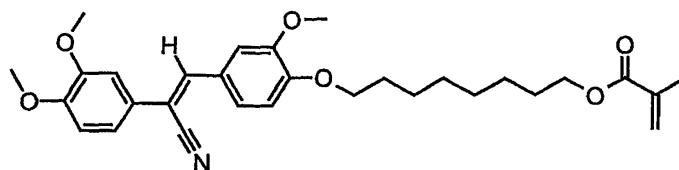
8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシ

50

フェノキシ} オクチルメタクリラートの調製

【0122】

【化26】



【0123】

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} -オクタン-1-オール 37.5 g (85 mmol) を、テトラヒドロフラン 200 ml に溶解した。トリエチルアミン 25.9 g (256 mmol) 及び 4-ジメチルアミノピリジン 1 g (8.5 mmol) を室温で加えた。溶液を 0℃ まで冷却し、テトラヒドロフラン 20 ml 中のメタクリル酸無水物 15.8 g (102 mmol) を溶液に滴下した。0℃ で 2 時間後反応させた後、次に溶液を室温まで温めた。15 時間反応させた後、溶液を氷水 1.5 g に注いだ。沈殿物を濾過し、水で洗浄し、減圧下、40℃ で一晩乾燥させた。

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} オクチルメタクリラート 38.0 g を黄色の固体として得た (88% 収率)。

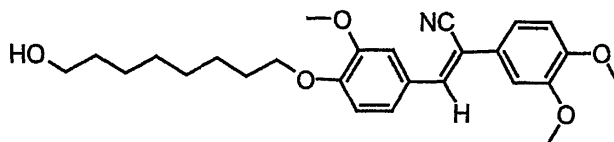
$\lambda_{\max} = 366 \text{ nm}$

【0124】

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} -オクタン-1-オールの調製

【0125】

【化27】



【0126】

4- [(8-ヒドロキシオクチル) オキシ] -3-メトキシベンズアルデヒド 10.0 g (36 mmol) を、tert-ブチルメチルエーテル 150 ml に溶解した。(3, 4-ジメトキシフェニル) アセトニトリル 7.0 g (39 mmol) を溶液に室温で加えた。次に、カリウム tert-ブトキシド 400 mg (3.6 mmol) を暗黄色の溶液に加え、それを 65℃ で 20 時間攪拌した。次に、黄色の懸濁液を酢酸 3 ml を含む氷水 300 ml に注いだ。沈殿物を濾過し、水で洗浄し、60℃、減圧下で一晩乾燥させた。

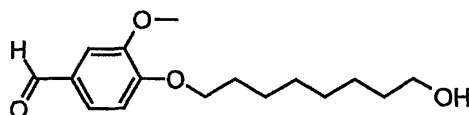
8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} -オクタン-1-オール 14.2 g (32 mmol) を黄色の固体として得た (90% 収率)。

【0127】

4- [(8-ヒドロキシオクチル) オキシ] -3-メトキシベンズアルデヒドの調製

【0128】

【化28】



【0129】

10

20

30

40

50

4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド 38.0 g (250 mmol) 及び 8-クロロオクタン-1-オール 45.3 g (275 mmol) を、N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解した。炭酸カリウム 51.8 g (375 mmol) 及びヨウ化カリウム 415 mg (2.5 mmol) を加え、懸濁液を 120℃ まで加熱した。1 時間反応させた後、反応を終え、チオ硫酸ナトリウムを混合物に加え、次にそれを氷水 300 ml に注いだ。沈殿物を濾過し、水で洗浄し、減圧下、60℃ で一晩乾燥させた。

4-[(8-ヒドロキシアクチル)オキシ]-3-メトキシベンズアルデヒド 57.0 g を白色の固体として得た (収率 81%)。

【0130】

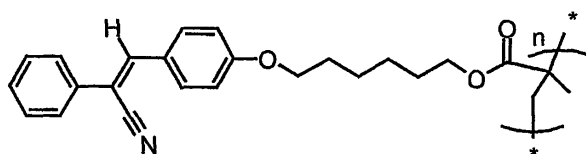
実施例 A 2

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

6- {4- [2-シアノ-2-フェニルビニル] フェノキシ} ヘキシルポリメタクリラート

【0131】

【化 29】



【0132】

$\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$

総収率 55%

【0133】

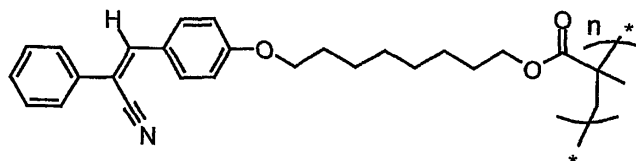
実施例 A 3

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {4- [2-シアノ-2-フェニルビニル] フェノキシ} オクチルポリメタクリラート

【0134】

【化 30】



【0135】

$\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$

総収率 43%

【0136】

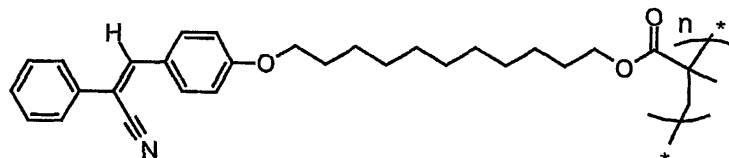
実施例 A 4

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

11- {4- [2-シアノ-2-フェニルビニル] フェノキシ} ウンデシルポリメタクリラート

【0137】

【化 31】



10

20

30

40

50

【0138】

 $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$

総収率 47%

【0139】

実施例 A 5

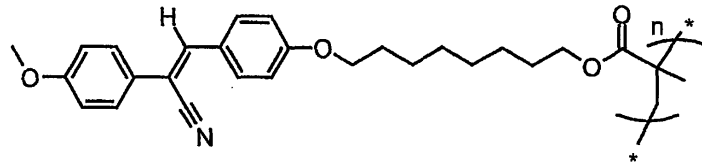
この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {4- [2-シアノ-2- (4-メトキシフェニル) ビニル] フェノキシ} オクチル
ポリメタクリラート

【0140】

【化32】

10



【0141】

 $\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$

総収率 55%

【0142】

実施例 A 6

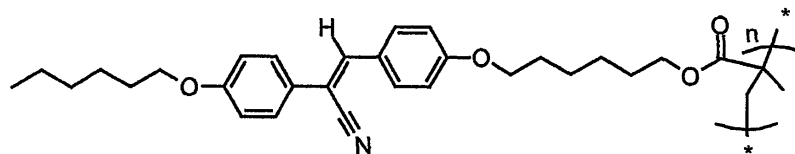
この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシ
ルポリメタクリラート

【0143】

【化33】

20



30

【0144】

 $\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ nm}$

総収率 42%

【0145】

実施例 A 7

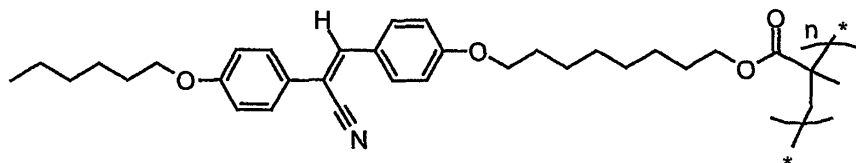
この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} オクチ
ルポリメタクリラート

【0146】

【化34】

40



【0147】

 $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$

総収率 45%

【0148】

実施例 A 8

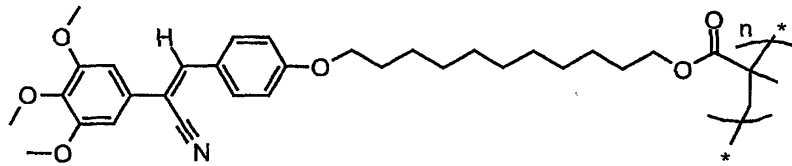
50

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

11- {4- [2-シアノ-2- (3, 4, 5-トリメトキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ウンデシルポリメタクリラート

【0149】

【化35】



10

【0150】

$\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm}$ 総収率 43%

【0151】

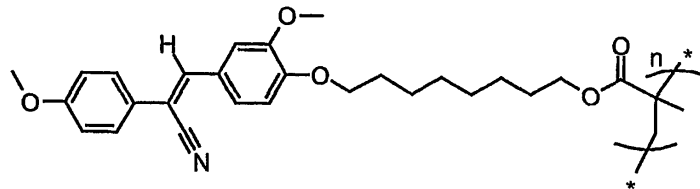
実施例 A 9

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {4- [2-シアノ-2- (4-メトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} オクチルポリメタクリラート

【0152】

【化36】



20

【0153】

$\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$

総収率 45%

【0154】

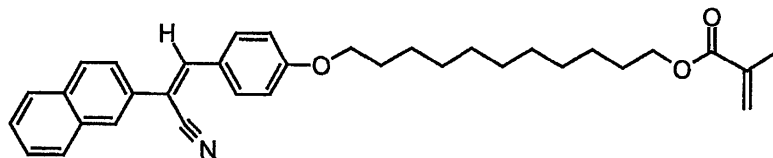
実施例 A 10

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

11- {4- [2-シアノ-2- (2-ナフチル) -ビニル] フェノキシ} ウンデシルメタクリラート

【0155】

【化37】



40

【0156】

総収率 75%

【0157】

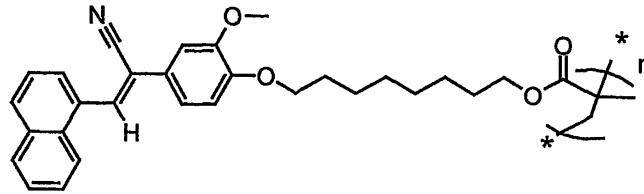
実施例 A 11

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {4- [1-シアノ-2- (1-ナフチル) -ビニル] フェノキシ} オクチルポリメタクリラート

【0158】

【化 3 8】



【0 1 5 9】

 $\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$

総収率 53%

10

【0 1 6 0】

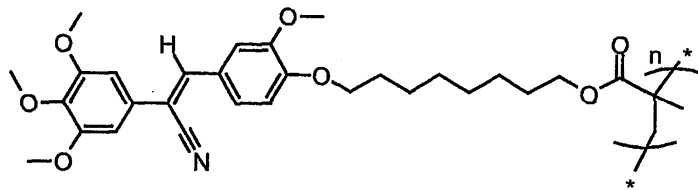
実施例 A 1 2

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4, 5-トリメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} オクチルポリメタクリラート

【0 1 6 1】

【化 3 9】



20

【0 1 6 2】

 $\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm}$

【0 1 6 3】

実施例 A 1 3

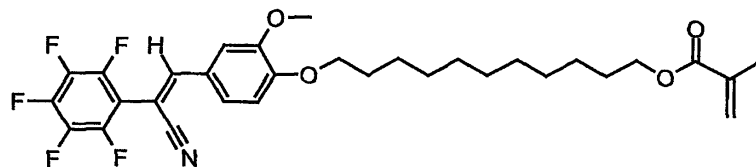
この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

11- {4- [2-シアノ-2- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) ビニル] フェノキシ} ウンデシルメタクリラート

30

【0 1 6 4】

【化 4 0】



【0 1 6 5】

総収率 70%

【0 1 6 6】

40

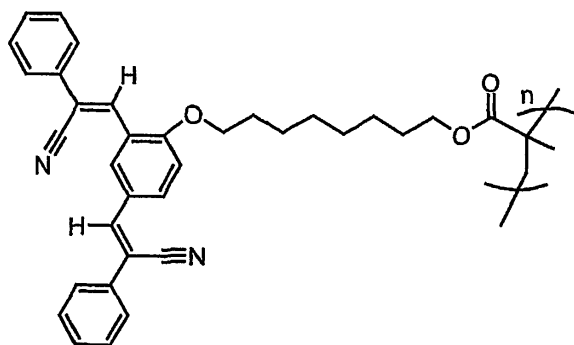
実施例 A 1 4

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {2- [(2-シアノ-2-フェニルビニル) -4- [2-シアノ-2-フェニルビニル] フェノキシ} オクチルメタクリラート

【0 1 6 7】

【化 4 1】



10

【0 1 6 8】

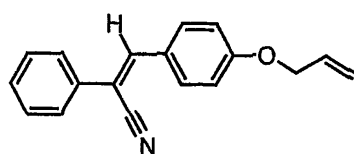
実施例 A 1 5

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

3 - [4 - (アリルオキシ) フェニル] - 2 - フェニルアクリロニトリル

【0 1 6 9】

【化 4 2】



20

【0 1 7 0】

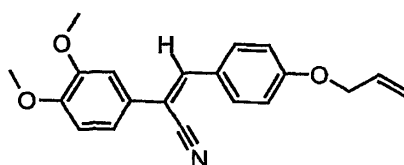
実施例 A 1 6

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

3 - [4 - (アリルオキシ) フェニル] - 2 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) アクリロニトリル

【0 1 7 1】

【化 4 3】



30

【0 1 7 2】

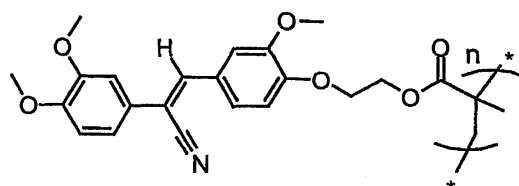
実施例 A 1 7

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

2 - { 4 - [2 - シアノ - 2 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) ビニル] - 2 - メトキシフェノキシ } エチルポリメタクリラート

【0 1 7 3】

【化 4 4】



40

【0 1 7 4】

 $\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$

総収率 45 %

50

【0175】

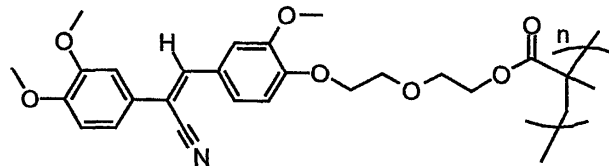
実施例 A 18

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

2- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} エトキシエチルポリメタクリラート

【0176】

【化45】



10

【0177】

 $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$

総収率 55 %

【0178】

実施例 A 19

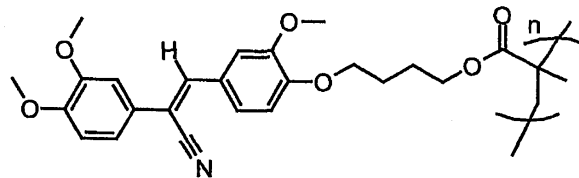
この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

4- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} ブチルポリメタクリラート

20

【0179】

【化46】



【0180】

 $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$

総収率 49 %

【0181】

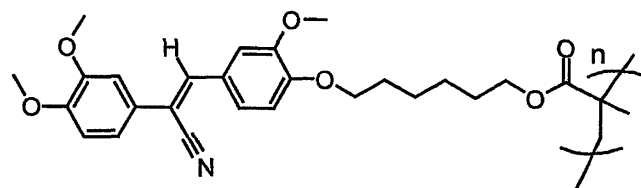
実施例 A 20

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

6- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} ヘキシルポリメタクリラート

【0182】

【化47】



40

【0183】

 $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$

総収率 57 %

【0184】

実施例 A 21

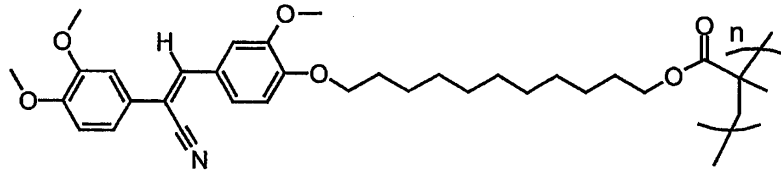
この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

50

11- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -2-メトキシフェノキシ} ウンデシルポリメタクリラート

【0185】

【化48】



10

【0186】

$\lambda_{max} = 362 \text{ nm}$ 総収率 57 %

【0187】

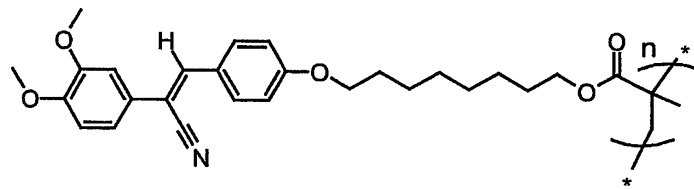
実施例 A 2 2

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

8- {4- [2-シアノ-2- (3, 4-ジメトキシフェニル) ビニル] -フェノキシ} オクチルポリメタクリラート

【0188】

【化49】



20

【0189】

$\lambda_{max} = 356 \text{ nm}$

総収率 45 %

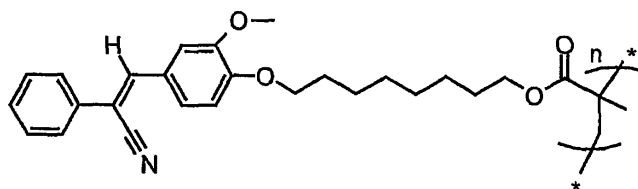
【0190】

実施例 A 2 3

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

【0191】

【化50】



30

【0192】

8- {4- [2-シアノ-2-フェニルビニル] -2-メトキシフェノキシ} オクチルポリメタクリラート

$\lambda_{max} = 356 \text{ nm}$

総収率 35 %

【0193】

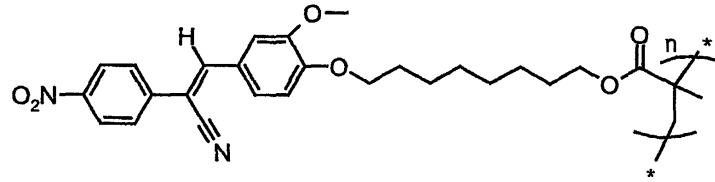
実施例 A 2 4

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

【0194】

40

【化 5 1】



【0 1 9 5】

8 - { 4 - [2 - シアノ - 2 - (4 - ニトロフェニル) ビニル] - 2 - メトキシフェノキシ } オクチルポリメタクリラート

10

総収率 3 2 %

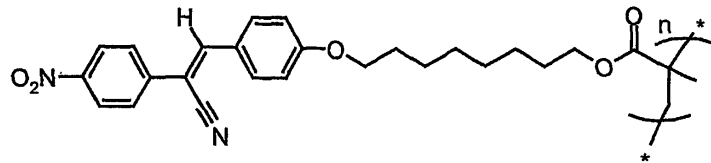
【0 1 9 6】

実施例 A 2 5

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

【0 1 9 7】

【化 5 2】



20

【0 1 9 8】

8 - { 4 - [2 - シアノ - 2 - (4 - ニトロフェニル) ビニル] フェノキシ } オクチルポリメタクリラート

総収率 3 5 %

【0 1 9 9】

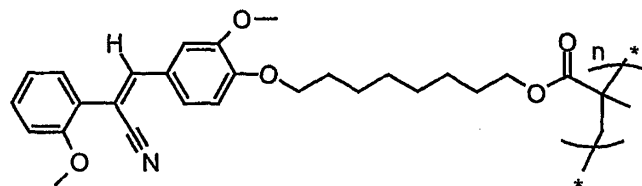
実施例 A 2 6

この実施例を実施例 A 1 と同様の方法で調製した。

【0 2 0 0】

【化 5 3】

30



【0 2 0 1】

8 - { 4 - [2 - シアノ - 2 - (2 - メトキシフェニル) ビニル] - 2 - メトキシフェノキシ } オクチルポリメタクリラート

総収率 4 5 %

40

【0 2 0 2】

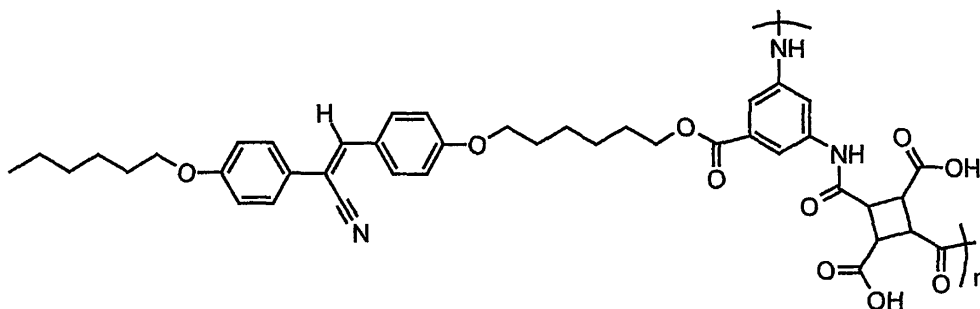
実施例 A 2 7

ポリイミド

シクロブタン二無水物及び 6 - { 4 - [2 - シアノ - 2 - (4 - ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ } ヘキシル 3 , 5 - ジアミノベンゾアートからのポリ (アミド酸) の調製

【0 2 0 3】

【化 5 4】



10

【0 2 0 4】

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシル 3, 5-ジアミノベンゾアート 1. 93 g (3. 5 mmol) を、テトラヒドロフラン 13. 5 ml にアルゴン下で溶解した。溶液を 0℃ まで冷却し、シクロブタン二無水物 617 mg (3. 15 mmol) を溶液に懸濁した。混合物を 0℃ で 2 時間攪拌した後、清澄な溶液を得て、シクロブタン二無水物 69 mg (0. 35 mmol) を加えた。溶液を室温で 20 時間攪拌した。次に溶液をテトラヒドロフラン 2 ml で希釈し、tert-ブチルメチルエーテル 250 ml 中で沈殿させた。次に沈殿物を濾過し、tert-ブチルメチルエーテルで洗浄し、一晚減圧乾燥させた。褐色の固体 2. 66 g をテトラヒドロフラン 9 ml に溶解し、PTFE フィルター 0. 45 μm を介して濾過し、脱イオン化水 700 ml 中で沈殿させた。ポリマーを減圧下、室温で 24 時間かけて乾燥させた。

20

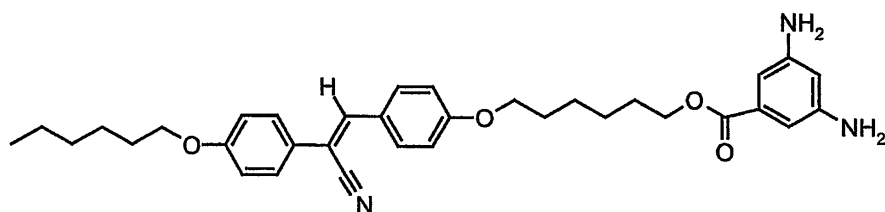
シクロブタン二無水物及び 6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシル 3, 5-ジアミノベンゾアートから、ポリ (アミド酸) 2. 42 g を黄色の固体として得た (収率 96%)。

【0 2 0 5】

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシル 3, 5-ジアミノベンゾアートの調製

【0 2 0 6】

【化 5 5】



30

【0 2 0 7】

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシル 3, 5-ジニトロベンゾアート 3. 00 g (4. 9 mmol) を、テトラヒドロフラン 59 ml 及び水 6 ml の混合物に溶解した。塩化鉄 (III) 六水和物 7. 90 g (29. 2 mmol) を加えて黄色の懸濁液を得て、それに Zn 粉末 3. 18 g (48. 7 mmol) を 1 時間で少量ずつ加えた。1 時間 30 分アルゴン下で反応させた後、反応混合物をセライトを介して濾過し、濾液を水 300 ml に入れた。沈殿物を濾過し、酢酸エチルに溶解した。有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、蒸発乾固した。褐色の固体 2. 60 g を得て、それを酢酸エチル/トルエン 1:1 を溶離剤として用いるカラムクロマトグラフィーにより精製し、最後に酢酸エチル/ヘキサン 2:5 から結晶化させた。

40

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシル 3, 5-ジアミノベンゾアート 1. 93 g をベージュ色の固体として得た (収率 71%)。

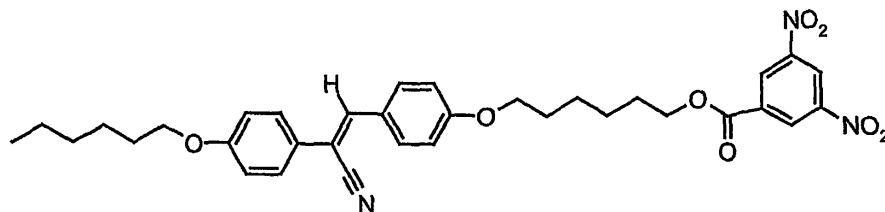
【0 2 0 8】

50

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシル 3, 5-ジニトロベンゾアートの調製

【0209】

【化56】



10

【0210】

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキサン-1-オール 2.3 g (5.4 mmol) を、塩化メチレン 60 ml に溶解した。4-ジメチルアミノピリジン 92 mg (0.75 mmol) を加え、N- (3-ジメチルアミノプロピル) -N'-エチルカルボジイミド塩酸塩 (EDC 塩酸塩) 1.44 g (7.5 mmol) をアルゴン下で 0℃ で加えた。溶液を室温で 15 時間反応させた。次に有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、蒸発乾固した。橙色の固体 3.56 g を酢酸エチル/ヘキサン 2:5 から結晶化させた。黄色の結晶を濾過し、ヘキサンで洗浄し、40℃で一晩乾燥させた。

20

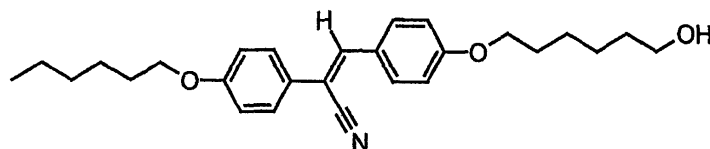
6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキシル 3, 5-ジニトロベンゾアート 3.00 g を黄色の固体として得た (収率 91%)。

【0211】

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキサン-1-オールの調製

【0212】

【化57】



30

【0213】

6- {4- [2-シアノ-2- (4-ヘキソキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ヘキサン-1-オールを実施例 A1 に記載と同様の方法で合成した。

【0214】

実施例 A28

共重合体

2-メトキシ-4- [(1E) -3-メトキシ-3-オキソ-1-プロペニル] フェニル 4- { [8- (メタクリロイルオキシ) オクチル] オキシ}) ベンゾアート 1.00 g (1.906 mmol)、11- {4- [2-シアノ-2- (3,4,5-トリメトキシフェニル) ビニル] フェノキシ} ウンデシルメタクリレート 21.4 mg (0.039 mmol) 及び 1,1'-アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル) 4.8 mg (0.020 mmol) を、N,N-ジメチルホルムアミド 4.9 ml に溶解した。重合を実施例 A1 に記載のように行った。

40

共重合体 900 mg を白色の粉末として得た (収率 88%)。

$\lambda_{max} = 276 \text{ nm}$

【0215】

実施例 A29

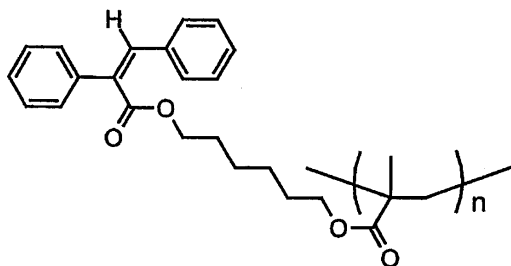
6- (メタクリロイルオキシ) ヘキシル-2, 3-ジフェニルアクリラートのポリメタク

50

リラートの調製

【0216】

【化58】



10

【0217】

6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシル-2,3-ジフェニルアクリラート960mg(2.5mmol)及び1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)6.0mg(0.024mmol)を、N,N-ジメチルホルムアミド15mlに溶解した。溶液をアルゴン(数回の真空-アルゴンサイクル)でパージし、80℃まで16時間加熱した。メタノール150ml中で沈殿させて単離したポリマーを濾過し、水で洗浄し、減圧下、40℃で一晩乾燥させた。

6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシル-2,3-ジフェニルアクリラートのポリメタクリラート660mgを白色の固体として得た(収率69%)。

20

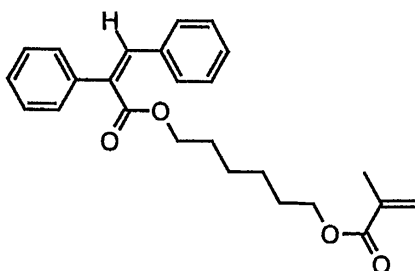
$\lambda_{\max} = 284\text{nm}$

【0218】

6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシル-2,3-ジフェニルアクリラートの調製

【0219】

【化59】



30

【0220】

6-ヒドロキシヘキシル-2,3-ジフェニルアクリラート1.71g(14.5mmol)及びメタクリル酸1.50g(17.4mmol)を、塩化メチレン30mlに溶解した。4-ジメチルアミノピリジン248mg(2.0mmol)を室温に加えた。溶液を0℃まで冷却し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩(EDC塩酸塩)6.75g(35.2mmol)を加えた。次に溶液を室温まで温めた。48時間反応させた後、次に溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、蒸発乾固した。橙色の油状物を、酢酸エチル/トルエン1:19を溶離剤として用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。

40

6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシル-2,3-ジフェニルアクリラート2.27gを黄色の油状物として得た(収率91%)。

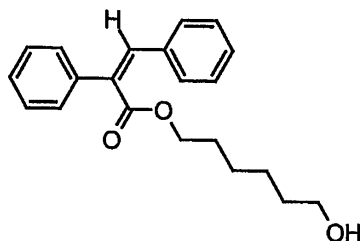
$\lambda_{\max} = 284\text{nm}$

【0221】

6-ヒドロキシヘキシル-2,3-ジフェニルアクリラートの調製

【0222】

【化 6 0】



【0 2 2 3】

2, 3-ジフェニルアクリル酸 3. 5 0 g (1 5. 6 mmol) を、N, N-ジメチルホルムアミド 2 8 ml に溶解した。1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー-7-エン (DBU) 2. 6 ml (1 7. 2 mmol) 及びヨウ化テトラブチルアンモニウム 0. 6 3 4 g (1. 7 mmol) を混合物に加えた。6-クロロヘキサン-1-オール 2. 5 6 g (1 8. 7 mmol) を N, N-ジメチルホルムアミド 1 7 ml に溶解し、反応溶液に滴下し、次にそれを 6 5 °C で加熱した。2 0 時間後、反応混合物を塩化メチレン及び水で抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、蒸発乾固した。橙色の油状物を酢酸エチル/トルエン 1 : 3 を溶離剤として用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。

6-ヒドロキシヘキシル-2, 3-ジフェニルアクリレート 4. 7 2 g を黄色の油状物として得た (収率 9 3 %)。

【0 2 2 4】

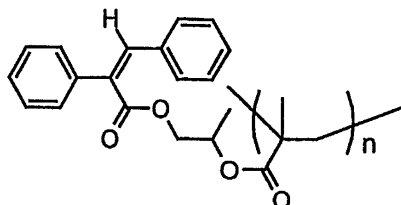
実施例 A 3 0

この実施例を実施例 A 2 1 と同様の方法で調製した。

2-(メタクリロイルオキシ)-1-メチルエチル-2, 3-ジフェニルアクリレートのポリメタクリレート

【0 2 2 5】

【化 6 1】



【0 2 2 6】

 $\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$

【0 2 2 7】

B) 応用例

実施例 B 1 : 光配向材料としての適用

本実施例は、本発明による官能化された光反応性化合物を含む材料でどのように配向膜を製造できるかを具体的に示す。

【0 2 2 8】

実施例 A 1 の光反応性ポリマー配合物の 2 重量% 溶液 S を、シクロペンタノン を溶剤として用いて調製した。溶液を室温で 3 0 分攪拌した。

【0 2 2 9】

溶液 S を、ガラス基板上に、3 0 0 0 rpm でスピンコーティングし、次にこれを 1 8 0 °C で 1 0 分乾燥した。

【0 2 3 0】

続いて、基板に高圧水銀ランプからの偏光 U V A 光を照射し、入射方向は基板表面に垂直とした。偏光に、Moxtec 偏光子を用いた。照射継続時間を変えることにより、種々の照射エネルギー 1、2、4、8、1 6、3 2、及び 6 4 mJ/cm² を適用した。

【0 2 3 1】

10

20

30

40

50

このように製造した層は、液晶に対して望ましい配向特性を示した；实例を次の実施例 B 2 に示す。

【0232】

同様の実験を、上述した実施例 A 2 以下全てのポリマー及びモノマーについて行った。これらの場合にも、層は望ましい配向特性を示した。

【0233】

実施例 B 2：液晶性ポリマー（LCP）の配向

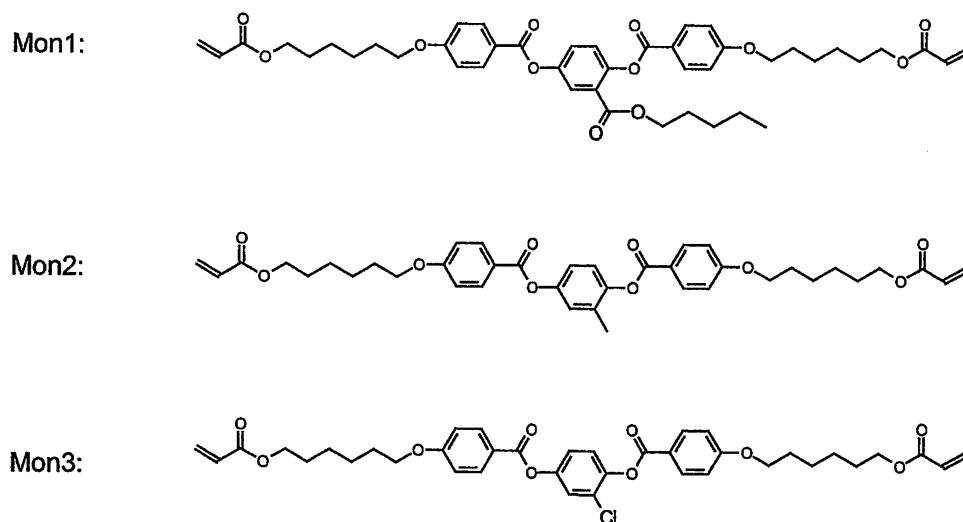
この実施例は、液晶性ポリマー（LCP）の製造中に、架橋性モノマーを配向させるための、本発明による官能化された光反応性化合物を含む配向膜の使用を具体的に説明する。

【0234】

以下の液晶ジアクリレートモノマーを含む混合物 M_{LCP} を調製した。

【0235】

【化62】



【0236】

ジアクリレートモノマーのほかに、光開始剤 I R G A C U R E（商標）369（Ciba S C製）、並びに反応抑制剤として働く B H T を混合物に加えた。したがって混合物 M_{LCP} の組成物は、以下の通りである。

【0237】

Mon 1	77 重量%
Mon 2	14.5 重量%
Mon 3	4.7 重量%
I R G A C U R E（商標）369	1.9 重量%
B H T	1.9 重量%

【0238】

最後に、溶液 S（LCP）を、混合物 M_{LCP} 20 wt% をアニソールに溶解することにより作製した。

【0239】

実施例 B 1 と同様に、配向膜を製造するために、溶液 S をガラス板上にスピンコーティングし、乾燥し、続いて偏光 UV 光に入射角 70° で露光した。次に、ジアクリレート溶液 S（LCP）を、配向膜の上に、800 rpm で、2 分間スピンでコーティングした。ジアクリレートを架橋するために、次に板を窒素雰囲気下で等方性の UV 光に 5 分露光した。

【0240】

直交偏光子の間で、配向膜に照射するために用いた偏光 UV 光の方向にしたがって LC

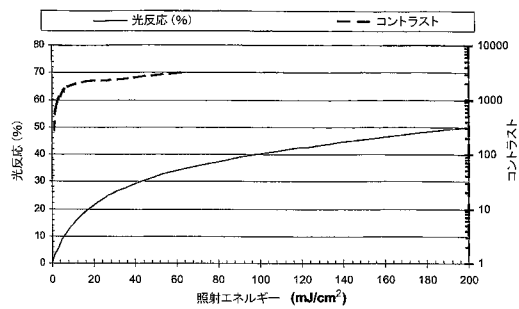
P層は良好に配向することが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0241】

【図1】本発明による特定の化合物（下記実施例A1で述べた化合物）の照射エネルギーに対する光反応性を、図1に示す。

【図1】



8-[4-[2-シアノ-2-(3,4-ジメトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシフェノキシ]
オクチルポリメタクリラートのLPUV照射エネルギーに対する光反応性

フロントページの続き

- (72)発明者 ステューダー, ペギー
フランス国、エフ-68330 ユナング、リュ・デュ・プレジダン・ウィルソン 13
- (72)発明者 ライヒャルト, ヨアヒム
ドイツ国、79639 グレンツァハーヴィーレン、レールラハーシュトラッセ 36アー
- (72)発明者 ザイベルレ, フーベルト
ドイツ国、79576 ヴァイル・アム・ライン、ボーデンゼーシュトラッセ 1

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 国際公開第2006/057824 (WO, A1)
特開平03-126724 (JP, A)
特開昭62-232409 (JP, A)
米国特許第05159030 (US, A)
国際公開第2005/041946 (WO, A1)
特開平07-017913 (JP, A)
特開昭63-008361 (JP, A)
米国特許第03282931 (US, A)
米国特許第03151148 (US, A)
特開2003-147347 (JP, A)
国際公開第99/048844 (WO, A1)
独国特許出願公開第04205970 (DE, A1)
特開平05-070382 (JP, A)
特開平05-112470 (JP, A)
米国特許第04841009 (US, A)
特開昭62-096484 (JP, A)
特開昭51-041346 (JP, A)
国際公開第2005/059061 (WO, A1)
特開2005-068265 (JP, A)
特開2004-262933 (JP, A)
特開2003-075954 (JP, A)
欧州特許出願公開第01215270 (EP, A1)
米国特許第05486580 (US, A)
特開平03-012490 (JP, A)
特開平03-127767 (JP, A)
特開平02-196785 (JP, A)
特開昭56-081384 (JP, A)
特開昭56-043384 (JP, A)
特開昭55-040728 (JP, A)
特開昭54-067578 (JP, A)
特開昭52-041180 (JP, A)
米国特許第03981558 (US, A)
特開昭49-056959 (JP, A)
特公昭51-047668 (JP, B1)
仏国特許出願公開第02377441 (FR, A1)
特表2008-520352 (JP, A)
中国特許出願公開第1762994 (CN, A)
西独国特許出願公開第02450504 (DE, A)
特開平06-287453 (JP, A)

特開昭48-099085 (JP, A)

Macromolecules, 2000年, 33(14), p.5116-5123

Reactive & Functional Polymers, 1999年, 42(1), p.73-86

Macromolecular Symposia, 1996年, 102, p.145-158

European Polymer Journal, 1994年, 30(7), p.775-779

Synthetic Metals, 1993年, Vol.61, No.1-2, P.159-162

Polymer, 1993年, Vol.34, No.6, P.1297-1302

Macromolecules, 1998年, Vol.31, No.15, P.4899-4907

Biochemical Pharmacology, 1997年, Vol.53, No.6, P.839-864

Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2004年, Vol.412, P.313/[1923]-319/[1929]

IEEE Transactions on Electron Devices, 1978年, Vol.ED-25, No.3, P.323-329

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 255/00

C08F 20/00

G02F 1/00

CAPLUS/REGISTRY (STN)