

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-509602
(P2025-509602A)

(43)公表日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 73/10 (2006.01)

C 0 8 G 73/10

2 H 2 9 0

G 0 2 F 1/1337(2006.01)

G 0 2 F 1/1337 5 2 5

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全65頁)

(21)出願番号	特願2024-554848(P2024-554848)	(71)出願人	518163910
(86)(22)出願日	令和5年3月8日(2023.3.8)		ロリク・テクノロジーズ・アーゲー
(85)翻訳文提出日	令和6年11月8日(2024.11.8)		ROLIC TECHNOLOGIES
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/055888		AG
(87)国際公開番号	WO2023/174773		スイス国、4 1 2 3 アルシュヴィル、
(87)国際公開日	令和5年9月21日(2023.9.21)		ゲヴェルベシュトラッセ 1 8
(31)優先権主張番号	22162400.0	(74)代理人	110001508
(32)優先日	令和4年3月16日(2022.3.16)		弁理士法人 津国
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	ランカー, フレデリク
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		スイス国、4 1 2 3 アルシュヴィル、
	最終頁に続く		ゲヴェルベシュトラッセ 1 8、ツェー
			／オー・ロリク・テクノロジーズ・アーゲー
		(72)発明者	エッケルト, ジャンーフランソワ
			スイス国、4 1 2 3 アルシュヴィル、
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光配向材料

(57)【要約】

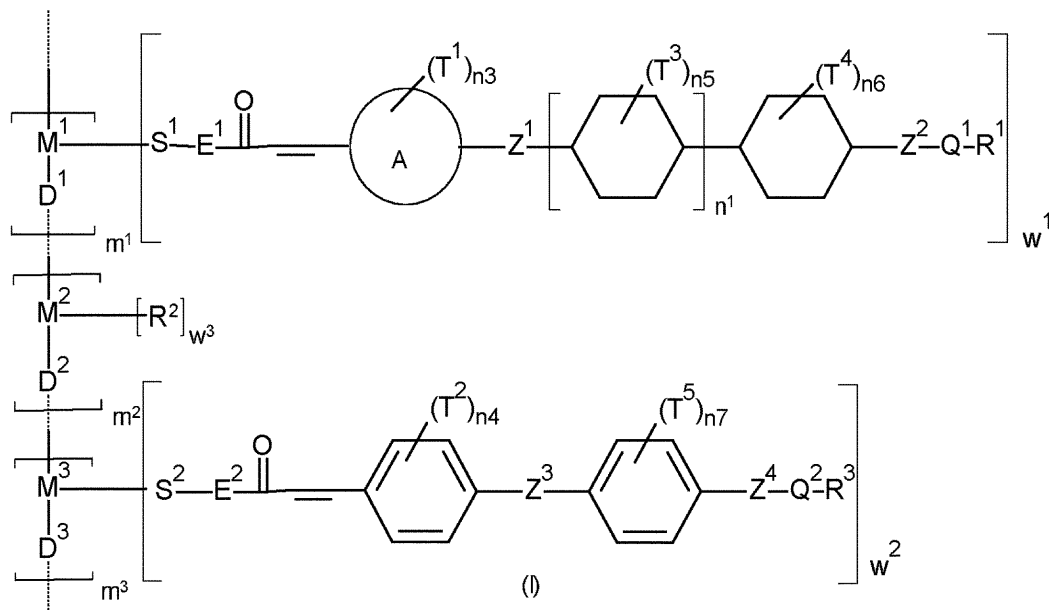
本発明は、式（I）の光配向化合物、この化合物の調製のためのプロセス、このプロセスによって得られる光配向組成物、液晶用の配列層としての、ならびに、非構造化および構造化光学素子と多層システム、とりわけ液晶ディスプレイの構築における、前記組成物の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1 1】



10

20

【式中、

M^1 、 M^2 および M^3 は、互いに独立して、5 個または 6 個の原子の単環式環；5 個または 6 個の原子の 2 つの隣接する単環式環、8 個、9 個または 10 個の原子の二環式環系、13 個または 14 個の原子の三環式環系、ならびに単、二、三環式環であって、非置換であるか、ジ- (C_1-C_{20} アルキル) アミノ、 C_1-C_6 アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび／または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の 1 つまたは複数の C -、 CH -、 CH_2 - 基が、独立して、連結基によって置き換えられていてよい、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_1-C_{20} アルカンジイルによって連結されている、単、二、三環式環から選択される、非置換または置換された炭素環式または複素環式の芳香族または非芳香族ジアミン基を表し；

30

D^1 、 D^2 および D^3 は、互いに独立して、少なくとも 2 つのカルボン酸基、または活性化されたカルボキシル基、または無水物基で置換されている、非置換または置換された脂肪族、脂環式基あるいは炭素環式または複素環式の芳香族基を表し；

m^1 、 m^2 または m^3 は、互いに独立して、 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.7$ 、かつ $0 \leq m^3 < 1$ である、モノマーのモル分率を表し；

S^1 および S^2 は、互いに独立して、スペーサー単位を表し、

E^1 および E^2 は、互いに独立して、芳香族基、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-N$ (C_1-C_6 アルキル) -、 $-CR^4R^5$ を表し、ここで、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、水素、あるいは環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_1-C_3 アルキルであり、その中の 1 つまたは複数の C -、 CH -、 CH_2 - 基は、互いに独立して、連結基によって置き換えられていてよいが、ただし、 R^4 および R^5 の少なくとも 1 つは、水素ではないことを条件とし；

40

A は、非置換または置換された炭素環式または複素環式の芳香族基を表し、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は、互いに独立して、架橋基を表し、

Q^1 および Q^2 は、互いに独立して、単結合、あるいは直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_1-C_{20} アルカンジイルを表し、前記アルカンジイルは、非置換であるか、ジ- (C_1-C_{20} アルキル) アミノ、 C_1-C_6 アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび／または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の 1 つまたは複数の C -、 CH -、 CH_2 - 基は、独立して、連結基によって置き換えられていてよ

50

く；

R^2 は、水素、あるいは直鎖または分岐状の $C_1 - C_{20}$ アルキルを表し、前記アルキルは、非置換であるか、ジ- ($C_1 - C_{20}$ アルキル) アミノ、 $C_1 - C_6$ アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび／または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の1つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、独立して、連結基によって置き換えられていてよく；

R^1 および R^3 は、互いに独立して、水素または $C_c H_\alpha F_\beta$ を表し、ここで、 c は、 $0 \sim 20$ の整数であり、 α および β は、それぞれ、 $0 \sim 2c + 1$ の整数であり、ここで、 $\alpha + \beta = 2c + 1$ であり；

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、シアノもしくはカルボキシ基、および／または環式、直鎖もしくは分岐状の $C_1 - C_{30}$ アルキルを表し、前記アルキルは、非置換であるか、ハロゲン、アクリロイルオキシ、アルキル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、アルキルオキシカルボニルオキシ、ビニル、ビニルオキシおよび／またはアリルオキシ基で単置換または多置換されており；

n^1 は、0、1または2であり、

n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、互いに独立して、0、1、2または3を表し；

w^3 は、0、1、2、3または4を表し；

w^1 および w^2 は、互いに独立して、1、2、3または4を表すが、

ただし、 w^1 または w^2 が、2、3、または4である場合、各 S^1 および S^2 、 E^1 および E^2 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 、 Q^1 および Q^2 、 R^2 、 R^1 および R^3 、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 、 n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、同一であって

もまたは異なっていてよいことを条件とする]

で示される化合物。

【請求項2】

A が、置換されたまたは非置換のフェニレン、ナフタレン、ビフェニレンまたはトリフェニレン環である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

m^1 、 m^2 または m^3 が、互いに独立して、 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 、かつ $0 \leq m^3 < 1$ である、モノマーのモル分率を表す、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

R^2 が、水素、直鎖もしくは分岐状の $C_1 - C_6$ アルキル；または直鎖もしくは分岐状の $C_1 - C_{16}$ フルオロアルキル基を表す、請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載した通りの式(I)の少なくとも1つの化合物を含む組成物。

【請求項6】

少なくとも1つのジアミン M^1 、 M^2 または M^3 と、互いに独立して、少なくとも2つのカルボン酸基、または活性化されたカルボキシ基、または無水物基で置換されている、非置換または置換された脂肪族、脂環式基あるいは炭素環式または複素環式の芳香族基を表す、少なくとも1つの D^1 、 D^2 および D^3 とを重合させることを含む、請求項1に記載した通りの化合物(I)の調製のための方法。

【請求項7】

請求項1～4のいずれか一項に記載した通りで、かつ請求項6に記載した通りの方法に従って得ることが可能な、化合物(I)、または組成物。

【請求項8】

請求項1～4のいずれか一項に記載した通りの式(I)の化合物を含むポリマー、コポリマーまたはオリゴマー層。

【請求項9】

10

20

30

40

50

光学または電気光学デバイスの製造における、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の化合物、または請求項 6 に記載の組成物の使用。

【請求項 10】

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の化合物、請求項 5 に記載の組成物または請求項 8 に記載のポリマー、コポリマーもしくはオリゴマー層を含む、光学または電気光学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

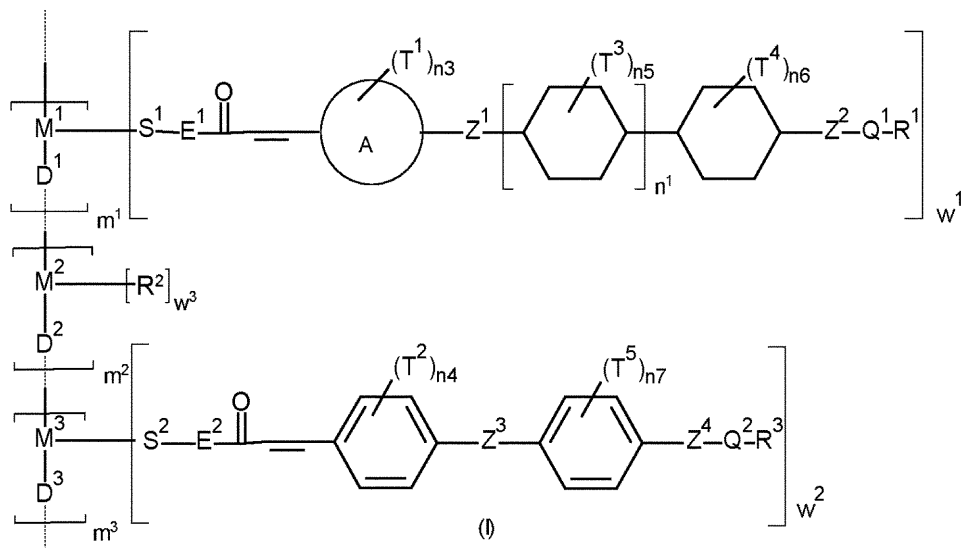
【0001】

本発明は、式 (I) の光配向化合物、この化合物の調製のためのプロセス、このプロセスによって得られる光配向組成物、液晶用の配列層としての、ならびに非構造化および構造化光学素子と多層システム、とりわけ液晶ディスプレイの構築における、前記組成物の使用に関する。光学および電気光学用途に向けた新たな光配向材料の開発への需要がますます高まっている。最近は、消費者にとっても、また大規模製造プロセスにおいても、グリーンテクノロジーに対する需要が高まっている。とりわけ、ディスプレイ業界では、様々な加工段階の消費電力および持続時間の低減により生産効率を増大させることが継続して必要とされている。一方で、消費者は、大型のより高精細度のテレビジョンを見ることを好み、これらのテレビジョンは、一般的に高いエネルギーを消費する。エネルギー消費を減少させる 1 つの方法は、バックライトが必要とする輝度を低下させることである。Y. Yamada, Q. Tang, M. Koechlin and Y. Yamaoto in Late-News Paper, SID 2017 DIGEST, pages 708 to 711 により、バックライトの有効利用は、高い透過率を必要とすることが記載されている。

【0002】

本発明において、必要とされる技術的性質を低下させることなく経済的な製造プロセスおよび低いエネルギー消費 LCD へとつながる新たな光配向材料が見出された。結果として、本発明において、式 (I) :

【化 1】



【式中、

M¹、M² および M³ は、互いに独立して、5 個または 6 個の原子の単環式環；5 個または 6 個の原子の 2 つの隣接する単環式環、8 個、9 個または 10 個の原子の二環式環系、13 個または 14 個の原子の三環式環系、ならびに単、二、三環式環であって、非置換であるか、ジ- (C₁-C₂₀ アルキル) アミノ、C₁-C₆ アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび / または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の 1 つまたは複数の C-、CH-、CH₂-基が、独立して、連結基によって置き換えられてい

てよい、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_1-C_{20} アルカンジイルによって連結されている、単、二、三環式環から選択される、非置換または置換された炭素環式または複素環式の芳香族または非芳香族ジアミン基を表し；

D^1 、 D^2 および D^3 は、互いに独立して、少なくとも2つのカルボン酸基、または活性化されたカルボキシ基、または無水物基で置換されている、非置換または置換された脂肪族、脂環式基あるいは炭素環式または複素環式の芳香族基を表し；

m^1 、 m^2 または m^3 は、互いに独立して、 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.7$ 、かつ $0 \leq m^3 < 1$ ；好ましくは、 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 、かつ $0 \leq m^3 < 1$ である、モノマーのモル分率を表し、

S^1 および S^2 は、互いに独立して、スペーサー単位を表し、

E^1 および E^2 は、互いに独立して、芳香族基、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-N$ (C_1-C_6 アルキル) $-$ 、 $-CR^4R^5$ を表し、ここで、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、水素、あるいは環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_1-C_30 アルキルであり、その中の1つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、互いに独立して、連結基によって置き換えられていてよいが、ただし、 R^4 および R^5 の少なくとも1つは、水素ではないことを条件とし；

A は、非置換または置換された炭素環式または複素環式の芳香族基を表し、好ましくは、 A は、非置換または置換されたフェニレン、ナフタレン、ビフェニレンまたはトリフェニレンであり、より好ましくは、 A は、非置換または置換されたフェニレンであり、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は、互いに独立して、架橋基を表し、前記架橋基は、好ましくは、 $-(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-O(CO)O-$ 、 $-O-$ 、 $-(CO)NH-$ または単結合から選択され、

Q^1 および Q^2 は、互いに独立して、単結合、あるいは直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_1-C_{20} アルカンジイルを表し、前記アルカンジイルは、非置換であるか、ジ- (C_1-C_{20} アルキル) アミノ、 C_1-C_6 アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび/または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の1つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、独立して、連結基によって置き換えられていてよく；

R^2 は、水素、あるいは直鎖または分岐状の C_1-C_{20} アルキルを表し、前記アルキルは、非置換であるか、ジ- (C_1-C_{20} アルキル) アミノ、 C_1-C_6 アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび/または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の1つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、独立して、連結基によって置き換えられていてよく、好ましくは、 R^2 は、水素、メチルまたはトリフルオロメチルを表し；

R^1 および R^3 は、互いに独立して、水素または $C_cH_\alpha F_\beta$ を表し、ここで、 c は、 $0 \sim 20$ の整数であり、 α および β は、それぞれ、 $0 \sim 2c+1$ の整数であり、ここで、 $\alpha + \beta = 2c+1$ であり；

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ、シアノもしくはカルボキシ基、および/または環式、直鎖もしくは分岐状の C_1-C_{30} アルキルを表し、前記アルキルは、非置換であるか、ハロゲン、アクリロイル、アルキル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、アルキルオキシカルボニルオキシ、ビニル、ビニルオキシおよび/またはアリルオキシ基で単置換または多置換されており、その中のアルキル残基は、好ましくは、 $1 \sim 20$ 個の炭素原子を有し、より好ましくは、 $1 \sim 10$ 個の炭素原子を有し；アルキル残基の好ましい置換基は、水素、メチル、トリフルオロメチル、フッ素および/または塩素であり、その中の1つまたは複数の、好ましくは隣接していない $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、互いに独立して、連結基によって置き換えられていてよく；好ましくは、連結基は、 $-O-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ および $-O(CO)-$ から選択され；より好ましくは、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 は、水素、メチル、トリフルオロメチル、またはアルキル残基を表し、その中の1つまたは複数の、好ましくは隣

10

20

30

40

50

接していないC－、CH－、CH₂－基は、互いに独立して、連結基によって置き換えられていてよく；好ましくは、連結基は、－O－、－(CO)－、－(CO)O－および／または－O(CO)－から選択され；

n^1 は、0、1または2、好ましくは、0または1、より好ましくは、1であり、

n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、互いに独立して、0、1、2または3を表し；好ましくは、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、0または1を表し；より好ましくは、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、0であり、 n^3 は、0または1であり；

w^3 は、0、1、2、3または4；好ましくは、0、1または2を表し；

w^1 および w^2 は、互いに独立して、0、1、2、3または4を表すが、

ただし、 w^1 または w^2 が、2、3、または4である場合、各 S^1 および S^2 、 E^1 および E^2 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 、 Q^1 および Q^2 、 R^2 、 R^1 および R^3 、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 、 n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、同一であってもまたは異なってもよく、好ましくは、同一であることを条件とする]

で示される化合物、好ましくは、光配向コポリマー、

好ましくは、好ましくは w^1 または w^2 または w^3 が >1 である場合、その側鎖が、基 M^1 、 M^2 または／および M^3 内の1個の単一原子、好ましくは炭素原子に連結されているか、あるいは

これらが、基 M^1 、 M^2 または／および M^3 内の異なる原子位置に連結されているか、あるいは

これらが、基 M^1 、 M^2 または／および M^3 内の隣接する原子位置に連結されているか、あるいは／かつ

これらが、さらに間隔をあけて連結されていてよい、式(I)の化合物が見出された。

【0003】

本発明との関連において、 m^2 が0である場合には、また M^2 に側鎖がなく、 m^3 が0である場合には、また M^3 に側鎖がないことが理解される。

【0004】

「連結基」という用語は、本発明との関連で使用される場合、好ましくは、単結合、－O－、－CO－、－(CO)－、－O(CO)－、

【化2】

－N<

、－NR¹’－、－NR¹’－CO－、－CO－NR¹’－、－NR¹’－(CO)O－、－O(CO)－NR¹’－、－NR¹’－CO－NR¹’－、－CH＝CH－、－C≡C－、－O－CO－O－、および－Si(CH₃)₂－O－Si(CH₃)₂－から選択され、ここで：

R¹は、水素原子またはC₁－C₆アルキルを表すが；

ただし、連結基の酸素原子は、互いに直接連結しないことを条件とする。

【0005】

「スペーサー単位」という用語は、本発明との関連で使用される場合、好ましくは、単結合、環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換のC₁－C₂₀アルカンジイルであり、その中のC－、CH－、CH₂－基は、互いに独立して、上述したような連結基、および／または架橋基を介して接続された非芳香族、芳香族の非置換もしくは置換された炭素環式もしくは複素環式基によって置き換えられていてよい。

【0006】

より好ましくは、スペーサー単位は、環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換のC₁－C₂₀アルカンジイルであり、その中の1つまたは複数の、好ましくは隣接していないC－、CH－、CH₂－基は、互いに独立して、連結基、および／または架橋基を介して接続された非芳香族、芳香族の非置換もしくは置換された炭素環式もしくは複素環式基によって置き換えられていてよい。

【0007】

10

20

30

40

50

架橋基は、本発明との関連で使用される場合、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{COCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{SOO}-$ 、 $-\text{OSO}-$ 、 $-\text{SOS}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ または単結合；あるいは環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ アルカンジイルから選択され、その中の1つまたは複数の $\text{C}-$ 、 $\text{CH}-$ 、 CH_2 基は、互いに独立して、上述したような連結基によって置き換えられていてよい。

【0008】

10

好ましくは、架橋基は、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、または単結合から選択される。

【0009】

アルキル、アルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アクリロイルオキシアルコキシ、アクリロイルオキシアルキル、アクリロイルオキシアルケン、アルキルオキシカルボニルオキシ、アルキルアクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシアルコキシ、メタクリロイルオキシアルキル、メタクリロイルオキシアルケン、アルキルメタクリロイルオキシ、アルキルメタクリロイルオキシ、アルキルビニル、アルキルビニルオキシおよびアルキルアリルオキシならびにアルカンジイルは、本発明との関連で使用される場合、それらのアルキル残基；それぞれ、それらのアルカンジイル残基；環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換のアルキル、それぞれ、アルカンジイルを意味し、その中の1つまたは複数の、好ましくは隣接していない $\text{C}-$ 、 $\text{CH}-$ 、 CH_2- 基は、連結基によって置き換えられていてよい。

20

【0010】

さらに、アルキル残基は、例えば、 $\text{C}_{1-\text{C}_{40}}$ アルキル、とりわけ、 $\text{C}_{1-\text{C}_{30}}$ アルキル、好ましくは、 $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ アルキル、より好ましくは、 $\text{C}_{1-\text{C}_{16}}$ アルキル、最も好ましくは、 $\text{C}_{1-\text{C}_{10}}$ アルキル、とりわけ最も好ましくは、 C_{1-C_6} アルキルである。したがって、アルカンジイルは、例えば、 $\text{C}_{1-\text{C}_{40}}-$ 、とりわけ、 $\text{C}_{1-\text{C}_{30}}-$ 、好ましくは、 $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}-$ 、より好ましくは、 $\text{C}_{1-\text{C}_{16}}-$ 、最も好ましくは、 $\text{C}_{1-\text{C}_{10}}-$ 、とりわけ最も好ましくは、 C_{1-C_6} アルカンジイルである。

30

【0011】

本発明との関連において、以下に与えられるアルキルについての定義は、アルカンジイルと同様に、アルキル誘導体のオキシエーテル、例えば、アクリロイルオキシアルカンジイル、アクリロイルオキシアルコキシ、例えば、好ましくは、メタクリロイルオキシアルコキシに適用可能である。

【0012】

C_{1-C_6} アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec.-ブチル、tert.-ブチル、ペンチルまたはヘキシルである。 $\text{C}_{1-\text{C}_{10}}$ アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec.-ブチル、tert.-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルである。

40

【0013】

$\text{C}_{1-\text{C}_{16}}$ アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec.-ブチル、tert.-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシルまたはヘキサデシルである。

【0014】

$\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec.-ブチル、tert.-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノンデシル (nondecyl)、エイコシルである。

50

【0015】

脂肪族基は、例えば、飽和または不飽和の1、2、3、4、5、6、7、8、9、10価のアルキル、アルカンジイル、アルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アクリロイルオキシ、アルキルアクリル、アルキルメタクリル、アルキル（エン）アクリル（エン）、アルキル（エン）メタクリル（エン）、アルキルオキシカルボニルオキシ、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、アルキルビニル、アルキルビニルオキシまたはアルキルアリルオキシであり、これらは、1つまたは複数のヘテロ原子および／または架橋基を含み得る。

【0016】

脂環式基は、非芳香族の基または単位である。好ましくは、脂環式基は、非芳香族の炭素環式または複素環式基であり、例えば、3～30個の炭素原子を有する環系、例えば、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、ビシクロヘキシレン、デカリン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ピロリジン、ピペリジンまたはコレステロールなどのステロイド骨格などを表す。

10

【0017】

「芳香族」基という用語は、本発明との関連で使用される場合、ヒュッケル則（環に関して：その π 電子数が $4n+2$ に対応する場合、 n は、自然整数、例えば、0、1、2、3などである）に従い、好ましくは、5、6、10～14個の環原子を包含する非置換または置換された炭素環式および複素環式基、例えば、フラン、フェニレン、ピリジン、ピリミジン、ナフタレンを意味し、これらは、中断されていないまたは少なくとも1つの単一ヘテロ原子および／もしくは少なくとも1つの単一架橋基によって中断されたビフェニレンまたはトリフェニレンなどの環集合体；あるいはフェナントレン、テトラリンなどの縮合多環式系を形成してよい。好ましくは、芳香族基は、フェニレン、ナフタレン、ビフェニレンまたはトリフェニレン基である。より好ましい芳香族基は、フェニレン、ナフタレン、およびビフェニレン基である。

20

【0018】

炭素環式または複素環式の芳香族または非芳香族基、好ましくは、炭素環式または複素環式の芳香族または非芳香族ジアミン基は、好ましくは、3、4、5、6、10または14個の環原子を包含し、例えば、フラン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾールおよびチアジン、ピリジン、ピペリジン、トリアジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、インドール、プリン、ベンズイミダゾール、ナフタレン、フェナントレン、ビフェニレンまたはテトラリン単位、好ましくは、ナフタレン、フェナントレン、ビフェニレンまたはフェニレン、より好ましくは、ナフタレン、ビフェニレンまたはフェニレン、最も好ましくは、フェニレンである。

30

【0019】

炭素環式または複素環式の芳香族または非芳香族基、好ましくは、炭素環式または複素環式の芳香族または非芳香族ジアミン基は、例えば、非置換であるか、または単置換もしくは多置換されている。好ましい置換基は、少なくとも1つのハロゲン、ヒドロキシル、極性基、アルキル、カルボン酸、アシル基、例えば酸塩化物、エステル基、カルボナート、例えばtert-ブチルカルボナート；無水物；トリフルオロアルキル、アクリロイルオキシ、アルキル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、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、ビニルオキシおよび／またはアリルオキシ基であり、その中のアルキル残基は、好ましくは、1～20個の炭素原子を有し、より好ましくは、1～10個の炭素原子を有する。好ましい極性基は、ニトロ、シアノもしくはカルボキシ基、および／または環式、直鎖もしくは分岐状の C_1-C_{30} アルキルであり、前記アルキルは、非置換であるか、単置換または多置換されている。 C_1-C_{30} アルキルの好ましい置換基は、メチル、フッ素および／または塩素であり、その中の1つまたは複数の、好ましくは隣接していない C —、 CH —、 CH_2 —基は、互いに独立して、連結基によって置き換えられていてよい。

40

50

好ましくは、連結基は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ および／または $-O(CO)-$ から選択される。

【0020】

5個または6個の原子の単環式環は、例えば、非置換または置換されたフラン、フェニレン、ピリジン、ピリミジン、好ましくは、フェニレン、ピリジン、ピリミジンである。

【0021】

8個、9個または10個の原子の二環式環系は、例えば、非置換または置換されたナフタレン、ピフェニレン、ベンズイミダゾールまたはテトラリンである。

【0022】

13個または14個の原子の三環式環系は、例えば、非置換または置換されたフェナントレンである。

【0023】

「フェニレン」という用語は、本発明との関連で使用される場合、好ましくは、非置換または置換された1, 2-、1, 3-または1, 4-フェニレン基を意味し、これは、場合により置換されている。フェニレン基は、1, 3-フェニレン基または1, 4-フェニレン基のいずれかであることが好ましい。1, 4-フェニレン基が、とりわけ好ましい。

【0024】

「ハロゲン」という用語は、クロロ、フルオロ、ブロモまたはヨード置換基、好ましくは、クロロまたはフルオロ置換基、より好ましくは、フルオロを意味する。

【0025】

「極性基」という用語は、本発明との関連で使用される場合、主に、ニトロ、シアノ、またはカルボキシ基のような基を意味する。

【0026】

「ヘテロ原子」という用語は、本発明との関連で使用される場合、主に、酸素、硫黄および窒素、好ましくは、酸素および窒素を意味し、後者の場合、好ましくは、酸素または $-NH-$ の形態である。

【0027】

「場合により置換されている」という語句は、本発明との関連で使用される場合、主に、低級アルキル、例えば C_1-C_6 アルキル、低級アルコキシ、例えば C_1-C_6 アルコキシ、トリフルオロ $-C_1-C_6$ アルキル、ヒドロキシ、ハロゲン、好ましくはフルオロによって、または上で定義したような極性基によって置換されていることを意味する。

【0028】

「ジアミン基」という用語は、少なくとも2つのアミノ基を有する、すなわち、3つ以上のアミノ基を有していてもよい、化学構造を指すものと理解されるべきである。少なくとも2つのアミノ基は、好ましくは、例えば、2つのカルボン酸基、または活性化されたカルボキシル基、または無水物基と反応することが可能であり；以下により詳しく概説する通りである。

【0029】

「ジニトロ」または「ジニトロ化合物」という用語は、少なくとも2つのニトロ基を有する、すなわち、3つ以上のニトロ基を有していてもよい、化学構造を指すものと理解されるべきであり、ここで、ジニトロ基は、「ジアミノ化合物」の前駆体化合物である。ジニトロ化合物は、当技術分野において公知の還元法によって、慣例的にジアミノ化合物へと変換される。

【0030】

直鎖または分岐状のアルキル、アルカン基、アルコキシ、アルキルカルボニルオキシ、アクリロイルオキシアルコキシ、アクリロイルオキシアルキル、アクリロイルオキシアルケン、アルキルオキシカルボニルオキシ、アルキルアクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシアルコキシ、メタクリロイルオキシアルキル、メタクリロイルオキシアルケン、アルキルメタクリロイルオキシ、アルキルメタクリロイルオキシ、アルキルビニル、アルキルビニルオキシ、アルキルアリルオキシおよびアルカンジイル基に関して、数個または複

10

20

30

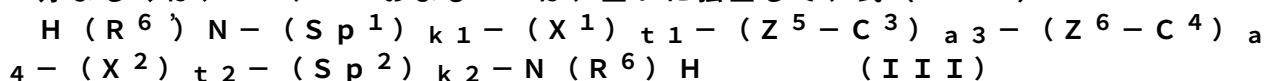
40

50

数個の C-、CH-、CH₂-基は、例えば、ヘテロ原子によって置き換えられていてもよいが、他の基、好ましくは架橋基によっても置き換えられていてよいことを繰り返し述べている。そのような場合、一般的に、そのような置換基は、互いに直接連結しないことが好ましい。代替的に、ヘテロ原子、特に、酸素原子は、互いに直接連結しないことが好ましい。

【0031】

好ましくは、M¹、M²およびM³は、互いに独立して、式 (I I I) :



[式中:

R⁶、R⁶'は、それぞれ互いに独立して、水素またはC₁-C₆アルキルを表し;好ましくは、これらは、水素を表し、

Sp¹、Sp²は、それぞれ互いに独立して、単結合、非置換または置換された直鎖または分岐状のC₁-C₂₀アルカンジイルを表し、その中の1つまたは複数のC-、CH-、CH₂-基は、互いに独立して、連結基によって置き換えられていてよく、

k¹、k²は、それぞれ独立して、0または1の値を有する整数であり;

X¹、X²は、それぞれ独立して、好ましくは、-O-、-S-、-NH-、N(CH₃)-、-CH(OH)-、-CO-、-CH₂(CO)-、-SO-、-CH₂(SO)-、-SO₂-、-CH₂(SO₂)-、-(CO)O-、-O(CO)-、-O(CO)O-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-もしくは-C≡C-から選択される連結スペーサーまたは単結合を表し;好ましくは、これらは、単結合であり;

t¹、t²は、それぞれ独立して、0または1の値を有する整数であり;

C³、C⁴は、それぞれ独立して、非芳香族、芳香族の置換されたまたは非置換の炭素環式または複素環式基を表し、これらは、側鎖Tを有してよく;

好ましくは、C³、C⁴は、置換されたまたは非置換のフェニレン、ビフェニレンまたはベンズイミダゾールであり、ここで、置換基は、メチルまたはトリフルオロメチルであり、

Z⁵は、架橋基を表し;好ましくは、単結合を表し、

Z⁶は、単結合、あるいは置換されたまたは非置換の直鎖または分岐状のC₁-C₂₀アルカンジイル基を表し、その中の1つまたは複数のC-、CH-、CH₂-基は、互いに独立して、

非芳香族、芳香族の非置換または置換された炭素環式または複素環式基によって;かつ/または

ヘテロ原子、好ましくは、酸素によって;かつ/または

上述したような架橋基によって

置き換えられていてよく;好ましくは、Z⁶は、Z⁵の意味の1つを有するか、あるいは、非置換または置換された直鎖または分岐状のC₁-C₁₄アルカンジイル基を表し、その中の1つまたは複数の、好ましくは隣接していないC-、CH-、CH₂-基は、酸素原子によって置き換えられていてよく、かつ/または、1つまたは複数の炭素-炭素単結合は、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合によって置き換えられており;好ましくは、Z⁶は、酸素または単結合である]

から選択され、

好ましくは、

式 (I) 中のM¹およびM³は、互いに独立して、少なくとも1つの基S¹に、少なくとも1回、基Sp¹および/またはSp²を介して連結されており;かつ/または、C³および/または基C⁴の少なくとも1つの非芳香族、芳香族の置換されたまたは非置換の炭素環式または複素環式基を介して連結されており、かつ/または、基C⁴および/または基C³の少なくとも1つの側鎖Tを介して連結されており;かつ/または、基Z⁶を介して連結されており;k¹、k²、a³およびa⁴の少なくとも1つは、ゼロに等しくな

10

20

30

40

50

く；ここで、連結基および架橋基は、上述した通りであり；

式（I）中の M^2 は、少なくとも1つの基 R^2 に、少なくとも1回、基 $S p^1$ および／または $S p^2$ を介して連結されており；かつ／または、 C^3 および／または基 C^4 の少なくとも1つの非芳香族、芳香族の置換されたまたは非置換の炭素環式または複素環式基を介して連結されており、かつ／または、基 C^4 および／または基 C^3 の少なくとも1つの側鎖 T を介して連結されており；かつ／または、基 Z^6 を介して連結されており； k^1 、 k^2 、 a^3 および a^4 の少なくとも1つは、ゼロに等しくなく；ここで、連結基および架橋基は、上述した通りである。

【0032】

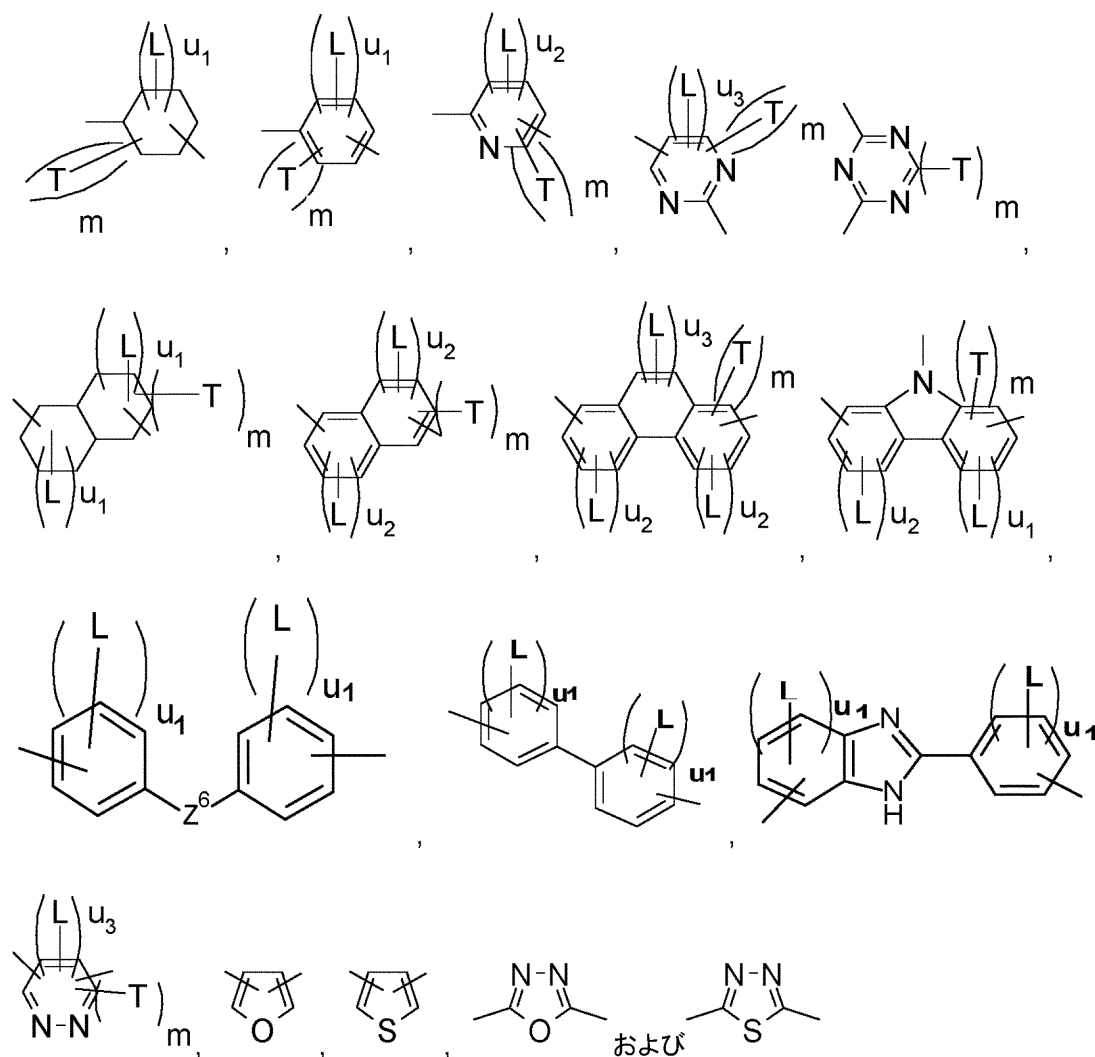
「側鎖」 T という語句は、置換されたまたは非置換の直鎖または分岐状の $C_1 - C_{20}$ アルカンジイル基を表し、その中の1つまたは複数の $C -$ 、 $CH -$ 、 $CH_2 -$ 基は、互いに独立して、非芳香族、芳香族の非置換もしくは置換された炭素環式もしくは複素環式基、またはヘテロ原子によって、かつ／または架橋基によって置き換えられていてよく、側鎖」は、式（I）中の少なくとも1つの基 S^1 または S^2 に少なくとも1回連結される。

【0033】

より好ましくは、 M^1 、 M^2 および M^3 は、互いに独立して、

C^3 、 C^4 が、互いに独立して、基 G^2 の化合物から選択され、ここで、基 G^2 が、

【化3】



を示し、式中、

10

20

30

40

50

【化 4】

“——”

が、 C^3 および C^4 と上述したような式 (I I I) の化合物の隣接基との接続結合を意味し；

L が、 $C_1 - C_6$ アルキル、とりわけ $-CH_3$ ； $C_1 - C_6$ アルキルフルオロ、とりわけ $-CF_3$ ； $-COCH_3$ 、 $-OCH_3$ 、ニトロ、シアノ、ハロゲン、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-(CO)O-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 $-NR^{6'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $CH_2=C(CH_3)-(CO)O-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-O-$ であり、ここで： $R^{6'}$ 、 R^6 は、それぞれ互いに独立して、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキルを表し；

T が、置換されたまたは非置換の直鎖または分岐状の $C_1 - C_{20}$ アルカンジイル基を表し、その中の 1 つまたは複数の CH_2- 基は、互いに独立して、非芳香族、芳香族の非置換もしくは置換された炭素環式もしくは複素環式基、またはヘテロ原子によって、かつ／または架橋基によって置き換えられていてよく；

m が、0 ～ 2 の整数；好ましくは、1 または 0；より好ましくは、0 であり；

Z^6 が、単結合、あるいは置換されたまたは非置換の直鎖または分岐状の $C_1 - C_{20}$ アルカンジイル基を表し、その中の 1 つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、互いに独立して、非芳香族、芳香族の非置換または置換された炭素環式または複素環式基；および／またはヘテロ原子によって、かつ／または上述したような架橋基によって置き換えられていてよく；好ましくは、 Z^6 が、非置換または置換された直鎖または分岐状の $C_1 - C_{14}$ アルカンジイル基を表し、その中の 1 つまたは複数の、好ましくは隣接していない $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、酸素原子によって置き換えられていてよく、かつ／または、1 つまたは複数の炭素-炭素単結合は、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合によって置き換えられており；好ましくは、 Z^6 が、酸素または単結合であり；

u_1 が、0 ～ 4 の整数であるが、ただし、 $m + u_1 \leq 4$ であることを条件とし；かつ

u_2 が、0 ～ 3 の整数であるが；ただし、 $m + u_2 \leq 3$ であることを条件とし；かつ

u_3 が、0 ～ 2 の整数であるが；ただし、 $m + u_3 \leq 2$ であることを条件とする、

式 (I I I) から選択される。

【0034】

さらにより好ましい M^1 、 M^2 および M^3 は、互いに独立して、より好ましくは、以下の構造群から選択される：置換されたまたは非置換の *o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、ビフェニルジアミン、4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン、アミノフェニレン- Z^6 -フェニレンアミノ（式中、 Z^6 は、式 (I I I) の化合物中の Z^6 について上に与えられたものと同じ意味および優先傾向を有し、とりわけ、酸素である）；ナフチレンジアミン、ベンジジン、ジアミノフルオレン、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノベンジルアルコール二塩酸塩、2, 4-ジアミノ安息香酸、*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、*p*-アミノ安息香酸、[3, 5-3*h*]-4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、*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、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、2, 7-ジアミノ-9-フルオレノン、3, 5, 3', 5'-テトラプロモ-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、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、ジベンゾ (1, 2) ジチイン-3, 8-ジアミン、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-アミノ-2-メチルフェニル)-3-メチルアニリン、2-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1, 3-ジアミン、2-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン

、5-メチルベンゼン-1,3-ジアミン、5-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1,3-ジアミン、4-(4-アミノフェノキシ)アニリン、2-(4-アミノフェニル)-1H-ベンズイミダゾール-5-アミン、4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン、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、テトラブromo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、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、ジヒドロエチジウム、o-ジアニシジン、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-d6)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ジクロロベンジジン-d6、テトラメチルベンジジン、ジ-(アミノフェニル)アルキレン、ならびに

2つのアミノ基を担持せず、少なくとも1つの追加のアミノ基を有する誘導体と見なされる、以下に列記するアミノ化合物：アニリン、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、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、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、パラロースアニリン塩基、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-サリチル酸塩、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、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、4-アミノナフタレン-1,8-ジカルボン酸、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-bromo-2-メトキシベンゼンカルボン酸、3,3'-トリジン-5-スルホン酸、

またはそれらの誘導体、ただしこの場合も、2つのアミノ基を担持しない列記した化合物は、少なくとも1つの追加のアミノ基を有する誘導体と見なすものとする。

【0035】

ジアミン基 M^1 、 M^2 および M^3 は、商業的に入手可能であるか、または公知の方法によって到達可能である。第二のアミノ基は、例えば、置換反応によって到達可能である。

【0036】

最も好ましくは、 M^1 、 M^2 および M^3 は、互いに独立して、以下の化合物群から選択される：

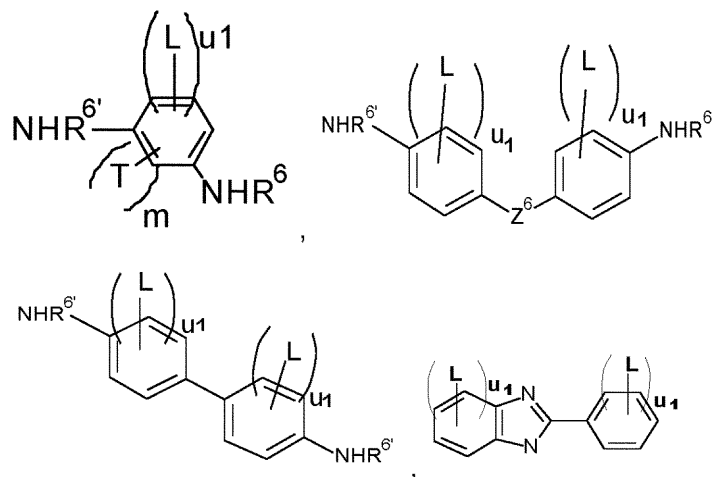
10

20

30

40

【化 5】



10

【式中：

L は、 $C_1 - C_6$ アルキル、とりわけ $-CH_3$ 、 $C_1 - C_6$ アルキルフルオロ、とりわけ $-CF_3$ ； $-COCH_3$ 、 $-OCH_3$ 、ニトロ、シアノ、ハロゲン、とりわけフルオロ、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-(CO)O-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 $-NR^5R^6$ 、 $CH_2=C(CH_3)-(CO)O-$ または $CH_2=C(CH_3)-O-$ であり、好ましくは、L は、 $-CH_3$ または $-CF_3$ であり、

20

T は、置換されたまたは非置換の直鎖または分岐状の $C_1 - C_6$ アルカンジイル基であり、その中の 1 つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 $-CH_2-$ 基は、互いに独立して、ヘテロ原子によって、かつ／または架橋基によって置き換えられていてよく；好ましくは、T は、分岐状の $C_1 - C_6$ アルカンジイル、より好ましくは、分岐状の C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 - アルカンジイル基であり、

m は、0、1 または 2 の整数であり；

u_1 は、0 ～ 3 の整数であるが、ただし、 $m + u_1$ が ≤ 3 であることを条件とし；

$R^{6'}$ 、 R^6 は、それぞれ互いに独立して、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキルを表し；好ましくは、水素であり、

30

Z^6 は、非置換または置換された直鎖または分岐状の $C_1 - C_{14}$ アルカンジイル基を表し、その中の 1 つまたは複数の、好ましくは隣接していない $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、酸素原子によって置き換えられていてよく、かつ／または、1 つまたは複数の炭素-炭素単結合は、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合によって置き換えられており；好ましくは、 Z^6 は、酸素または単結合である]

そして、ここで

M^1 および M^3 は、互いに独立して、式 (I) 中の少なくとも 1 つの基 S^1 に、単結合

【化 6】

“—”;

40

を介して；または側鎖 T を介して；または基 Z^6 を介して、少なくとも 1 回連結されており (w^1 または w^2 が > 1 である場合)；そして、ここで

M^2 は、式 (I) 中の少なくとも 1 つの基 R^2 に、単結合

【化 7】

“—”;

を介して；または側鎖 T を介して；または基 Z^6 を介して、少なくとも 1 回連結されている (w^3 が > 1 である場合)。

【0037】

式 (I) の D^1 、 D^2 および D^3 は、好ましくは、互いに独立して、

50

少なくとも2つのカルボン酸基；または

少なくとも2つの活性化されたカルボキシル基、好ましくは、2つのアシル基、より好ましくは、酸塩化物、エステル基またはカルボナート（ここで、カルボナートは、好ましくは、tert-ブチルカルボナートである）；または

二、三または四無水物基、好ましくは、二無水物基、最も好ましくは、テトラカルボン酸二無水物

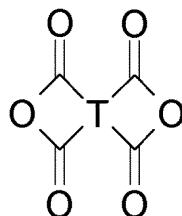
で置換されている、非置換または置換された脂肪族、脂環式基あるいは炭素環式または複素環式の芳香族基を表す。

【0038】

D¹、D²およびD³のテトラカルボン酸二無水物は、互いに独立して、式（V）：

10

【化8】



(V)

20

〔式中：

Tは、4価の有機ラジカルを表す〕

で示されるテトラカルボン酸二無水物である。

【0039】

4価の有機ラジカルTは、好ましくは、脂肪族、脂環式または芳香族テトラカルボン酸二無水物から誘導される。

【0040】

脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物の好ましい例は、以下である：

1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物；3-(カルボキシメチル)-1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸1, 4:2, 3-二無水物；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-シクロペンタント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；ビシクロ[2.2.2]オクタ-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物；ビシクロ[2.2.2]オクタ-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物；1, 8-ジメチルビシクロ[2.2.2]オクタ-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物；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；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

30

40

50

、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、および4, 4'-メチレンジ(1, 4-フェニレン)ビス(フタル酸)二無水物。

【0041】

芳香族テトラカルボン酸二無水物の好ましい例は、以下である：

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；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。

【0042】

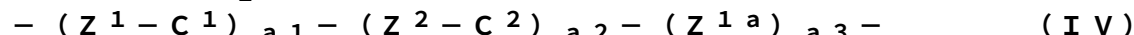
より好ましくは、4価の有機ラジカルTを形成するために使用されるテトラカルボン酸二無水物は、以下から選択される：

1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物；3-(カルボキシメチル)-1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸1, 4:2, 3-二無水物；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；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、およびビシクロ[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。

【0043】

本発明との関連において、好ましくは、

式(I)の S^1 および S^2 は、それぞれ互いに独立して、単結合またはスペーサー単位を表し、スペーサー単位は、環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_{1-20} アルカンジイルであり、その中の1つまたは複数の、好ましくは隣接していない C -、 CH -、 CH_2 -基は、連結基、および／あるいは、式(IV)：



【式中：

C^1 、 C^2 は、それぞれ独立して、好ましくは架橋基 Z^1 および Z^2 ならびに／または Z^{1a} を介して互いに接続された、非芳香族、芳香族の場合により置換されている炭素環式または複素環式基を表し、好ましくは、 C^1 および C^2 は、架橋基 Z^1 および Z^2 ならびに／または Z^{1a} を介して反対の位置で接続され、それにより、基 S^1 および／または S^2 が長い分子軸を有し、

Z^1 、 Z^2 、 Z^{1a} は、それぞれ独立して、好ましくは $-CH(OH)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)CF_2-$ 、 $-C$

F_2CO- 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-C(CH_3)=N-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-N=N-$ から選択される架橋基または単結合を表し；

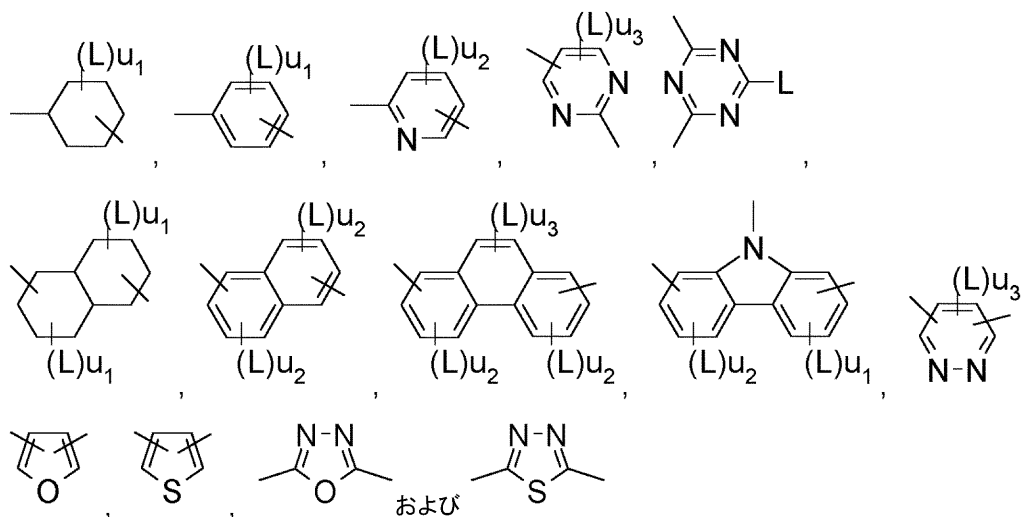
a_1 、 a_2 、 a_3 は、それぞれ独立して、 $a_1 + a_2 + a_3 \leq 6$ であるような、 $0 \sim 3$ の整数を表し；好ましくは、 a_3 は、 0 であり、 $a_1 + a_2 \leq 4$ である]
で示される非芳香族、芳香族の非置換または置換された炭素環式または複素環式基によって置き換えられていてよい。

【0044】

より好ましい S^1 および S^2 は、それぞれ互いに独立して、直鎖または分岐状の $C_1 - C_{20}$ アルキレンを表し、その中の1つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、独立して、連結基または／および式(IV)によって表される基によって置き換えられていてよく、式(IV)中、

C^1 、 C^2 は、基 G^1 で示される化合物から選択され、ここで、基 G^1 は、以下である；

【化9】



【式中：

【化10】

“—”

は、 C^1 および C^2 と式(IV)中の隣接基との接続結合を意味し；

L は、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-COCH_3$ 、ニトロ、シアノ、ハロゲン、 $CH_2=C$
 $H-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-(CO)O-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 C
 $H_2=C(CH_3)-(CO)O-$ 、または $CH_2=C(CH_3)-O-$ であり、

u_1 は、 $0 \sim 4$ の整数であり；かつ

u_2 は、 $0 \sim 3$ の整数であり；かつ

u_3 は、 $0 \sim 2$ の整数である]

Z^1 、 Z^2 、 Z^{1a} は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$
 $-$ 、 $-COCF_2-$ 、 $-CF_2CO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$
 $-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合を表すが；ただし、ヘテロ原子は、互いに直接連結しないことを条件とし、

a_1 、 a_2 、 a_3 は、それぞれ独立して、 $a_1 + a_2 + a_3 \leq 6$ であるような、 $0 \sim 3$ の整数を表し；好ましくは、 a_3 は、 0 であり、 $a_1 + a_2 \leq 4$ である。

【0045】

最も好ましい S^1 および S^2 は、それぞれ互いに独立して、単結合、あるいは直鎖または分岐状の $C_1 - C_{14}$ アルカンジイルなどのスペーサー単位を表し、その中の 1 つまたは複数の、好ましくは隣接していない $C -$ 、 $CH -$ 、 $CH_2 -$ 基は、独立して、連結基および／または式 (I V) によって表される基によって置き換えられていてよく、式 (I V) 中、

C^1 、 C^2 は、それぞれ独立して、1, 4-フェニレン、2-メトキシ-1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキシレンまたは 4, 4'-ビフェニレン基を表し；

Z^1 、 Z^2 、 Z^{1a} は、それぞれ独立して、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=C$
 $H-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-CH=CH-$ または単結合を表し；

10

a_1 、 a_2 、 a_3 は、独立して、0 または 1 であり、好ましくは、 a_3 は、0 である。

【0046】

とりわけ最も好ましい S^1 および S^2 は、それぞれ互いに独立して、直鎖状の $C_1 - C_{12}$ アルカンジイル、好ましくは、 $C_1 - C_6$ アルカンジイル、より好ましくは、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレンを表し；その中の 1 つまたは複数の $C -$ 、 $CH -$ 、 $CH_2 -$ 基は、 $-O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)O-$ によって置き換えられていてよく、好ましくは、 $C -$ 、 $CH -$ 、 $CH_2 -$ 基は、置き換えられていない。

【0047】

本発明との関連において、好ましくは、

20

E^1 および E^2 は、互いに独立して、フェニレン、酸素原子または $-N(H)-$ 基を表し；より好ましい E^1 および E^2 は、互いに独立して、酸素または $-N(H)-$ 基であり；最も好ましい E^1 および E^2 は、酸素である。

【0048】

本発明との関連において、好ましくは、

30

式 (I) の Z^1 および Z^3 は、互いに独立して、 $-(CO)O-$ または $-O(CO)-$ ；より好ましくは、 $-O(CO)-$ から選択される架橋基を表し；

式 (I) の Z^2 および Z^4 は、互いに独立して、 $-O-$ または単結合を表し；より好ましくは、 Z^2 は、単結合であり、 Z^4 は、 $-O-$ である；

【0049】

式 (I) の Q^1 および Q^2 は、好ましくは、互いに独立して、単結合、直鎖または分岐状の $C_1 - C_{12}$ アルカンジイル、好ましくは、 $C_1 - C_8$ アルカンジイルを表し、その中の 1 つまたは複数の、好ましくは隣接していない $C -$ 、 $CH -$ 、 $CH_2 -$ 基は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-CO$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(CO)-NR^{1'}$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-NR^{1'}$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-(CO)-NR^{1'}$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-CO-O-$ 、および $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$ 、芳香族および脂環式基から選択される；好ましくは $-O-$ 、 $-CO$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-NR^{1'}$ または $-CH=CH-$ から選択される、より好ましくは単結合または $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、および $-CH=CH-$ から選択される基によって置き換えられていてよく；ここで：

40

$R^{1'}$ は、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキルを表すが；

ただし、酸素原子は、互いに直接連結しないことを条件とする。

【0050】

さらに、本発明との関連において、好ましくは、

式 (I) の R^1 は、水素、 $C_1 - C_6$ アルキルを表し、ここで、 $C_1 - C_6$ アルキルは、より好ましくは、メチルまたはエチルであるか；または、 R^1 は、好ましくは $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ および $-CF_2(CHF)CF_3$ から選択される、より好ましくは $-CF_2H$ および $-CF_3$ 、

50

最も好ましくは $-CF_3$ から選択される、直鎖または分岐状の C_1-C_{16} フルオロアルキル基であり；

式(I)の R^2 は、好ましくは、水素、あるいは直鎖または分岐状の C_1-C_6 アルキルを表し、前記アルキルは、非置換であるか、ジ- (C_1-C_{20} アルキル) アミノ、 C_1-C_6 アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび／または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の1つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、独立して、連結基によって置き換えられていてよく；

好ましくは、 R^2 は、水素、直鎖または分岐状の C_1-C_6 アルキル、より好ましくは、メチルまたはエチル、最も好ましくは、メチル；あるいは、好ましくは $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ および $-CF_2(CHF)CF_3$ から選択される、より好ましくは $-CF_2H$ および $-CF_3$ 、最も好ましくは $-CF_3$ から選択される、直鎖または分岐状の C_1-C_{16} フルオロアルキル基を表し；式(I)の R^3 は、好ましくは、水素、あるいは、好ましくは $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ および $-CF_2(CHF)CF_3$ から選択される、より好ましくは $-CF_2H$ および $-CF_3$ から選択される、直鎖または分岐状の C_1-C_{16} フルオロアルキル基を表し；

式(I)の T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 は、好ましくは、互いに独立して、水素、フッ素および／または塩素；置換されたまたは非置換の分岐または直鎖状の C_1-C_6 アルキル、より好ましくは C_1-C_6 アルキル、さらには、メチル、エチルまたはトリフルオロメチルを表し；

より好ましくは、 T^3 は、水素またはフッ素を表し、 T^1 、 T^2 、 T^4 および T^5 は、水素を表し；

式(I)の n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、好ましくは、互いに独立して、0または1を表し；より好ましくは、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、0であり、 n^3 は、0または1であり、

式(I)の n^1 は、好ましくは、0または1、より好ましくは、1を表し；

式(I)の w^1 および w^2 は、好ましくは、互いに独立して、1または2、好ましくは、1を表し；

式(I)の w^3 は、好ましくは、0、1または2を表す。

【0051】

本発明のさらに好ましい実施態様は、末端残基 $-Z^4-Q^2-R^3$ が、トリフルオロメチル；2，2，2-トリフルオロエチル；ジフルオロメチル；ペンタフルオロエチル；2，2-テトラフルオロエチル；3，2-テトラフルオロエチル；3，3，3-トリフルオロプロピル；2，2，3，3-テトラフルオロプロピル；2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピル；ヘキサフルオロプロピル；ヘプタフルオロプロピル；4，4，4-トリフルオロブチル；テトラフルオロブチル；3，3，4，4，4-ペンタフルオロブチル；ヘキサフルオロブチル；2，2，3，3，4，4，4-ヘプタフルオロブチル；5，5，5-トリフルオロペンチル；テトラフルオロペンチル；4，4，5，5，5-ペンタフルオロペンチル；ヘキサフルオロペンチル；3，3，4，4，5，5，5-ヘプタフルオロペンチル；6，6，6-トリフルオロヘキシル；テトラフルオロヘキシル；5，5，6，6，6-ペンタフルオロヘキシル；ヘキサフルオロヘキシル；4，4，5，5，6，6，6-ヘプタフルオロヘキシル；ノナフルオロヘキシル；1-トリフルオロ-1，2，2，2-テトラフルオロエトキシ、2-トリフルオロ-2，3，3，3-テトラフルオロプロボキシ、3-トリフルオロ-3，4，4，4-テトラフルオロブトキシ、4-トリフルオロ-4，5，5，5-テトラフルオロペントキシ、5-トリフルオロ-5，6，6，6-テトラフルオロヘキソキシ、6-トリフルオロ-6，7，7，7-テトラフルオロヘプトキシ、7-トリフルオロ-7，8，8，8-テトラフルオロノノキシ；フルオロアルコキシ誘導体、例えば

トリフルオロメトキシ；2，2，2-トリフルオロエトキシ；ジフルオロメトキシ；ペン
 タフルオロエトキシ；1，1，2，2-テトラフルオロエトキシ；2，2，2，1-テト
 ラフルオロエトキシ；3，3，3-トリフルオロプロポキシ；2，2，3，3-テトラフ
 ルオロプロポキシ；2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロポキシ；ヘキサフルオロプ
 ロポキシル；ヘプタフルオロプロポキシ；4，4，4-トリフルオロブトキシ；テトラフ
 ルオロブトキシ；3，3，4，4，4-ペンタフルオロブトキシ；2，2，3，3，4，
 4-ヘキサフルオロブトキシ；2，2，3，3，4，4，4-ヘプタフルオロブトキシ；
 5，5，5-トリフルオロペントキシ；テトラフルオロペントキシ；4，4，5，5，5-
 -ペンタフルオロペントキシ；ヘキサフルオロペントキシ；3，3，4，4，5，5，5-
 -ヘプタフルオロペントキシ；6，6，6-トリフルオロヘキソキシ；テトラフルオロヘ
 キソキシ；5，5，6，6，6-ペンタフルオロヘキソキシ；ヘキサフルオロヘキソキシ
 ；4，4，5，5，6，6，6-ヘプタフルオロヘキソキシ；ノナフルオロヘキソキシ；
 トリフルオロメチレンカルバマート；2，2，2-トリフルオロエチレンカルバマート；
 ジフルオロメチレンカルバマート；ペンタフルオロエチレンカルバマート；2，2-テト
 ラフルオロエチレンカルバマート；3，2-テトラフルオロエチレンカルバマート；3，
 3，3-トリフルオロプロピレンカルバマート；2，2，3，3-テトラフルオロプロピ
 レンカルバマート；2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピレンカルバマート；ヘキ
 サフルオロプロピレンカルバマート；ヘプタフルオロプロピレンカルバマート；4，4，
 4-トリフルオロブチレンカルバマート；テトラフルオロブチレンカルバマート；3，3
 ，4，4，4-ペンタフルオロブチレンカルバマート；ヘキサフルオロブチレンカルバマ
 ート；2，2，3，3，4，4，4-ヘプタフルオロブチレンカルバマート；5，5，5-
 -トリフルオロペンチレンカルバマート；テトラフルオロペンチレンカルバマート；4，
 4，5，5，5-ペンタフルオロペンチレンカルバマート；ヘキサフルオロペンチレンカ
 ルバマート；3，3，4，4，5，5，5-ヘプタフルオロペンチレンカルバマート；6
 ，6，6-トリフルオロヘキシレンカルバマート；テトラフルオロヘキシレンカルバマ
 ート；5，5，6，6，6-ペンタフルオロヘキシレンカルバマート；ヘキサフルオロヘキ
 シレンカルバマート；4，4，5，5，6，6，6-ヘプタフルオロヘキシレンカルバマ
 ート；ノナフルオロヘキシレンカルバマート；

10

20

フルオロアルキロイルオキシ誘導体、例えば

トリフルオロメチロイルオキシ；2，2，2-トリフルオロエチロイルオキシ；ペンタフ
 ルオロエチロイルオキシ；1，1，2，2-テトラフルオロエチロイルオキシ；2，2，
 2，1-テトラフルオロエチロイルオキシ；3，3，3-トリフルオロプロピロイルオキ
 シ；テトラフルオロプロピロイルオキシ；2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピロ
 イロイルオキシ；ヘキサフルオロプロピロイルオキシ；1，1，2，2，3，3，3-ヘプタ
 フルオロプロピロイルオキシ；4，4，4-トリフルオロブチロイルオキシ；テトラフル
 オロブチロイルオキシ；3，3，4，4，4-ペンタフルオロブチロイルオキシ；ヘキサ
 フルオロブチロイルオキシ；2，2，3，3，4，4，4-ヘプタフルオロブチロイルオ
 キシ；5，5，5-トリフルオロペンチロイルオキシ；テトラフルオロペンチロイルオキ
 シ；4，4，5，5，5-ペンタフルオロペンチロイルオキシ；ヘキサフルオロペンチロ
 イロイルオキシ；3，3，4，4，5，5，5-ヘプタフルオロペンチロイルオキシ；6，6
 ，6-トリフルオロヘキシロイルオキシ；テトラフルオロヘキシロイルオキシ；5，5，
 6，6，6-ペンタフルオロヘキシロイルオキシ；ヘキサフルオロヘキシロイルオキシ；
 4，4，5，5，6，6，6-ヘプタフルオロヘキシロイルオキシ；

30

40

トリフルオロアセチル；ノナフルオロヘキシロイルオキシ；4，4，4-トリフルオロブ
 ター2-エニル；5，5，5-トリフルオロペンター1-エニル；6，6，6-トリフル
 オロヘキサ-1-エニル；7，7，7-トリフルオロヘプター1-エニル；トリフルオロ
 アセチルアミノメトキシ；トリフルオロアセチルアミノエトキシ；トリフルオロアセチル
 アミノプロポキシ；トリフルオロアセチルアミノブトキシ；2-フルオロエチル；3-フ
 ルオロプロピル；4-フルオロブチル；5-フルオロペンチル；6-フルオロヘキシル；
 2-フルオロエトキシ；3-フルオロプロポキシ；4-フルオロブトキシ；5-フルオロ

50

ペントキシ；6-フルオロヘキシルオキシ；4-フルオロブタ-1-エニル；5-フルオロペンタ-1-エニル；6-フルオロヘキサ-1-エニル；7-フルオロヘプタ-1-エニル；4,4,4-トリフルオロ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ；4,5,5-トリフルオロペンタ-4-エノキシ；4,5,5-トリフルオロペンタ-4-エノイルオキシ；5,6,6-トリフルオロヘキサ-5-エノキシまたは5,6,6-トリフルオロペンタ-5-エノイルオキシである；

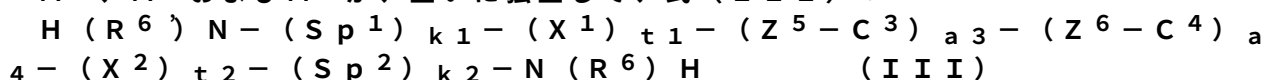
とりわけ好ましくは、フルオロアルコキシ、好ましくは、トリフルオロ-およびペンタフルオロフルオロアルコキシ誘導体である、とりわけ好ましくは、4,4,4-トリフルオロブトキシおよび5,5,5-トリフルオロペンタ-4-エノキシ、とりわけ、4,4,4-トリフルオロブトキシである、上述したような式(I)の化合物に関する。

10

[0052]

好ましくは、本発明は、

M^1 、 M^2 および M^3 が、互いに独立して、式(III)：



[式中：

k^1 、 k^2 は、0 または 1 であり、

t^1 、 t^2 は、0 であり、

R^6 、 R^6 は、同一であり、水素原子、メチル、エチルまたはイソプロピル基を表し；

C^3 、 C^4 は、互いに独立して、上述したような基 G^2 で示される化合物から選択され

20

；

Z^5 は、 $-CH(OH)-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-COCF_2-$ 、 $-CF_2CO-$ から選択される基または単結合を表し；

Z^6 は、 Z^5 の意味の 1 つを有するか、あるいは、置換されたまたは非置換の直鎖または分岐状の C_1-C_{20} アルカンジイルを表し、その中の 1 つまたは複数の、好ましくは隣接していない $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、互いに独立して、シクロヘキシレン、フェニレン、芳香族または非芳香族 N -複素環によって；あるいはヘテロ原子によっておよび／または酸素原子によって置き換えられていてよく；かつ／あるいは、1 つまたは複数の炭素-炭素単結合は、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合によって置き換えられており、好ましくは、 Z^6 は、酸素または単結合であり；

30

a^3 、 a^4 は、それぞれ独立して、 $a^3 + a^4 \leq 3$ であるような、0～2 の整数を表し

；

Sp^1 、 Sp^2 、 X^1 、 X^2 は、上述したものと同一意味を有する]

から選択される、1～40 個の炭素原子を有する場合により置換されている脂肪族、脂環式、芳香族または非芳香族ジアミン基であり；

D^1 、 D^2 および D^3 が、互いに独立して、

少なくとも 2 つのカルボン酸基；または

少なくとも 2 つの活性化されたカルボキシル基、好ましくは、2 つのアシル基；より好ましくは、酸塩化物、エステル基またはカルボナート（ここで、カルボナートは、好ましくは、tert-ブチルカルボナートである）；または

40

二、三または四無水物基、好ましくは、二無水物基

で置換されている、非置換または置換された脂肪族、脂環式基あるいは炭素環式または複素環式の芳香族基を表し、

m^1 、 m^2 または m^3 が、互いに独立して、 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.7$ 、かつ $0 \leq m^3 < 1$ 、好ましくは、 $0 < m^1 < 1$ 、 $0 \leq m^2 \leq 0.5$ 、かつ $0 \leq m^3 < 1$ である、モノマーのモル分率を表し、

S^1 および S^2 が、互いに独立して、単結合、あるいは環式、直鎖または分岐状の置換されたまたは非置換の C_1-C_{20} アルカンジイルを表し、その中の 1 つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、互いに独立して、上述したような連結基によって置き換えら

50

れていてよく；

E^1 および E^2 が、互いに独立して、フェニレン、酸素原子または $-N(H)-$ 基；好ましくは、酸素原子を表し、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 が、互いに独立して、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-O-$ または単結合から選択され；

Q^1 および Q^2 が、互いに独立して、単結合、あるいは直鎖または分岐状の C_1-C_{12} アルカンジイル、好ましくは、 C_1-C_8 アルカンジイルを表し、その中の 1 つまたは複数の、好ましくは隣接していない $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-NR^{1'}CO-$ 、 $-CO-NR^{1'}$ または $-CH=CH-$ から選択される、より好ましくは単結合または $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、および $-CH=CH-$ から選択される基によって置き換えられていてよく；ここで：

$R^{1'}$ が、水素原子または C_1-C_6 アルキルを表すが；

ただし、酸素原子は、互いに直接連結しないことを条件とし、

R^2 が、水素、あるいは直鎖または分岐状の C_1-C_6 アルキルを表し、前記アルキルは、非置換であるか、ジ- (C_1-C_{20} アルキル) アミノ、 C_1-C_6 アルキルオキシ、ニトロ、シアノおよび／または塩素もしくはフッ素によって置換されており；かつ、その中の 1 つまたは複数の $C-$ 、 $CH-$ 、 CH_2- 基は、独立して、連結基によって置き換えられていてよく、好ましくは、 R^2 が、水素、メチルまたはトリフルオロメチルを表し；

R^3 が、 $-CF_2H$ または $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CHF_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ および $-CF_2(CHF)CF_3$ から選択される、好ましくは $-CF_2H$ および $-CF_3$ から選択される、より好ましくは $-CF_3$ である末端単位を有する、直鎖または分岐状の C_1-C_{16} フルオロアルキル基を表し、

R^1 が、水素または $-CF_3$ 、好ましくは、水素を表し；

式 (I) の T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 が、互いに独立して、水素、フッ素および／または塩素；置換されたまたは非置換の分岐または直鎖状の C_1-C_6 アルキル、より好ましくは、 C_1-C_6 アルキル、さらには、メチル、エチルまたはトリフルオロメチルを表し；

より好ましくは、 T^3 が、水素またはフッ素を表し、 T^1 、 T^2 、 T^4 および T^5 が、水素を表し； n^1 、 n^2 が、互いに独立して、0、1、2 または 3、好ましくは、0、1 または 2 を表し、より好ましくは、 n^1 が、0 または 1 であり、 n^2 が、0、1 または 2 であり；

式 (I) の n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 が、互いに独立して、0 または 1 を表し；より好ましくは、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 が、0 であり、 n^3 が、0 または 1 であり、

式 (I) の n^1 が、0 または 1、より好ましくは、1 を表し；

式 (I) の w^3 が、0、1 または 2 を表し；

式 (I) の w^1 および w^2 が、好ましくは、互いに独立して、1 または 2、好ましくは、1 を表すが；

ただし、 w^1 および／または w^2 が、2、3、または 4 である場合、各 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 、 R^1 および R^3 、 Q^1 および Q^2 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 、 E^1 および E^2 、 S^1 、 S^2 、 n^1 、 n^3 、 n^4 、 n^5 、 n^6 および n^7 は、同一であってもまたは異なってもよいことを条件とする、式 (I) の化合物に関する。

【0053】

本発明のさらに 1 つの好ましい実施態様は、

n^1 が 1 を表し、 n^3 が 1 を表し、 T^1 が、ハロゲン、好ましくはフルオロを表すか、または

n^1 が 1 を表し、 n^3 が 0 を表すか、または

n^1 が 0 を表し、 n^3 が 1 を表し、 T^1 が、ハロゲン、好ましくはフルオロを表す、式 (I) の化合物に関する。

【0054】

本発明のさらなる実施態様は、式 (I) の少なくとも 1 つの化合物および好ましくは少なくとも 1 つまたは 2 つのジアミン (L) を含む組成物であり、より好ましくは、ジアミン (L) は、ジアミン M^1 、 M^2 および／または M^3 、とりわけ、式 (III) で示されるものについて記載したような上に与えられた意味および優先傾向の範囲内である。

【0055】

さらにより好ましいジアミン (L) は、1～40 個の炭素原子を有し、好ましくは、以下の構造群：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、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4-(4-アミノ-2-メチルフェニル)-3-メチルアニリン、2-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1,3-ジアミン、2-メチルベンゼン-1,3-ジアミン、5-メチルベンゼン-1,3-ジアミン、5-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1,3-ジアミン、4-(4-アミノフェノキシ)アニリン、2-(4-アミノフェニル)-1H-ベンズイミダゾール-5-アミン、4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン、フェノキシベンゼンから作製されるまたは選択される、非置換または置換された脂肪族、芳香族または脂環式ジアミン基を表すか、または

L は、以下に与えられる化合物およびモノジアミン化合物（以下に与えられるように第二のジアミンによって置換されている）から選択されるジアミン基：

アニリン、フェノキシベンゼン、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、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、パラロースアニリン塩基、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-アミノサリチル酸塩、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、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、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、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

10

20

30

40

50

ル、4, 4'-ジアミノジフェニル-3, 3'-ジグリコール酸、ジヒドロエチジウム、o-ジアニシジン、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-d6）、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、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-d6、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、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、またはそれらの誘導体を表し、ただしこの場合も、2つのアミノ基を担持しない列記した化合物は、少なくとも1つの追加のアミノ基を有する誘導体と見なすものとする。

【0056】

以下の（L）ジアミンが好ましい：

非置換であるかまたはメチルもしくはトリフルオロメチルで置換されている、p-フェレンジアミン、m-フェレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4-（4-アミノ-2-メチルフェニル）-3-メチルアニリン、2-（トリフルオロメチル）ベンゼン-1, 3-ジアミン、2-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン、5-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン、5-（トリフルオロメチル）ベンゼン-1, 3-ジアミン、4-（4-アミノフェノキシ）アニリン、2-（4-アミノフェニル）-1H-ベンズイミダゾール-5-アミン、4-[4-アミノ-2-（トリフルオロメチル）フェニル]-3-（トリフルオロメチル）アニリン、フェノキシベンゼン。

【0057】

以下の（L）ジアミンがさらに好ましい：

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

ークロロアニリン)、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、および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；
 ならびに、参照により全てが本明細書に明白に組み入れられるUS 6,340,506、WO 00/59966およびWO 01/53384に開示されているジアミン(L)；

【0058】

本発明に係るジアミン化合物(L)は、当業者に公知の方法を使用して調製され得る。

【0059】

市販されており、以下に列記する、(L)ジアミンがさらに好ましい：

ポリマー：

ポリ(3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物-co-4,4'-オキシジアニリン/1,3-フェニレンジアミン)、アミド酸溶液

ポリ(3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物-co-4,4'-オキシジアニリン/1,3-フェニレンジアミン)、アミド酸溶液

ポリ(ピロメリット酸二無水物-co-4,4'-オキシジアニリン)、アミド酸溶液
芳香族ジアミン

2,7-ジアミノフルオレン、1,5-ジアミノアントラキノン、2,6-ジアミノアントラキノン、パラロースアニリン塩酸塩、3,6-アクリジンジアミン、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2,2'-ジチオジアニリン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビベンジル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジチオジアニリン、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メタン、4,4'-エチレンジアニリン、3,3'-ジメトキシベンジジン、2,2'-ジチオビス(1-ナフチルアミン)、3,7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、3,6-ジアミノ-10-メチルアクリジニウムクロリド、ヨウ化プロピジウム、o-ジアニシジン二塩酸塩、2,7-ジアミノフルオレン二塩酸塩、パラロースアニリン酢酸塩、3,6-ジアミノ-10-メチルアクリジニウムクロリド塩酸塩、プロフラビン二塩酸塩、o-トリジン二塩酸塩、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン二塩酸塩、3,3'-ジアミノベンジジン四塩酸塩、4,4'-ジアミノスチルベン二塩酸塩、4,4'-ジアミノジフェニルアミンスルファート、プロフラビンヘミスルファート、2,2'-エチレンジアリンジホスファート、1,5-ジアミノ-4,8-ジヒドロキシアントラキノン、o-トリジン、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、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-1,1'-ジアントラミド、3,3'-ジニトロベンジジン、4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジスルホン酸、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、3-アミノ-4-ヒドロキシフェニルスルホン、4,4'-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-吉草酸、2,2'-ジアミノ-4,4'-ジフルオロビベンジル、2-アミノ-4-クロロフェニルジスルフィド、3,3'-(デカメチレンジオキシ)ジアニリン、3,3'-(ペンタメチレンジオキシ)ジアニリン、4-(p-アミノアニリノ)-3-スルホアニ

リン、4-〔3-(4-アミノフェノキシ)プロポキシ〕アニリン、2-ニトロベンジジン、ベンジジン-3-スルホン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、n, n'-ビス(3-アミノフェニルスルホニル)-エチレンジアミン、2, 2'-ビフェニルジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、プロフラビンヘミスルファート、フェノサフラニン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、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(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、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、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二塩酸塩、ベンジジン二塩酸塩、3, 6-チオキサントレンジアミン-10, 10-ジオキシド、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸、4, 4'-アゾジアニリン、2, 5-ビス-(4-アミノフェニル)-(1, 3, 4)オキサジアゾール、3, 3'-ジメチルナフチジン、ベンジジンスルファート、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、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、4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビナフチル、ジアミンボルドー、ベンゾフラビン、クリサニリン、2, 2'-チオビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、テトラブプロモメチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジニトロジフェニルエーテル、ベンジジンピロホスファート、3, 6-ジアミノチオキサントエン-10-ジオキシド二塩酸塩、4, 4'-'-ジアミノ-p-テルフェニル、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン、ビス(p-アミノフェノキシ)-ジメチルシラン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-キシリジン、2-アミノベンズアルデヒド-エチレンジイミン、3-メチルベンジジン二塩酸塩、3, 3'-ジエチルベンジジン二塩酸塩、3, 6-ジアミノアクリジン塩酸塩、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、トルイレンジアミン、3, 8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、過塩素酸チオニン、ジヒドロエチジウム、チオニン、4, 4-ジアミノベンゼンスルホニルアニリド、o-ジアニシジン塩酸塩、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、2, 2'-(ヘキサメチレンジオキシ)ジアニリン、2, 2'-(ペンタメチレンジオキシ)ジアニリン、2, 2'-(エチレンジオキシ)ジアニリン、4-〔4-(4-アミノフェノキシ)ブトキシ〕アニリン、2, 2'-ジアミノ-4'-メトキシ-4-メチルベンズアニリド、5, 5'-ジメチル-2, 2'-ジニトロベンジジン、n, n'-ビス(2-アミノフェニル)-1, 3-プロパンジアミン、3, 4'-ジアミノカルコン、2, 3', 4, 5', 6-ペンタフェニル-3, 4'-ビフェニルジアミン、2-(〔1-(4-(1-〔(2-アミノフェニル)チオ〕-2-ニトロエチル)フェニル〕-2-ニトロエチル)チオ)アニリン、2-(〔(2-〔(2-アミノフェニル)チオ〕エチル)チオ)アニリン、2-(〔(4-〔(2-アミノフェニル)チオ〕ブター-2-エニル)チオ)アニリン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノビベンジル、トリメチレンビス(4-アミノベンゾアート)、フルオレセインアミン、ベンジジン混合物、3-ニトロ-4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4-ジアミノ-2, 2'-ジクロロジフェニルジスルフィド、1, 6-ジアミノピレン、1, 8-ジアミノピレン、3, 6-ジアミノカルバゾール、4, 4'-(5')-ジアミノ〔2, 4〕-ジベンゾ-18-クラウン-6二塩酸塩、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、(r)-(+) -2, 2'-ジア

10

20

30

40

50

ミノ-1, 1'-ビナフチル、プロフラビンヘミスルファート二水和物、3, 6-ジアミノ
 ノアクリジンヘミスルファート半水和物、ジミジウムプロミド-水和物、o-トリジン二
 塩酸塩水和物、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン二塩酸塩水和物、3, 3'-
 ジアミノベンジジン四塩酸塩二水和物、3, 6-[ビス(4-アミノ-3-(ナトリウム
 スルホナト)フェニルアミノ)]-2, 5-ジクロロ-4-ベンゾキノ-2, 2'-ジ
 メチルベンジジン塩酸塩、2, 2'-(フェニルメチレンビス)ビス(4-メチルアニリ
 ン)、3, 4'-ジアミノビフェニル、2, 7-ジアミノ-9-フルオレノン、n, n'-
 ビス(2-アミノフェニル)オキサミド、2-[2-(2-アミノフェニル)ジアザ-1
 -エニル]アニリン、3, 5, 3', 5'-テトラプロモ-ビフェニル-4, 4'-ジアミ
 ン、n, n'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ビス(アミノメチル-)ベンゼン 10
 二塩酸塩、4', 4''(5'')-ジアミノジベンゾ-15-クラウン-5、2, 2'-ビス
 (トリフルオロメチル)ベンジジン、ビス(4-アミノ-2, 3-ジクロロフェニル)メ
 タン、アルファ、アルファ'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベ
 ンゼン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 10-ジア
 ミノ-6, 13-ジクロロベンゾ[5, 6][1, 4]オキサジノ[2, 3-b]フェノ
 キサジン-4, 11-ジスルホ、n1-(2-アミノ-4-メチルフェニル)-2-アミ
 ノベンズアミド、n1-(2-アミノ-4-クロロフェニル)-2-アミノベンズアミド
 、2, 2'-ジクロロ[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、4, 4'(5')-ジ
 アミノジベンゾ-15-クラウン-5二塩酸塩、ビス-(4-アミノ-3-ニトロ-フェ
 ニル)-メタノン、ビス-(3-アミノ-4-クロロ-フェニル)-メタノン、ビス-(20
 3-アミノ-4-ジメチルアミノ-フェニル)-メタノン、n, n'-ビス-(4-アミ
 ノ-2-クロロ-フェニル)-イソフタルアミド、n, n'-ビス-(4-アミノ-2-
 クロロ-フェニル)-テレフタルアミド、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、2-アミノベンズアルデ
 ヒド、n-[(z) -(2-アミノフェニル)メチリデン]ヒドラゾン、3, 3'-ビス
 (トリフルオロメチル)-ベンジジン-ジカルボキシジン二塩酸塩、4, 4'-(1, 3
 -フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-フェニレンビス[[4-(4
 -アミノフェノキシ)フェニル]メタノン]、2-((5-[(2-アミノフェニル)チ
 オ]-3, 4-ジニトロ-2-チエニル)チオ)アニリン、n'1-(2-アミノベンゾ
 イル)-2-アミノベンゼン-1-カルボヒドラジド、2-[4-(5-アミノ-1h- 30
 ベンズイミダゾール-2-イル)フェニル]-1h-ベンズイミダゾール-5-アミン、
 4-[4-(4-アミノフェノキシ)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ]ア
 ニリン、3, 3'-ジニトロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'
 -テトラアミノ-ジフェニルスルホン、4-[1-(4-アミノフェニル)-1-メチル
 エチル]アニリン、3, 3'-ジアミノジフェニルウレア、ビス(4-アミノフェニル)ア
 セチレン、ジベンゾ(1, 2)ジチイン-3, 8-ジアミン、エチジウムホモダイマー-
 2, 4, 4'-ビス-(2-アミノベンゼンスルホニル)ビス-フェノールエステル、ネ
 オペンチルグリコールビス(4-アミノフェニル)エーテル、2, 2'-オキシジアニリ
 ン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン-2, 2-ジスルホン酸、4, 4'-ジアミノジ
 フェニルウレア、3, 3'-トリジン-5-スルホン酸、n1-(3-[(2-アミノベ
 ンゾイル)アミノ]プロピル)-2-アミノベンズアミド、2-((6-[(2-アミノ
 フェニル)スルファニル]-5-ニトロ-2-ピリジル)スルファニル)アニリン、2-
 ((6-アミノ-1, 3-ベンゾチアゾール-2-イル)ジチオ)-1, 3-ベンゾチア
 ザール-6-イルアミン、テトラメチルベンジジン、2-([6-[(2-アミノフェニ
 ル)スルファニル]-3, 5-ジ(トリフルオロメチル)-2-ピリジル]スルファニル
)アニール(anile)、3, 6-ジアミノチオキサンテン-10-ジオキシド二塩酸塩、
 m-トリジン二塩酸塩水和物、2-アミノ-n-[2-アミノ-4-(トリフルオロメチ
 ル)フェニル]-5-メチルベンズアミド、2-([2-[(2-アミノフェニル)チオ
]-6-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル]チオ)アニリン、2-[(3-
 ([(2-アミノフェニル)チオ]メチル)-2, 4, 6-トリメチルベンジル)チオ] 50

アニリン、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、2-(5-〔(2-アミノフェニル)チオ〕-4-クロロ-2-ニトロフェニル)チオ)アニリン、4-(1-(4-アミノフェニル)-2-〔4-(ジメチルアミノ)フェニル〕ビニル)アニリン、1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、2,3'-ジクロロベンジジン二塩酸塩、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、3-(ビス-(4-アミノフェニル)-メチル)-2,3-ジヒドロ-イソインドール-1-オン、4,4'-ジアミノジフェニル-2-スルホン酸、4,4'-ジアミノジフェニレン-シクロヘキサン、4,5'-ジアミノ(1,1')ピアントラセニル-9,10,9',10'-テトラオン。

【0060】

10

脂環式ジアミン

4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)。

【0061】

脂肪族ジアミン

1,8-ジアミノ-p-メンタン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、d-シスチン、l-シスチンジメチルエステル二塩酸塩、ネアミン、ビス(2-アミノプロピル)アミン、l-シスチンジベンジルエステルジトシラート、1,4-ジアミノシクロヘキサン、dl-2-アミノプロピオン酸無水物、l-シスチン(ジ-b-ナフチルアミド)塩酸塩、l-シスチン-ビス-p-ニトロアニリド二臭化水素酸塩、l-シスチンジエチルエステル二塩酸塩、trans-1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、l-ロイシンチオール酸化二塩酸塩、1,3-ジアミノアダマンタン二塩酸塩、l-ロイシンチオールジスルフィド二塩酸塩、l-シスチン二ナトリウム塩-水和物、l-ホモシスチンメチルエステル塩酸塩、1,3-アダマンタンジアミン、テトラシクロ-[8.2.1.1(8,11).0(2,7)-]テトラデカ-2,4,6-トリエン-10,11-ジアミン、トリシクロ[3.3.1.0(3,7)]ノナン-3,7-ジアミン。

20

【0062】

市販のジアミン(L)のクラスから、以下に列記するものが好ましい：

脂環式ジアミン

30

4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)。

脂肪族ジアミン

4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,4-ジアミノシクロヘキサン、trans-1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、1,3-アダマンタンジアミン。

芳香族ジアミン

2,7-ジアミノフルオレン、2,6-ジアミノアントラキノン、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジチオジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-エチレンジアニリン、3,3'-ジメトキシベンジジン、o-トリジン、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、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、4-〔3-(4-アミノフェノキシ)プロポキシ〕アニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、ベンジジン、4,4'-アゾジアニリン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,

40

50

4'-ジアミノ-1, 1'-ビナフチル、4, 4''-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、4-[4-(4-アミノフェノキシ)ブトキシ]アニリン、3, 4'-ジアミノカルコン、トリメチレンビス(4-アミノベンゾアート)、3, 4'-ジアミノビフェニル、2, 7-ジアミノ-9-フルオレノン、4', 4'' (5')-ジアミノジベンゾ-15-クラウン-5、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、アルファ, アルファ'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-フェニレンビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタノン、4-[4-(4-アミノフェノキシ)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ]アニリン、4-[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]アニリン、ネオペンチルグリコールビス(4-アミノフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニル、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン。

10

【0063】

市販のジアミン(L)のクラスから、以下に列記するものがより好ましい：

芳香族ジアミン

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、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-エチレンジアニリン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4-[3-(4-アミノフェノキシ)プロポキシ]アニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、ベンジジン、ビス(p-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、4-[4-(4-アミノフェノキシ)ブトキシ]アニリン、3, 4'-ジアミノカルコン、トリメチレンビス(4-アミノベンゾアート)、3, 4'-ジアミノビフェニル、2, 7-ジアミノ-9-フルオレノン、4', 4'' (5')-ジアミノジベンゾ-15-クラウン-5、4-[4-(4-アミノフェノキシ)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ]アニリン、4-[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]アニリン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン。

20

30

脂肪族ジアミン

4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 4-ジアミノシクロヘキサン。

脂環式ジアミン

4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)。

【0064】

好ましいのは、上述したような意味および優先傾向の範囲内の式(I)の少なくとも1つの化合物、

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、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4-(4-アミノ-2-メチルフェニル)-3-メチルアニリン、2-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1, 3-ジアミン、2-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン、5-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン、5-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1, 3-ジアミン、4-(4-アミノフェノキシ)アニリン、2-(4-アミノフェニル)-1H-ベンズイミダゾール-5-アミン、4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン、フェノキシベンゼンであるジアミン(L)

40

を含む組成物である。

【0065】

本発明のさらなる実施態様は、上述したような意味および優先傾向の範囲内の式(I)の少なくとも1つの化合物または上述したような組成物と添加剤とを含む組成物である。

50

【0066】

シラン含有化合物およびエポキシ含有架橋剤などの添加剤が加えられてよい。

【0067】

好適なシラン含有添加剤は、Plast. Eng. 36 (1996), (Polyimides, fundamentals and applications), Marcel Dekker, Inc.に記載されている。

【0068】

好適なエポキシ含有架橋添加剤として、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が挙げられる。

10

【0069】

追加の添加剤は、光増感剤、光ラジカル発生剤、カチオン性光開始剤である。

【0070】

好適な光活性添加剤として、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または4-(ジメチルアミノ)-安息香酸エチルとの混合物、キサントン、チオキサントン、Irgacure (登録商標) 184、369、500、651および907 (Ciba)、ミヒラーケトン、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられる。

【0071】

20

さらに、好ましくは、本発明は、

少なくとも1つの化合物(I)を含む本発明の定義および優先傾向に従うポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、または

本発明のプロセスによって得ることが可能な本発明の定義および優先傾向に従うポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、

および／または、1つの基本的な構成要素としてジアミン(L)を含むさらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、または、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルまたはポリイミドとは異なるさらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、より好ましくは、ポリアクリラート、ポリスチロール、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、ポリテレフタラートおよびデンドリマーの群から選択されるさらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー

30

を含む、組成物、とりわけ配合物に関する。

【0072】

さらに好ましくは、本発明は、

化合物(I)、または

本発明のプロセスによって得ることが可能な化合物(I)、

添加剤、好ましくはシラン含有化合物、

および／または、1つの基本的な構成要素としてジアミン(I)とは異なるさらなるジアミン、好ましくは、少なくとも1つのジアミン(L)を含む、さらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー

40

および／または、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルまたはポリイミドとは異なるさらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、より好ましくは、ポリアクリラート、ポリメタクリラート、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およびポリビニルエステル、ポリアリルエーテルおよびエステル、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリアミド酸およびそれらのエステル、ポリアミドイミド、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリウレタンならびにそれらの誘導体を含むポリマーの群から選択されるさらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、

および／または、光活性ポリマー、光活性オリゴマーおよび／または光活性モノマー、

および／または、架橋剤、好ましくは、エポキシ含有架橋剤、最も好ましくは、群：4

50

、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から選択される架橋剤を含む、組成物、とりわけ配合物に関する。

【0073】

本発明との関連において、式(I)の化合物は、ポリマー、とりわけ、コポリマーまたはオリゴマーである。好ましい式(I)の化合物は、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリイミドまたはその混合物である。好ましい式(I)の化合物は、ポリアミド酸である。式(I)の化合物が混合物である場合、この混合物は、好ましくは、ポリアミド酸とポリアミド酸エステルおよび／またはポリイミドとの混合物である。より好ましいのは、ポリアミド酸とポリイミドとの混合物である。

10

【0074】

本発明との関連において、「ポリイミド」という用語は、部分的または完全にイミド化されたポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの意味を有する。同様に、「イミド化」という用語は、本発明との関連において、部分的または完全なイミド化の意味を有する。

【0075】

ポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、とりわけ、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルおよびポリイミド、ならびにそれらの混合物は、公知の方法、例えば、Plast. Eng. 36 (1996), (Polyimides, fundamentals and applications), Marcel Dekker, Inc.に記載されている方法に沿って調製され得る。

20

【0076】

例えば、ポリアミド酸の調製のためのアミド化、重縮合反応は、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンまたはN,N-ジメチル-ホルムアミドなどの極性非プロトン性有機溶媒の溶液中で実施される。多くの場合、等モル量の無水物およびジアミンが使用される（すなわち、無水物基1個当たり1個のアミノ基）。ポリマー、コポリマーまたはオリゴマーの分子量を安定化させることが所望される場合、その目的のために、2つの成分のうち1つを化学量論量より過剰もしくは少なく加えるか、またはジカルボン酸-無水物の形態もしくはモノアミンの形態の単官能性化合物を加えることが可能である。そのような単官能性化合物の例は、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、アニリンなどである。好ましくは、反応は、100℃未満の温度で実施される。

30

【0077】

ポリイミドを形成するためのポリアミド酸のイミド化、環化は、加熱によって、すなわち、水の除去による縮合によって、または適切な試薬を使用した他のイミド化反応によって実施することができる。

【0078】

部分的なイミド化は、例えば、イミド化が単に熱により実施される場合に達成され、ポリアミド酸のイミド化は、必ずしも完全であるとは限らず、すなわち、結果として生じたポリイミドは、依然として一定の割合のポリアミド酸を含有し得る。

【0079】

完全なイミド化反応は、60～250℃の温度、好ましくは、200℃未満の温度で実施される。

40

【0080】

イミド化を低温で達成するために、水の除去を容易にする追加の試薬が反応混合物に加えられる。そのような試薬は、例えば、酸無水物、例えば、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、または第三級アミン、例えば、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。水の除去を容易にする前述の追加の試薬の量は、好ましくは、縮合すべきポリアミド酸1当量当たり、酸無水物少なくとも4当量およびアミン2当量である。

50

【0081】

本発明の液晶配向剤において使用される各ポリマーのイミド化度は、ポリマーの生産において用いられる触媒量、反応時間および反応温度を制御することにより任意に調整することができる。本発明の説明では、ポリマーの「イミド化度」は、ポリマーの総繰り返し単位数に対するイミド環またはイソイミド環を形成するポリマーの繰り返し単位数の割合（％で表される）のことを指す。本発明の説明では、脱水および閉環に供されないポリアミド酸のイミド化度は、0％である。各ポリマーのイミド化度は、ポリマーを重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、結果として生じた溶液を室温で標準物質としてテトラメチルシランを使用した¹H-NMR測定に供し、以下の式から算出することによって決定される：

$$\text{イミド化度（％）} = 1 - (A^1 / A^2 \times B) \times 100$$

A¹：NH基のプロトンに基づくピーク面積（10 ppm付近）

A²：アクリラート二重結合の1つのプロトンに基づくピーク面積（6.5 ppm付近）

B：ポリマー前駆体中のNH基の1つのプロトンに対するアクリラートプロトンの数の割合。

【0082】

イミド化度は、通常、1～99％、好ましくは、5～50％、より好ましくは、10～40％の範囲である。

【0083】

本発明は、上に与えられたような意味および優先傾向の範囲内の各ジアミンM¹、M²およびM³の少なくとも1つと、上に与えられたような意味および優先傾向の範囲内の少なくとも1つのD¹、D²およびD³との重合を含む、化合物（I）の調製のためのプロセスに関する。

【0084】

好ましくは、化合物（I）の調製のための重合は、

a）上に与えられたような意味および優先傾向の範囲内の、少なくとも1つのD¹、D²およびD³による各M¹、M²およびM³の少なくとも1つの、ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルへのアミド化、ならびに／または

b）得られたポリアミド酸またはエステルの、ポリイミドへのイミド化、または

c）化合物（I）のポリイミドへのイミド化を含む。

【0085】

本発明のより好ましい実施態様では、ジアミンの重合は、上に与えられたような意味および優先傾向の範囲内の少なくとも1つのM¹、M²およびM³の、テトラカルボン酸無水物（V）によるアミド化、および／または、イミド化、好ましくは、温度上昇によるイミド化を含み、アミド化および／またはイミド化は、任意で、

－上に与えられたような添加剤の存在下、ならびに／または

－式（I）中のM¹、M²およびM³のものとは異なる上に与えられたような意味および優先傾向の範囲内のさらなるM¹の存在下、好ましくは、少なくとも1つのジアミン（L）の存在下、ならびに／または

－1つの基本的な構成要素としてジアミン（L）を含むさらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、または、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルまたはポリイミドとは異なるさらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、より好ましくは、ポリアクリラート、ポリメタクリラート、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およびポリビニルエステル、ポリアリルエーテルおよびエステル、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリアミド酸およびそれらのエステル、ポリアミドイミド、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリウレタンならびにそれらの誘導体を含むポリマーの群から選択される、さらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマーの存在下で実行される。

【0086】

10

20

30

40

50

好ましくは、さらなるポリマー、コポリマーまたはオリゴマーは、基本的な構成要素としてジアミン（L）およびテトラカルボン酸無水物、好ましくは式（V）のテトラカルボン酸無水物を含む。

【0087】

基本的な構成要素としてジアミン（L）を含むこのポリマー、コポリマーまたはオリゴマーは、化合物（I）を含む本発明のポリマー、コポリマーまたはオリゴマーと同様にして調製される。

【0088】

イミド化は、アミド化の後またはその途中に実行される。一般に、イミド化は、アミド化の後に実行される。

【0089】

好ましいのは、ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの部分的なイミド化である。

【0090】

ポリマーがイミド化によってのみ調製される場合、化合物（I）は、例えば、カルボニル基またはハロゲン基などの少なくとも2つの重合可能な官能基を有するイミド化合物と接触させる。

【0091】

本発明のさらなる実施態様は、本発明のプロセスおよび好ましいプロセスに従って得ることが可能な、上述したような意味および優先傾向の範囲内の化合物（I）、または組成物に関する。

【0092】

本発明に係るポリマーまたはオリゴマーは、ポリマー層またはオリゴマー層の形態で、そのポリマーまたはオリゴマー層が加えられる用途に応じて、単独で使用されても、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、光活性オリゴマーおよび／または光活性モノマーとの組み合わせで使用されてもよい。それゆえ、ポリマーまたはオリゴマー層の組成を変えることによって、特定の所望の特性、例えば、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制御することが可能であると理解される。

【0093】

ポリマーまたはオリゴマー層は、本発明のポリマーまたはオリゴマーから容易に調製することができ、本発明のさらなる実施態様は、好ましくはアライニング光による処理によって調製される、本発明に係るポリマーまたはオリゴマーを含むポリマーまたはオリゴマー層に関する。好ましくは、本発明は、架橋されたおよび／または異性化された形態の本発明に係るポリマーまたはオリゴマーを含むポリマーまたはオリゴマー層に関する。

【0094】

ポリマーまたはオリゴマー層は、好ましくは、本発明に係る1つまたは複数のポリマーまたはオリゴマーを支持体に適用し、そして、イミド化後またはイミド化なしで、ポリマーまたはオリゴマーまたはポリマー混合物またはオリゴマー混合物をアライニング光の照射によって処理、好ましくは、架橋および／または異性化することによって調製される。

【0095】

本発明との関連において、アライニング光は、光配向を開始できる波長の光である。好ましくは、波長は、UV-A、UV-Bおよび／もしくはUV-Cの領域にあるか、または可視領域にある。どの波長が適切であるかは、光配向化合物に依存する。好ましくは、光反応性基は、可視光および／またはUV光に感受性である。本発明のさらなる実施態様は、レーザー光によるアライニング光の発生に関する。

【0096】

アライニング光の即時方向は、基板に対して垂直であっても、または任意の斜角であってもよい。

【0097】

チルト角を生成するために、好ましくは、アライニング光は、斜角から露光される。

【0098】

より好ましくは、アライニング光は、少なくとも部分的な直線偏光、楕円偏光（例えば、円偏光など）、または非偏光であり；最も好ましくは、少なくとも円偏光または部分的な直線偏光、または斜めに露光される非偏光である。とりわけ、最も好ましいアライニング光は、実質的に偏光している光、とりわけ直線偏光している光を意味するか；または、アライニング光は、斜め照射によって印加される非偏光を意味する。

【0099】

本発明のより好ましい実施態様では、ポリマー、コポリマーまたはオリゴマーは、偏光している光、とりわけ直線偏光している光で、または非偏光による斜め照射によって処理される。

10

【0100】

一般に、任意で酸化インジウムスズ（ITO）でコーティングされた、ガラスまたはプラスチック基板などの透明支持体を使用される。

【0101】

さらに、アライニング光の照射の方向を制御することによって、ポリマーまたはオリゴマー層内の配列の方向およびチルト角を変えることが可能である。ポリマーまたはオリゴマー層の特定の領域を選択的に照射することによって、層の非常に限られた領域を配向させることができる。このようにして、規定されたチルト角を有する層を設けることができる。誘導された配列およびチルト角は、プロセス、とりわけ架橋プロセスによってポリマーまたはオリゴマー層において保持される。

20

【0102】

さらに、本発明は、本発明に係る化合物、好ましくはポリマー、コポリマーまたはオリゴマーの調製のための方法であって、重縮合反応において、上述したように、与えられた意味および優先傾向の範囲内の、各 M^1 、 M^2 および M^3 ジアミンの少なくとも1つと、1つまたは複数の D^1 、 D^2 および D^3 （好ましくは、 D^1 、 D^2 および D^3 は、一般式（V）のテトラカルボン酸二無水物である）とを、任意で、1つまたは複数の追加の他のジアミンの存在下で反応させる、方法に関する。

【0103】

さらに、本発明は、好ましくは、ポリアミド酸の調製のための重縮合反応が、好ましくは、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンまたはN,N-ジメチル-ホルムアミドから選択される極性非プロトン性有機溶媒の溶液中で実施される、方法に関する。

30

【0104】

好ましくは、本発明は、重縮合に続く水の除去による環化が、熱によりポリイミドの形成下で実施される、方法に関する。

【0105】

より好ましくは、本発明は、イミド化が、ポリマー、コポリマーまたはオリゴマーを支持体に適用する前または後に実施される、方法に関する。

【0106】

本発明のさらに好ましい実施態様は、
—垂直に配向されたポリマー層またはオリゴマー層の調製のための方法；
—マルチドメイン垂直配向のポリマー層またはオリゴマー層の調製のための方法；
—傾斜した光軸を有するポリマー層またはオリゴマー層の調製のための方法
に関する本発明の好ましい方法に関する。

40

【0107】

本発明のさらなる実施態様は、本発明に係る少なくとも1つのポリマー、コポリマーまたはオリゴマーを含む、ポリマー、コポリマーまたはオリゴマー層、特に、配列層に関する。

【0108】

本発明のポリマーまたはオリゴマー層（ポリマーゲル、ポリマーネットワーク、ポリマ

50

ーフィルムなどの形態) はまた、液晶用の配列層としても使用できることが理解される。本発明のさらに好ましい実施態様は、好ましくは架橋された形態の、本発明に係る1つまたは複数のポリマーまたはオリゴマーを含む配列層に関する。そのような配列層は、非構造化または構造化された光学または電気光学素子の製造において、好ましくは、ハイブリッド層素子の生産において使用することができる。

【0109】

加えて、本発明は、ポリマー層またはオリゴマー層の調製のための方法であって、本発明に係る1つまたは複数のポリマー、コポリマーまたはオリゴマーを、支持体に、好ましくは、ポリマーまたはオリゴマー材料の溶液から適用し、その後に溶媒を蒸発させ、そして、必要であれば任意のイミド化工程の後、ポリマーまたはオリゴマーまたはポリマー混合物またはオリゴマー混合物を、アライニング光で処理する、好ましくはアライニング光の照射によって異性化および／または架橋する、方法に関する。

【0110】

本発明の好ましい方法は、アライニング光の照射の方向を制御することによってポリマー層またはオリゴマー層内の配列の方向およびチルト角を変化させ、かつ／または、ポリマー層またはオリゴマー層の特定の領域を選択的に照射することによって層の特定の領域を配向させる、方法に関する。

【0111】

配列層は、ポリマーまたはオリゴマー材料の溶液から好適に調製される。ポリマーまたはオリゴマー溶液は、任意で電極でコーティングされた支持体[例えば、酸化インジウムスズ(ITO)でコーティングされたガラスプレート]に、厚さ0.05~50μmの均質な層が生成されるように適用される。このプロセスでは、スピンコーティング、インクジェット、メニスカスコーティング、ワイヤコーティング、スロットコーティング、オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷のような様々なコーティング技術を使用してよい。次いで、または任意で、先行のイミド化工程の後、例えば、高圧水銀ランプ、キセノンランプまたはパルスUVレーザーを用いて、偏光子および任意で構造のイメージを作成するためのマスクを使用して、配列すべき領域に照射する。

【0112】

さらに、本発明は、液晶用の配列層としての、好ましくは架橋された形態の、本発明に係るポリマー層、コポリマーまたはオリゴマー層の使用に関する。

【0113】

さらに、本発明は、好ましくは、隣接する液晶層の垂直配向の誘導のための、特にセルをVAモードで動作させるための、ポリマー層、コポリマーまたはオリゴマー層の使用に関する。

【0114】

照射時間は、個々のランプの出力に依存し、数秒間~数時間で変動し得る。しかしながら、光反応(二量体化、重合、架橋)はまた、例えば、架橋反応に好適な放射線のみを通過させるフィルターを使用した均質な層の照射によって実施することもできる。

【0115】

本発明のポリマーまたはオリゴマー層は、非構造化および構造化光学素子ならびに多層システムだけでなく、少なくとも1つの配列層を有する光学または電気光学デバイスの生産に使用されてもよいことが理解される。

【0116】

本発明は、液晶用の配列層としての、ポリマー層、コポリマーまたはオリゴマー層の使用に関する。

【0117】

好ましいのは、隣接する液晶層の垂直配向の誘導のための使用である。

【0118】

本発明のさらなる実施態様は、架橋された形態の本発明に係る1つまたは複数のポリマーまたはオリゴマーを含む、光学または電気光学デバイスに関する。電気光学デバイスは

10

20

30

40

50

、1つ超の層を含み得る。層、または層の各々は、様々な空間配列の1つまたは複数の領域を含有し得る。

【0119】

好ましくは、本発明は、本発明に係る少なくとも1つのポリマー層、コポリマーまたはオリゴマー層を含む、光学および電気光学の非構造化または構造化された構成素子、好ましくは、液晶ディスプレイセル、多層およびハイブリッド層素子に関する。

【0120】

より好ましくは、本発明は、本発明に係る少なくとも1つのポリマー層、コポリマーまたはオリゴマー層を含む、配列層に関する。

【0121】

本発明の利点は、当業者には予見できなかった。

【0122】

驚くべきことに、本発明の化合物によって低いプレチルト角および／または低いACM値を実現可能であることが見出された。

【0123】

実施例

ポリアミド酸形成のための一般手順

ポリマー主鎖と呼ぶことができるポリマー骨格は、ポリイミドまたはポリアミド酸物質である。ポリアミド酸(PAA)は、ポリイミド(PI)の前駆体物質である。この手順は、「Polyimides: Fundamentals and Application」という教科書に書かれている一般手順に従い、この手順は、第一の段階として二無水物とジアミンとを非プロトン性溶媒中で反応させて、ポリアミド酸(PAA)中間体ポリマーを生成させることを含む。PAAは、その後、対応するポリイミド(PI)へと環化させることができる。

【0124】

ポリアミド酸(PAA)は、ジアミンまたはジアミンの混合物と二無水物または二無水物の混合物との「溶液重縮合」によって合成され、PAAは、極性有機溶媒(例えば、N-メチルピロリジノン)に容易に可溶性であった。ポリマー組成は、それらのモル寄与(molar contribution)および可能な異性体に関して、モノマー(ジアミン、二無水物)構造に従う。ポリマー形成は、反応混合物の粘度の増加によって特徴付けられる。固有粘度 $> 0.1 \text{ dL/g}$ が、ポリマー主鎖の形成を裏付ける。

【0125】

実施例において使用される定義：

^1H NMR： ^1H 核磁気共鳴分光法

DMSO- d_6 ：重水素化ジメチルスルホキシド

300 MHz：300メガヘルツ

m：マルチプレット、d：ダブレット、dd：ダブレット・ダブレット、t：トリプレット、s：シングレット、b：ブロード

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

DMF：N,N-ジメチルホルムアミド

MeOH：メタノール

GBL：ガンマ-ブチロラクトン

IBIB：イソ酪酸イソブチル

DEE：ジエチレングリコールジエチルエーテル

w t %：重量パーセント

PTFE：ポリテトラフルオロエチレン

4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0^{2,6}]デカン-3,5,8,10-テトロンは、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物のことを指し、これは、CAS[4415-87-6]のことを指し、

4-(4-アミノフェノキシ)アニリンは、CAS[101-80-4]のことを指し、

10

20

30

40

50

4, 10-ジオキサトリシクロ [6. 3. 1. 0^{2, 7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロンは、3-(カルボキシメチル)-1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸 1, 4: 2, 3-二無水物のことを指し、これは、CAS [6053-46-9] のことを指し、

4-(4-アミノ-2-メチル-フェニル)-3-メチル-アニリンは、CAS [84-67-3] のことを指し、

2-(4-アミノフェニル)-1H-ベンズイミダゾール-5-アミンは、5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンズイミダゾールのことを指し、これは、CAS [7621-86-5] のことを指し、

2-メチルベンゼン-1, 3-ジアミンは、CAS [823-40-5] のことを指し、

5-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1, 3-ジアミンは、CAS [368-53-6] のことを指し、

4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリンは、CAS [341-58-2] のことを指す。

【0126】

実施例 1: ポリアミド酸 P X 1 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 4. 897 g (24. 970 mmol) を、39. 59 g の NMP 中の 4-(4-アミノフェノキシ)アニリン 5. 000 g (24. 970 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P X 1 は、固有粘度 [η] 0. 37 dL/g の 20 wt% NMP 溶液として得られる。

【0127】

実施例 2: ポリアミド酸 P X 2 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 4. 622 g (23. 570 mmol) を、38. 49 g の NMP 中の 4-(4-アミノ-2-メチル-フェニル)-3-メチル-アニリン 5. 000 g (23. 570 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P X 2 は、固有粘度 [η] 0. 50 dL/g の 20 wt% NMP 溶液として得られる。

【0128】

実施例 3: ポリアミド酸 P X 3 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6. 3. 1. 0^{2, 7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 2. 750 g (12. 267 mmol) を、21. 44 g の NMP 中の 4-(4-アミノ-2-メチル-フェニル)-3-メチル-アニリン 2. 500 g (11. 776 mmol) および 2-(4-アミノフェニル)-1H-ベンズイミダゾール-5-アミン 0. 110 g (0. 491 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P X 3 は、固有粘度 [η] 0. 57 dL/g の 20 wt% NMP 溶液として得られる。

【0129】

実施例 4: ポリアミド酸 P X 4 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6. 3. 1. 0^{2, 7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 5. 598 g (24. 970 mmol) を、42. 39 g の NMP 中の 4-(4-アミノフェノキシ)アニリン 5. 000 g (24. 970 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P X 4 は、固有粘度 [η] 0. 44 dL/g の 20 wt% NMP 溶液として得られる。

【0130】

実施例 5: ポリアミド酸 P X 5 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6. 3. 1. 0^{2, 7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 5. 284 g (23. 570 mmol) を、41. 14 g の NMP 中の 4-(4

10

20

30

40

50

ーアミノー２－メチル－フェニル)－３－メチル－アニリン 5.000 g (23.570 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 7 2 時間反応させる。ポリアミド酸 P X 5 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.62 dL/g の 20 wt% NMP 溶液として得られる。

【0131】

実施例 7 a : (E)－３－[４－[４－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) ベンゾイル] オキシフェニル] プロパー２－エン酸の調製

塩化チオニル 19.5 g (164.1 mmol) を、30 分かけて少しずつ、100 mL のトルエンおよび 0.8 mL の DMF 中の 4－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) 安息香酸 37.0 g (149.1 mmol) の懸濁液に 70℃で加える。2 時間後、75℃で、過剰の塩化チオニルを圧力下で留去する。その後、反応混合物を室温まで冷まし、4－ヒドロキシベンズアルデヒド 18.9 g (155.1 mmol)、4－ジメチルアミノピリジン 0.91 g (7.5 mmol) およびピリジン 52.0 g (657.4 mmol) を加える。室温で 2 時間攪拌後、マロン酸 26.53 g (254.9 mmol) およびピロリジン 7.3 g (102.6 mmol) を加え、反応混合物を 80℃まで加熱する。80℃で 4 時間後、反応混合物を 40℃に冷却し、150 mL の MeOH を加え、反応混合物を 0℃に冷却する。0℃で 1 時間後、沈殿物を濾別し、100 mL の冷メタノールで洗浄し、真空下 40℃で乾燥させて、(E)－３－[４－[４－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) ベンゾイル] オキシフェニル] プロパー２－エン酸 53.0 g (90%) を白色の粉末として与える。

^1H NMR (300 MHz) (DMSO- D_6 中) : 12.40 (b, 1H), 8.08 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.63 (d, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.54 (d, 1H), 4.17 (t, 2H), 2.45 (m, 2H), 1.98 (m, 2H)

【0132】

実施例 7 b : [４－[(E)－３－[２－(２, ４－ジニトロフェニル) エトキシ]－３－オキソプロパー１－エニル] フェニル] ４－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) ベンゾアートの調製

２－(２, ４－ジニトロフェニル) エタノール 2.50 g (11.8 mmol)、(E)－３－[４－[４－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) ベンゾイル] オキシフェニル] プロパー２－エン酸 4.65 g (11.8 mmol)、4－ジメチルアミノピリジン 144 mg (1.2 mmol) を 30 ml のジクロロメタンに溶解させる。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) 2.48 g (13.0 mmol) を 0℃で加える。溶液を 0℃で 1 時間攪拌し、室温で一晩攪拌する。室温で 22 時間後、反応混合物をジクロロメタンと水で分液する。有機相を水で繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、回転蒸発によって濃縮する。溶離液としてトルエン：酢酸エチル 95：5 を使用したシリカゲル上での残留物のクロマトグラフィーと酢酸エチル：ヘキサン混合物からの晶析は、[４－[(E)－３－[２－(２, ４－ジニトロフェニル) エトキシ]－３－オキソプロパー１－エニル] フェニル] ４－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 5.21 g (75%) を無色の結晶として生じる。

^1H NMR (300 MHz) (DMSO- D_6 中) : 8.74 (d, 1H), 8.51 (dd, 1H), 8.09 (dd, 2H), 7.93 (d, 1H), 7.80 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.55 (d, 1H), 4.47 (t, 2H), 4.17 (t, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.00 (m, 2H)

【0133】

実施例 7 c : [４－[(E)－３－[２－(２, ４－ジアミノフェニル) エトキシ]－３－オキソプロパー１－エニル] フェニル] ４－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) ベンゾアートの調製

([４－[(E)－３－[２－(２, ４－ジニトロフェニル) エトキシ]－３－オキソプロパー１－エニル] フェニル] ４－(４, ４, ４－トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 4.93 g (8.38 mmol) を、54 ml の N,N－ジメチルホルムアミドと 6 ml

の水の混合物に溶解させる。塩化鉄六水和物 13.9 g (51.4 mmol) を加える。亜鉛粉末 5.60 g (85.7 mmol) を少しずつ 60 分以内に加える。混合物を 2 時間反応させる。次いで、反応混合物を酢酸エチルと水で分液し、濾過する。有機相を水で繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、回転蒸発によって濃縮する。溶離液としてトルエン：酢酸エチル (1 : 3) を使用したシリカゲル上での残留物の濾過と酢酸エチル：ヘキサン混合物からの晶析は、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4,4,4-トリフルオロプロトキシ)ベンゾアート 3.20 g (72%) を橙色の粉末として生じる。¹H NMR (300 MHz) (DMSO-D₆中) : 8.10 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.64 (m, 1H+1H), 5.90 (m, 1H), 5.80 (m, 1H), 4.66 (m, 2H), 4.58 (m, 2H) 4.18 (m, 2H+2H), 2.70 (t, 2H), 2.47 (m, 2H), 2.01 (m, 2H)

10

【0134】

実施例 8 a : (E)-3-[4-[4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボニル]オキシフェニル]プロパ-2-エン酸の調製

塩化チオニル 11.63 g (97.74 mmol) を、30 分かけて少しずつ、75 mL のトルエンおよび 0.06 mL の DMF 中の 4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボン酸 24.92 g (88.86 mmol) の懸濁液に 75 °C で加える。2 時間後、75 °C で、過剰の塩化チオニルを圧力下で留去する。その後、反応混合物を室温まで冷まし、4-ヒドロキシベンズアルデヒド 11.29 g (92.41 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 0.54 g (4.44 mmol) およびピリジン 30.5 g (385.64 mmol) を加える。室温で 2 時間攪拌後、マロン酸 15.81 g (151.95 mmol) およびピロリジン 3.22 g (45.32 mmol) を加え、反応混合物を 80 °C まで加熱する。80 °C で 4 時間後、反応混合物を 40 °C に冷却し、150 mL の MeOH を加え、反応混合物を 0 °C に冷却する。0 °C で 1 時間後、沈殿物を濾別し、100 mL の冷メタノールで洗浄し、真空下 40 °C で乾燥させて、(E)-3-[4-[4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボニル]オキシフェニル]プロパ-2-エン酸 31.54 g (83%) を白色の粉末として与える。

20

¹H NMR (300 MHz) (DMSO-D₆中) : 12.37 (b, 1H), 7.73 (d, 2H), 7.59 (d, 1H), 7.14 (d, 2H), 6.50 (d, 1H), 2.08 (m, 2H), 1.73 (m, 6H), 1.5-0.7 (m, 20H), 0.85 (t, 3H)

30

【0135】

実施例 8 b : [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジニトロフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラートの調製

2-(2,4-ジニトロフェニル)エタノール 2.50 g (11.8 mmol)、(E)-3-[4-[4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボニル]オキシフェニル]プロパ-2-エン酸 5.03 g (11.8 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 144 mg (1.2 mmol) を 30 mL のジクロロメタンに溶解させる。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) 2.48 g (13.0 mmol) を 0 °C で加える。溶液を 0 °C で 1 時間攪拌し、室温で一晩攪拌する。室温で 2 時間後、反応混合物をジクロロメタンと水で分液する。有機相を水で繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、回転蒸発によって濃縮する。溶離液としてトルエン：酢酸エチル 95 : 5 を使用したシリカゲル上での残留物のクロマトグラフィーと酢酸エチル：ヘキサン混合物からの晶析は、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジニトロフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート 5.49 g (75%) を無色の結晶として生じる。

40

¹H NMR (300 MHz) (DMSO-D₆中) : 8.74 (d, 1H), 8.51 (dd, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.75 (d, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.16 (d, 2H), 6.52 (d, 1H), 4.46 (t, 2H),

50

3.38 (t, 2H), 2.1 (m, 2H), 1.7 (m, 6H), 1.5-0.7 (m, 20H), 0.85 (t, 3H)

【0136】

実施例 8 c : [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラートの調製

[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジニトロフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシレート 5.20 g (8.38 mmol) を、54 ml の N,N-ジメチルホルムアミドと水 6 ml の混合物に溶解させる。塩化鉄六水和物 13.9 g (51.4 mmol) を加える。亜鉛粉末 5.60 g (85.7 mmol) を少しずつ 60 分以内に加える。混合物を 2 時間反応させる。次いで、反応混合物を酢酸エチルと水で分液し、濾過する。有機相を水で繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、回転蒸発によって濃縮する。溶離液としてトルエン：酢酸エチル (1:3) を使用したシリカゲル上での残留物の濾過と酢酸エチル：ヘキサン混合物からの晶析は、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシレート 3.06 g (65%) を黄橙色の粉末として生じる。

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

【0137】

実施例 9 : ポリアミド酸 P 1 の調製

4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 0.672 g (3.00 mmol) を、4.741 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート 0.951 g (1.80 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシレート 0.336 g (0.60 mmol) および 2-メチルベンゼン-1,3-ジアミン 0.073 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃ で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 1 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.36 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

【0138】

実施例 10 : ポリアミド酸 P 2 の調製

4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 0.672 g (3.00 mmol) を、4.790 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート 0.634 g (1.20 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシレート 0.673 g (1.20 mmol) および 2-メチルベンゼン-1,3-ジアミン 0.073 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃ で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 2 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.38 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

【0139】

実施例 11 : ポリアミド酸 P 3 の調製

4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 0.672 g (3.00 mmol) を、5.302 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エ

ニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1.348 g (2.55 mmol) および [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0.252 g (0.45 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 3 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.47 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0140】

実施例 12：ポリアミド酸 P 4 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.833 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1.110 g (2.10 mmol)、[4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0.336 g (0.60 mmol) および 2-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン 0.037 g (0.30 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 4 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.90 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0141】

実施例 13：ポリアミド酸 P 5 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.208 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 0.539 g (1.02 mmol)、[4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0.555 g (0.99 mmol) および 2-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン 0.120 g (0.99 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 5 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.30 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0142】

実施例 14：ポリアミド酸 P 6 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.658 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 0.951 g (1.80 mmol)、[4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0.336 g (0.60 mmol) および 4- (4-アミノフェノキシ) アニリン 0.120 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 6 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.32 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0143】

実施例 15：ポリアミド酸 P 7 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.624 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 0.951 g (1.80 mmol)、[4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シ

10

20

30

40

50

クロヘキサンカルボキシラート 0.336 g (0.60 mmol) および 5-(トリフルオロメチル)ベンゼン-1,3-ジアミン 0.106 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 7 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.27 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0144】

実施例 16：ポリアミド酸 P 8 の調製

4,9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3,5,8,10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.972 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート 1.110 g (2.10 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート 0.336 g (0.60 mmol) および 4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン 0.096 g (0.30 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 8 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.33 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0145】

実施例 17：ポリアミド酸 P 9 の調製

4,9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3,5,8,10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.680 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート 1.110 g (2.10 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート 0.252 g (0.45 mmol) および 2-メチルベンゼン-1,3-ジアミン 0.055 g (0.45 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 9 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.60 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0146】

実施例 18：ポリアミド酸 P 10 の調製

4,9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3,5,8,10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.549 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート 0.951 g (1.80 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート 0.336 g (0.60 mmol) および 2-メチルベンゼン-1,3-ジアミン 0.073 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 10 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.38 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。
【0147】

実施例 19：ポリアミド酸 P 11 の調製

4,9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3,5,8,10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、4.406 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート 0.872 g (1.65 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート 0.336 g (0.60 mmol) および 2-メチルベンゼ

ン-1, 3-ジアミン0.092 g (0.75 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P11は、固有粘度 $[\eta]$ 0.58 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

【0148】

実施例20：ポリアミド酸P12の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0^{2,6}]デカン-3, 5, 8, 10-テトロン0.588 g (3.00 mmol) を、4.826 gのNMP中の[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート0.951 g (1.80 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシレート0.336 g (0.60 mmol) および4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン0.192 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P12は、固有粘度 $[\eta]$ 0.32 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

10

【0149】

実施例21：ポリアミド酸P13の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0^{2,6}]デカン-3, 5, 8, 10-テトロン0.588 g (3.00 mmol) を、4.815 gのNMP中の[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート1.031 g (1.95 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシレート0.252 g (0.45 mmol) および4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン0.192 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P13は、固有粘度 $[\eta]$ 0.45 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

20

【0150】

実施例22：ポリアミド酸P14の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0^{2,6}]デカン-3, 5, 8, 10-テトロン0.588 g (3.00 mmol) を、4.680 gのNMP中の[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート0.793 g (1.50 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシレート0.336 g (0.60 mmol) および4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン0.288 g (0.90 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P14は、固有粘度 $[\eta]$ 0.87 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

40

【0151】

実施例23：製剤1の調製

1. 700 gのポリアミド酸PX3および0.200 gのポリアミド酸P1の溶液に、0.900 gのNMP、2.400 gのGBL、3.840 gのDEEおよび0.960 gのIBIBを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤1を与える。

【0152】

実施例24：製剤2の調製

50

1. 910 gのポリアミド酸PX1および0.225 gのポリアミド酸P1の溶液に、0.700 gのNMP、2.390 gのGBL、3.82 gのDEEおよび0.955 gのEEPを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤2を与える。

【0153】

実施例25：製剤3の調製

1. 700 gのポリアミド酸PX3および0.200 gのポリアミド酸P2の溶液に、0.900 gのNMP、2.400 gのGBL、3.840 gのDEEおよび0.960 gのIBIBを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤3を与える。

【0154】

実施例26：製剤4の調製

1. 910 gのポリアミド酸PX1および0.225 gのポリアミド酸P2の溶液に、0.700 gのNMP、2.390 gのGBL、3.82 gのDEEおよび0.955 gのEEPを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤4を与える。

【0155】

実施例27：製剤5の調製

1. 700 gのポリアミド酸PX3および0.200 gのポリアミド酸P3の溶液に、0.900 gのNMP、2.400 gのGBL、3.840 gのDEEおよび0.960 gのIBIBを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤5を与える。

【0156】

実施例28：製剤6の調製

1. 910 gのポリアミド酸PX1および0.225 gのポリアミド酸P3の溶液に、0.700 gのNMP、2.390 gのGBL、3.82 gのDEEおよび0.955 gのEEPを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤6を与える。

【0157】

実施例29：製剤7の調製

1. 700 gのポリアミド酸PX3および0.200 gのポリアミド酸P4の溶液に、0.900 gのNMP、2.400 gのGBL、3.840 gのDEEおよび0.960 gのIBIBを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤8を与える。

【0158】

実施例30：製剤8の調製

1. 700 gのポリアミド酸PX5および0.200 gのポリアミド酸P4の溶液に、0.900 gのNMP、2.400 gのGBL、3.840 gのDEEおよび0.960 gのIBIBを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤3を与える。

【0159】

実施例31：製剤9の調製

1. 910 gのポリアミド酸PX2および0.225 gのポリアミド酸P4の溶液に、0.700 gのNMP、2.390 gのGBL、3.82 gのDEEおよび0.955 gのEEPを加える。混合物を30分間攪拌し、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、製剤9を与える。

【0160】

実施例32：製剤10の調製

1. 700 gのポリアミド酸PX4および0.200 gのポリアミド酸P4の溶液に、0.900 gのNMP、2.400 gのGBL、3.840 gのDEEおよび0.960

10

20

30

40

50

g の I B I B を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 10 を与える。

【0161】

実施例 33：製剤 11 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 5 の溶液に、0.700 g の N M P、2.390 g の G B L、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 11 を与える。

【0162】

実施例 34：製剤 12 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 6 の溶液に、0.700 g の N M P、2.390 g の G B L、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 12 を与える。

【0163】

実施例 35：製剤 13 の調製

1. 700 g のポリアミド酸 P X 3 および 0.200 g のポリアミド酸 P 7 の溶液に、0.900 g の N M P、2.400 g の G B L、3.840 g の D E E および 0.960 g の I B I B を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 13 を与える。

【0164】

実施例 36：製剤 14 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 7 の溶液に、0.700 g の N M P、2.390 g の G B L、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 14 を与える。

【0165】

実施例 37：製剤 15 の調製

1. 700 g のポリアミド酸 P X 3 および 0.200 g のポリアミド酸 P 8 の溶液に、0.900 g の N M P、2.400 g の G B L、3.840 g の D E E および 0.960 g の I B I B を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 15 を与える。

【0166】

実施例 38：製剤 16 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 8 の溶液に、0.700 g の N M P、2.390 g の G B L、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 16 を与える。

【0167】

実施例 39：製剤 17 の調製

1. 700 g のポリアミド酸 P X 3 および 0.200 g のポリアミド酸 P 9 の溶液に、0.900 g の N M P、2.400 g の G B L、3.840 g の D E E および 0.960 g の I B I B を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 17 を与える。

【0168】

実施例 40：製剤 18 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 9 の溶液に、0.700 g の N M P、2.390 g の G B L、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 18 を与える。

【0169】

実施例 41：製剤 19 の調製

1. 700 g のポリアミド酸 P X 3 および 0.200 g のポリアミド酸 P 10 の溶液に、0.900 g の NMP、2.400 g の GBL、3.840 g の D E E および 0.960 g の I B I B を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 19 を与える。

【0170】

実施例 42：製剤 20 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 10 の溶液に、0.700 g の NMP、2.390 g の GBL、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 20 を与える。

10

【0171】

実施例 43：製剤 21 の調製

1. 700 g のポリアミド酸 P X 3 および 0.200 g のポリアミド酸 P 11 の溶液に、0.900 g の NMP、2.400 g の GBL、3.840 g の D E E および 0.960 g の I B I B を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 21 を与える。

【0172】

実施例 44：製剤 22 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 11 の溶液に、0.700 g の NMP、2.390 g の GBL、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 22 を与える。

20

【0173】

実施例 45：製剤 23 の調製

1. 700 g のポリアミド酸 P X 3 および 0.200 g のポリアミド酸 P 12 の溶液に、0.900 g の NMP、2.400 g の GBL、3.840 g の D E E および 0.960 g の I B I B を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 23 を与える。

30

【0174】

実施例 46：製剤 24 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 12 の溶液に、0.700 g の NMP、2.390 g の GBL、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 24 を与える。

【0175】

実施例 47：製剤 25 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 13 の溶液に、0.700 g の NMP、2.390 g の GBL、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 25 を与える。

40

【0176】

実施例 48：製剤 26 の調製

1. 910 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.225 g のポリアミド酸 P 14 の溶液に、0.700 g の NMP、2.390 g の GBL、3.82 g の D E E および 0.955 g の E E P を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 26 を与える。

【0177】

適用例

50

実施例で使用されたプレチルト角の測定：

プレチルト角を測定するために、Michio Kitamura, Shunsuke Kobayashi and Katsumi Mori; Journal of the SID 14/5, 2006; p509-p514に記載されているように回転検光子を使用する。

【0178】

実施例 1

製剤 1 を、2 枚の ITO コートガラス基板上に、約 2000 rpm のスピン速度で 30 秒間スピンコーティングする。スピンコーティング後、基板を、80℃で 90 秒間の仮焼成と 200℃で 40 分間の本焼成からなる焼成手順に供する。次いで、基板に、直線偏光した光を、基板面の法線に対して入射角 40°で露光する ($22 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ - L P U V B)。偏光面は、基板の長辺と平行である。その 2 枚の基板を用いて、露光されたポリマー層がセルの内側で対面するようにセルを組み立てる。誘導された配向方向が互いに平行になるように、基板を互いに対して調整する。セルに、液晶 MLC-6610 (Merck KGAA- $\Delta \epsilon < 0$) をキャピラリー充填する。最後に、充填したセルをさらに 130℃で 10 分間の熱アニーリングに供し、それにより、セル加工を完了する。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.88°のプレチルト角が測定される。

10

【0179】

実施例 2

セルは、製剤 2 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。88.01°のプレチルト角が測定される。

20

【0180】

実施例 3

セルは、製剤 3 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。88.18°のプレチルト角が測定される。

【0181】

実施例 4

セルは、製剤 4 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。88.29°のプレチルト角が測定される。

30

【0182】

実施例 5

セルは、製剤 5 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。88.22°のプレチルト角が測定される。

【0183】

実施例 6

セルは、製剤 6 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。88.25°のプレチルト角が測定される。

40

【0184】

実施例 7

セルは、製剤 7 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.03°のプレチルト角が測定される。

【0185】

実施例 8

セルは、製剤 8 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内

50

の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.16°のプレチルト角が測定される。

【0186】

実施例 9

セルは、製剤 9 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.13°のプレチルト角が測定される。

【0187】

実施例 10

セルは、製剤 10 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.26°のプレチルト角が測定される。

【0188】

実施例 11

セルは、製剤 11 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.23°のプレチルト角が測定される。

【0189】

実施例 12

セルは、製剤 12 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.32°のプレチルト角が測定される。

【0190】

実施例 13

セルは、製剤 13 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.05°のプレチルト角が測定される。

【0191】

実施例 14

セルは、製剤 14 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.23°のプレチルト角が測定される。

【0192】

実施例 15

セルは、製剤 15 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.09°のプレチルト角が測定される。

【0193】

実施例 16

セルは、製剤 16 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。87.23°のプレチルト角が測定される。

【0194】

実施例 17

セルは、製剤 17 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。86.72°のプレチルト角が測定される。

【0195】

実施例 18

セルは、製剤 18 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル

10

20

30

40

50

内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.91°のプレチルト角が測定される。

【0196】

実施例 19

セルは、製剤 19 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.69°のプレチルト角が測定される。

【0197】

実施例 20

セルは、製剤 20 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.94°のプレチルト角が測定される。

【0198】

実施例 21

セルは、製剤 21 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.62°のプレチルト角が測定される。

【0199】

実施例 22

セルは、製剤 22 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.90°のプレチルト角が測定される。

【0200】

実施例 23

セルは、製剤 23 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.74°のプレチルト角が測定される。

【0201】

実施例 24

セルは、製剤 24 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
87.02°のプレチルト角が測定される。

【0202】

実施例 25

セルは、製剤 25 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.55°のプレチルト角が測定される。

【0203】

実施例 26

セルは、製剤 26 をコーティングするという点以外は実施例 1 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。
86.37°のプレチルト角が測定される。

【0204】

実施例 27

セルの電圧保持率 (VHR) は、LCM-1 装置 (東京、日本) を使用して 60°C で測定される。VHR は、短および長フレーム周期 (T) を使用して測定された。短フレーム周期で、次に、 $T = 16.67 \text{ ms}$ の周期にわたって、 V_0 ($t = 0$ での V) = 1 V で電圧サージ $64 \mu\text{s}$ の電圧低下 V ($T = 16.67 \text{ ms}$ での) を測定する。次に、室温で、 V_0 と V との間の測定曲線を VHR 100% の場合の面積によって重み付けして積分することによって与えられる、電圧保持率を測定する。以下の表は、全ての試験セルで測定さ

10

20

30

40

50

れたVHRを示している。結果は、全ての試験セルでVHR $\geq$ 99%を示している。

【0205】

【表1】

セル	配向品質	VHR
実施例 8	良好	99.6%
実施例 9	良好	99.7%
実施例 10	良好	99.5%
実施例 11	良好	99.5%
実施例 16	良好	99.7%
実施例 21	良好	99.7%
実施例 22	良好	99.7%
実施例 24	良好	99.5%

10

20

30

40

50

【0206】

実施例 28：ACメモリ（ACM）の決定

実施例 1～25で作製したセルに周波数60Hzおよび振幅7.5VのAC電圧を印加する。48時間のストレス後、セルを短絡させ、60分の緩和後にプレチルト角の変化を測定する。ストレス－緩和サイクルの前後のプレチルト測定の差がACメモリ（ACM°）を与える。ACM°は、 -0.015° 以下の場合に優秀であり、 $-0.016^{\circ}\sim-0.030^{\circ}$ の場合に非常に良好であり、 $-0.031^{\circ}\sim-0.045^{\circ}$ の場合に良好であり、 $-0.046^{\circ}\sim-0.060^{\circ}$ の場合に並みであり、 -0.061° よりも高い値では不良である。

【0207】

【表 2】

セル	ACM [°]	セル	ACM [°]
実施例 1	優秀	実施例 2	優秀
実施例 3	優秀	実施例 4	優秀
実施例 5	優秀	実施例 6	優秀
実施例 7	非常に良好	実施例 8	優秀
実施例 9	非常に良好	実施例 10	優秀
実施例 11	非常に良好	実施例 12	非常に良好
実施例 13	非常に良好	実施例 14	非常に良好
実施例 15	非常に良好	実施例 16	非常に良好
実施例 17	非常に良好	実施例 18	非常に良好
実施例 19	非常に良好	実施例 20	非常に良好
実施例 21	良好	実施例 22	非常に良好
実施例 23	非常に良好	実施例 24	非常に良好
実施例 25	良好	実施例 26	並み

10

20

30

【0208】

実施例第2部

実施例49：ポリアミド酸P15の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 0.672 g (3.00 mmol) を、5.311 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1.268 g (2.40 mmol) および [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシレート 0.336 g (0.60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃ で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P15 は、固有粘度 [η] 0.47 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

40

【0209】

実施例50：[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-ペンチルシクロヘキサンカルボキシレートの調製

[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソ-

50

プロパー-1-エニル] フェニル] 4-ペンチルシクロヘキサンカルボキシラートは、実施例 8 a、8 b および 8 c に記載される 3 工程に従うが、4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボン酸の代わりに 4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸から開始して調製する。

^1H NMR (300 MHz) (DMSO- D_6 中) : 7.77 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.15 (d, 2H), 6.60 (m, 1H+1H), 5.89 (d, 1H), 5.79 (dd, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.58 (s, 2H), 4.17 (t, 2H), 3.38 (t, 2H), 2.68 (t, 2H), 2.50 (m, 1H), 2.06 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.6-0.8 (m, 13H), 0.86 (t, 3H)

【0210】

実施例 5 1 : ポリアミド酸 P 1 6 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6. 3. 1. 0^{2, 7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン 0. 672 g (3. 00 mmol) を、5. 196 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1. 268 g (2. 40 mmol) および [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-ペンチルシクロヘキサンカルボキシラート 0. 287 g (0. 60 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 1 6 は、固有粘度 $[\eta]$ 0. 63 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

【0211】

実施例 5 2 : ポリアミド酸 P 1 7 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6. 3. 1. 0^{2, 7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン 0. 672 g (3. 00 mmol) を、5. 180 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1. 189 g (2. 25 mmol) および [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-ペンチルシクロヘキサンカルボキシラート 0. 359 g (0. 75 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 1 7 は、固有粘度 $[\eta]$ 0. 34 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

【0212】

実施例 5 3 : [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] -2-メトキシフェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラートの調製

[4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] -2-メトキシフェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラートは、実施例 8 a、8 b および 8 c に記載される 3 工程に従うが、4-ヒドロキシベンズアルデヒドの代わりに 4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒドから開始して調製する。

^1H NMR (300 MHz) (DMSO- D_6 中) : 7.63 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.08 (m, 1H), 6.66 (m, 1H), 6.62 (m, 1H), 5.90 (m, 1H), 5.78 (m, 1H), 4.62 (m, 4H), 4.18 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.68 (m, 2H), 2.5 (m, 2H), 2.1 (m, 2H), 1.7 (m, 6H), 1.5-0.7 (m, 16H), 0.85 (t, 3H)

【0213】

実施例 5 4 : ポリアミド酸 P 1 8 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトラオン 0. 588 g (3. 00 mmol) を、5. 156 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1. 268 g (2. 4 mmol) および [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]

]-3-オキソプロパ-1-エニル]-2-メトキシフェニル]-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート0.354 g (0.6 mmol)の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P18は、固有粘度 $[\eta]$ 0.84 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

【0214】

実施例55：ポリアミド酸P19の調製

4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0^{2,6}]デカン-3,5,8,10-テトロン0.588 g (3.00 mmol)を、4.587 gのNMP中の[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]-4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート0.951 g (1.8 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]-2-メトキシフェニル]-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート0.354 g (0.6 mmol)および2-メチルベンゼン-1,3-ジアミン0.073 g (0.6 mmol)の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P19は、固有粘度 $[\eta]$ 0.42 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

【0215】

実施例56：ポリアミド酸P20の調製

4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0^{2,6}]デカン-3,5,8,10-テトロン0.588 g (3.00 mmol)を、4.876 gのNMP中の[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]-4-(4,4,4-トリフルオロブトキシ)ベンゾアート1.110.0 g (2.1 mmol)、[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]-2-メトキシフェニル]-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート0.355 g (0.6 mmol)および2-メチルベンゼン-1,3-ジアミン0.037 g (0.3 mmol)の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P20は、固有粘度 $[\eta]$ 0.61 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

【0216】

実施例57：ポリアミド酸P21の調製

4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトロン0.672 g (3.00 mmol)を、4.482 gのNMP中の[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート0.673 g (1.2 mmol)および4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン0.576 g (1.8 mmol)の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P21は、固有粘度 $[\eta]$ 0.53 dL/gの30 wt% NMP溶液として得られる。

【0217】

実施例58：ポリアミド酸P22の調製

4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトロン0.672 g (3.00 mmol)を、4.989 gのNMP中の[4-[(E)-3-[2-(2,4-ジアミノフェニル)エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル]フェニル]-4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキサンカルボキシラート1.178 g (2.1 mmol)および4-[4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-(トリフルオロメチル)アニリン0.288 g (0.9 mmol)の溶液に加える。次いで、攪拌を0℃で2時間行う。その後、混合物を室温で72時間反応させる。ポリアミド酸P22は、固有粘度 $[\eta]$ 0.53 dL/gの30 wt% NMP溶液として

得られる。

【0218】

実施例 59：ポリアミド酸 P 23 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0. 588 g (3. 00 mmol) を、4. 454 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0. 841 g (1. 5 mmol) および 4- [4-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェニル] -3- (トリフルオロメチル) アニリン 0. 480 g (1. 5 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 23 は、固有粘度 [η] 0. 52 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

10

【0219】

実施例 60：ポリアミド酸 P 24 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0. 588 g (3. 00 mmol) を、3. 955 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0. 757 g (1. 35 mmol) および 4- (4-アミノ-2-メチルフェニル) -3-メチルアニリン 0. 350 g (1. 65 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 24 は、固有粘度 [η] 0. 55 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

20

【0220】

実施例 61：ポリアミド酸 P 25 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0. 588 g (3. 00 mmol) を、3. 908 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0. 757 g (1. 35 mmol) および 4- (4-アミノフェノキシ) アニリン 0. 330 g (1. 65 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 25 は、固有粘度 [η] 0. 65 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

30

【0221】

実施例 62 ポリアミド酸 P 26 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0. 588 g (3. 00 mmol) を、4. 961 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 1. 346 g (2. 4 mmol) および 4- [4-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェニル] -3- (トリフルオロメチル) アニリン 0. 192 g (0. 6 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 26 は、固有粘度 [η] 0. 72 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

40

【0222】

実施例 63：ポリアミド酸 P 27 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5. 3. 0. 0^{2, 6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0. 588 g (3. 00 mmol) を、4. 208 g の NMP 中の [4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4- (4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1. 110 g (2. 1 mmol)、[4- [(E)-3- [2- (2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ] -

50

3-オキソプロパ-1-エニル] フェニル] 4-ペンチルシクロヘキサンカルボキシラート 0.287 g (0.6 mmol) および 2-メチルベンゼン-1, 3-ジアミン 0.037 g (0.3 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 27 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.61 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

【0223】

実施例 64：[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル] フェニル] 4-(4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラートの調製

[4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル] フェニル] 4-(4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラートは、実施例 8 a、8 b および 8 c に記載される 3 工程に従うが、4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボン酸の代わりに 4-(4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボン酸から開始して調製する。

^1H NMR (300 MHz) (THF- D_8 中) : 7.62 (m, 1+2H), 7.11 (d, 2H), 6.64 (d, 1H), 6.49 (d, 1H), 5.88 (m, 1H+1H), 4.27 (s broad, 4H), 4.21 (t, 2H), 2.73 (t, 2H), 2.46 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.4-0.9 (m, 12H), 0.88 (t, 3H)

【0224】

実施例 65：ポリアミド酸 P 28 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 0.672 g (3.00 mmol) を、5.257 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル] フェニル] 4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1.348 g (2.55 mmol) および [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル] フェニル] 4-(4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 0.233 g (0.45 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 28 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.30 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

【0225】

実施例 66：[4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] 4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル] ベンゾアートの調製

[4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] 4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル] ベンゾアートは、実施例 8 b および 8 c に記載される 2 工程に従うが、(E)-3-[4-[4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボニル] オキシフェニル] プロパ-2-エン酸の代わりに (E)-3-[4-[4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキソキシ] カルボニルフェニル] プロパ-2-エン酸から開始して調製する。

^1H NMR (300 MHz) (THF- D_8 中) : 8.01 (d, 2H), 7.71 (m, 2H+1H), 6.64 (m, 1H+1H), 5.88 (m, 1H+1H), 4.85 (m, 1H), 4.26 (t, 2H), 4.20 (s broad, 4H), 2.74 (t, 2H), 2.12 (m, 2H), 1.7 (m, 6H), 1.9-0.8 (m, 22H), 0.85 (t, 3H)

【0226】

実施例 67：ポリアミド酸 P 29 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 0.672 g (3.00 mmol) を、5.301 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-1-エニル] フェニル] 4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1.348 g (2.55 mmol) および [4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] 4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパ-

1-エニル] ベンゾアート 0.252 g (0.45 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 29 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.31 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

【0227】

実施例 68：ポリアミド酸 P 30 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 0.672 g (3.00 mmol) を、5.495 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 1.682 g (3.00 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 30 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.29 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

10

【0228】

実施例 69：ポリアミド酸 P 31 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、5.296 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-(4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサンカルボキシラート 1.682 g (3.00 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 31 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.30 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

20

【0229】

実施例 70：ポリアミド酸 P 32 の調製

4, 10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3, 5, 9, 11-テトロン 0.672 g (3.00 mmol) を、4.919 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-ペンチルシクロヘキサンカルボキシラート 1.436 g (3.00 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 32 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.29 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

30

【0230】

実施例 71：ポリアミド酸 P 33 の調製

4, 9-ジオキサトリシクロ [5.3.0.0^{2,6}] デカン-3, 5, 8, 10-テトロン 0.588 g (3.00 mmol) を、5.073 g の NMP 中の [4-[(E)-3-[2-(2, 4-ジアミノフェニル) エトキシ]-3-オキソプロパー-1-エニル] フェニル] 4-(4, 4, 4-トリフルオロブトキシ) ベンゾアート 1.586 g (3.00 mmol) の溶液に加える。次いで、攪拌を 0℃で 2 時間行う。その後、混合物を室温で 72 時間反応させる。ポリアミド酸 P 33 は、固有粘度 $[\eta]$ 0.54 dL/g の 30 wt% NMP 溶液として得られる。

40

【0231】

実施例 72：製剤 27 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 15 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の BC を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の PTFE フィルターで濾過して、製剤 27 を与える。

【0232】

実施例 73：製剤 28 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 16 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の BC を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の PTFE フィルターで濾過して、製剤 28 を与える。

【0233】

50

実施例 74：製剤 29 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 17 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 29 を与える。

【0234】

実施例 75：製剤 30 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 18 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 30 を与える。

【0235】

実施例 76：製剤 31 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 19 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 31 を与える。

【0236】

実施例 77：製剤 32 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 20 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 32 を与える。

【0237】

実施例 78：製剤 33 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 21 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 33 を与える。

【0238】

実施例 79：製剤 34 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 22 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 34 を与える。

【0239】

実施例 80：製剤 35 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 23 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 35 を与える。

【0240】

実施例 81：製剤 36 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 24 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 36 を与える。

【0241】

実施例 82：製剤 37 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 25 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 37 を与える。

【0242】

実施例 83：製剤 38 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 26 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 38 を与える。

【0243】

10

20

30

40

50

実施例 84：製剤 39 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 27 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 39 を与える。

【0244】

実施例 85：製剤 40 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 28 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 40 を与える。

【0245】

実施例 86：製剤 41 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 29 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 41 を与える。

【0246】

実施例 87：製剤 42 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 30 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 42 を与える。

【0247】

実施例 88：製剤 43 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 31 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 43 を与える。

【0248】

実施例 89：製剤 44 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 32 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 44 を与える。

【0249】

実施例 90：製剤 45 の調製

2.125 g のポリアミド酸 P X 1 および 0.250 g のポリアミド酸 P 33 の溶液に、2.875 g の NMP および 4.751 g の B C を加える。混合物を 30 分間攪拌し、0.2 μm の P T F E フィルターで濾過して、製剤 45 を与える。

【0250】

適用例第 2 部実施例 29

製剤 27 を、2 枚の I T O コートガラス基板上に、約 2000 rpm のスピン速度で 30 秒間スピンコーティングする。スピンコーティング後、基板を、80℃で 90 秒間の仮焼成と 200℃で 40 分間の本焼成からなる焼成手順に供する。次いで、基板に、直線偏光した光を、基板面の法線に対して入射角 40°で露光する ($22 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ - L P U V B)。偏光面は、基板の長辺と平行である。その 2 枚の基板を用いて、露光されたポリマー層がセルの内側で対面するようにセルを組み立てる。誘導された配向方向が互いに平行になるように、基板を互いに対して調整する。セルに、液晶 M L C - 6610 (Merck KGA - Δε < 0) をキャピラリー充填する。最後に、充填したセルをさらに 130℃で 10 分間の熱アニーリングに供し、それにより、セル加工を完了する。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、88.27 のチルト角が測定される。

【0251】

実施例 30

10

20

30

40

50

セルは、製剤 28 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、88.04 のチルト角が測定される。

【0252】

実施例 3 1

セルは、製剤 29 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、88.17 のチルト角が測定される。

【0253】

実施例 3 2

セルは、製剤 30 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、88.14 のチルト角が測定される。

【0254】

実施例 3 3

セルは、製剤 31 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、88.21 のチルト角が測定される。

【0255】

実施例 3 4

セルは、製剤 32 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、88.16 のチルト角が測定される。

【0256】

実施例 3 5

セルは、製剤 33 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、87.97 のチルト角が測定される。

【0257】

実施例 3 6

セルは、製剤 34 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、87.17 のチルト角が測定される。

【0258】

実施例 3 7

セルは、製剤 35 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、87.01 のチルト角が測定される。

【0259】

実施例 3 8

セルは、製剤 36 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、87.23 のチルト角が測定される。

【0260】

実施例 3 9

セルは、製剤 37 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、87.38 のチルト角が測定される。

【0261】

実施例 4 0

10

20

30

40

50

セルは、製剤 38 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 87.04 のチルト角が測定される。

【0262】

実施例 4 1

セルは、製剤 39 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 86.67 のチルト角が測定される。

【0263】

実施例 4 2

セルは、製剤 40 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 88.64 のチルト角が測定される。

【0264】

実施例 4 3

セルは、製剤 41 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 88.18 のチルト角が測定される。

【0265】

比較例 4 4

セルは、製剤 42 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 88.27 のチルト角が測定される。

【0266】

比較例 4 5

セルは、製剤 43 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 87.89 のチルト角が測定される。

【0267】

比較例 4 6

セルは、製剤 44 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 88.29 のチルト角が測定される。

【0268】

比較例 4 7

セルは、製剤 45 をコーティングするという点以外は実施例 29 の通り作製される。セル内の液晶は、セルの熱アニーリングの前後で明確に規定された均一な垂直配列を示した。Shintech 社の回転検光子法を使用して、 86.66 のチルト角が測定される。

【0269】

実施例 4 8

セルの電圧保持率 (VHR) は、LCM-1 装置 (東京、日本) を使用して 60°C で測定される。VHR は、短および長フレーム周期 (T) を使用して測定された。短フレーム周期で、次に、 $T = 16.67\text{ ms}$ の周期にわたって、 V_0 ($t = 0$ での V) = 1 V で電圧サージ $64\text{ }\mu\text{s}$ の電圧低下 V ($T = 16.67\text{ ms}$ での) を測定する。次に、室温で、 V_0 と V との間の測定曲線を VHR 100% の場合の面積によって重み付けして積分することによって与えられる、電圧保持率を測定する。以下の表は、全ての試験セルで測定された VHR を示している。結果は、低い電気特性をもたらした比較例 44、45 および 46 を除いた全ての試験セルで $VHR \geq 99\%$ を示している。

【0270】

10

20

30

40

50

【表 3】

セル	配向品質	VHR
実施例 29	良好	99.7%
実施例 30	良好	99.7%
実施例 31	良好	99.8%
実施例 32	良好	99.7%
実施例 33	良好	99.8%
実施例 34	良好	99.7%
実施例 35	良好	99.7%
実施例 36	良好	99.6%
実施例 37	良好	99.7%
実施例 40	良好	99.6%
実施例 41	良好	99.7%
実施例 42	良好	99.7%
実施例 43	良好	99.6%
比較例 44	良好	96.0%
比較例 45	良好	85.1%
比較例 46	良好	89.6%
比較例 47	良好	99.4%

【0271】

実施例 49：ACメモリ（ACM）の決定

実施例 1～25 で作製したセルに周波数 60 Hz および振幅 7.5 V の AC 電圧を印加する。48 時間のストレス後、セルを短絡させ、60 分の緩和後にプレチルト角の変化を測定する。ストレス－緩和サイクルの前後のプレチルト測定の差が ACM° を与える。ACM° は、 -0.015° 以下の場合に優秀であり、 $-0.016^{\circ} \sim -0.030^{\circ}$ の場合に非常に良好であり、 $-0.031^{\circ} \sim -0.045^{\circ}$ の場合に良好であり、 $-0.046^{\circ} \sim -0.060^{\circ}$ の場合に並みであり、 -0.061° よりも高い値では不良である。

【0272】

10

20

30

40

50

【表 4】

セル	チルト角	ACM [°]	セル	チルト角	ACM [°]
実施例 29	88.27	優秀	実施例 37	87.01	良好
実施例 30	88.04	優秀	実施例 38	87.23	良好
実施例 31	88.17	非常に良好	実施例 39	87.38	非常に良好
実施例 32	88.14	非常に良好	実施例 40	87.04	良好
実施例 33	88.21	非常に良好	実施例 41	86.67	良好
実施例 34	88.16	非常に良好	実施例 42	88.64	優秀
実施例 35	87.97	良好	実施例 43	88.18	優秀
実施例 36	87.17	優秀	比較例 47	86.66	不良

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/055888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K19/56
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TW 201 033 253 A (JSR CORP [JP]) 16 September 2010 (2010-09-16) paragraphs [0001], [0245]; examples S-49, S-54, A-97, A-98, A-107, A-108; tables 1-3 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2023

Date of mailing of the international search report

05/06/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schoenhentz, Jérôme

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No PCT/EP2023/055888	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
TW 201033253 A		16-09-2010	CN 101735825 A		16-06-2010
			JP 5454772 B2		26-03-2014
			JP 2010140010 A		24-06-2010
			KR 20100055341 A		26-05-2010
			TW 201033253 A		16-09-2010

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX
,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,
SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ゲヴェルベシュトラッセ 18、ツェー／オー・ロリク・テクノロジーズ・アーゲー

(72)発明者 ベチャアラ, ロニー

スイス国、4 1 2 3 アルシュヴィル、ゲヴェルベシュトラッセ 18、ツェー／オー・ロリク・テ
クノロジーズ・アーゲー

(72)発明者 タン, チアン

スイス国、4 1 2 3 アルシュヴィル、ゲヴェルベシュトラッセ 18、ツェー／オー・ロリク・テ
クノロジーズ・アーゲー

F ターム (参考) 2H290 AA33 BD01 BE03 BF24 BF25 DA01 DA03

4J043 PA02 QB26 RA06 RA35 SA06 SA46 SA47 SA49 SA54 SA62

SB01 SB03 TA22 TA70 TB01 UA022 UA041 UA131 UA451 UB121 UB161

XA19 ZB23