

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4464100号

(P4464100)

(45) 発行日 平成22年5月19日(2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 8 G 63/91 (2006.01)

C O 8 G 63/91

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-344299 (P2003-344299)	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成15年10月2日(2003.10.2)		新日本石油株式会社
(65) 公開番号	特開2005-105229 (P2005-105229A)		東京都港区西新橋1丁目3番12号
(43) 公開日	平成17年4月21日(2005.4.21)	(74) 代理人	100103285
審査請求日	平成18年8月9日(2006.8.9)		弁理士 森田 順之
		(72) 発明者	真崎 仁詩
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
			石油株式会社内
		(72) 発明者	相園 啓文
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
			石油株式会社内
		審査官	中島 芳人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学活性な液晶性高分子化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主鎖にエステル結合を有する液晶性高分子化合物と、ヒドロキシル基を有する光学活性な低分子化合物とを反応させることにより、当該液晶性高分子化合物に当該低分子化合物を光学活性な基を有する単位として組み込むことを特徴とする光学活性な液晶性高分子化合物の製造方法。

【請求項2】

光学活性な低分子化合物が、脂肪族炭素に結合したヒドロキシル基を有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の光学活性な液晶性高分子化合物の製造方法。

【請求項3】

液晶性高分子化合物が、オルソ置換芳香族単位を有するポリエステルであることを特徴とする請求項1記載の光学活性な液晶性高分子化合物の製造方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかの項に記載の製造方法で得られる光学活性な液晶性高分子化合物からなることを特徴とする光学フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、強度材料や光学材料として有用な、光学活性な液晶性高分子化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光学活性な液晶性高分子化合物は、強度材料や光学材料として用途も様々であり、その有用性は高い。このような高分子化合物は、工業的に使用されるためには製造コストも重要であり、例えば、無溶剤下で効率よく合成が行える熔融重縮合のような合成法をとれることが好ましいと言える。

一般に、液晶性高分子化合物は、芳香族カルボン酸、芳香族ジオール、芳香族オキシカルボン酸単位からなるものが多く、フェノール性のヒドロキシル基を有する化合物は無水酢酸などでアセチル化した後、引き続き同一反応器内で熔融重縮合に供される。

10

一方、溶液法を利用して液晶性高分子化合物を製造する場合、反応器あたりの製造可能なポリマー量が少ない、反応物の活性化のための工程に手間がかかる、後処理の必要があるなど工業的に不利である。また、オキシカルボン酸単位は自身でブロック化してしまうため、当該反応に用いることが困難であり、溶液法で得ることのできるポリマーの種類には制限がある。

【0003】

すなわち、光学活性な脂肪族性ヒドロキシル基を有する化合物を液晶性高分子化合物中に導入し、光学活性な液晶性高分子化合物を得る上で、従来、合成上の制約が大きく、課題があった。例えば、特許文献1や特許文献2には、ポリエステルを用いたコレステリックフィルム

20

の製造法が開示されているが、材料の調製は主にベースとなる液晶性ポリマーに光学活性なポリマーや化合物をブレンドすることにより対処している。また特許文献3には側鎖型の光学活性ポリマーが開示されているが、多段の複雑なステップを経て合成されている等、簡易な製造法が望まれている状況にある。

【特許文献1】特開平5-61039号公報

【特許文献2】特開平6-186534号公報

【特許文献3】特開平10-158268号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

本発明は、上記課題を解決するものであり、強度や光学特性に優れた光学活性な液晶性高分子化合物を製造することができ、かつ製造コストにも優れた製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち本発明は、主鎖にエステル結合を有する液晶性高分子化合物と、ヒドロキシル基を有する光学活性な低分子化合物とを反応させることにより、当該液晶性高分子化合物に当該低分子化合物を光学活性な基を有する単位として組み込むことを特徴とする光学活性な液晶性高分子化合物の製造方法に関する。

前記光学活性な低分子化合物は、脂肪族炭素に結合したヒドロキシル基を有する化合物であることが好ましく、また前記液晶性高分子化合物は、オルソ置換芳香族単位を有するポリエステルであることが好ましい。

40

さらに本発明は、前記記載の製造方法で得られる光学活性な液晶性高分子化合物からなることを特徴とする光学フィルムに関する。

【0006】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、主鎖にエステル結合を有する液晶性高分子化合物（主鎖型液晶性高分子化合物）と光学活性な低分子化合物を反応させることを特徴とする。

【0007】

主鎖型液晶性高分子化合物としては、主鎖中にエステル結合（-COO-）を多量に含

50

むものを挙げることができ、エステル結合のほかに、アミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）、イミド結合（ $-\text{CO}-\text{N}(-)-\text{CO}-$ ）、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）など他の結合を同時に主鎖中に有する当該化合物も本発明では使用することができる。

【 0 0 0 8 】

本発明に用いることができる液晶性高分子化合物は、主鎖にエステル結合を有する主鎖型液晶性高分子化合物であり、これらの中でも、主鎖にエステル結合を多量に含む主鎖型液晶性高分子化合物、具体的には液晶性ポリエステルを用いることが本発明では最も望ましい。

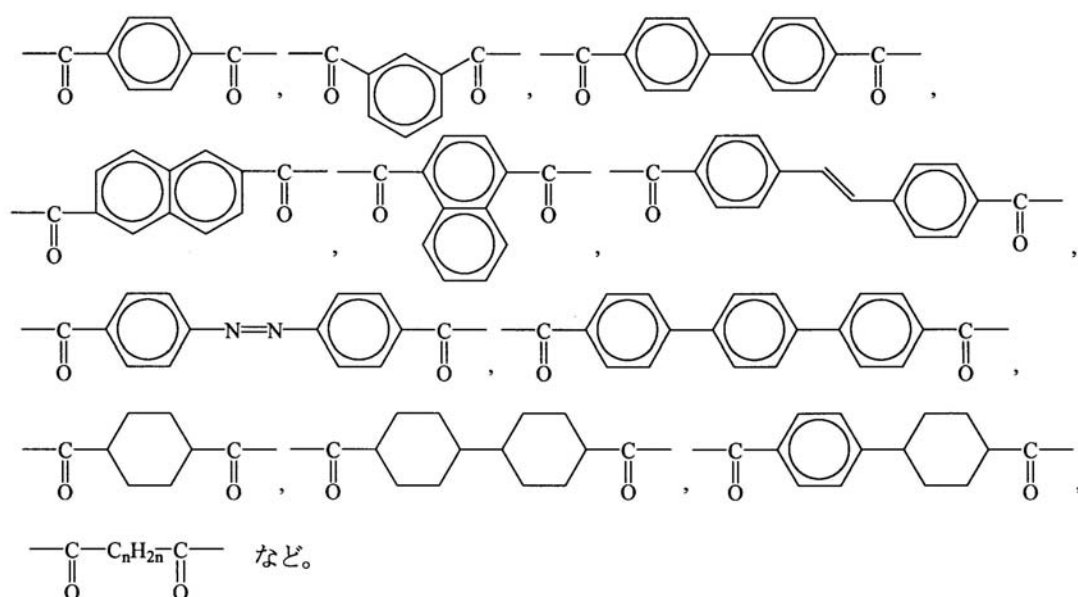
【 0 0 0 9 】

液晶性ポリエステルを構成する単位としては、ジカルボン酸単位、ジオール単位、オキシカルボン酸単位に大別でき、具体的に以下のような構造単位を例示できる。

【 0 0 1 0 】

ジカルボン酸単位としては、例えば、以下の構造のものが挙げられる。

【化 1】

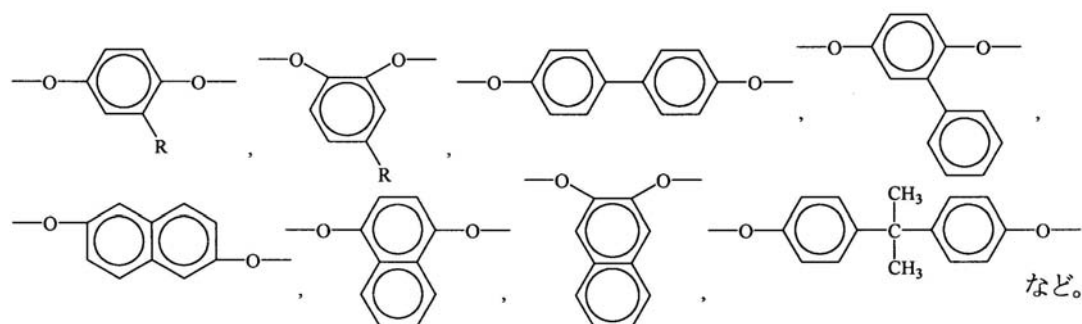


(n は、4以上12以下の整数を表す。)

【 0 0 1 1 】

ジオール単位としては、例えば、以下の構造のものが挙げられる。

【化 2】

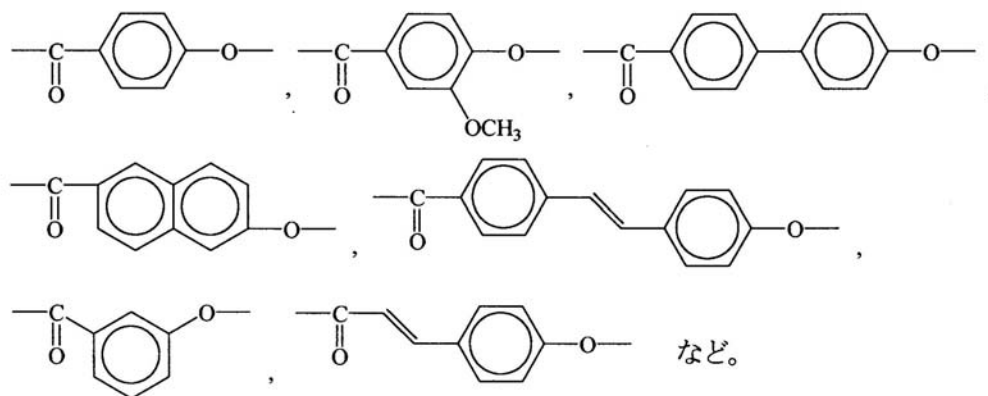


(Rは、水素または炭素数1から4のアルキル基若しくはアルコキシ基を表す。)

【 0 0 1 2 】

オキシカルボン酸単位としては、例えば、以下の構造のものが挙げられる。

【化 3】



10

【0013】

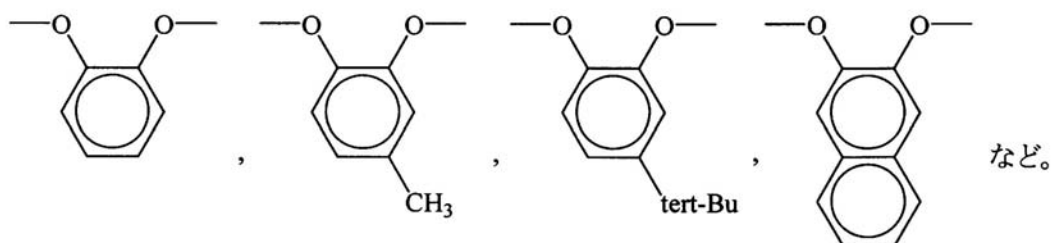
本発明における液晶性高分子化合物としては、上記の構造単位から適宜選択して得られる液晶性ポリエステルを好ましく用いることができる。

さらには、構造単位に少なくともオルソ置換芳香族単位を含むものがより好ましい。オルソ置換芳香族単位を導入することにより、液晶性高分子化合物のガラス転移温度を上昇させることができ、さらには結晶性を抑制することができる。これは、後述する光学活性なヒドロキシル基を有する低分子化合物との反応の際、好適な反応温度条件下において結晶相の発現を抑えることが可能となる等、本発明の製造方法に供する液晶性高分子化合物として好適といえる。かかる、オルソ置換芳香族単位としては以下のようなものが例として挙げられる。

20

【0014】

【化 4】



30

【0015】

本発明においては、液晶性ポリエステルとして、ジカルボン酸単位、ジオール単位、オキシカルボン酸単位からなるものが好ましく用いられる。これらの組成比としては、ジカルボン酸単位とジオール単位の比は通常0.8:1.2~1.2:0.8であり、好ましくは概略1:1である。ただしオキシカルボン酸単位のみからなるポリマーは該当しない。オキシカルボン酸単位は、無添加の場合から単独ポリマーの場合まで、全構造単位中に占める割合は任意の値をとりうる。オルソ置換芳香族単位は、必ずしも必須ではないが、好ましくは全構成単位に対し5~50モル%、より好ましくは10~45モル%、特に好ましくは、15~40モル%である。

40

【0016】

液晶性ポリエステル等のエステル結合を有する液晶性高分子化合物は、公知の溶融重縮合法により合成することができる。液晶性高分子化合物の種類、構造単位の組合せ等によっては、溶液法により合成することも可能であるが、その場合でも工業的な観点からは溶融重縮合法の方が好ましいといえる。

溶融重縮合法としては、カルボン酸とフェノール性のヒドロキシル基のアセチル化物との脱酢酸反応により行うことができる。ここでフェノール性ヒドロキシル基はあらかじめアセチル化しておいても良い。またフリーなヒドロキシル基を出発原料にして、反応器内で無水酢酸によりアセチル化を行う方法を採用してもよい。

50

このような方法によって得ることができる液晶性ポリエステルとしては、具体的には以下のようなものを例示として挙げるることができる。

【化 5】



次いで本発明で用いる脂肪族性ヒドロキシル基を含む光学活性な低分子化合物としては、例えば、光学活性なアルコール類、コレステロール、メントールなどの1官能性の化合物、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチルブタンジオール、3-メチルヘキサジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、3, 6-オクタンジオール、酒石酸誘導体、イソソルビド、イソマンニドなど2官能性の化合物を挙げることができる。また、ヒドロキシル基と他の官能基、例えばヒドロキシル基とアミノ基を併せ持つ光学活性なアミノアルコールのような化合物も挙げることができる。なお、本発明で用いる脂肪族性ヒドロキシル基を含む光学活性な低分子化合物としては、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明においては、エステル結合を有する液晶性高分子化合物と、脂肪族性ヒドロキシル基を有する光学活性な低分子化合物を混合加熱することにより、当該液晶性高分子化合物に当該低分子化合物を光学活性な基を有する単位として組み込むことにより、光学活性な液晶性高分子化合物を製造することができる。

反応温度としては、通常 200℃以上 300℃以下、好ましくは 220℃以上 280℃以下、さらに好ましくは 240℃以上 260℃以下である。200℃より低い場合には、液晶性高分子化合物が有するエステル結合と光学活性な低分子化合物が有するヒドロキシル基との反応が起こりにくく、300℃より高い場合はヒドロキシル基を有する低分子化合物のラセミ化や分解等が起こる可能性があることから望ましくない。

反応圧力は、通常、常圧下で行なう。ただし、ヒドロキシル基を有する光学活性な低分子化合物の揮発性が低い場合や、また当該化合物と液晶性高分子化合物との反応がある程度進行し、当該低分子化合物の揮発の恐れが少ない場合、反応加速を目的として減圧下の

条件で反応を行なってもよい。また同様の目的で、反応系中に窒素などの不活性ガスを流通させることもできる。なお反応温度によっては、ヒドロキシル基を有する低分子化合物の揮発性が高い場合があり、このような場合においては、加圧下で反応を行なうことも可能である。しかしながら、反応副生成物の留出が困難となるので、あまり望ましいとはいえない。

【0023】

反応時間は、通常、30分間以上100時間以内、好ましくは1時間以上50時間以内である。30分間より短い場合、反応が十分に進行しない恐れがある。また100時間を越えると、生成した光学活性な液晶性高分子化合物の熱劣化が進行する恐れがあることから望ましくない。

10

【0024】

エステル結合を有する液晶性高分子化合物と脂肪族性ヒドロキシル基を有する光学活性な低分子化合物の混合割合は、用途にもよるので一概には言えないが、当該液晶性高分子化合物に対して当該低分子化合物を重量にして、通常0.01%以上20%以下、より好ましくは0.1%以上15%以下、特に好ましくは0.5%以上10%以下添加する。0.01質量%より少ない場合は、得られたポリマーが十分なねじれ構造をとり得ず、光学活性単位を加えない場合と性質が変わらない恐れがある。20質量%より多い場合は、次に述べるように得られるポリマーの分子量が著しく低くなる恐れがある。

【0025】

本発明の製造方法によって得られる光学活性な液晶性高分子化合物の分子量（数平均分子量ならびに重量平均分子量）は、反応に供される液晶性高分子化合物の分子量に比べて通常小さくなる。そのため、反応による分子量低下を見越して、所定の分子量の液晶性高分子化合物を反応に供することが好ましい。また反応に供する液晶性高分子化合物と同程度または当該高分子化合物より分子量の大きな光学活性な液晶性高分子化合物を得る場合には、エステル結合を有する液晶性高分子化合物と、脂肪族性ヒドロキシル基を含む光学活性な低分子化合物を上記条件で反応させた後に、当該反応条件と同一の温度、またはさらに温度を上げ、加熱時間を上記反応時間条件を考慮して延長し、生成した液晶性高分子化合物の分子量を上昇させる操作を行なうことによって得ることができる。

20

【0026】

さらに本発明による製造方法においては、得られる光学活性な液晶性高分子化合物の分子量変化は再現性が良いので、反応に供する液晶性高分子化合物の分子量と光学活性な低分子化合物の配合量を適宜選択すれば、目的に応じた分子量の光学活性な液晶性高分子化合物を得ることができる。

30

【0027】

以上の如くして得られる光学活性な液晶性高分子化合物は、液晶状態においてコレステリック相やカイラルスメクチック相などの液晶相を呈することができる。また当該液晶相におけるねじれ構造は、光学活性の単位によって、その強度（ねじれ力）に寄与することが可能であり、さらには屈折率異方性、選択反射、干渉の光学的特性を示すものとなる。

【0028】

本発明の製造方法によって得られる光学活性な液晶性高分子化合物は、射出成型して各種構造物として利用できる他、例えばフィルム化して利用することもできる。フィルム化の方法としては、Tダイなどから熔融状態で押し出しフィルム化する方法、溶液にして適当な基板上に塗布する方法等を採用することができる。

40

【0029】

特に本発明の製造方法で得られる光学活性な液晶性高分子化合物の光学特性を利用した光学用途向けのフィルムとして利用する場合、以下の方法によりフィルム化することが望ましい。なお以下でいう「液晶性高分子化合物」とは、本発明の製造方法で得られる光学活性な液晶性高分子化合物を意味する。

【0030】

先ず、液晶性高分子化合物を熔融状態で基板上に塗布する方法、または液晶性高分子化

50

合物の溶液を基板上に塗布する方法等により塗膜を形成する。基板上に塗布された塗膜は乾燥後、必要により熱処理（液晶の配向）、配向固定化の工程に供する。

【0031】

前記溶液の調製に用いる溶媒に関しては、液晶性高分子化合物を溶解することができ、適当な条件で留去できる溶媒であれば特に制限は無く、例えばアセトン、メチルエチルケトン、イソホロンなどのケトン類、ブトキシエチルアルコール、ヘキシルオキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノールなどのエーテルアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸メトキシプロピル、乳酸エチルなどのエステル系、フェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などやこれらの混合系溶媒等が例示として挙げることができる。

また、基板上に均一な塗膜を形成するために、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤等を溶液に添加しても良い。さらに、着色を目的として液晶性の発現を妨げない範囲内で二色性染料や通常の染料や顔料等を添加することもできる。

【0032】

塗布方法については、塗膜の均一性が確保される方法であれば、特に限定されることはなく公知の方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スピンコート法などを挙げることができる。塗布の後に、ヒーターや温風吹きつけなどの方法による溶媒除去（乾燥）工程を入れても良い。塗布された膜の乾燥状態における膜厚は、所望とする膜厚に適宜調整可能であるが、通常、0.1 μm ~ 50 μm 、好ましくは0.2 μm ~ 20 μm 、さらに好ましくは0.3 μm ~ 10 μm であることが光学用途として適している。

【0033】

続いて、必要なら熱処理などによりコレステリック相やカイラルスメクチック相における液晶配向を形成した後、配向の固定化を行う。熱処理は液晶相発現温度範囲に加熱することにより、液晶性高分子化合物が本来有する自己配向能により液晶を配向させるものである。熱処理の条件としては、用いる液晶性高分子化合物の液晶相挙動温度（転移温度）により最適条件や限界値が異なるため一概には言えないが、通常10 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは30 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ の範囲である。あまり低温では、液晶の配向が十分に進行しないおそれがあり、また高温では、当該化合物が分解するおそれがある。また、熱処理時間については、通常3秒 ~ 60分、好ましくは10秒 ~ 30分の範囲である。3秒よりも短い熱処理時間では、液晶配向が十分に完成しないおそれがあり、また60分を超える熱処理時間では、生産性が極端に悪くなるため、どちらの場合も好ましくない。熱処理などにより液晶配向が完成したのち、当該配向を固定化することができる。

【0034】

前記基板としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のフィルム基板を例示することができる。

【0035】

さらには、これらのフィルム基板を適度な加熱下に延伸する、フィルム面をレーヨン布等で一方向に擦るいわゆるラビング処理を行う、フィルム上にポリイミド、ポリビニルアルコール、シランカップリング剤等の公知の配向剤からなる配向膜を設けてラビング処理を行う、酸化珪素等の斜方蒸着処理、あるいはこれらを適宜組み合わせるなどして配向能を発現させたフィルムを用いることもできる。

さらに基板としては、表面に規則的な微細溝を多数設けたアルミニウム、鉄、銅などの金属板や各種ガラス板等も使用することができる。

【0036】

本発明の製造方法で得られる光学活性な液晶性高分子化合物からなる光学用途向けフィルムとしての利用を例示すると、干渉を利用した回折格子フィルム、選択反射を利用した装飾用フィルム、コレステリック構造が負の一軸性屈折率構造を有することを利用した液晶ディスプレイ用の補償フィルムなど各種光学用途を挙げることができる。液晶ディスプレイとしては、特に制限はないが、透過型、反射型、半透過型の各種液晶ディスプレイに用いることができ、液晶セルにおける液晶配向によるモードとして例を挙げると、TN型、STN型、VA (vertical alignment) 型、MVA (multi-domain vertical alignment) 型、OCB (optically compensated bend) 型、ECB (electrically controlled birefringence) 型、HAN (hybrid-aligned nematic) 型、IPS (in-plane switching) 型などを挙げることができる。当該液晶配向については、セルの面内で単一の方向性を持つものでも良いし、VA型に対して、配向方向が面内で異なるのがMVA型であるように、配向が分割された液晶ディスプレイ等も例示として挙げることができる。さらに液晶セルに電圧を印加する方法で言えば、例えばITO電極などを用いるパッシブ方式、TFT (薄膜トランジスタ) 電極やTFD (薄膜ダイオード) 電極などを用いるアクティブ方式等で駆動する液晶ディスプレイを挙げることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、ポリマーの組成は、ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400 MHz の¹H-NMR (日本電子社製JNM-GX400) により測定した。

【0038】

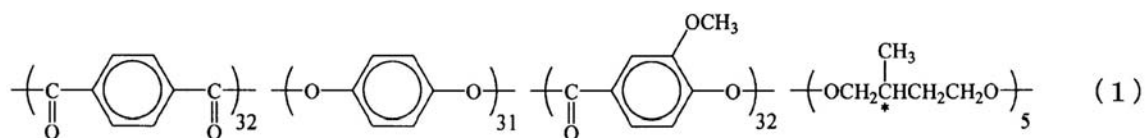
[実施例1]

テレフタル酸16.6 g (0.1 mol)、ヒドロキノン11.1 g (0.1 mol)、バニリン酸16.8 g (0.1 mol)、無水酢酸33.7 g (0.33 mol) を300 ml のフラスコに仕込み、攪拌しながら150℃に昇温した後、次いで280℃で10時間反応させた。一部をサンプリングして、ネマチック液晶性のポリマーが得られていることを確認した。次に、フラスコの温度を200℃に一旦下げてから、(S)-2-メチルブタンジオールを2.0 g 加え、ポリマーとよくかき混ぜた後、250℃に昇温してさらに3時間反応させて、式(1)のポリマーを得た。

式(1)のポリマーを、2枚のガラス板の間にはさみ、220℃に加熱すると、赤外領域に選択反射が見られた。このようにしてコレステリック液晶性のポリマーを合成することができた。

【0039】

【化6】



(ただし、カッコ横数字はモル組成比を表す。)

【0040】

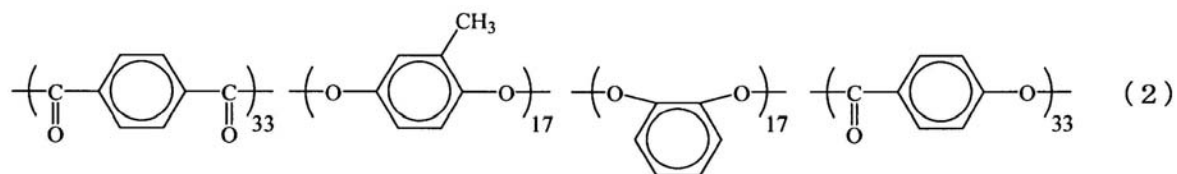
[実施例2]

式(2)の液晶性ポリエステルに対し、イソソルビドを4重量%加え、250℃で5時間反応させて、式(3)の光学活性な液晶性ポリエステルを得た。式(3)のポリマーのN-メチルピロリドン溶液を、ラビングしたポリイミド層を有するガラス基板に塗布し、230℃で熱処理して、式(3)のポリマーのフィルムを作製した。このフィルムは透明

で、フィルム断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、均一なコレステリック配向構造を有し、らせんのピッチは $0.2\ \mu\text{m}$ であった。このラビングポリイミドガラス上のフィルムを、市販のMVA方式の液晶ディスプレイに組み込んだところ、視野角が改善できることが分かった。

【0041】

【化7】

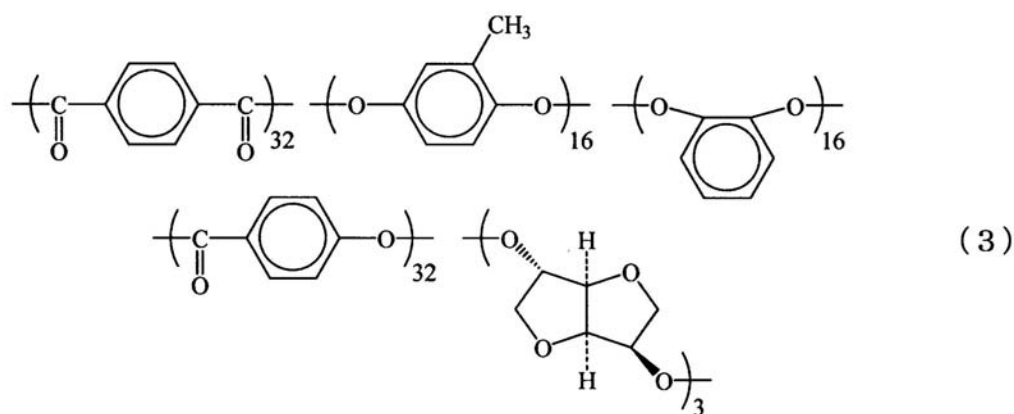


10

(ただし、カッコ横数字はモル組成比を表す。)

【0042】

【化8】



20

(ただし、カッコ横数字はモル組成比を表す。)

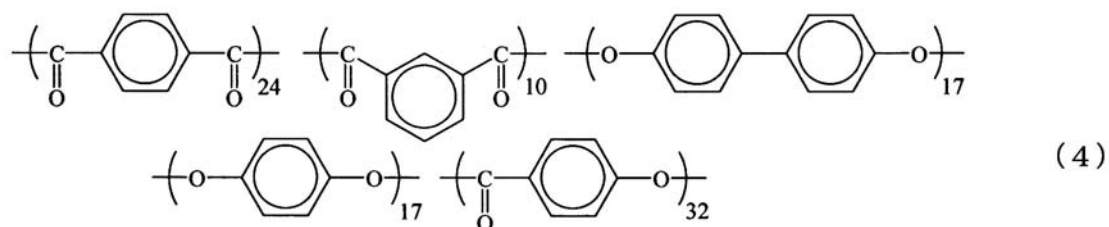
【0043】

[実施例3]

式(4)の液晶性ポリエステルに対し、(R)-3-メチルヘキサノールを7重量%加え、 260°C で2時間反応させ、次いで 280°C で5時間反応させて、式(5)の光学活性な液晶性ポリエステルを得た。式(5)のポリマーはコレステリック液晶性を示した。

【0044】

【化9】

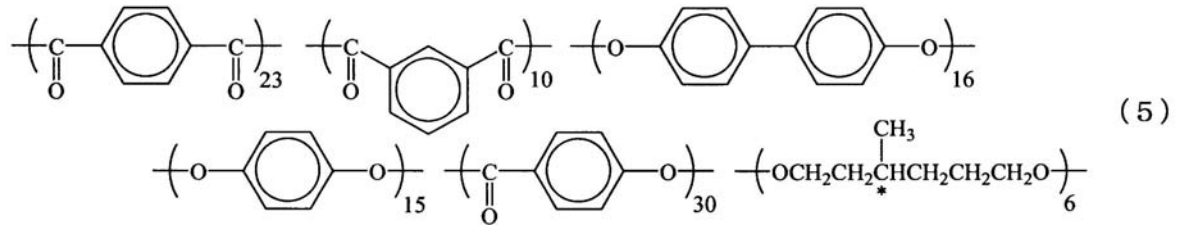


40

(ただし、カッコ横数字はモル組成比を表す。)

【0045】

【化 1 0】



(ただし、カッコ横数字はモル組成比を表す。)

10

【0 0 4 6】

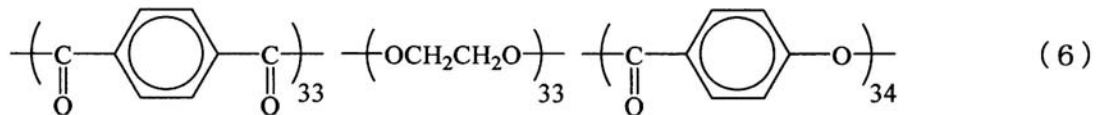
[実施例 4]

ポリエチレンテレフタレートと4-アセトキシ安息香酸を270℃で5時間反応させて式(6)の液晶性ポリエステルを得た後、コレステロールを10重量%加え、250℃で7時間反応を行い、式(7)の光学活性なポリマーを得た。式(7)のポリマーを1, 1, 2, 2-テトラクロエタン/p-クロロフェノール混合溶媒(40/60重量比)に溶かして溶液を調製し、ラビングしたポリイミド層を有するガラス基板に塗布し、230℃で熱処理して、式(7)のポリマーのフィルムを作製した。このフィルムは透明で、約1200nmの赤外域に選択反射をもっていた。このラビングポリイミドガラス上のフィルムを、市販のTNモードのTF-T液晶ディスプレイに組み込んだところ、正面からのコントラストは若干低下するものの視野角は著しく改善できることが分かった。

20

【0 0 4 7】

【化 1 1】

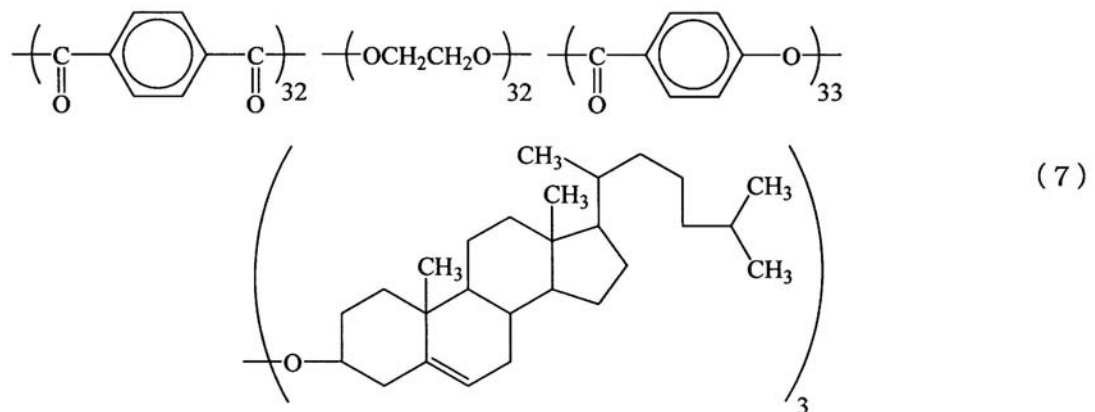


(ただし、カッコ横数字はモル組成比を表す。)

30

【0 0 4 8】

【化 1 2】



40

(ただし、カッコ横数字はモル組成比を表す。)

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04-031405 (JP, A)
特開平06-228292 (JP, A)
特開平06-220174 (JP, A)
特開2003-313278 (JP, A)
特開2004-294512 (JP, A)
特開平07-033863 (JP, A)
特開平11-158258 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 63/