

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3808105号
(P3808105)

(45) 発行日 平成18年8月9日(2006.8.9)

(24) 登録日 平成18年5月26日(2006.5.26)

(51) Int. Cl.	F I
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12
GO2B 5/20 (2006.01)	GO2B 5/20
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 500
請求項の数 2 (全 13 頁) 最終頁に続く	

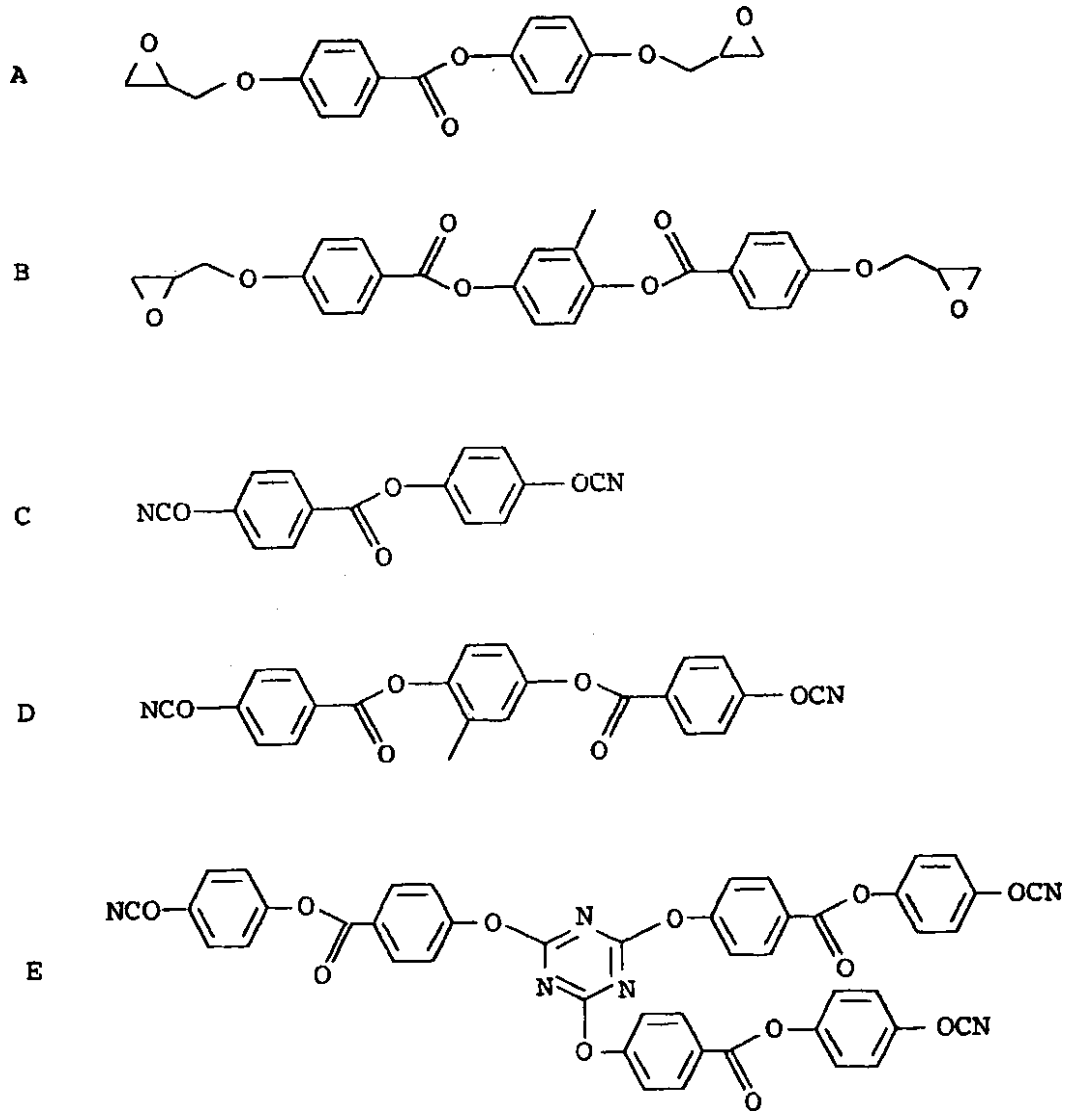
(21) 出願番号	特願平10-516172	(73) 特許権者	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成9年9月15日(1997.9.15)		ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴィヒスハーフェン(番地なし)
(65) 公表番号	特表2001-503454(P2001-503454A)	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄
(43) 公表日	平成13年3月13日(2001.3.13)		弁理士 山崎 利臣
(86) 国際出願番号	PCT/EP1997/005031	(74) 代理人	弁理士 久野 琢也
(87) 国際公開番号	W01998/014528		(74) 代理人
(87) 国際公開日	平成10年4月9日(1998.4.9)		弁理士 ラインハルト・アインゼル
審査請求日	平成16年8月20日(2004.8.20)		
(31) 優先権主張番号	196 40 619.6		
(32) 優先日	平成8年10月1日(1996.10.1)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 コレステリック液晶構造を有するシート状構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ネマチック液晶化合物またはネマチック液晶性化合物に転移する化合物(潜在的ネマチック化合物) A ~ E :

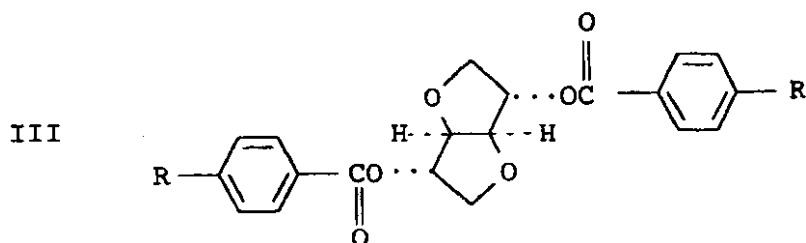
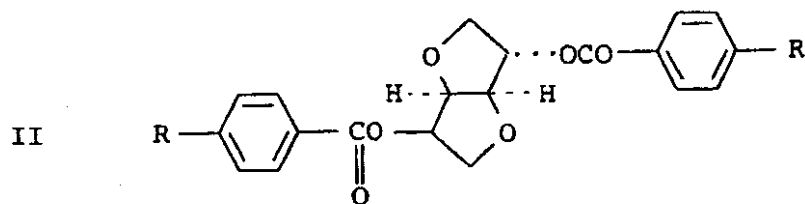
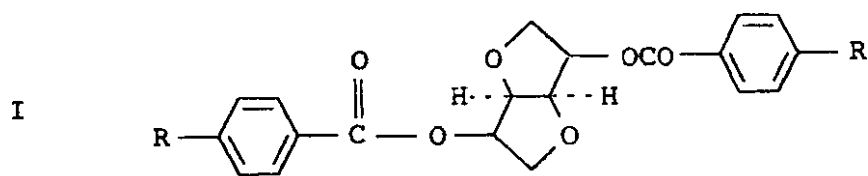


10

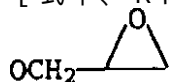
20

から選択される1種以上の化合物、
 但し、化合物A又は化合物Cは単独で選択されない、
 及び
 キラル成分I～III:

30



[式中、RはOH、OCN、NCOまたは



である]

及び

化合物 A 又は B を含有する場合には、アミン

を含有する混合物から製造される、熱的硬化によって得られ、かつ架橋コレステリック液晶秩序構造を有するシート状構造体。

【請求項 2】

ネマチック成分が 2 個の熱的に重合可能な基を有する、請求項 1 記載のシート状構造体。

【発明の詳細な説明】

形状異方性を有する媒体に関して公知のように、加熱により中間相と称される液晶相が生じることがある。個々の相は、一方では分子の中心の空間的な配置で異なり、かつ他方では長軸に関する分子の配置で異なる (G.W.Gray, P.A.Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974)。ネマチック液晶相は、分子の長軸の平行な配置により生じる 1 配向のみの長距離秩序を特徴とする。但し、ネマチック相を形成する分子がキラルであれば、結果として分子の長軸がそれに垂直な螺旋状の高次構造を形成するコレステリック相が生じる (H.Baessler, *Festkoerperprobleme XI*, 1971)。キラル部分は液晶分子自体に存在してもよく、またはドーピング物質としてネマチック相に添加してもよく、その際コレステリック相が誘導される。この現象は最初にコレステロール誘導体で研究された (例えば H.Baessler, M.M.Labes, *J.Chem.Phys.*, 52, (1970) 631; H.Baessler, T.M.Laronge, M.M.Labes, *J.Chem.Phys.*, 51, (1969) 799; H.Finkelmann, H.Stegemeyer, *Z.Naturforschg.* 28a, (1973) 799; H.Stegemeyer, K.J.Mainusch, *Naturwiss.*, 58, (1971) 599, H.Finkelmann, H.Stegemeyer, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 78, (1974) 869)。

コレステリック相は顕著な光学的特性を有する：高い旋光度およびコレステリック層内での円偏光の選択反射のために生じる顕著な円偏光二色性。仰角によって明らかに異なる色は、螺旋状高次構造のピッチに依存し、すなわち、これはキラル成分のねじれ可能性 (twisting ability) に依存する。この点においては、コレステリック層のピッチ、従って選択反射される光の波長範囲は特にキラルドーピング物質の濃度変化によって変えることが可能である。この種のコレステリック系は実用のための興味深い可能性を提供する。この

10

20

30

40

50

ように、キラル成分を中間相形成性アクリル酸エステル中に導入しコレステリック相に配向させることによって、例えば光重合後に安定な着色網状組織 (network) を製造できるが、その際このキラル成分の濃度をもはや変化させることができない (G.Galli, M.Laus, A.Angelon, Makromol.Chemie, 187, (1986) 289)。ネマチックアクリル酸エステルと架橋不可能なキラル化合物とを混合しかつ光重合することによって、なお多重の可溶性成分を含有する着色ポリマーを製造することが可能である (I.Heyndricks, D.J.Broer, Mol.Cryst.Liq.Cryst.203, (1991) 113)。更に、コレステロール誘導体とアクリレート含有中間相形成分子の混合物を規定の環状シロキサンを使用してランダムヒドロシリル化 (random hydrosilylation) し、引き続き光重合することによって、キラル成分が使用される材料の50重量%までを構成してもよいコレステリック網状組織を得ることができるが、これらのポリマーはなお明白な量の可溶性材料を含有する (F.H.Kreuzer, R.Maurer, Ch.Mueller-Rees, J.Stohrer, Presentation No.7, 22nd Meeting on Liquid Crystals, Freiburg, 1993)。

10

DE-A353547はコレステロール含有モノアクリレートの混合物を光重合によってコレステリック層に変換できる方法を記載している。しかしながら、該混合物中のキラル成分の全量は約94%である。例えば純粋な側鎖ポリマー (side-chain polymer) のような材料の機械的安定性があまり優れていなければ、安定性は高架橋性希釈剤によるみ増加させることができる。

前記のネマチックおよびコレステリック網状組織の他に、特にスメクチック液晶相においてスメクチック液晶材料の光重合によって製造されるスメクチック網状組織も公知である。このために使用される材料は一般に、例えばD.J.BroerおよびR.A.M.Hikmet, Makromol.Chem.190, (1989) 3201~3215に記載されるような対称性液晶性ビスアクリレートである。しかしながら、これらの材料は非常に高い透明点 >120 を有するので、熱重合する恐れがある。圧電特性は、 S_c 相が存在する場合にキラル材料を混合することによって得ることができる (R.A.M.Hikmet, Macromolecules 25, 1992, 5759)。

20

Polymer Materials, Science and Engineering, 73 (1995) 456~457におけるH.KoernerおよびC.K.Oberの掲載は、例えば熱硬化性である液晶性シアネートを開示している。更に、Progress in Polymer Science 18 (1993) 899~945, 著者E.E.BarclayおよびC.K.Oberは同様に反応性基としてエポキシドを有する相応の液晶性化合物を開示している。

30

熱的に架橋可能なコレステリック液晶系はいままで記載されていない。

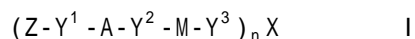
本発明は、熱硬化により得られ、かつ架橋コレステリック液晶性秩序構造を有するシート状構造体に関する。

本発明によるシート状構造体はコレステリック液晶構造のような高次構造を有する。高次構造は架橋の前に存在しているか、または架橋の間に形成されるかのいずれかである。これは、

- a) キラルネマチック液晶性化合物から、
- b) ネマチック化合物およびキラル液晶性化合物から、
- c) ネマチック液晶性化合物およびキラル非液晶性化合物 (non-liquid crystalline compound) から、または
- d) ネマチックではないが、熱硬化中にネマチック液晶性構造に転移する化合物およびキラル化合物から製造される。

40

この点において、適当なキラル化合物の例は、ドイツ国特許出願P19520660.6に記載される化合物であり、請求項5記載のものが強調される。これらは一般構造：



[式中、

置換基および変数は以下のものである：

A：スペーサー、

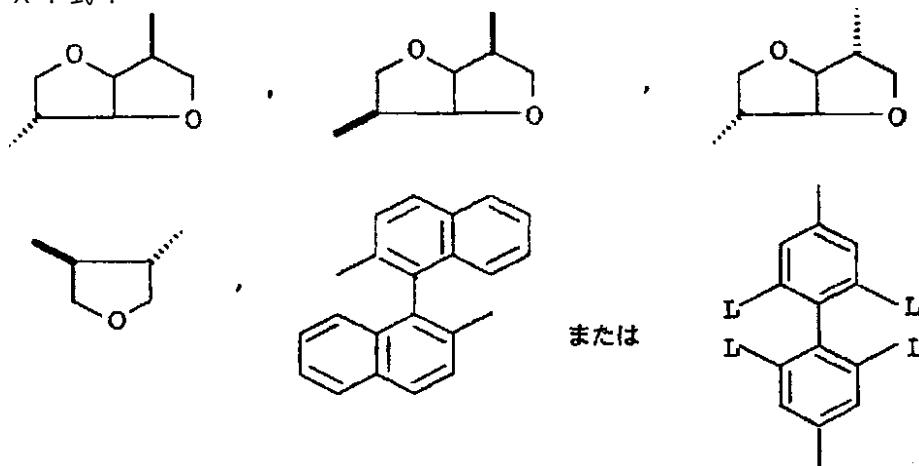
50

M : 中間相形成基、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 : 化学結合または基 - O - ; - S - ; - CO - O - ; - O - CO - ; - O - CO - O - ; - CO - N (R) - または - N (R) - CO - 、

R : 水素または $C_1 \sim C_4$ - アルキル基、

X : 式 :



10

の基、

n : 2 ~ 6、および

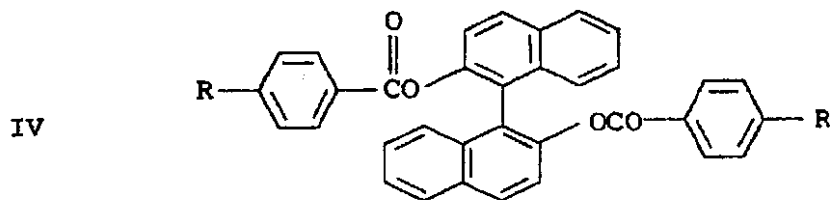
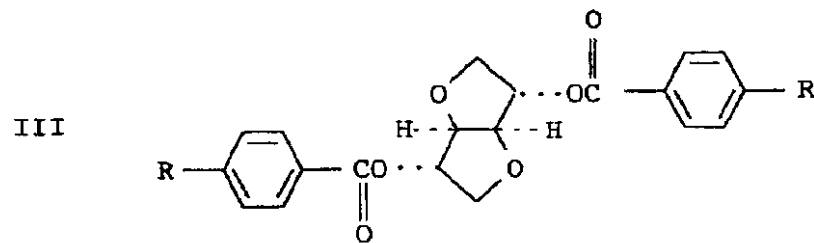
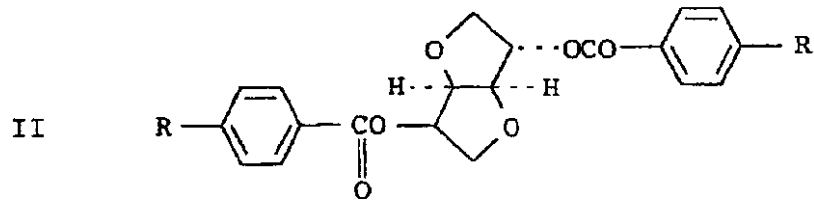
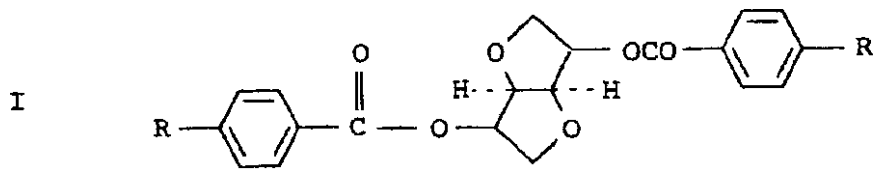
Z : a) 少なくとも 1 回は、イソシアネート、イソチオシアネート、シアネート、チイラ 20
ン、アジリジン、カルボキシル、ヒドロキシルまたはアミノ基を有する基、および

b) 他の基は水素または非反応性基であり、この際

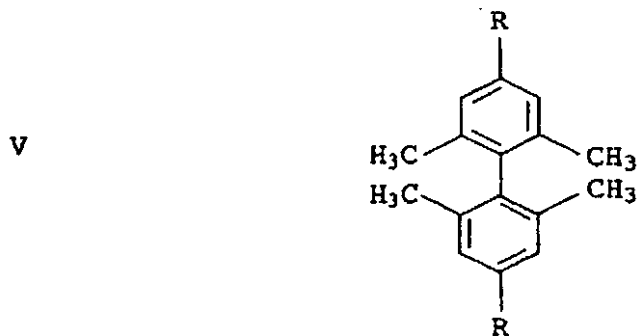
基 L : 互いに独立して $C_1 \sim C_4$ - アルキルまたは - アルコキシ、ハロゲン、 - CO - OR
、 - O - CO - R、 - CO - NH - R または - NH - CO - R であり、基 Z、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、A および M は I 中に n 回存在するので同一または異なってもよい] の化合物である

。

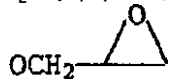
個々のキラル化合物の例は :



または



[式中、RはOH、OCN、NCOまたは



である]。

a) ~ c) により必要なネマチック化合物は多数の公知の熱的に架橋可能な構造から選択せねばならず、以下の態様を考慮に入れねばならない：

1. ネマチック液晶性化合物は十分に広い相範囲を有するべきである。
2. b) および c) に挙げられるキラル化合物との混和性が保証されるべきである。
3. 他の熱的に架橋可能な液晶との良好な混和性は結晶温度の低下および透明点の上昇のために望ましい。
4. 硬化を実施する温度はできるだけ低くすべきであり、有利な範囲は 80 ~ 200 、有利には 80 ~ 130 である。

本質的にこれらの判定基準を満たす以下の化合物を例として挙げる事ができる：

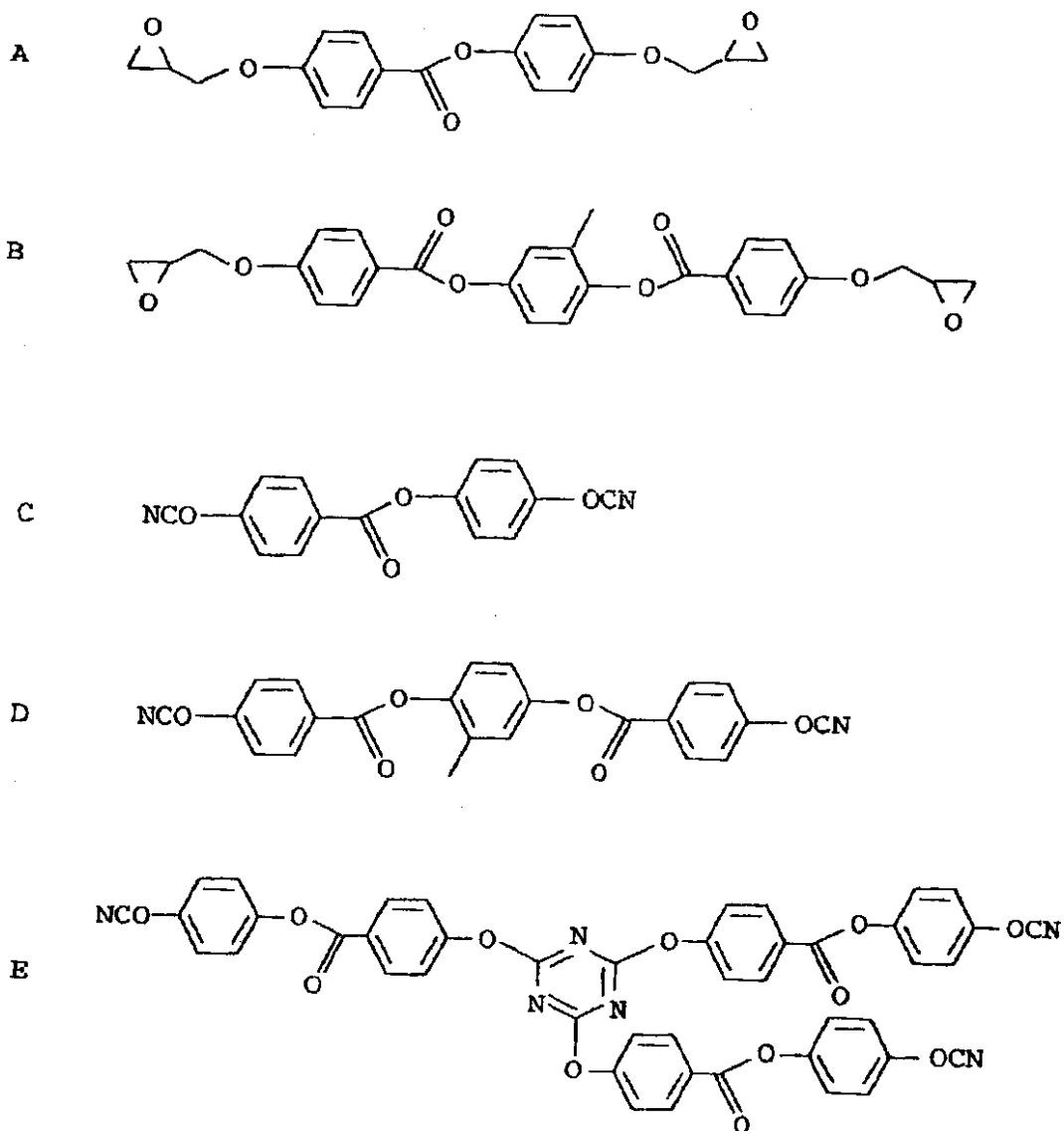
10

20

30

40

50

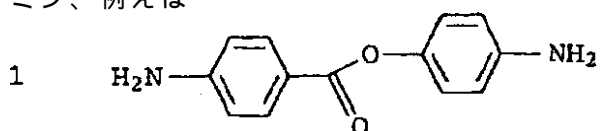


10

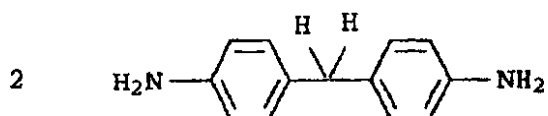
20

30

化合物 A と B の組合せは、融点を個々の成分の使用と比較して低下させることができる。成分 C および D にも同様である。成分 A および B は公知のようにアミンを使用し、化学量論量で添加して硬化させる。この場合においては、構造的に類似のアミン、有利にはジアミン、例えば



または



を使用するのが有利である。

アミン成分は一般に液晶ではないので、系全体を硬化時に液晶系が生じるかまたは保持されるように、相互に調節しなければならない。

かかる系の組成の詳細は実施例に示す。実施例中の部およびパーセンテージは特に記載のない場合は重量部および重量%である。

シアネートおよびイソシアネートはエポキシドと異なり硬化のために更なる成分を必要と

40

50

しない。

本発明によるシート状構造体は、例えば装飾塗料のために、安全マーク (security mark)、着色粒子、偏光子、カラーフィルターおよびIRリフレクターを製造するために適当である。

本発明によるシート状構造体のための出発材料は便宜上冷却しながら、かつ有利には溶解させた形で均質になるまで混合し、引き続き溶剤を除去する。いかなる早期重合も起こさないためには、凍結乾燥によって溶剤を除去するのが適当なことがある。混合および乾燥のための条件は系に依存し、適当に選択せねばならない。

適当な溶剤は揮発性であるべきであり、かつ該成分に対する良好な溶解力を有さねばならない。

例としては、ケトン、ラクトン、エステル、エーテル、炭化水素またはハロゲン化炭化水素、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ブチロラクトン、酢酸メチル、酢酸エチルまたは酢酸ブチル、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチル-t-ブチルエーテル、トルエン、塩化メチレンまたはクロロホルムが挙げられる。

ネマチック成分 (潜在的なネマチック成分) / キラル成分の混合比は、本発明によるシート状構造体の計画される使用目的に依存する。特に色はキラル含有量によって決定される。それというのも、色は成分自体および螺旋ねじれ力 (helical twisting power) によって決定されるからである。実施例は相応の情報を包含している。

混合物を製造するための一般的方法

混合物を製造するためには、個々の成分を凍結乾燥に適当な溶剤、この場合有利にはジオキサン中に溶解させる。モノマー濃度は0.005~0.01モル/lである。必要な組成に適当な容量部をこれらの保存溶液から取り、混合し、衝撃凍結 (shock-frozen) し、次いで凍結乾燥する。

実施例

a) 低融点の熱的に架橋可能な成分AおよびBからなる液晶性混合物:

表 1

組成		融点 [°C]	透明点 [°C]
[モル%A]	[モル%B]		
0	100	130	212
30	70	116	180
50	50	75	152
60	40	85	140
70	30	90	135
80	20	96	120
90	10	104	110
100	0	106	90

表から明白なように、混合物の製造によって融点は顕著に低下する。しかしながら、溶解による混合物の製造は価値のあるものである。共に溶融して混合物を製造する慣用の方法は、早期重合を惹起することがあり、従って不適當である。

b) 4-アミノフェニル 4-アミノベンゾエート (1) の効果

AおよびBの混合物を実験のために使用し、反応性基が等モル比になるように1を添加する。混合物は同様に溶解によって製造する。データを決定するためには、混合物を加熱速度10 / 分で顕微鏡において加熱し、かつ微視的外観を観察する。融点およびガラス転移温度はDSC (differential scanning calorimetry) 調査から得られる。

表 2

組成			融点 [°C]	ガラス転移温度 [°C]	備考
[重量% A]	[重量% B]	[重量% 1]			
74.9		25.1	104	154	等方性硬化
66.4	9.9	23.7	44-87	155	等方性硬化
57.04	19.97	22.99	45-95	151	等方性硬化
48.53	29.11	22.36	42-90	149	2相硬化
40.53	37.7	21.77	45-85	161	2相硬化
33.1	45.6	21.3	44-90	165	ネマチック硬化
18.4	61.4	20.2	42-88	162	ネマチック硬化
6.0	74.8	19.2	75-100	157	ネマチック硬化
	80.7	19.3	80-90	154	ネマチック硬化

c) 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(2)の効果

AおよびBの混合物を実験のために使用し、かつ反応性基が等モル比になるように2を添加する。混合物は同様に溶解によって製造する。データを決定するためには、混合物を加熱速度10 /分で顕微鏡において加熱し、かつ微視的外観を観察する。融点およびガラス転移温度はDSC調査から得られる。

表 3

組成			融点 [°C]	ガラス転移温度 [°C]	備考
[重量% A]	[重量% B]	[重量% 2]			
77.5		22.5	104	154	
68.0	10.2	21.8	44-87	155	等方性硬化
58.4	20.5	21.2	45-95	151	等方性硬化
49.6	29.8	20.6	42-90	149	2相硬化
41.4	38.5	20.1	45-85	161	2相硬化
33.9	46.6	19.5	44-90	165	ネマチック硬化
18.8	62.7	18.5	42-88	162	ネマチック硬化
6.1	76.3	17.6	75-100	157	ネマチック硬化
	82.7	17.3	80-90	154	ネマチック硬化

注釈:

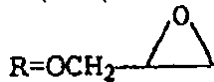
“等方性硬化”は選択された条件下で液晶相が観察されないことを意味する。

“ 2 相硬化 ” は選択された条件下で等方性相と液晶相とが並んで生じることを意味する。

“ ネマチック硬化 ” は液晶相のみが形成されることを意味する。

例 1

A、B、



である I I、および 1 ならびに 2 をベースとするキラル網状組織

A および B の混合物を実験のために使用し、かつキラル成分 I I でドーピングする。アミン成分（化合物 1 または 2）をエポキシドとアミン基とのモル比が 2 : 1 であるような量で添加する。また、混合物を溶解によって製造する。データを決定するためには、混合物を加熱速度 10 / 分で顕微鏡において加熱し、かつ微視的外観を観察する。融点およびガラス転移温度は D S C 調査から得られる。

表 4

重量% A	組成				色	T _{cure} [°C]	t _{cure} [分]
	重量% B	重量% I I	重量% 1	重量% 2			
54.41	18.96	3.84	22.79			110	
54.41	18.96	3.84	22.79			120	
55.59	19.37	3.92		21.12		110	
55.59	19.37	3.92		21.12		120	
55.59	19.37	3.92		21.12		150	
54.25	18.90	5.74		21.11	黄色	150	
	75.52	4.96	34.14		黄橙色	95	40
	75.52	4.96	34.14		黄色	100	60
	75.52	4.96	34.14		黄緑色	110	60
	75.52	4.96	34.14		緑青色	130	45
	75.52	4.96	34.14		青緑色	140	40
	75.52	4.96	34.14		青色	150	20
	75.52	4.96	34.14		青紫色	160	20
	75.52	4.96	34.14		青紫色	180	15
	78.68	1.91	19.41		IR	150	20
	78.03	2.53	19.44		IR	150	20
	77.40	3.14	19.46		橙赤色	150	20
	75.56	4.90	19.54		青色	150	20
	74.38	6.03	19.59		青紫色	150	20
	77.49	5.09		17.42	淡青色	150	10
	77.49	5.09		17.42	黄色	140	10
	77.49	5.09		17.42	黄色	130	20

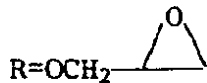
T_{cure} = 硬化温度

t_{cure} = 硬化時間

例 2

熱的に早期硬化した混合物

成分 B ならびに



である I I および 1 を規定の重量比で混合する。混合物をスライドガラス上、190 で 5 分間加熱し、次いで別のスライドガラスをかぶせ、かつ T_{cure} で硬化させる。結果は表 5 中にまとめる。

表 5

重量% B	重量% I I	重量% 1	色	T_{cure}
76.77	3.74	19.49	橙色	110
76.77	3.74	19.49	橙緑色	130
77.40	3.14	19.46	赤橙色	110
77.40	3.14	19.46	赤橙色	130
75.56	4.90	19.54	青緑色	100
75.56	4.90	19.54	青色	110
75.56	4.90	19.54	青色	130

10

d) 成分 C、D および E からなる低融点混合物

混合物を一般的方法に記載されているように溶液から製造する。

熱的データは D S C によって得られる。全ての混合物がネマチック液晶相を形成する。

表 6

組成			融点 [°C]	透明点 [°C]
モル% C	モル% D	モル% E		
10	90		180	205
	10	0.9	155	172
	20	0.8	151	172
	30	0.7	149	175
	35	0.65	148	180
	40	0.6	154	180
	50	0.5	163	183
	70	0.3	172	197
	90	0.1	181	210

30

例 3

化合物 D、E および $R = OCN$ である I I をベースとするキラルドープした混合物の濃度効果

該混合物を一般的方法に記載されているように溶液から製造する。

熱的なデータは D S C によって得られる。全ての混合物はコレステリック液晶相を形成する。

40

表 7

重量%D	組成			色	T _{cure} [°C]	t _{cure} [分]
	重量%E	重量%II	重量%III			
0.975			0.025	IR	160	30
0.97			0.03	淡橙色	160	30
0.96			0.04	橙赤色	160	30
0.95			0.05	青緑色	160	30
0.94			0.06	青紫色	160	30
0.93			0.07	紫色	160	30
0.925			0.075	淡紫色	160	30
0.9			0.1	UV	160	30
0.95		0.05 (R=OH)		青緑色	160	30
	0.96		0.04	IR	160	30
	0.94		0.06	淡橙色	160	30
	0.92		0.08	橙緑色	160	30
	0.90		0.10	緑青色	160	30
	0.88		0.12	青紫色	160	30

10

20

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1335 5 1 0
- (72)発明者 カール ジーメンスマイヤー
ドイツ連邦共和国 D 6 7 2 2 7 フランケンタール エーリッヒ ヘッケル シュトラーセ
1
- (72)発明者 ペーター シューマッハー
ドイツ連邦共和国 D 6 8 1 6 3 マンハイム ヴァルトパルクダム 6
- (72)発明者 マルクス ブレヒャー
ドイツ連邦共和国 D 5 7 2 5 0 ネットペン ゲーテシュトラーセ 7
- (72)発明者 クリスティアン クツケルツ
ドイツ連邦共和国 D 5 7 4 6 2 オルペ ケルテラーヴェーク 2
- (72)発明者 ヴェルナー モルマン
ドイツ連邦共和国 D 5 7 0 6 8 ジーゲン アードルフ ライヒヴァイン シュトラーセ 2

審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 特開昭61-076519(JP,A)
特開平01-207328(JP,A)
特表平09-506088(JP,A)
特表平11-500160(JP,A)
特表平11-501056(JP,A)
特表2000-500792(JP,A)
特表2000-507362(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 5/18
C08L 1/00 - 101/16