

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4272260号  
(P4272260)

(45) 発行日 平成21年6月3日 (2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月6日 (2009.3.6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 220/34 (2006.01)

C O 8 F 220/34

C O 8 F 220/38 (2006.01)

C O 8 F 220/38

C O 8 F 220/60 (2006.01)

C O 8 F 220/60

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18

C E Y

G 1 1 B 7/253 (2006.01)

G 1 1 B 7/24

5 2 6 B

請求項の数 8 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平9-541496  
 (86) (22) 出願日 平成9年5月15日 (1997.5.15)  
 (65) 公表番号 特表2000-514468 (P2000-514468A)  
 (43) 公表日 平成12年10月31日 (2000.10.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/002489  
 (87) 国際公開番号 W01997/044365  
 (87) 国際公開日 平成9年11月27日 (1997.11.27)  
 審査請求日 平成16年2月6日 (2004.2.6)  
 (31) 優先権主張番号 19620588.3  
 (32) 優先日 平成8年5月22日 (1996.5.22)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (31) 優先権主張番号 19703132.3  
 (32) 優先日 平成9年1月29日 (1997.1.29)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフェ  
 ルクーゼン

(74) 代理人

弁理士 特許業務法人小田島特許事務所

(74) 代理人

弁理士 小田嶋 平吾

(72) 発明者

ベルネト, ホルスト  
 ドイツ連邦共和国デー51373レーフ  
 エルクーゼン・エアフルターシュトラッセ  
 1

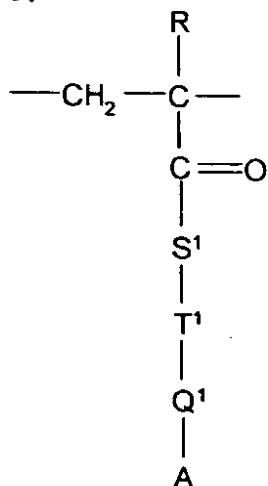
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高度に誘発性の複屈折を示す光アドレス指定可能基質および光アドレス指定可能側基ポリマー類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

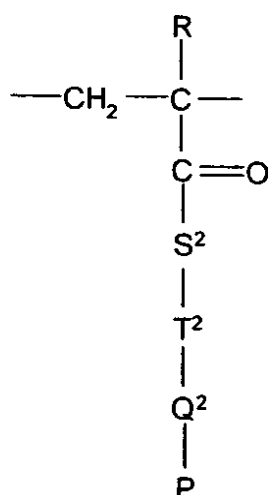
式 X I I



(XII)

および

式 X I I I



(XIII)

「式中、

R は水素またはメチルを表し、

$S^1$ 、 $S^2$ は、互いに独立して、酸素、硫黄または $NR^1$ を表し、

R<sup>1</sup>は、水素またはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルを表し、

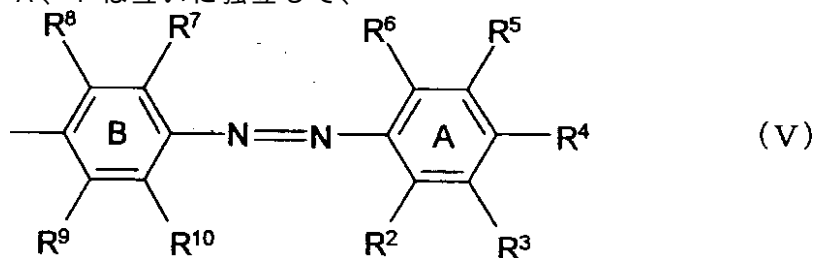
T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>は、互いに独立して、場合により - O -、- NR<sup>1</sup> - または - OSiR<sup>1</sup><sub>2</sub>O - が割り込んでいてもよくそして / またはメチルまたはエチルで置換されていてよい (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 基を表し、

$n$  は、整数 2、3 または 4 を表し、

Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は、互いに独立して、O - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - COO、Z<sup>1</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - N = N -、Z<sup>1</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - CONHを表し、

Z<sup>1</sup>は酸素またはN R<sup>1</sup>を表し、ここでR<sup>1</sup> = 水素またはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルであり、

A、Pは互いに独立して、



R<sup>2</sup> - R<sup>6</sup>は独立して、水素、塩素、臭素、ニトロ、シアノ、トリフルオロメチル、メトキシ、SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表し、ただし少なくとも一つが水素ではない、

R<sup>7</sup> - R<sup>10</sup>は独立して、水素、塩素またはメチルを表す

を表す 1

で表されるポリマー。

【請求項 2】

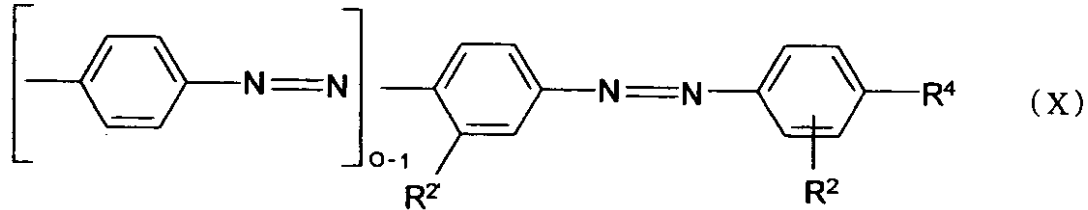
光アドレス指定可能ポリマーから生じさせた  $0.001$  から  $0.95$  の光学的異方性  $n$  を示す平らな材料を該光学的異方性を部分的に選択的に変えることを通して光学的に利用できる情報を記憶させる目的で使用するべき平らな材料にパターンを記憶させる方法において、 $10^3$  から  $10^7 \text{ mJ/m}^2$  のエネルギー密度を有する光を用いた照射を該材料に  $10^{-3}$  から  $10^{-15}$  秒の期間受けさせる方法であって、該ポリマーが、バックボーンとして働く主鎖上に多様な種類の側鎖を持っていて、主鎖ならびに側鎖の両方が電磁放射線を吸収し、ここで少なくとも1つの種類が可視光の波長を吸収する能力を有しているが、但しその異なる側鎖が示す吸収最大値が離れている距離が少なくとも  $200 \text{ cm}^{-1}$  で多くとも  $10000 \text{ cm}^{-1}$  である、請求の範囲第1項記載のポリマーである方法。

## 【請求項 3】

光学的異方性を予備処理で生じさせることができ、該異方性を  $10^{-3}$  から  $10^{-15}$  秒の期間に渡る露光で変化させることができる請求の範囲第 1 項記載のポリマー

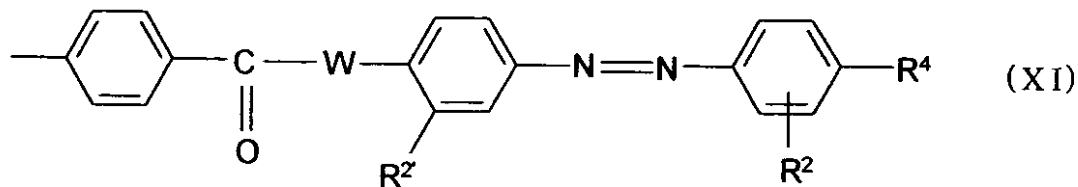
## 【請求項 4】

A 及び P が式



10

および



[ 式中、

$\text{R}^2$  は水素またはシアノであり、

$\text{R}^{2'}$  は、水素またはメチルであり、

W は、酸素または  $\text{NR}^1$  (ここで  $\text{R}^1$  は水素または  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  アルキルを表す) であり、そして

$\text{R}^4$  はニトロ、シアノ、またはジメチルアミノである ]

に相当する請求の範囲第 1 項記載のポリマー。

## 【請求項 5】

基 -  $\text{S}^1 - \text{T}^1 - \text{Q}^1$  - および -  $\text{S}^2 - \text{T}^2 - \text{Q}^2$  - が式 -  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  - 、 -  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  - および -  $\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{NR}^1 -$  (ここで  $\text{R}^1$  は水素または  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  アルキルを表す) に相当する請求の範囲第 1 項記載のポリマー。

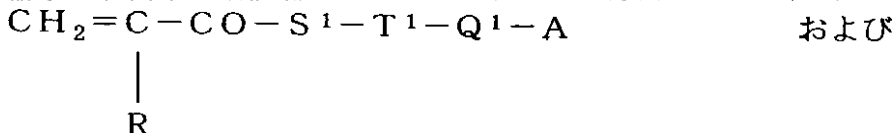
30

## 【請求項 6】

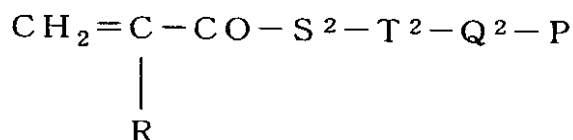
0.15 より大きい複屈折率変化  $n$  を偏光で刻み込むことができる請求の範囲第 1 項記載のポリマー。

## 【請求項 7】

請求の範囲第 1 項記載のポリマーを製造する方法であって、式



40



[ 式中、R、 $\text{S}^1$ 、 $\text{S}^2$ 、 $\text{T}^1$ 、 $\text{T}^2$ 、 $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ 、A、P は第 1 項と同様に定義される ]

で表されるモノマー類に加えて場合によりさらなるモノマー類を互いに共重合させることに従う方法。

## 【請求項 8】

請求の範囲第 1 項記載のポリマーから作られたフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

50

本発明は光アドレス指定可能 (photo-addressable) 基質の極めて迅速な刻み込み (inscription) を行う方法、この方法の目的で調製した基質、そして上記基質を情報技術で用いる使用に関する。本発明はまた照射で高い複屈折を誘発することができる光アドレス指定可能側基ポリマー類にも関し、その結果として、上記ポリマー類は、光学的に利用できる情報の記憶でか或は受動的 (passive) または光切り替え可能 (optically switchable) 構成要素の製造で用いるに適する。

光アドレス指定可能ポリマー類は公知である (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V.P. Shibaev (編者), Springer Verlag, New York 1995)。この目的で用いるに特に適切なポリマー類は側基ポリマー類 (side-group polymers) であり、このようなコポリマー類が有する基は、その特性が非常に幅広い範囲に渡って変化し得ることを特徴とする。それらの特別な特徴は、それらが有する光学的特性、例えば吸光、発光、反射、複屈折および散乱などが光で誘発されて可逆的に変化し得る点である。そのようなポリマー類は特別な分枝構造を有する、即ち「スパーサー」として働く分子部分で連結していて電磁放射線を吸収し得る側基が線状バックボーン上に存在する。この種類の例は、米国特許第 5 173 381 号に従うアゾベンゼン基含有側基ポリマー類である。このような物質は、偏光による照射を受けた時に特別な方向に複屈折を示し得ることを特徴とする。その刻み込まれた複屈折パターンを偏光で見ることができる。

また、偏光方向の回転に伴って移動する好適な軸を有する局所的に限定された複屈折を偏光で上記ポリマーの層内の任意位置に刻み込むことができることも公知である

(K. Anderle, R. Birenheide, M. Eich, J.H.

Wendorff, Makromol. Chem., Rapid Commun. 10, 477-483 (1989), J.

Stumpe, 他, 20. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1991)。

このような過程はゆっくりである。異方性挙動の開始を数秒間の露光時間後既に検出することができる場合もあるが、一般に、その効果を達成可能な最大値に到達させるには数分間そして数時間さえ要する。これに関連して、その効果の大きさはおおよそその使用した時間に比例する。その刻み込まれた複屈折の光軸が刻み込み用偏光のそれに垂直であることが光アドレス指定 (optical addressing) の特別な特徴である。上記刻み込み用光の偏光方向を回転させることを通してその刻み込まれた情報を簡単に光学的に消去することができることはそのような特性を基にしている。この場合には刻み込みと消去が等しく迅速に起こり、それらは、使用する光の偏光方向に至るまで同じ過程である。このような方法は、熱消去方法 [熱消去方法では層をポリマーのガラス転移温度より高い温度に加熱すると全ての情報が一度に消去される] とは対照的である。

データの表示、記憶および処理では、基本的に異なる 2 つのルートに従い、この 2 つのルートをシリアル (serial) およびアナログと呼ぶことができる。アナログルートでは、全てのデータおよび情報を同時に集積して変換する。これの典型的な例は、ハロゲン化銀フィルムがアナログ記録媒体として用いられる写真である。このケースは、光アドレス指定可能ポリマー類の層をマスターパターン (master pattern) に通して偏光に露光させることを伴う。このような方法では全ての画像点が同時に現像されることから刻み込み (現像) 時間はほとんど重要でない。しかしながら、シリアル方法では複数項目の情報が逐次的に描き出される。非常に高い情報密度を持たせたもの、例えば画像などの場合には、潜在的に非常に多い数の画像点を逐次的に刻み込む必要があり、このように、現像時間は個々の画像点の現像時間の総計である。この理由で、刻み込みを受けていない領域の初期状態ばかりでなく刻み込まれた領域の最終状態の十分な安定性を維持しつつ刻み込み速度を高くすることが重要である。また、両方の方法ともマスターパターンの輝度 (灰色段階) に関する階調差を正確に再現することも極めて重要である。光学ルー

10

20

30

40

50

トでは、情報伝達速度に加えて更に境界の状態が必須であることから、刻み込み速度を高くすることに関する問題を技術的に満足される様式で解決するのは今までのところ不可能であった。そのような境界の状態には、特に安定性、消去性、そして灰色度を区別する能力が含まれる。それには基本的な理由が存在する。

一般に、コマンド ( c o m m a n d s ) の制御で極めて迅速に反応し得るのは、質量 ( m a s s ) ではなくて場 ( f i e l d s ) またはベクトルのみが変化する系のみである。例えば転位過程または化学反応などで質量が移動する場合の反応は遅い方の桁でありかつまた媒体の粘度によっても支配される。例えば、低粘度のネマチック ( n e m a t i c ) 回転セルの切り替え時間はせいぜいミリ秒の範囲である一方、側基コポリマーが達成可能最大複屈折に到達するには数分、しばしば数時間要する。

刻み込まれた変化の可逆性をなくすことができれば、エネルギー密度を任意に選択することができ、かつ限られたケースとして、基質の局所的な破壊も許される。そのような材料が例えば

## G. Kämpf 著

Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, 第4版, 14, 277-338 (1995) に記述されている。しかしながら、このような方法 (この方法の数多くの変法が上記文献に記述されている) は欠点をいくつか有する。このような欠点の中で最も重要な欠点は、そのような過程で基質の構造がかなりの攻撃を受けることと生じた正孔 ( h o l e ) が基本的に不安定な点である。加うるに、材料が揮発して装置のいずれかの場所または記憶媒体上に付着する可能性があると言った問題が常に存在しており、かつ最終的に高いレーザーエネルギー密度を必要とし、一般に  $> 10^7 \text{ mJ/m}^2$  のレーザーエネルギー密度を必要とする。

それと同時に、基質の再刻み込み性 ( r e - i n s c r i b a b i l i t y ) にとって基質の保存も必要な条件であることから、光の強度を任意に高くするのは不可能であり、その代わりに、光の強度を分解閾値以下のままにしておく必要がある。このように材料の安定性によってエネルギー密度の上限が限定される。C o l e s は、検出可能で安定な変化を層内に生じさせるに必要な最小エネルギー量 (ポリシロキサンの場合) は  $4 \times 10^6 \text{ mJ/m}^2$  であると測定した (C.B. McArdle 著 Side Chain Liquid Crystal Polymers, 編者, C.B. McArdle, Blackie Publishers, Glasgow 1989, 374頁) 側基ポリマー基質の処理が穏やかであることが望まれる場合、そのポリマー基質の最小エネルギーも同じ桁の大きさであると仮定すると、その側基ポリマーの刻み込みを行うことができるとしても遅い速度でのみ可能であり (最小エネルギーは既に破壊エネルギーに非常に近いことから)、従ってリアルタイム ( r e a l t i m e ) におけるリアルタイム記憶でそのようなポリマー類を用いるのは適切でない。このような重要な欠点によってそのようなポリマー類を工業的に用いることが今まで邪魔されてきており、本発明の目的はそのような欠点を軽減することにある。

我々は、驚くべきことに、本質的に光アドレス指定速度が遅いポリマーから得た基質を大きな面積に渡って通常の刻み込みに適切な光源で照射して光学的異方性を生じさせることを通して上記ポリマー類からアドレス指定速度が極めて速い記憶媒体を製造することができることをここに見い出した。光学的異方性は光が層の面内を伝播する速度が方向に依存することを意味する。それによって、方向に依存した屈折、いわゆる複屈折が生じる。この複屈折は、適切に調製した基質を適切な強度の光で短時間照射すると極めて迅速かつ永久に変化する、即ち低下するか或は完全に消失する。残存複屈折の度合を光の強度に従って調整することができる。

このように2つの光学的過程が関与し、これらの関与は下記のように作用の点で異なる。発生的第一過程では、まず最初に層をその領域全体に渡って異方性複屈折にする必要がある。この複屈折 (光学的異方性) を、通常、特定波長における方向依存最大屈折率  $n$  の差  $\Delta n$  として表す。

このように大きな領域に異方性複屈折を生じさせる時に用いる偏光源は如何なる光源も適切であり、例えば偏光子箔に連結させた白熱電球、または好適にはレーザーが適切である

10

20

30

40

50

。要する時間は実質的に光源の力密度のみに依存し、これに関連して、その下限は現在のところ未知である。光源の力密度の上限は該材料の破壊閾値によって決定され、これは、その材料自身に依存し、 $10^7$ から $10^8 \text{ mW/m}^2$ の範囲である。この材料は構造のない様式または選択的、例えばマスクを通すことなどで広い面積に渡ってアドレス指定可能であるが、構造のない様式のアドレス指定が好適であり、特に該基質の全領域を覆うアドレス指定が好適である。本発明の目的で生じさせる必要がある第一過程の光学異方性  $n$  は非常に小さくてもよく、それでも測定可能であることが前提条件である。この第一過程で生じさせる異方性  $n$  は、好適には少なくとも  $0.001$ 、特に少なくとも  $0.005$  であり、多くとも  $0.95$ 、特に多くとも  $0.8$  が好適である。

第二光学過程は上記第一光学過程で調製した基質の使用に関し、この過程は、その異方性複屈折を示すようになった材料のアドレス指定を持続期間が非常に短い光を用いて行うことを含む。しかしながら、刻み込み用光にさらなる性質を持たせ、それは偏光であるか或は偏光でなくてもよい。基質の軸に平行な軸を有する偏光が好適である。エネルギー密度を一般に  $10^3$  から  $10^7$ 、好適には  $10^5$  から  $6 \times 10^6 \text{ mJ/m}^2$  にすべきである。「短い時間」は光の作用が  $10^{-15}$  から  $10^{-3}$ 、好適には  $10^{-10}$  から  $10^{-5}$  秒持続し得ることを意味する。それに相当して光源は迅速でなければならず、このことは、レーザー光源が好適であることを意味する。このような方法を用いると、 $100 \text{ MHz}$  以下、好適には  $5$  から  $50 \text{ MHz}$  の逐次的刻み込み速度が可能となる。逐次的アドレス指定が起こることは、材料が光子を吸収する速度は極めて速いがそれでもその時間は暗反応が起こるに充分であることを意味する。

大きな領域に渡って消去を起こさせることができ、その結果として、構造を持たないパターンが生じる。しかしながら、長さが最も短い方向で  $10 \text{ nm}$  から  $20 \mu\text{m}$ 、特に  $10 \text{ nm}$  から  $1 \mu\text{m}$  の直径を有する構造を持たせたパターンを生じさせるのが好適である。

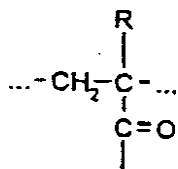
その刻み込んだ情報は安定である、即ち光源を切った後も偏光を用いて読むことができる記憶性 (stable) 複屈折パターンが得られる。輝度の変化は光の作用に比例する。上記材料に灰色階調を持たせることができる。この刻み込んだ情報は可逆性である、即ちその情報を再消去した後に再刻み込みを行うことができる。

従って、本発明は、光アドレス指定可能ポリマー類から作られていて  $0.001$  から  $0.95$  の光学的異方性  $n$  を示す平らな材料を光学的に利用できる情報の記憶で用いることを提供するものであり、ここでは、上記光学的異方性を部分的に選択的に変化させることでその情報を記憶させる。本発明のさらなる主題は、本発明に従って用いる平らな材料にパターンを記憶させる方法であり、ここでは、 $10^3$  から  $10^7 \text{ mJ/m}^2$  のエネルギー密度を有する光を用いた照射を  $10^{-3}$  から  $10^{-15}$  秒の持続期間行うことを通してパターンを記憶させる。

本発明の文脈の中で用いる用語「光学的異方性」は、最も長い波長の吸収最大値の長波長側縁における吸収がまだ  $1\%$  (吸収最大値 =  $100\%$ ) の所の地点よりも  $30 \text{ nm}$  短い波長において方向依存屈折率最大値の差  $n$  が少なくとも  $0.001$  であることを意味する。異方性値をできるだけ高くするのが望ましい、と言うのは、そのようにすると層厚を非常に薄くした時でも良好な結果を得ることができるからである。好適な  $n$  値は  $0.05$  から  $0.95$ 、特に  $0.1$  から  $0.8$  の範囲である。

本発明は、更に、光学的異方性を予備処理で生じさせることができて該異方性を  $10^{-3}$  から  $10^{-5}$  秒間の露光で変化させることができるポリマー類を提供することにある。

このような光アドレス指定可能基質の製造で用いるに適切なポリマー類は、方向を持つ複屈折を刻み込むことができるポリマーである (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V.P. Shibaev (編者), Springer Verlag, New York 1995, Natanson 他, Chem. Mater. 1993, 403-411)。特にそれらは側基ポリマー類であり、コポリマー類が好適である。そのようなコポリマー類の好適な例が、例えばドイツ特許出願公開第  $4310368$  号および  $4434966$  号などに記述されている。それらは、好適には、バックボーンとして働く繰り返し単位

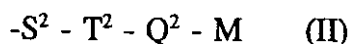


[ ここで、Rは水素またはメチルを表し、点線は主鎖のさらなる単位が連結していることを示しており、そしてカルボニル基に側鎖が連結している ]

を伴うポリ(メタ)アクリレート主鎖を含む。

本発明は、更に、本明細書の以下に記述する構造を有する側鎖を持たせたポリマー類も提供する。

上記主鎖から分枝する側鎖は、式



[ 式中、

$\text{S}^1$ 、 $\text{S}^2$ は、互いに独立して、OもしくはS原子、または $\text{NR}^1$ 基を表し、

$\text{R}^1$ は、水素または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルを表し、

$\text{T}^1$ 、 $\text{T}^2$ は、互いに独立して、場合により $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ または $-\text{OSiR}^1_2\text{O}-$ が割り込んでいてもよくそして/またはメチルまたはエチルで置換されていてもよい $(\text{CH}_2)_n$ 基を表し、

nは、数2、3または4を表し、

$\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ は、二価の基を表し、

Aは、電磁放射線を吸収し得る単位を表し、そして

Mは、電子を少なくとも12個含む分極性(polarisable)芳香族基を表す]

に相当し得る。

特に好適なポリマー類は、

$\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ が、互いに独立して、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ または $-\text{Z}^1 - \text{X} - \text{Z}^2 -$ 基を表し、ここで、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ は、互いに独立して、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 基または $-(\text{CH}_2)_m$ 基を表し、ここで、 $m=1$ または2であり、そして

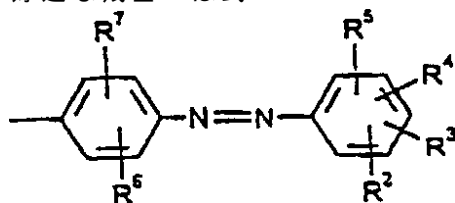
Xが、5員もしくは6員の脂環式、芳香族もしくは複素環式環を表し、そして $\text{Z}^1 = -\text{COO}-$ または $-\text{CONR}^1-$ の場合には、直接結合または $-(\text{CH}=\text{CH})_m-$ 基を表し、mが上述した意味を有し、

Aが、650から340nmの範囲の波長範囲に吸収を示すモノアゾ染料の残基を表し、そして

Mが、分極していて更に分極し得る電子数が少なくとも12の線形構造芳香族系の残基を表す、

ポリマー類である。

好適な残基Aは式



[ 式中、

$\text{R}^2$ から $\text{R}^7$ は、互いに独立して、水素、ヒドロキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシ、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CCl}_3$ 、 $\text{CBr}_3$ 、 $\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルアミノスルホニル、フェニ

10

20

30

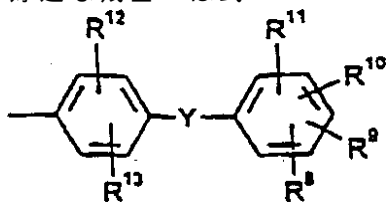
40

50

ルアミノスルホニル、アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニルまたは $COOR^1$ を表す]

に相当する。

好適な残基Mは式



[ 式中、

$R^8$ から $R^{13}$ は、互いに独立して、水素、ヒドロキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、 $CF_3$ 、 $CCl_3$ 、 $CBr_3$ 、 $SO_2CF_3$ 、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノスルホニル、フェニルアミノスルホニル、アミノカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニルまたは $COOR^1$ を表し、そして

Yは、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ または単結合を表す]

に相当する。

好適なポリマー類は非晶質ポリマー類、即ち肉眼で検出できる程の液晶相を形成しないポリマー類である。「非晶質」は光学的等方性状態を表す。そのようなポリマー類は可視光を散乱しないばかりでなく二重結合も含まない。

そのような化合物の調製は、本質的に公知の様式で、メソゲン(mesogene)含有モノマーと染料含有モノマーをポリマー型反応または重縮合で共重合させることで実施可能である。上記モノマー類をフリーラジカルで共重合させるのが好適である、即ち一方ではメソゲン基を有するモノマーと他方では染料含有基を有するモノマーを適切な溶媒、例えば芳香族炭化水素、例えばトルエンまたはキシレンなど、ハロゲン置換芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼンなど、エーテル類、例えばテトラヒドロフランおよびジオキサンなど、ケトン類、例えばアセトンおよびシクロヘキサノンなど、そして/またはアミド類、例えばジメチルホルムアミドなど中でラジカルを供与する通常の重合開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリルまたはベンゾイルパーオキサイドなどを存在させて高温、例えば30から130、好適には40から70の温度でできるだけ水分および空気を排除してフリーラジカルで共重合させるのが好適である。精製は、その結果として生じた側鎖コポリマー類を沈澱させるか或は溶解させてその溶液から例えばメタノールなどで再沈させることなどで実施可能である。

電磁放射線を吸収し得る基は一般に可視光範囲の波長で吸収を示すが、現在までに知られている側基ポリマー類のメソゲン基が示す吸収最大値は実質的により短い波長、好適には約33000  $cm^{-1}$ の波長の所に位置し、達成可能な複屈折変化は0.1未満である。今までに記述された複屈折変化による情報記憶方法は、一般に、可逆的、即ち光または熱で温度を上昇させることによってその記憶させた情報を再び消すことができると記述されており、光を使用すると消去を局所的に制限することができると言った利点を得られる可能性があり、このことが、そのような変法がしばしば好適であることの理由である。エネルギーを熱過程形態で加えることによる主な消去方法は、同時に、刻み込まれた情報の熱安定性が充分でないと言った欠点を伴い、実際、このことが今まで知られていた従来技術の欠点である。このように、上記種類の数多くの化合物は、刻み込まれた複屈折が熱に安定でないと言った欠点を有しており、高温、特にガラス転移温度に近付くと、その複屈折がより弱くなって最後には完全になくなってしまふ。従って、有利な情報担体は、刻み込まれた情報の安定性ができるだけ温度に敏感でない担体である。

ここに、側鎖(複数)をそれらが示す吸収最大値が互いに特定の距離を置いて存在するように選択すると優れた側鎖ポリマー類が生じることを見い出した。この新規なポリマー類

10

20

30

40

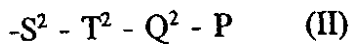
50



では、光を用いて、熱に極めて安定な情報を刻み込むことができる。

従って、本発明は、また、バックボーンとして働く主鎖上に異なる種類の側鎖〔これらは両方とも電磁放射線を吸収し得る（１つの種類は少なくとも好適には可視波長の光を吸収し得る）が、但し上記異なる側鎖が示す吸収最大値が互いから少なくとも  $200\text{ cm}^{-1}$ 、好適には少なくとも  $500\text{ cm}^{-1}$  離れた所であるが多くとも  $10,000\text{ cm}^{-1}$ 、好適には多くとも  $9,000\text{ cm}^{-1}$  離れた所に位置することを条件とする〕を持つポリマー類を提供する。

本発明に従う好適なポリマー類は、バックボーンとして働く主鎖上に、それから分枝していてそれに共有結合している側鎖を持ち、この側鎖は式



[ 式中、

$S^1$ 、 $S^2$ は、互いに独立して、酸素、硫黄または  $\text{NR}^1$ を表し、

$R^1$ は、水素または  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルを表し、

$T^1$ 、 $T^2$ は、互いに独立して、場合により  $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ または  $-\text{OSiR}^1_2\text{O}-$ が割り込んでいてもよくそして/または場合によりメチルまたはエチルで置換されていてもよい  $(\text{CH}_2)_n$ 基を表し、

$n$ は、数 2、3 または 4 を表し、

$Q^1$ 、 $Q^2$ は、互いに独立して、二価の基を表し、

$A$ 、 $P$ は、互いに独立して、電磁放射線を吸収し得る単位を表すが、但し  $-Q^1-A$ 基が示す吸収最大値と  $-Q^2-P$ 基が示す吸収最大値が互いから少なくとも  $200\text{ cm}^{-1}$ 、好適には少なくとも  $500\text{ cm}^{-1}$  離れた所であるが多くとも  $10,000\text{ cm}^{-1}$ 、好適には多くとも  $9,000\text{ cm}^{-1}$  離れた所に位置することを条件とする ]

で表される。

本発明の必須特徴は、末端基  $-Q^1-A$  と  $-Q^2-P$  が互いに類似していればいるほど本発明に従うポリマー類の特性がより良好になると言った認識である。これは、特に、それらが示す電子配列に関して当てはまる。両方の基の軌道対称性の一致は大きくあるべきであるが、100%であるべきでない。吸収波長が長い方の基を第一電子励起状態 ( $^1S_0$ ) に励起させると、 $A$ 基と  $P$ 基の軌道対称性がほぼ逆対称になる。

$T^1$ および  $T^2$ 基の機能は、バックボーンとして働く鎖と側基末端の明確な間隔を確保することにある。従って、それらをまた「スペーサー」とも呼ぶ。

末端基  $A$ および  $P$ は  $Q^1$ および  $Q^2$ 基によってスペーサー  $T^1$ および  $T^2$ に連結しており、このスペーサー  $T^1$ および  $T^2$ が今度は結合員  $S^1$ および  $S^2$ を通して主鎖との結合を形成している。 $Q^1$ および  $Q^2$ 基の特別な特徴は、一方ではそれらによって  $A$ および  $P$ の両方が影響を受けるばかりでなく他方では  $T^1$ および  $T^2$ が影響を受ける点である。このように、 $Q^1$ および  $Q^2$ 基が極めて特に重要であり、例えば  $Q^1$ 基と  $Q^2$ 基が異なることで同じ基である  $A$ と  $P$ が異なる様式で強力に分極するならば、例えば  $-Q^1-A$ の吸収最大値と  $-Q^2-P$ の吸収最大値の位置の相対的類似に加えて配置の類似も達成される。

好適な基  $Q^1$ および  $Q^2$ は、互いに独立して、基  $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$  [ ここで、 $m = 1$  または  $2$  である ]、場合により  $N$ 原子を 1 から 2 個有していてもよい二価の 6 員環 [ この場合には、基  $T^1$ および  $A$ への連結および  $T^2$ および  $P$ への連結が上記  $N$ 原子を通して起こる ]、および基  $Z^1-X-Z^2$  [ ここで、

$Z^1$ 、 $Z^2$ は、互いに独立して、基  $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$  または基

$-(\text{CH}_2)_m-$  (ここで、 $m = 1$  または  $2$  である) を表し、そして

$X$ は、ナフタレン基、5員もしくは6員の環状脂肪族、芳香族または複素環式環、基  $-(\text{CH}=\text{CH})_m-$  (ここで、 $m = 1$  または  $2$  である)、または直接結合を表す ]

10

20

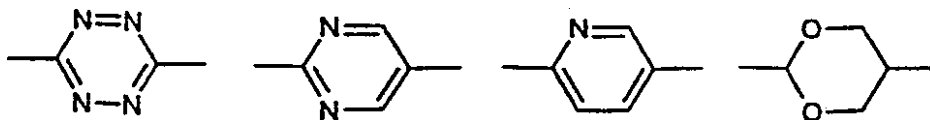
30

40

50

を含むものである。

特に好適な基 X には、2, 6 - ナフタレンおよび 1, 4 - フェニレン、そして構造



で表される複素環式基が含まれる。

X が 5 員環系を表す場合、これは例えば炭素環状または好適には複素芳香族系であってもよく、ヘテロ原子、好適には S、N、O の組のヘテロを 3 個以下の数で含んでもよい。適切な代表例は、例えばチオフエン、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、オキサジアゾールおよびチアジアゾールである。ヘテロ原子を 2 個伴う複素環が特に好適である。

10

X が基 - (CH = CH)<sub>m</sub> - を表す場合、m は好適には 1 の値を有する。

X が直接結合を表す場合、その結果として生じる化合物は、例えばしゅう酸誘導体もしくは尿素誘導体、またはカルバメート類である (Z を Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> から選択)。

Z<sup>1</sup> - X - Z<sup>2</sup> の好適な意味は、- O - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - COO - 、- O - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - CO - NR<sup>1</sup> - 、- NR<sup>1</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - COO - 、- NR<sup>1</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - CO - NR<sup>1</sup> - の種類の安息香酸アミド基および安息香酸エステル基ばかりでなく、- OCO - CH = CH - OCO - および - NR<sup>1</sup> - CO - CH = CH - CO - NR<sup>1</sup> の種類のフマル酸エステルおよびフマル酸アミド基である。

特に好適には Q<sup>1</sup> が基 - Z<sup>1</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - N = N - を表しそして Q<sup>2</sup> が基 - Z<sup>1</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - CO - NH - を表す。

20

基 - Q<sup>1</sup> - A は 15000 から 28000 cm<sup>-1</sup> の波長範囲に吸収最大値を示すべきでありそして基 - Q<sup>2</sup> - P は 16000 から 29000 cm<sup>-1</sup> の波長範囲に吸収最大値を示すべきである。本発明の目的で、A および P ばかりでなく Q<sup>1</sup> および Q<sup>2</sup> に関して、吸収波長が長い方の単位を - Q<sup>1</sup> - A で表す一方吸収波長が短い方の単位を - Q<sup>2</sup> - P で表すと定義する。

好適な基 A および P には単核および多核基が含まれ、例えば桂皮酸、ビフェニル、スチルベンおよびアゾ染料の残基、安息香酸アニリド類または複素環型の類似物、好適にはモノアゾ染料の残基などが含まれる。

特に好適な基 A および P は式



30

[ 式中、

G は、一価の芳香族もしくは複素環式基を表し、そして

E は、二価の芳香族もしくは複素環式基を表す ]

に相当する。

E の場合に適切な芳香族基は、好適には、芳香族環中に C 原子を 6 から 14 個含むものであり、この環は C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン (特に F、Cl、Br)、アミノ、ニトロ、トリフルオロメチル、シアノ、カルボキシ、COOR (R = C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル)、C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> シクロアルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルスルホニル、C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub> アリールスルホニル、アミノスルホニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルアミノスルホニル、フェニルアミノスルホニル、アミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルアミノ、ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルアミノ、フェニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> アシルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルスルホニルアミノ、モノ - もしくはジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルアミノカルボニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルコキシカルボニルアミノまたはトリフルオロメチルスルホニルで一置換もしくは多置換されていてもよい。

40

E の場合に適切な複素環式基は、好適には、環原子を 5 から 14 個含むものであり、上記環原子の中の 1 から 4 個は窒素、酸素、硫黄の組のヘテロ原子であり、ここで、上記複素環系は、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン (特に F、Cl、Br)、アミノ、ニトロ、トリフルオロメチル、シアノ、カルボキシ、COOR (R

50

= C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル)、C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルスルホニル、C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>アリールスルホニル、アミノスルホニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルアミノスルホニル、フェニルアミノスルホニル、アミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノ、ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノ、フェニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>アシルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルスルホニルアミノ、モノ - もしくはジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノカルボニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシカルボニルアミノまたはトリフルオロメチルスルホニルで一置換もしくは多置換されていてもよい。

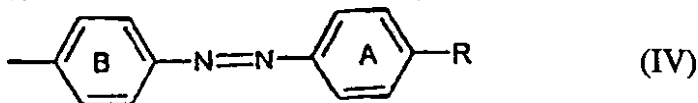
Gの場合に適切な芳香族基は、好適には、芳香族環中にC原子を6から14個含むものであり、この環はC<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン（特にF、Cl、Br）、アミノ、ニトロ、トリフルオロメチル、シアノ、カルボキシ、COOR（R = C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル）、C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルスルホニル、C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>アリールスルホニル、アミノスルホニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルアミノスルホニル、フェニルアミノスルホニル、アミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノ、ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノ、フェニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>アシルアミノ、C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>アリールカルボニルアミノ、ピリジルカルボニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルスルホニルアミノ、C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>アリールスルホニルアミノ、モノ - もしくはジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノカルボニル - アミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシカルボニルアミノまたはトリフルオロメチルスルホニルで一置換もしくは多置換されていてもよい。

Gの場合に適切な複素環式基は、好適には、環原子を5から14個含むものであり、上記環原子の中の1から4個は窒素、酸素、硫黄の組のヘテロ原子であり、ここで、上記複素環系は、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン（特にF、Cl、Br）、アミノ、ニトロ、トリフルオロメチル、シアノ、カルボキシ、COOR（R = C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル）、C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルスルホニル、C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>アリールスルホニル、アミノスルホニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルアミノスルホニル、フェニルアミノスルホニル、アミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノ、ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノ、フェニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>アシルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルスルホニルアミノ、モノ - もしくはジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキルアミノカルボニルアミノ、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシカルボニルアミノまたはトリフルオロメチルスルホニルで一置換もしくは多置換されていてもよい。

基EまたはGが多置換されている場合の置換基の数は、各場合とも、可能な置換位置の数、置換基の組み込みが可能か否か、そして置換された系の特性によって支配される。上記アリールおよびアシル基は場合によりニトロ、シアノ、ハロゲン、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルコキシまたはアミノで置換されていてもよい。

特に好適な基 - E - N = N - Gは、芳香族基と複素環式基の両方を含むもの（即ちEまたはGのいずれかが芳香族で、もう一方の基が複素環式基である）か、或は芳香族基を2つ含むものである（即ち、EとGの両方が芳香族である）。

好適な基 - E - N = N - Gは式



[式中、

Rは、ニトロ、シアノ、ベンズアミド、p - クロロ、p - シアノ、p - ニトロベンズアミドまたはジメチルアミノを表し、そして環AおよびBは追加的に置換されていてもよい]で表されるアゾベンゼン基である。

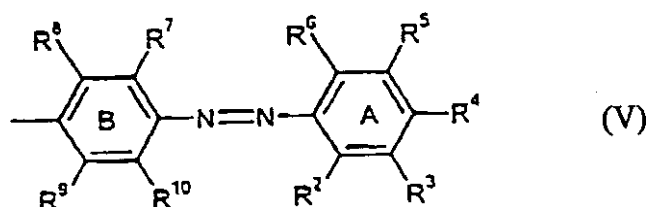
特に好適な基AおよびPは式

10

20

30

40



[ 式中、

$R^2$  から  $R^6$  は、互いに独立して、水素、塩素、臭素、トリフルオロメチル、メトキシ、 $\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、好適にはニトロ、シアノまたは p - クロロ、p - シアノ、p - ニトロベンズアミドを表すが、但し上記基の少なくとも 1 つが

10

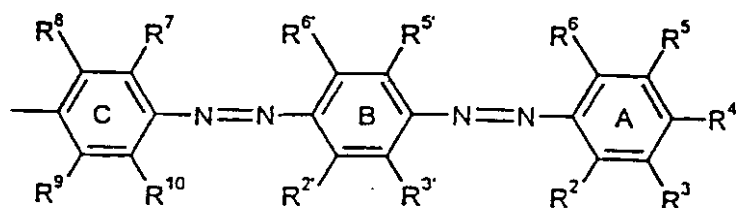
水素でないことを条件とし、そして

$R^7$  から  $R^{10}$  は、互いに独立して、水素、塩素またはメチルを表す ]

に相当する。

環 A が多置換されている場合には 2 , 4 - および 3 , 4 - 位の置換が好適である。

他の好適な基 A および P は式 :



20

(VI)

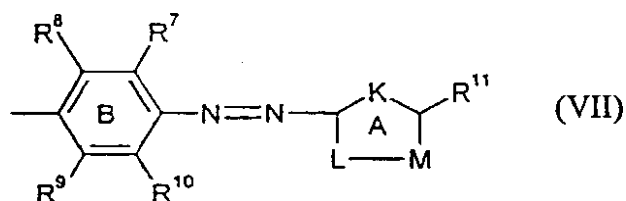
[ 式中、

$R^2$  から  $R^6$  および  $R^7$  から  $R^{10}$  は、上述した意味を有し、そして

$R^{11}$  から  $R^{13}$  は、 $R^2$  から  $R^6$  と同じ意味を有するが、後者から独立している ]

に相当する。

他の好適な基 A および P は式 :



30

[ 式中、

K、L、M は、互いに独立して、N、S もしくは O 原子または場合により -  $\text{CH}_2$  - もしくは -  $\text{CH} =$  を表すが、但し K、L、M 員の少なくとも 1 つがヘテロ原子であることを条件とし、そして環 A は飽和環であるか或は二重結合を 1 または 2 つ含み、そして

$R^7$  から  $R^{11}$  は、互いに独立して、この上で  $R^7$  から  $R^{10}$  で示した意味を有する ]

に相当する。

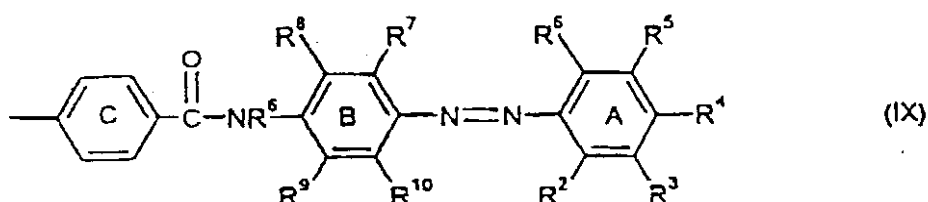
40

環 A は、好適にはチオフエン、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、オキサジアゾールまたはチアジアゾール基を表す。

好適な基 -  $\text{Q}^1$  - A および -  $\text{Q}^2$  - P は式



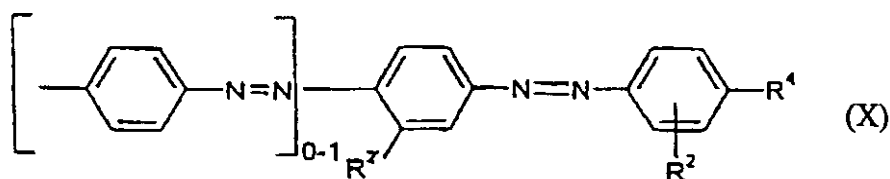
または



10

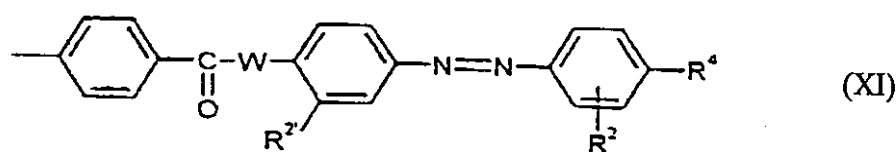
[ 式中、  
R<sup>1</sup>からR<sup>10</sup>はこの上に示した意味を有する ]  
に相当する。

好適な基 A および P は式



20

および



[ 式中、  
R<sup>2</sup>は、水素またはシアノを表し、  
R<sup>2'</sup>は、水素またはメチルを表し、  
Wは、酸素またはNR<sup>1</sup>を表し、そして  
R<sup>4</sup>は、ニトロ、シアノ、ベンズアミド、p - クロロ、p - シアノ、p - ニトロベンズアミドまたはジメチルアミノを表す ]  
に相当する。

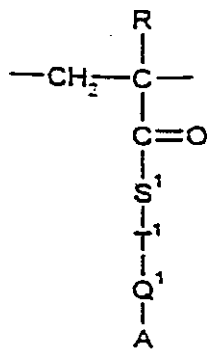
30

上記式に共通して、環 A の置換基は 4 位、2, 4 位および 3, 4 位に位置するのが特に好適である。

このような好適な基 A および P の場合に好適な基 - S<sup>1</sup> - T<sup>1</sup> - Q<sup>1</sup> - および - S<sup>2</sup> - T<sup>2</sup> - Q<sup>2</sup> - は、式 - OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - 、 - OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - および - OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup> - に相当する。

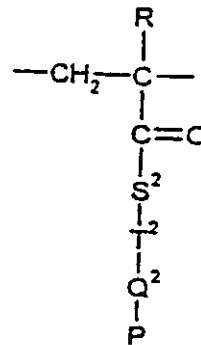
40

本発明に従う好適なポリマー類は、側基 I および II を有する繰り返し単位のみを含むものであり、より特に好適には、式



(XII)

および



(XIII)

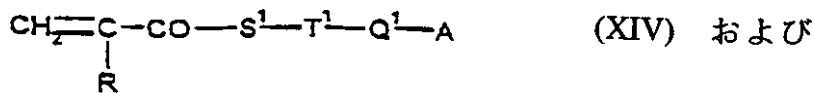
10

[ 式中、

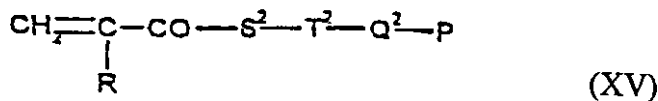
R = H または好適にはメチルである ]

で表される繰り返し単位のみを含むものである。

このように、側基 I および II を導入する目的で用いる相当する好適なモノマー類は、式



20



に相当する。

このように、好適には、側基 (I) および (II) を (メタ) アクリロイル基  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{CO} -$  [ ここで、R = 水素またはメチル ] に連結させる。

このような側基ポリマー類の主鎖を、好適には、側基 (I) を持つモノマーと側基 (II) を持つモノマーと任意にさらなるモノマー類から生じさせ、これに関連して、各場合とも組み込まれた全モノマー単位の総量を基準にして、特に、側基 (I) を示すモノマーの比率を 10 から 95 モル%、好適には 20 から 70 モル% にし、側基 (II) を示すモノマー類の比率を 5 から 90 モル%、好適には 30 から 80 モル% にし、そしてさらなるモノマー類の比率を 0 から 50 モル% にする。

30

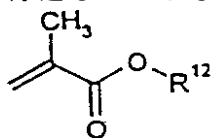
「さらなる」繰り返し単位としては、上記側基ポリマーの中に化学的に組み込み可能な基本的に全ての構成ブロックが適切である。それらは実質的に上記ポリマー中の側基 I および II の濃度を単に下げる働きをし、従ってそれはそのように「希釈」効果をもたらす。ポリ(メタ)アクリレート類の場合の「さらなる」モノマーには、好適には - 置換ビニル基もしくは - 置換アルキル基を持つ共重合性エチレン不飽和モノマー類が含まれ、好適にはスチレンが含まれるが、しかしながら、また、例えば核が塩素で置換されているスチレン類およびアルキル基でか或はアルケニル基で置換されているスチレン類(ここで、上記アルキル基は炭素原子を 1 から 4 個含んでいてもよくそして上記アルケニル基は炭素原子を 2 から 4 個含んでいてもよい)、例えばビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 - メチルスチレン、t - ブチルスチレン類、塩化スチレン類など、炭素原子を 2 から 6 個有するカルボン酸のビニルエステル(好適には酢酸ビニル)、ビニルピリジン、ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサン、アクリル酸およびメタアクリル酸および/またはアルコール成分が炭素原子を 1 から 4 個有するそれらのエステル(好適にはビニル、アリルおよびメタアリルエステル)、それらのアミド類およびニトリル類、無水マレイン酸、アルコール成分が炭素原子を 1 から 4 個有するマレイン酸半エステルもしくはジエステル、マレイン酸の半アミド類およびジアミド類および環状イミド類、例えば N - メチルマレイミドまたは N - シクロヘキシルマレイミドなど、アリル化合物、例えばアリルベンゼンおよびアリルエステル、例えば酢酸アリル、フタル酸ジアリルエステル、イソフタル酸ジアリル

40

50

エステル、フマル酸ジアリルエステル、アリルカーボネート類、ジアリルカーボネート類、トリアリルホスフェートおよびトリアリルシアヌレートなども適切である。

好適な「さらなる」モノマー類は式



(XVI)

[ 式中、

$\text{R}^{12}$ は、場合により分枝していてもよい $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基、またはさらなるアクリル基を少なくとも1つ含む基を表す]

に相当する。

本発明に従うポリマー類は、また、(I)の定義下に入る側基を2つ以上含んでいてもよい、(II)の定義下に入る側基を2つ以上含んでいてもよい、或は(I)および(II)両方の定義下に入る側基を数個含んでいてもよい。

本発明に従うポリマー類に好適には少なくとも40 のガラス転移温度 $T_g$ を持たせる。このガラス転移温度は、例えばB. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie (Foundations of Macromolecular Chemistry), 406から410頁, Springer-Verlag, Heidelberg 1962) などに従って測定可能である。

本発明に従うポリマー類に、ゲル浸透クロマトグラフィー(ポリスチレンを用いた較正を行って)で測定して、一般に3000から200000、好適には5000から150000の重量平均分子量を持たせる。

光学的異方性の値を高くするには、構造要素に高い寸法異方性(dimensional anisotropy)と高い分子分極異方性(molecular polarisability anisotropy)を持たせることが前提条件である。構造要素(I)と(II)の分子間相互作用を、該ポリマーの構造を用いて、液晶配列状態の形成が抑制されて光を散乱しない光学的に等方性の透明なフィルムが生じ得るように調整する。しかしながら、他方において、上記分子間相互作用は、偏光による照射を受けた時に上記側基が光化学的誘発で共同作業して方向を持つ再配向過程を起こすに足りるほど強くない。

本発明に従う非晶質ポリマー類が光学的等方性の状態で偏光による照射を受けると、光学的異方性が極めて高い値で誘発され得る。このような複屈折変化(double refraction changes)の測定値 $n$ は0.05から0.8の範囲である。

光として、好適には、上記側基が示す吸収帯の範囲内に波長を有する直線偏光を用いる。本発明は、また、偏光を用いて刻み込み可能な複屈折変化 $n$ が0.15以上、好適には0.2以上、特に0.4以上のポリマー類も提供する。この値 $n$ を本明細書の以下に記述する如く測定すべきである。

各場合とも、まず最初に、両方のホモポリマー類が示す吸収最大値 $\lambda_{\text{max}1}$ および $\lambda_{\text{max}2}$ を測定する。波長が $(\lambda_{\text{max}1} + \lambda_{\text{max}2}) : 2$ の直線偏光を用いて、試験すべきコポリマーのフィルムを照射することで、複屈折の変化を生じさせる。この目的で、偏光の方向がサンプル表面に直角になるようにして上記サンプルの照射を行う。光源の出力を1000 mW /  $\text{cm}^2$ にすべきであり、該コポリマーがそのような条件下で破壊を受ける場合には上記光源の出力を上記コポリマーが照射による破壊をもはや受けなくなるまで段階的に100 mWずつ低くする。この照射を複屈折の変化がもはや起こらなくなるまで継続する。生じる複屈折変化を選択波長 $[(\lambda_{\text{max}1} + \lambda_{\text{max}2}) : 2] + 350 \pm 50$  [nm]を用いて測定する。測定用光の偏光が刻み込み用光の偏光方向に対して45°の角度を作るようにすべきである。

上記側基モノマー類の調製およびそれらの重合は文献で知られる方法に従って実施可能であり、例えばMakromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982)そしてLIq. Cryst. 2, 195 (1987), DD 276 297、ドイツ特許出願公開第28 31 909号および38 08 430号を参照のこと。本発明に従うポ

10

20

30

40

50

リマー類の調製を、一般的には、そのモノマー類のフリーラジカル共重合を適切な溶媒、例えば芳香族炭化水素、例えばトルエンまたはキシレンなど、ハロゲン化芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼンなど、エーテル類、例えばテトラヒドロフランまたはジオキサンなど、ケトン類、例えばアセトンまたはシクロヘキサノンなど、そしてノまたはジメチルホルムアミドなど中でラジカルを供与する重合開始剤、例えばアゾビス(イソブチロニトリル)またはベンゾイルパーオキサイドなどを存在させて高温、一般に30から130、好適には40から70の温度でできるだけ水および空気を排除して行うことを通して行う。単離は適切な作用剤、例えばメタノールなどを用いた沈澱で実施可能である。この生成物の精製は、例えばクロロホルムノメタノールなどを用いた再沈で実施可能である。従って、本発明はまた上記側基ポリマー類を相当するモノマー類の共重合で製造する方法も提供する。

10

上記ポリマー類を加工して厚みが0.1から500  $\mu\text{m}$ 、好適には1から30  $\mu\text{m}$ 、特に好適には2から10  $\mu\text{m}$ の層にする。それらを溶液から流し込んでもよい、ナイフを用いて塗布してもよい、浸漬してもよい、或はスピン被覆(spin coat)してもよい。それらは自己支持型フィルムを形成し得る。しかしながら、好適には、それらを支持用材料に塗布する。これは本質的に公知のいろいろな技術を用いて実施可能であり、厚い層が望まれているか或は薄い層が望まれているかに応じて方法を選択することができる。薄い層の場合には、例えば溶液もしくは溶融物を用いたスピンコーティングまたはナイフ塗布などで製造可能である一方、厚い層の場合には溶融プレス加工または押出し加工で製造可能である。

20

時間を消費しかつ費用のかかる配向方法を用いる必要なく外部場およびノまたは表面効果を用いて等方性フィルムを成功裏に製造することができる。このフィルムをスピンコーティング、浸漬、流し込みまたは他の技術的に容易で管理可能なコーティング方法を用いて基質に付着させるか、或はそれを2枚の透明な板の間にプレス加工または流入などで入り込ませるか、或は簡単に流し込みまたは押出し加工などで自己支持型フィルムとして製造することも可能である。上記フィルムの製造を、また、上述した意味で構造要素を含有する液晶ポリマーを急冷、即ち $>100\text{K/分}$ の冷却速度で急冷するか或は溶媒を迅速に排出させることなどで行うことも可能である。

従って、本発明はまた上述したポリマーから生じさせたフィルム(自己支持型および被膜形態の両方)ばかりでなく上記フィルムで被覆した支持体も提供する。

30

本発明に従う側基ポリマー類は、このポリマーがガラス状態の時、光学的等方性で非晶質で透明でかつ光を散乱せず、そしてこれは自己支持型フィルムを形成し得る。

しかしながら、好適には、それらを支持材料、例えばガラスまたはプラスチックフィルムなどに付着させる。これは本質的に公知のいろいろな技術を用いて実施可能であり、厚いフィルムが望まれているか或は薄いフィルムが望まれているかに従って個々の方法を選択することができる。薄いフィルムの製造は、例えば溶液または溶融物を用いてスピンコーティングまたはナイフ塗布を行うことで実施可能である一方、厚いフィルムの製造は、前以て調製しておいたセルをそれで満たすか或は溶融プレス加工または押出し加工などで実施可能である。

上記ポリマー類は、最も幅広い意味でデジタルまたはアナログ式のデータ記憶で使用可能であり、例えば光シグナル処理、フーリエ変換およびフォールディング(folding)、または干渉光相関技術(coherent optical correlation techniques)などで使用可能である。横方向の分解能は刻み込み用光の波長で制限され、0.45から3000  $\mu\text{m}$ のピクセルサイズ、好適には0.5から30  $\mu\text{m}$ のピクセルサイズが可能である。

40

このような特性により、上記ポリマー類は、ホログラムによる画像処理および情報処理で用いるに特に適切であり、それらは参照光による照射で再現可能である。同様に、干渉パターンを用いて位相関係(phase relation)を一定にすることで2つの単色干渉光源を記憶させることも可能である。従って、三次元のホログラフィー画像を記憶させることができる。ホログラムを単色干渉光で照射することを通して上記画像の読み取

50



りを行う。このような記憶媒体では、光の電気ベクトルとその関連のある好適な方向の間の関係により、純粋に2成分の系よりも高い記憶密度を達成することができる。アナログ記憶の場合には、灰色スケールの値を連続的に調整することができ、かつ局所的解像を行うことができる。アナログ様式で記憶させた情報の読み取りは偏光を用いて実施可能であり、偏光子の位置に応じてポジ型画像またはネガ型画像を作り出すことができる。これに関連して、2つの偏光子の間で常光線と異常光線を位相変位 (phase displacement) させることで作り出したフィルムのコントラストを利用することも可能であり、有利には、偏光子の面が刻み込み用光の偏光面に対して45°の角度を作るようにし、そして分析装置の偏光面が上記偏光子のそれに対して直角または平行になるように位置させる。別の可能性は、複屈折の誘発で作り出された読み取り用光の偏向角を検出することができることである。

10

上記ポリマー類は、受動的であり得るか或は能動的に切り替え可能な光学構成要素として使用可能であり、特にホログラフィー光学で使用可能である。このように、光で誘発される高い光学的異方性を、光の強度および/または偏光状態の電氣的修飾で用いることができる。従って、レンズまたは回折格子に匹敵する画像形成特性を有するホログラフィー構造を持たせることを通して、ポリマーフィルムから構成要素を製造することができる。

上記層は全ての種類の光伝達データを連続的に記録する目的で使用可能であり、特に医学分野の画像を連続的に記録する目的で使用可能である。

従って、本発明はまた上記光学的異方性基質を情報技術で用いることも提供し、特に情報、好適には画像の記憶および処理を行うための構造要素および構成要素として、そしてホログラフィー記憶材料として用いることも提供する。

20

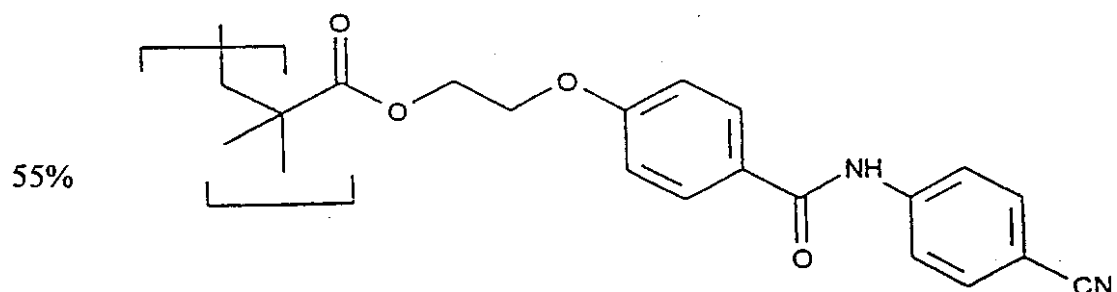
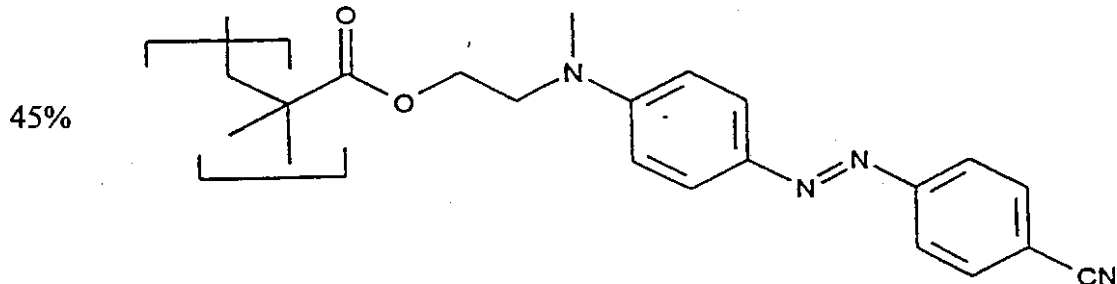
以下の実施例に示すパーセント値は各場合とも特に明記しない限り重量部を指す。

#### 実施例

##### 実施例 1

##### 1.1 予備露光

サイズが2 x 2 cmのガラス板を下記の式：



で表される繰り返し単位を伴うポリマーが入っている溶液でスピンコートした (spin coated)。

できるだけ均一な予備露光を達成する目的で、商業的に入手可能なライトボックス (light box) [Planilux、Type LJ-S、光源：2個の光管 (light tubes) (各々15ワットの出力) を箔偏光子に連結させたもの] を用いて上記板の露光 (2 cmの距離から) を前以て行った後、交差する2つの偏光子の間で透過値を測定した。1時間の予備露光後に7.6%の透過率を得、そして2時間の予備露光後に

50

13.7%の透過率を得た。

#### 1.2 刻み込みおよび測定装置

刻み込まれた複屈折の測定では、直線偏光He-Neレーザーを含んでいてそれが伸縮光学系(expansion optics system)、サンプルホルダー、回転し得る偏光フィルターに連結しているばかりでなくUlbricht球(光電管パワーメーターに連結している)に連結している装置を用いる。刻み込みを受けさせるサンプルを、刻み込み用レーザーの偏光方向に対する角度が45°になるように上記He-Neレーザーの偏光方向に関係させて位置させる。偏光フィルターの透過方向をサンプリング用He-Neレーザーの方向に対して直角にする。このような構造配置にして、透過するレーザーパワーを、相当するサンプル場にかかる刻み込み力の関数として測定する。刻み込みを受けさせないサンプル位置における透過パワーの追加的測定を上記偏光フィルターの「オープン」位置で行い、その測定値を正規化で用いる。

10

#### 1.3 刻み込み

上述した記録装置配列を用いて平らな表面(平場)に刻み込みを受けさせる。刻み込み用レーザーの偏光方向を上記予備露光で用いた箔偏光子の透過方向に対して直角にした。刻み込み装置の関連データは下記の通りである：

レーザー源：直線偏光Ar-イオンレーザー

単線操作、 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$

画像面におけるレーザーパワー 最大 280 mW

レーザースポットサイズ 7 - 8  $\mu\text{m}$

ピクセルサイズ(ライン間隔) 5.4  $\mu\text{m}$

走査長 7.41 mm

走査高 5.82 mm

走査速度(ライン方向における) 0.6 から 23.8 m/秒

画像面における照射エネルギーは画像面におけるレーザーパワーばかりでなく走査速度によっても決定される。

上記刻み込み用光のエネルギー(走査速度 23.8 m/秒；T = サンプルの透過率(%)、E = 刻み込みエネルギー [ $10^6 \text{ mJ/m}^2$ ])に応じて下記の透過率変化を得る(図1参照)。

この測定データから下記の特徴的データを引き出すことができる：

30

刻み込みにおける全密度行程(total density stroke)

領域  $D = 0.9$

曲線の「直線」部分における階調  $g = 1.9$

Dを達成するエネルギー密度  $E = 1.3 \times 10^6 \text{ mJ/m}^2$

この刻み込まれた情報は室温における貯蔵に対して安定である。

#### 実施例 2 - 20

本明細書の以下に示す繰り返し単位を有するポリマーを実施例1で用いたポリマーの代わりに用いそしてそれ以外は実施例1に記述した手順と同じ手順を用いて下記を確認した：

表1、2、3および4に示す記号は下記の意味を有する：

Rは、式2、3、4、5に相当する置換基であり、

40

は、吸収最大値の波長であり、

nは、第一過程で達成した複屈折率変化であり、

xは、該コポリマー中のアンテナ(antenna)成分の含有量であり、

Eは、刻み込みエネルギーであり、そして

は、刻み込み波長が514 nmの時の光学密度である。

繰り返し単位

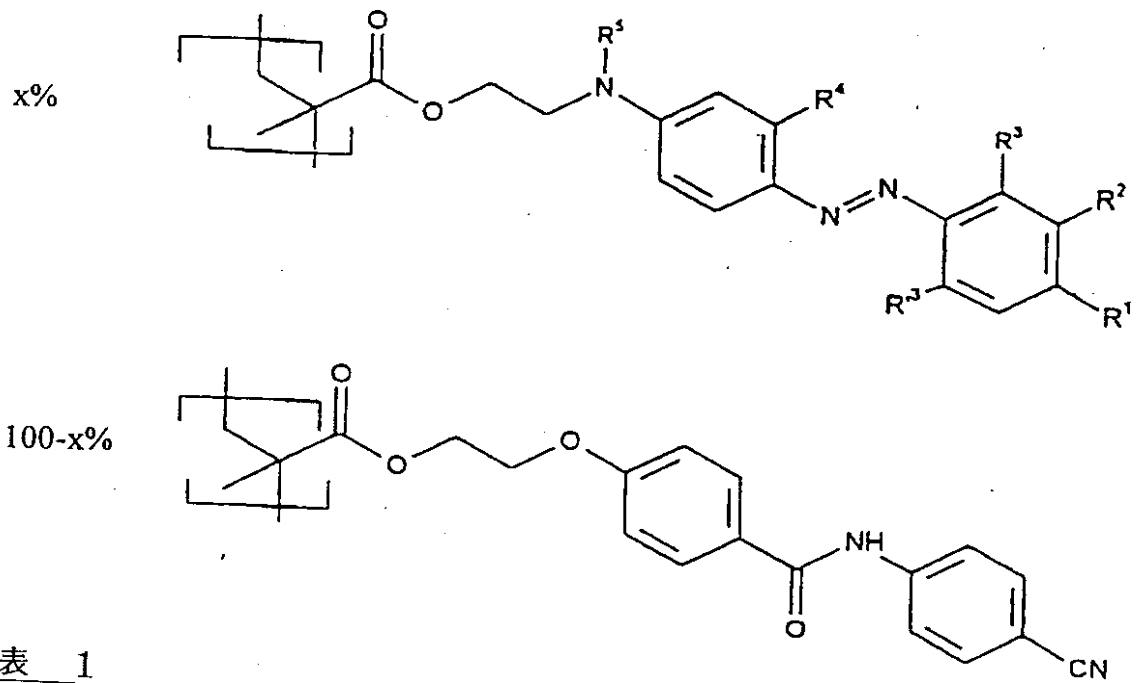


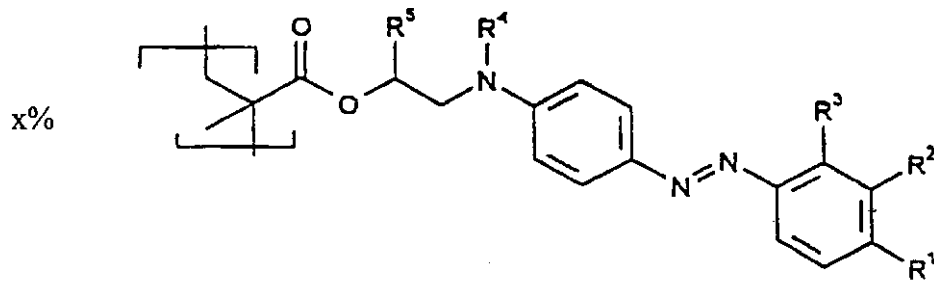
表 1

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	$\lambda$	$\Delta n$	x	T <sub>g</sub>	E	$\varepsilon$
2	CN	C	H	H	CH <sub>3</sub>	Et	490	0.043	50	142	1.3	3.36
3	CN	H	H	H	H	Me	472	0.029	45	141	1.6	3.19
4	CN	H	CN	H	H	Me	490	0.077	50	144	1.8	2.5
5	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	Me	490	0.057	49	129	1.9	1.8
6	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	Et	484	0.060	48.5	124	2	1.76
7	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	Me	469	0.116	44	136	2.1	3
8	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	Et	502	0.022	50	131	2.3	3.4
9	CH <sub>3</sub>	H	CN	CN	H	Me	483	0.029	51	130	2.4	3.38
10	CN	H	H	H	H	Me	436	0.074	58	138	2.7	2.13
11	CN	H	H	H	CH <sub>3</sub>	Et	488	0.03	50	134	2.8	3.43
12	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	403	0.048	75	118	3.6	0.24
13	Cl	H	H	H	H	Me	412	0.042	60	99	3.7	0.52
14	CN	H	H	H	H	Me	452	0.057	75	133	4.1	1.75
15	Br	H	H	H	H	Me	416	0.016	52	137	4.2	1.51
16	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	408	0.05	40	133	4.3	0.57
17	OCH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	Me	414	0.032	50	133	4.3	0.3
18	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	407	0.079	45	128	4.5	0.2
19	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	406	0.041	60	123	4.5	0.24
20	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	410	0.028	28	132	5.7	0.19

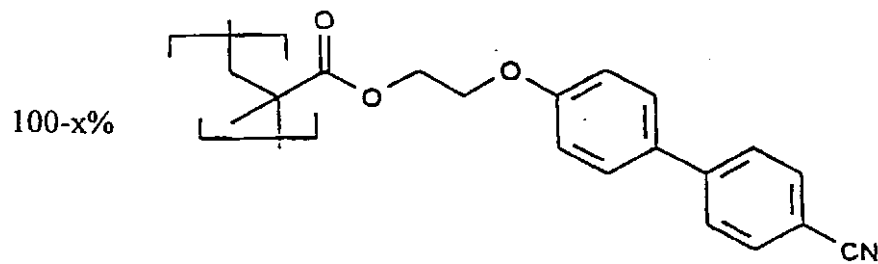
実施例 2 1 - 3 0

本明細書の以下に示す繰り返し単位を有するポリマーを実施例 1 で用いたポリマーの代わ

りに用いそしてそれ以外は実施例 1 に記述した手順と同じ手順を用いて下記を確認した：  
表中の値の意味に関しては実施例 2 を参照のこと：



10



20

表 2

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	λ	Δn	x	E	ε
21	CN	H	H	Me	H	439	0.027	60	1.2	-
22	CN	H	CN	Me	H	502	0.038	40	1.4	3.34
23	CN	CN	H	Me	H	482	0.032	40	2.3	2.24
24	CN	H	H	Et	Me	446	0.023	40	2.3	1.7
25	CF <sub>3</sub>	H	H	Me	H	420	0.041	40	2.4	0.6
26	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	Me	H	460	0.096	40	2.5	1.91
27	OCH <sub>3</sub>	H	H	Me	H	407	0.034	40	3.4	0.2
28	CN	H	H	Me	H	450	0.029	40	4.5	-
29	CN	H	H	Me	H	450	0.024	40	4.8	-
30	OCH <sub>3</sub>	H	H	Me	H	412	0.014	60	6.6	0.18

30

40

実施例 3 1 および 3 2

本明細書の以下に示す繰り返し単位を有するホモポリマーを実施例 1 で用いたポリマーの代わりに用いそしてそれ以外は実施例 1 に記述した手順と同じ手順を用いて下記を確認した：

表中の値の意味に関しては実施例 2 を参照のこと：

50

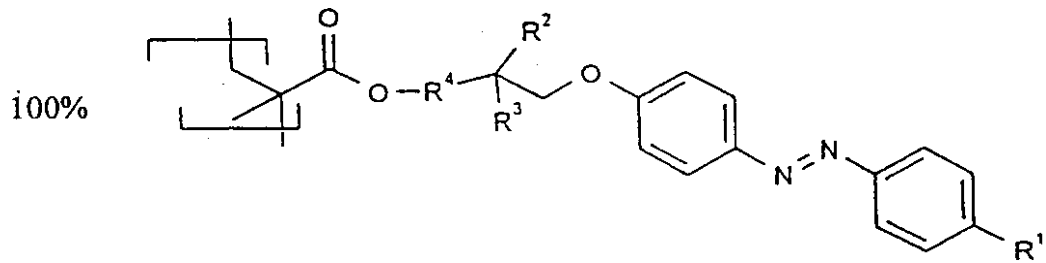


表 3

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	λ	n	x	E	ε
31	CN	Me	H	-	365	0.055	100	3.5	0.2
32	CN	Me	Me	CH <sub>2</sub>	365	0.042	100	3.8	0.2

## 実施例 3 3 - 3 6

以下に示す繰り返し単位を有するポリマーを実施例 1 で用いたポリマーの代わりに用い  
 してそれ以外は実施例 1 に記述した手順と同じ手順を用いて下記を確認した：

表中の値の意味に関しては実施例 2 を参照のこと：

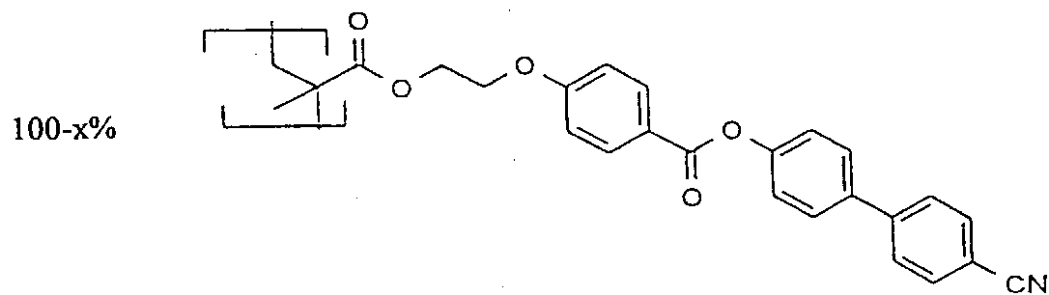
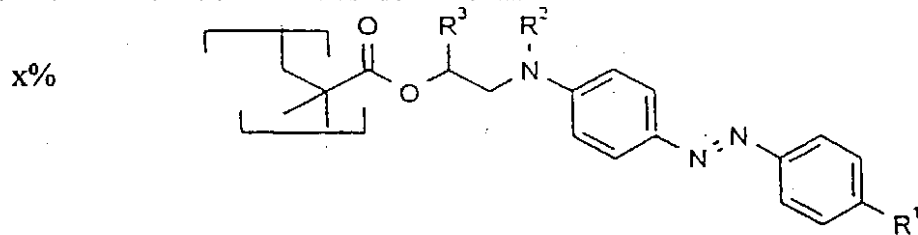


表 4

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	λ	Δn	x	E	ε
33	CN	Et	Me	443	0.042	60	1.6	1.1
34	CN	Et	Me	444	0.039	50	1.8	1.1
35	CN	Et	Me	446	0.067	40	2.2	0.79
36	CF <sub>3</sub>	Me	H	420	0.032	60	2.2	0.4
37	CF <sub>3</sub>	Me	H	420	0.022	70	3.3	0.4

## 実施例 3 8

実施例 1 に記述した如く調製したサンプルに下記の試験サイクルを受けさせる。

3 8 . 1 偏光箔に連結させたライトボックスを用いてサンプルの予備露光を行う（露光

10

20

30

40

50

時間：1時間)

38.2 記録装置配列を刻み込み用レーザーの偏光が上記予備露光の偏光に対して直角になるようにして用いているいろいろなレーザー力で刻み込みを行う

38.3 偏光箔に連結させたライトボックスを用いてその刻み込みを受けさせたサンプルの露光を再開し、ここで、偏光子の透過方向を最初の予備露光の場合と同じにする(露光時間：7-8時間)

38.4 上記記録装置配列をこの上に記述したのと同じ条件下で用いて刻み込みを行う。

予備露光再開後のサンプルの透過(図2を参照)。

図2：予備露光再開後のサンプルの透過率 $T$ (%)を $E[10^6 \text{ mJ/m}^2]$ の関数として示す。

10

熱構造物(thermal structures)を刻み込んでおかなかった所の透過率：黒長方形

刻み込み過程で熱構造物を生じさせておいた所の透過率：白長方形

図3：刻み込み再開後のサンプルの透過率(%)を $E[10^6 \text{ mJ/m}^2]$ の関数として示す

刻み込み直後：白長方形

「消去露光(extinction exposure)」後の初期状態：黒長方形(図3参照)

最終結果：

20

熱構造物を生じさせておかなかった所では、予備露光を再開すると、その刻み込まれたパターンが完全に消失し得る。しかしながら、熱で刻み込んでおいた構造物は消去露光後も残存しており、相当する所でサンプルの透過率が散乱する結果として小さくなる。

刻み込みを再開した時にサンプルが示した挙動は最初の刻み込み試験の挙動に相当しており、このことを下記の図4に示す(図4を参照)。

図4：標準化したサンプル透過率 $T$ (%)を刻み込みエネルギー $E[10^6 \text{ mJ/m}^2]$ の関数として示す

最初の刻み込み後：黒長方形

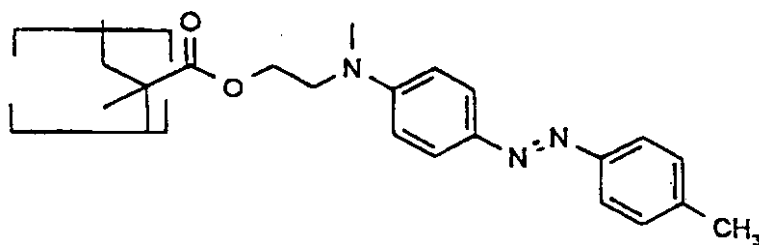
2番目の刻み込み後：白長方形

実施例39

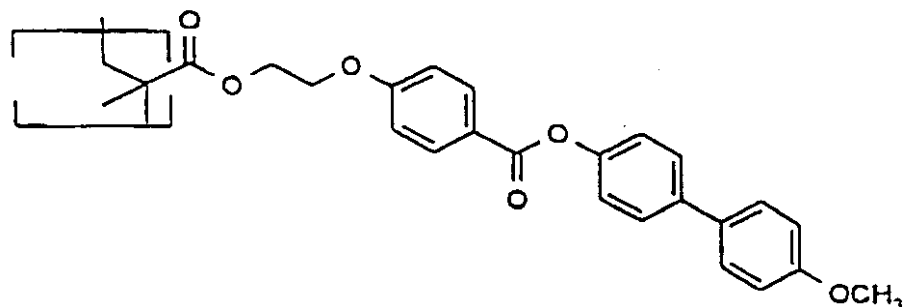
30

式

50%



50%



40

で表される繰り返し単位を有するポリマーを用いる以外は実施例1と同様にして製造した2つのサンプルに予備露光を実施例1に記述したのと同様に受けさせ、より具体的には、1つのサンプルに49%の透過率になるように予備露光を受けさせそしてもう1つのサンプルに61%の透過率になるように予備露光を受けさせる。さらなる手順は実施例1に記

50

述した通りであり、下記の図 5 に示すように、刻み込みエネルギー  $E [10^6 \text{ mJ} / \text{m}^2]$  を高くするに伴って透過率 [%] の低下が得られる (図 5 参照)。

刻み込み試験「49%透過率」で得た測定値：黒長方形

刻み込み試験「61%透過率」で得た測定値：白長方形

#### 実施例 40 ポリマー類の製造

##### 1.1 モノマー類の製造

##### 1.1.1 メタアクリル酸クロライドを使用

100 ml のクロロホルムに N - メチル - N - (2 - ヒドロキシメチル) - アニリンを 100 g 溶解させる。40 で攪拌しながら 182.6 g のトリエチルアミンと 137.2 g のメタアクリル酸クロライドをゆっくりと滴下した後、攪拌を 40 で一晩継続する。次に、この反応溶液にクロロホルムを 500 ml 加えて、それを 5 ロット (lots) の 200 ml の水と一緒に振とうする。その有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、それに塩化銅 (I) を加え、溶媒を留出させた後、その有機相を高真空下で蒸留する。ヒドロキシエチルアニリンのメタアクリル酸エステルが水のように透明な液体として 127 - 130 / 55 ミリバールで留出する。収量は 49.5 g である。

10

##### 1.1.2 メタアクリル酸を使用

398 ml のクロロホルムに 100 ml の N - メチル - N - (2 - ヒドロキシメチル) - アニリンと 265 ml のメタアクリル酸と 26.5 g のヒドロキノンが入っている溶液を室温で攪拌しながらそれに濃硫酸を 50 ml 滴下する。この混合物を一晩放置した後、加熱して反応水を共沸蒸留で除去する。この溶液を冷却した後、濃炭酸ナトリウム水溶液を用いて pH を 7 から 8 に調整し、この溶液をエーテルと一緒にして振とうすることで生成物の抽出を行う。この生成物のさらなる処理をこの上に記述した如く行って、56 g の収量を得る。

20

##### 1.1.3 末端基 A を有するモノマー

100 ml の氷酢酸と 20 ml の燐酸と 7.5 ml の硫酸から成る溶液中、0 から 5 で、7.15 g の 2,4 - ジシアノアニリンを 24 g のニトロシル硫酸でジアゾ化して 1 時間攪拌する。この反応混合物を、60 ml の氷酢酸に 15.3 g の N - メチル - N - (2 - メタアクリロイルオキシエチル) - アニリンと 1.5 g の尿素が入っている溶液に、温度を 10 に保持しながら加える。この反応混合物を短期間攪拌した後、炭酸ナトリウム溶液で pH を 3 に調整し、沈澱物を吸引濾過し、水で洗浄した後、乾燥させる。赤色固体を 14.4 g 得、これはさらなる精製なしに直接使用可能である。

30

##### 1.1.4 末端基 P を有するモノマー

100 ml のジオキサンに 33 g の 4 - (2 - メタアクリロイルオキシ) - エトキシ安息香酸クロライドが入っている溶液に 27.6 g の 4 - アミノ - 2',4' - ジシアノアゾベンゼンを 500 ml のジオキサンに入れて加えて、この混合物を 2 時間攪拌した後、この溶液を 2 l の水に注ぎ込むことで生成物を沈澱させる。この沈澱物を吸引濾過し、乾燥させた後、ジオキサンを用いて再結晶を 2 回行うことで精製を行う。融点が 215 - 217 のオレンジ - 赤色結晶を 30.4 g 得る。

##### 1.2 コポリマーの製造

2.7 g のモノマー 1.1.3 と 5.19 g のモノマー 1.1.4 を、保護ガスとしてのアルゴン下、アゾビス (イソブチロニトリル) を重合開始剤として 0.39 g 用いて、75 ml の DMF 中、70 で重合させる。24 時間後、反応溶液を濾過し、DMF を留出させた後、その残渣をメタノールと一緒に沸騰させることで未反応のモノマーを除去し、そして最後に高真空下 120 で乾燥させる。144 のガラス転移温度を示す非晶質のコポリマーを 7.18 g 得、これの光学特性を実施例 42.5 で示す。

40

さらなるポリマー類も同様な様式で調製することができる。

#### 実施例 41 吸収最大値の間隔の変化

測定用サンプルの調製：

サイズが 2 x 2 cm で厚みが 1.1 mm のガラス板をスピンコーター (spincoater)

50

## (Sus s RC 5型)

に入れ、そして1 lの無水テトラヒドロフランに上記ポリマーが150 g入っている溶液を0.2 ml用いて上記ガラス板を2000回転/分で10秒間被覆する。この層の厚みは0.9 μmで、透明で非晶質であった。交差偏光子の間に位置させて昼光で表面を見ると均一に暗色である。偏光を示す領域が存在する様子はない。

この小さい測定用板を出力が250 mW/cm<sup>2</sup>のAr-イオンレーザーを用いて514 nmの波長で露光させると複屈折が得られる。このポリマー層で達成可能な最大複屈折nを下記の2段階で測定する。

まず最初に、交差偏光子間に明るさをもたらす刻み込み可能な最大路差(maximum inducible path difference)をEhringhaus補償板を用いた測定で測定する。明るさの補償を通して定量測定を実施し、これを、光路路に位置させた石英結晶を回転させて光路長(optical path length)を変えそしてそのように路差を変えることで達成する。この時点で、明るさが完全に補償される路差を決定する。共鳴効果を避けるには、該化合物の吸収範囲の外側にある波長を持つ光を用いて上記測定を実施する必要がある。一般に、波長が633 nmの光を発するHe-Neレーザーで充分であり、長波長の吸収の場合には、波長が820 nmのダイオードレーザーが発する光を用いて測定を行う。使用で選択した波長を以下の表の見出しが「」の縦列に示す。

第二段階では、層厚測定用の機械装置(Tencor Instrumentsが製造しているAlphastep 200)を用いて上記ポリマーの層厚を測定する。

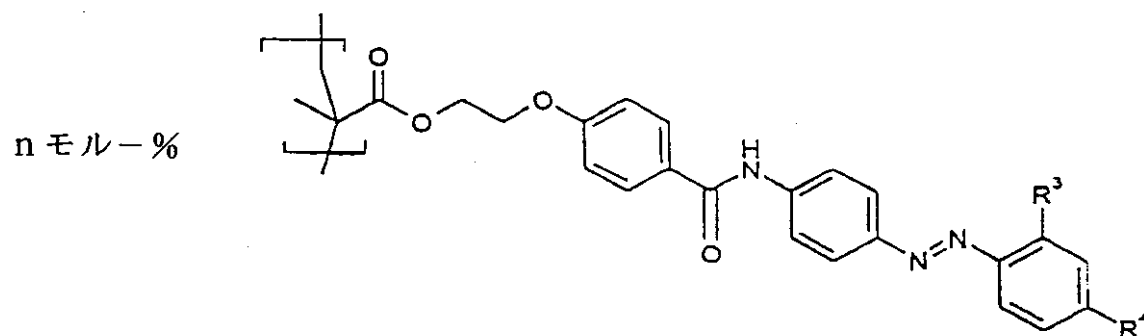
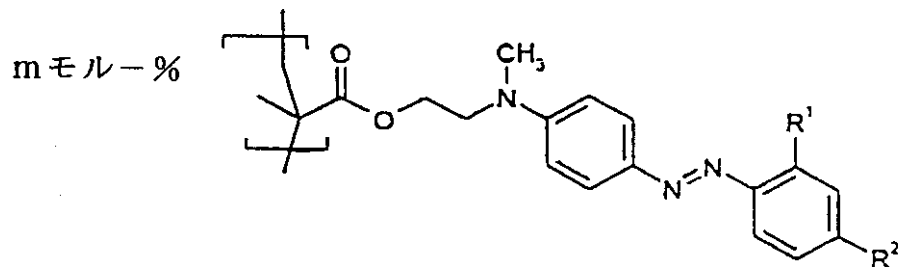
路差と層厚dの商から複屈折の差nを決定する：

$$\Delta n = \frac{\Delta \lambda}{d}$$

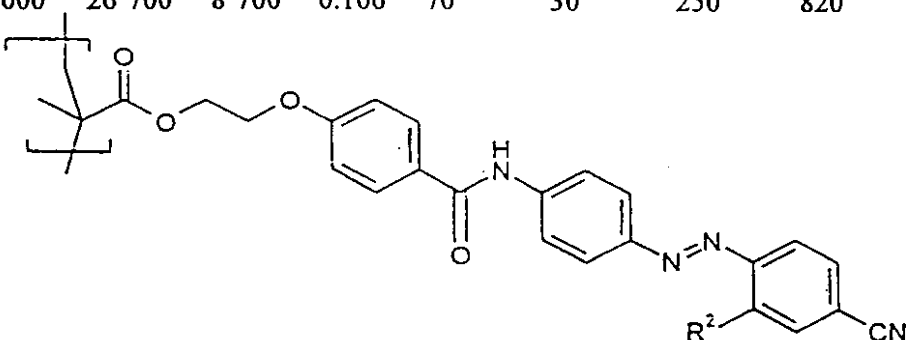
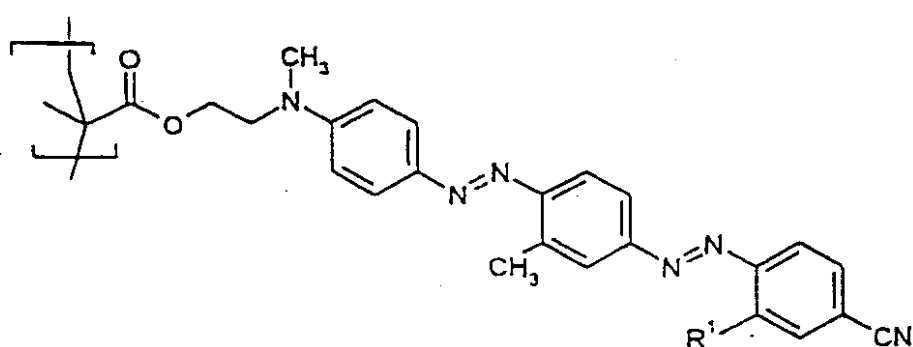
UV/可視吸収スペクトルの評価で吸収最大値を決定する。極端な混合物を用いると、評価できるピークが1つのみである可能性がある。そのような場合には、読むことができない値を相当する1:1のコポリマーを用いた時の値に置き換える必要がある。

下記の実施例で行う化合物調製およびデータ測定でも同じ手順を採用する。

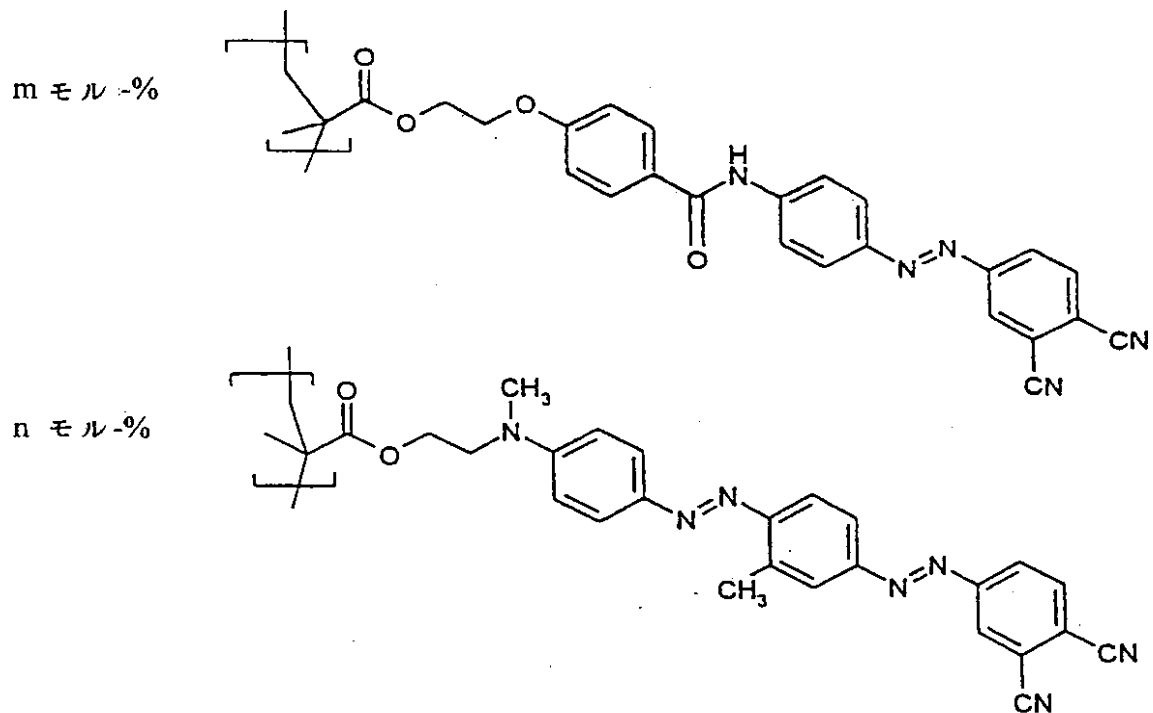
T<sup>1</sup> = T<sup>2</sup> ; Q<sup>1</sup> Q<sup>2</sup>、A Pの場合に下記を得る：





実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	$n$	$m$	$mW/cm^2$	$\lambda[nm]$		
$R^1=H;R^2=CN;R^3=CN;R^4=CN$										
41.1	20 900	25 300	2 600	0.110	70	30	250	820		
$R^1=CN;R^2=CN;R^3=H;R^4=CN$										
41.2	20 300	27 100	6 800	0.183	60	40	60	633	10	
41.3	20 400	26 700	6 300	0.136	40	60	60	633		
$R^1=H;R^2=NO_2;R^3=H;R^4=CN$										
41.4	21 400	27 000	5 600	0.176	40	60	60	633		
$R^1=NO_2;R^2=NO_2;R^3=CN;R^4=CN$										
41.5	19 300	25 600	6 300	0.190	70	30	250	820	20	
$R^1=NO_2;R^2=NO_2;R^3=H;R^4=NO_2$										
41.6	18 000	26 700	8 700	0.106	70	30	250	820		
m モル -%										30
n モル -%										40

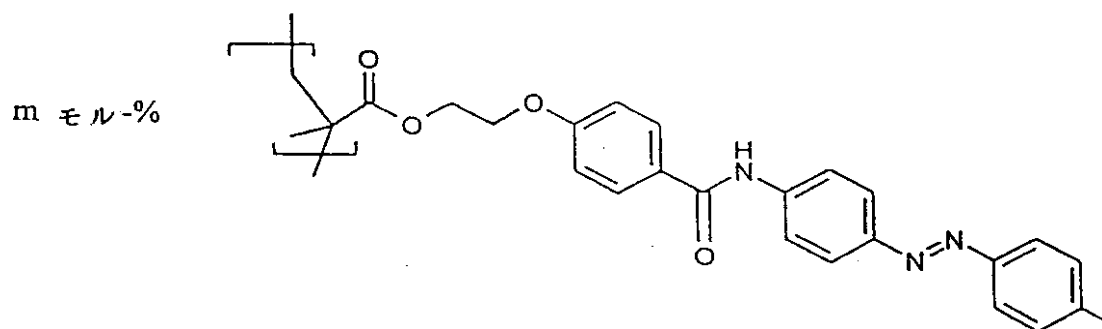
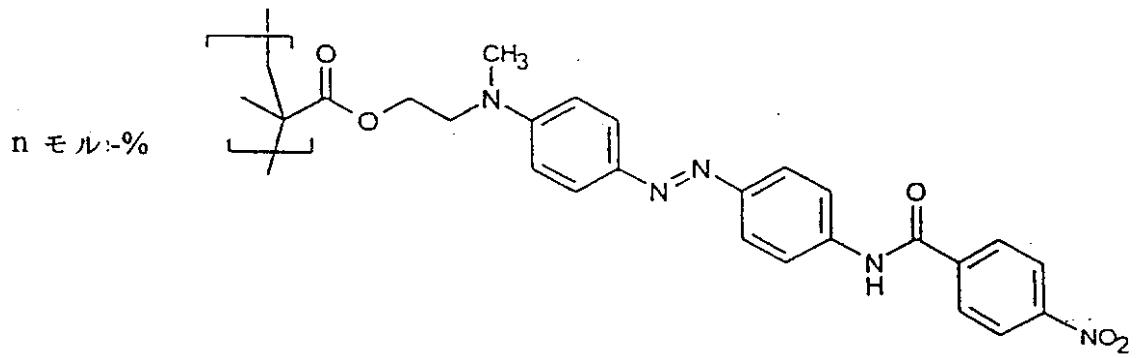
実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/ cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
$R^1=R^2=H$								
41.7	19 400	27 900	8 300	0.197	50	50	250	820
$R^1=H;R^2=CN$								
41.8	20 000	25 400	5 400	0.287	70	30	250	820
$R^1=CN;R^2=CN$								
41.9	19 000	25 900	6 900	0.295	60	40	250	820
$R^1=CN;R^2=H$								
41.10	19 000	27 400	8 200	0.318	40	60	250	820



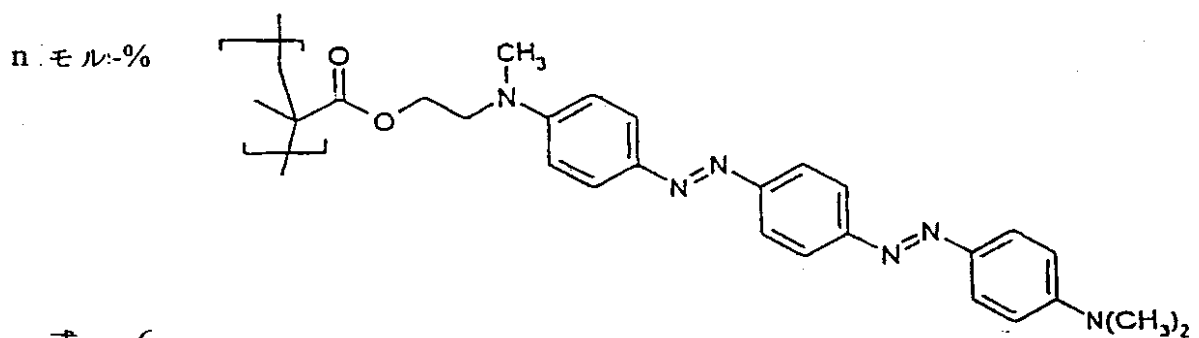
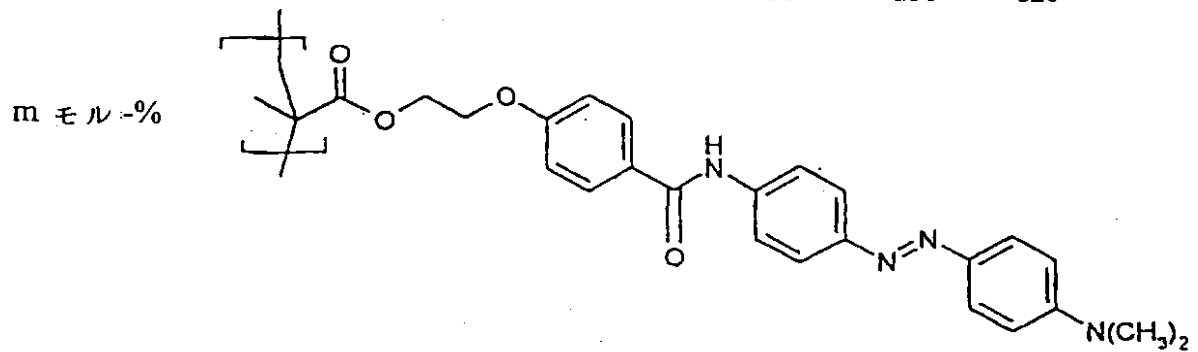
式 4

実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/ cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
41.11	19 200	27 800	8 600	0.148	50	50	250	820

式 5



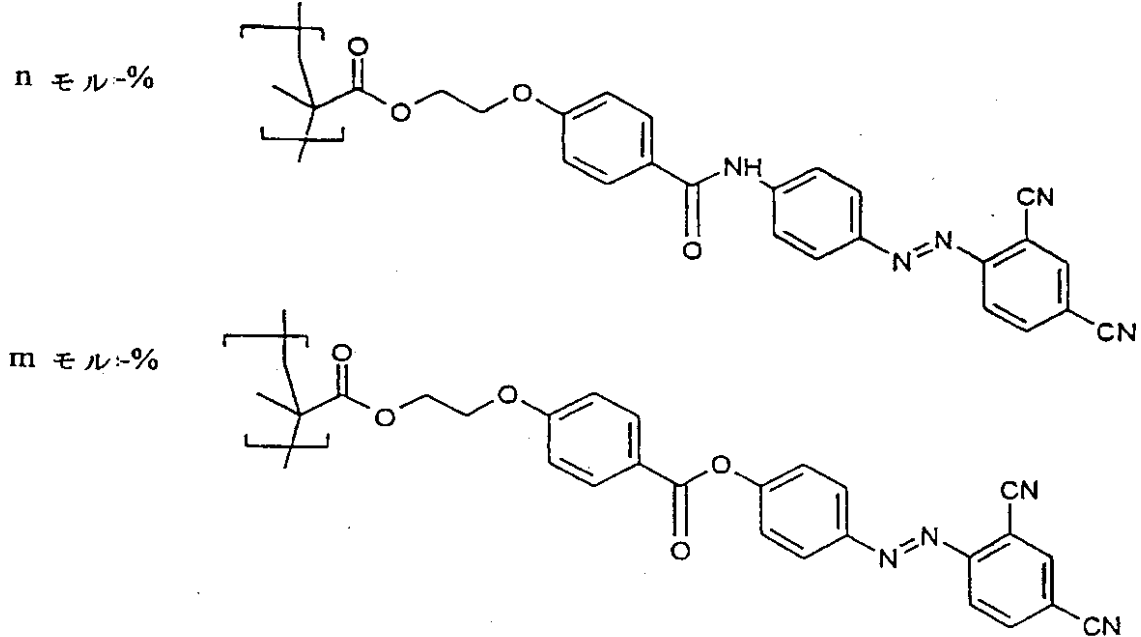
実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/ cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
41.12	20 700	26 000	5 300	0.120	50	50	250	820



式 6

実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/ cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
41.13	18 900	23 400	4 500	0.250	50	50	250	820

実施例 4 2  $T^1=T^2$ ;  $Q^1$   $Q^2$ , A=P

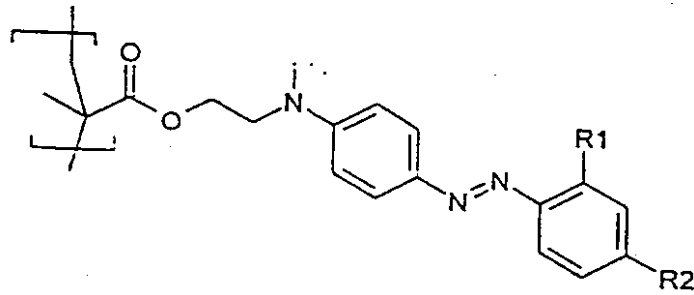


# 式 7

式 7 で表されるコポリマーを実施例 1 と同様な様式で調製しそしてサンプルの作成および測定を実施例 2 に相当する様式で実施する。複屈折変化  $\Delta n$  を得、これは下記のように 488 nm で刻み込まれる：

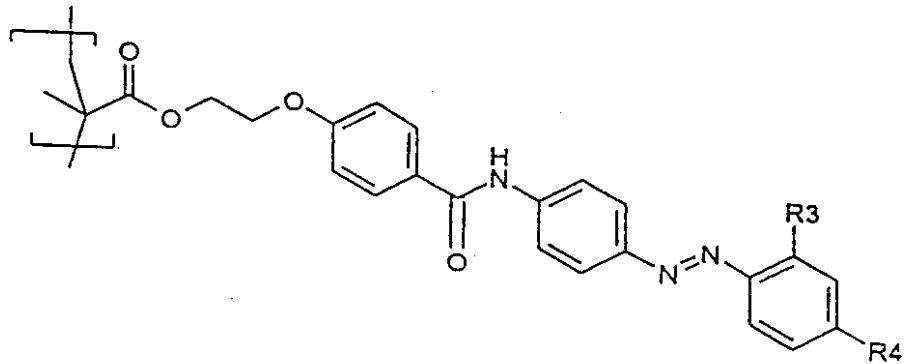
実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/ cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
42.1	25 000	28 000	3 000	0.232	50	50	250	633

n モル-%



10

m モル-%



20

## 式 8

実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/ cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
-----	-------	-------	------------------	------------	---	---	------------------------	----------------

 $R^1=R^2=R^3=R^4=CN$ 

30

42.2      20 400    25 800    5 400    0.175    90      10      120      633

42.3      20 400    25 400    5 000    0.231    80      20      60      633

42.4      20 400    25 300    4 900    0.414    70      30      60      633

42.5      20 400    25 000    4 600    0.158    60      40      120      633

 $R^1=R^3=H; R^2=R^4=NO_2$ 

40

42.6      19 200    26 700    7 500    0.171    70      30      250      820

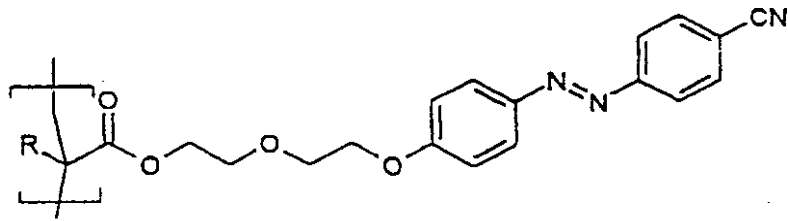
42.7      19 800    25 600    5 800    0.145    50      50      250      820

42.8      21 300    25 000    2 700    0.116    30      30      250      820

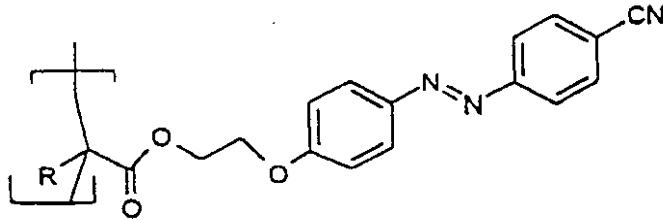
実施例 4 3     $T^1$     $T^2$ ;  $Q^1=Q^2$ ,  $A=P$ 

下記の式

n モル-%



m モル-%



式 9

で表されるコポリマーを実施例 1 と同様な様式で調製する。

実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/ cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
-----	-------	-------	------------------	------------	---	---	------------------------	----------------

R=CH<sub>3</sub>

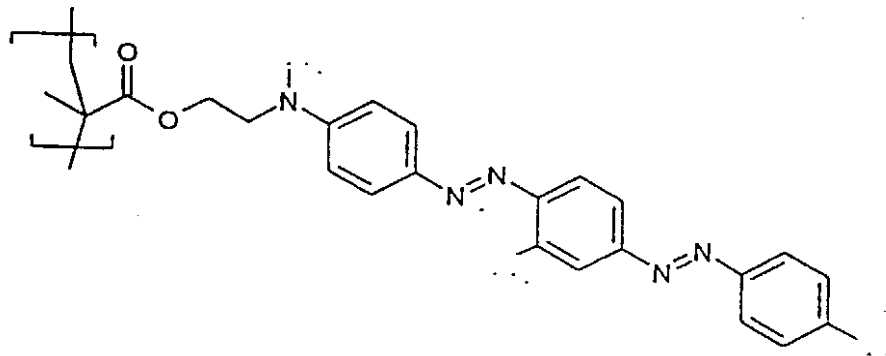
43.1	27 000	27 400	400	0.103	60	40	200	633
------	--------	--------	-----	-------	----	----	-----	-----

R=H

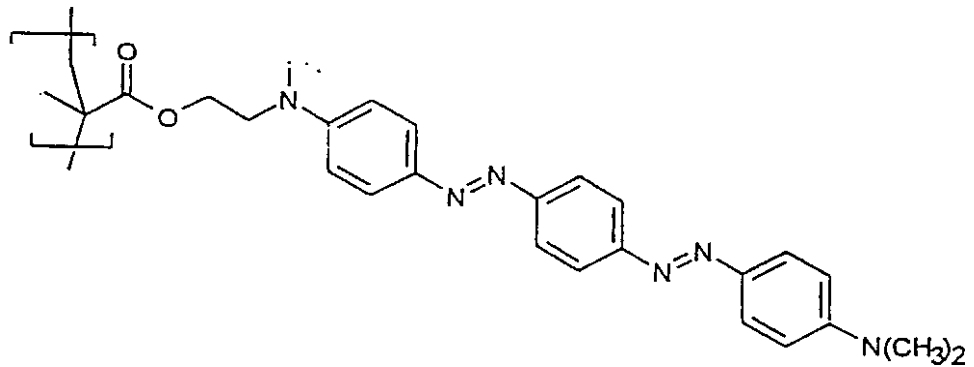
43.2	27 600	28 300	500	0.104	60	40	200	633
------	--------	--------	-----	-------	----	----	-----	-----

実施例 4 4  $T^1=T^2$ ;  $Q^1=Q^2$ , A P

m モル-%



n モル-%



実施例	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	$m$	$n$	$mW/cm^2$	$\lambda[nm]$
44.1	21 600	23 400	1 800	0.211	50	50	60	633

#### 実施例 4 5 熱安定性

実施例 1 に記述したように、サイズが  $2 \times 2 \text{ cm}$  のガラス板を実施例 3 . 3 に従うポリマーで被覆し、そして約 0 から 82 % の範囲に渡ってほぼ等しい間隔で増大する一連の透過率がもたらされるように 11 場 (フラットフィールド (flat fields)) の刻み込みを行う。刻み込み直後の透過率を測定し、この透過率は初期状態を示すものである。このサンプルをさらなる保護なしに室温で 2 カ月に渡って暗所に放置する (left black out)。その後、上記板の中のさらなる 1 枚を各場合とも乾燥用キャビネットに入れて 60、80 および 120 で 24 時間貯蔵した後、透過率を再び測定する。このようにして 4 組の値を得、この値を初期状態と比較する。透過率値を以下の表 1 に示す。

表 1

初期状態	2 カ月／ 20°C	24 時間／ 60°C	24 時間／ 80°C	24 時間／ 120°C
82	75.4	68.9	83.6	72.2
73.8	67.2	65.6	75.4	68.9
65.6	60.7	59.0	64.0	54.1
50.8	45.9	52.5	55.8	49.2
54.1	45.9	52.5	55.8	44.3
19.7	24.6	29.5	37.7	19.7
32.8	21.3	24.6	29.5	16.4
19.7	14.8	14.8	26.2	16.4
9.8	9.8	13.1	16.4	11.5
6.6	6.6	11.5	11.5	9.8
0	0	6.6	8.2	4.9

1 番目の縦列に、新しく調製したサンプルが室温で与える測定値を示し、2 番目の縦列に 2 カ月間貯蔵した後の測定値を示す。残りの縦列は、1 番目の横列に示した温度で貯蔵した後の一連の測定に相当する。2 番目から 5 番目の縦列の値を 1 番目の縦列の値に対してプロットすると勾配が 1 の直線が得られる。このように、灰色段階は高温の影響下で変化しない。

本発明の主たる特徴及び態様は以下のとおりである。

1. 光アドレス指定可能ポリマーから生じさせた0.001から0.95の光学的異方性  $n$  を示す平らな材料を該光学的異方性を部分的に選択的に変えることを通して光学的に利用できる情報を記憶させる目的で用いる使用。

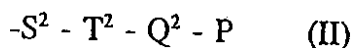
2. ホログラフィー記憶材料としての上記1に記載の使用。

3. 上記1に従って使用すべき平らな材料にパターンを記憶させる方法であって、 $10^3$ から $10^7 \text{ mJ/m}^2$ のエネルギー密度を有する光を用いた照射を該材料に $10^{-3}$ から $10^{-15}$ 秒の期間受けさせる方法。

4. 光学的異方性を予備処理で生じさせることができ、該異方性を $10^{-3}$ から $10^{-15}$ 秒の期間に渡る露光で変化させることができるポリマー。

5. 上記4に記載のポリマーであって、バックボーンとして働く主鎖上に多様な種類の側鎖を持っていて、上記種類の鎖の両方が電磁放射線を吸収する（少なくとも1つの種類が好適には可視光の波長を吸収する）能力を有しているが、但しその異なる側鎖が示す吸収最大値が離れている距離が少なくとも $200 \text{ cm}^{-1}$ で多くとも $10000 \text{ cm}^{-1}$ であるポリマー類。

6. 上記5に記載のポリマーであって、式



[ 式中、

$S^1$ 、 $S^2$ は、互いに独立して、酸素、硫黄または $\text{NR}^1$ を表し、

$R^1$ は、水素または $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルを表し、

$T^1$ 、 $T^2$ は、互いに独立して、場合により $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ または $-\text{OSiR}^1_2\text{O}-$ が割り込んでいてもよくそして/またはメチルまたはエチルで置換されていてもよい $(\text{CH}_2)_n$ 基を表し、

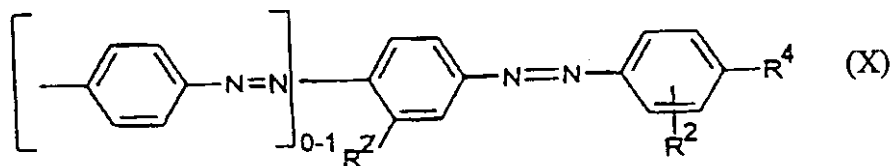
$n$ は、整数2、3または4を表し、

$Q^1$ 、 $Q^2$ は、互いに独立して、二価の基を表し、

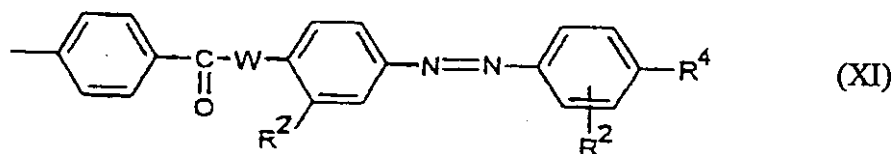
$A$ 、 $P$ は、互いに独立して、電磁放射線を吸収し得る単位を表す]

で表される側基を有するポリマー類。

7.  $A$ および $P$ が式



および



[ 式中、

$R^2$ は、水素またはシアノであり、

$R^2'$ は、水素またはメチルであり、

$W$ は、酸素または $\text{NR}^1$ であり、そして

$R^4$ は、ニトロ、シアノ、ベンズアミド、 $p$ -クロロ、 $p$ -シアノ、 $p$ -ニトロベンズアミドまたはジメチルアミドである]

に相当する上記4から6に記載のポリマー類。

8. 基 $-S^1 - T^1 - Q^1 -$ および $-S^2 - T^2 - Q^2 -$ が式 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}$

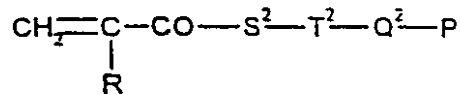
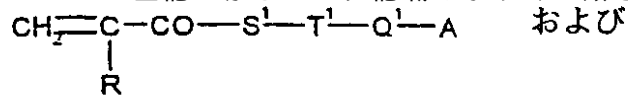


$_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  - および  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NR}^1-$  に相当する上記 4 から 7 に記載のポリマー類。

9 . 該主鎖がポリ(メタ)アクリロイルである上記 4 から 8 に記載のポリマー類。

10 . 0 . 15 より大きい複屈折率変化  $n$  を偏光で刻み込むことができる上記 4 から 9 に記載のポリマー類。

11 . 上記 4 から 10 に記載のポリマー類を製造する方法であって、式



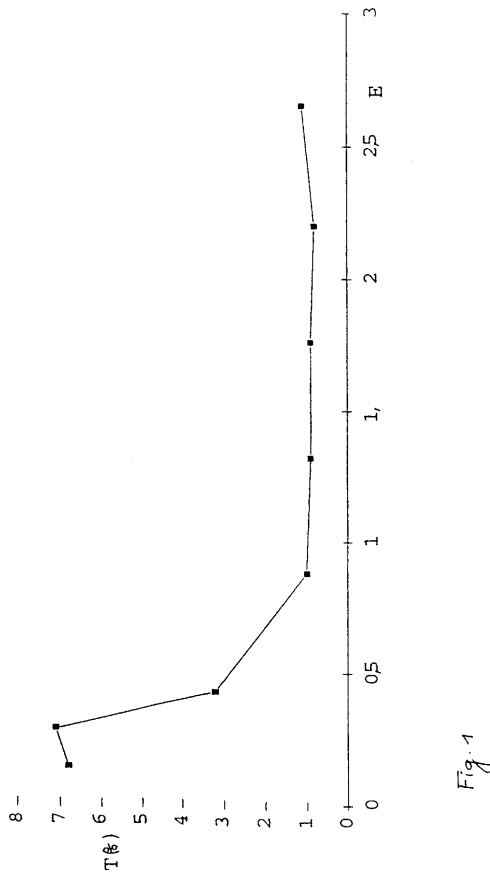
で表されるモノマー類に加えて場合によりさらなるモノマー類を互いに共重合させることに従う方法。

12 . 上記 4 から 10 に記載のポリマーから作られたフィルム。

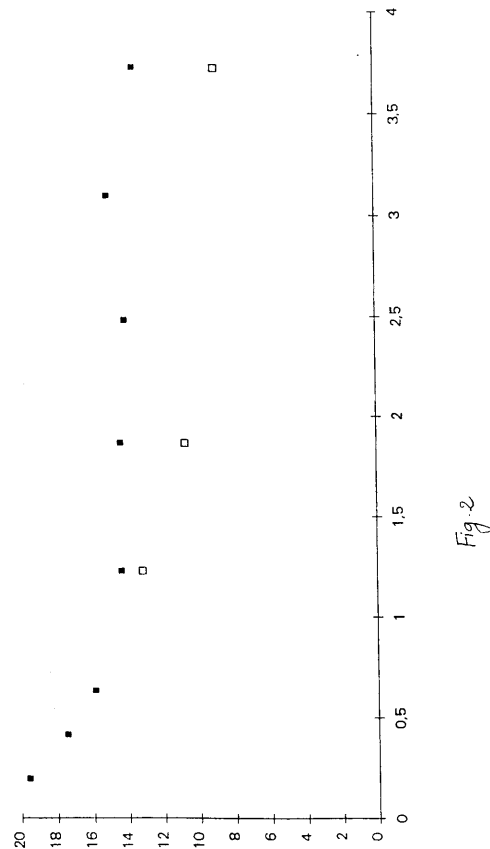
13 . 上記 12 に記載のフィルムで覆われた支持体。

14 . 光学構造要素を製造するための上記 4 から 10 に記載ポリマーの使用。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

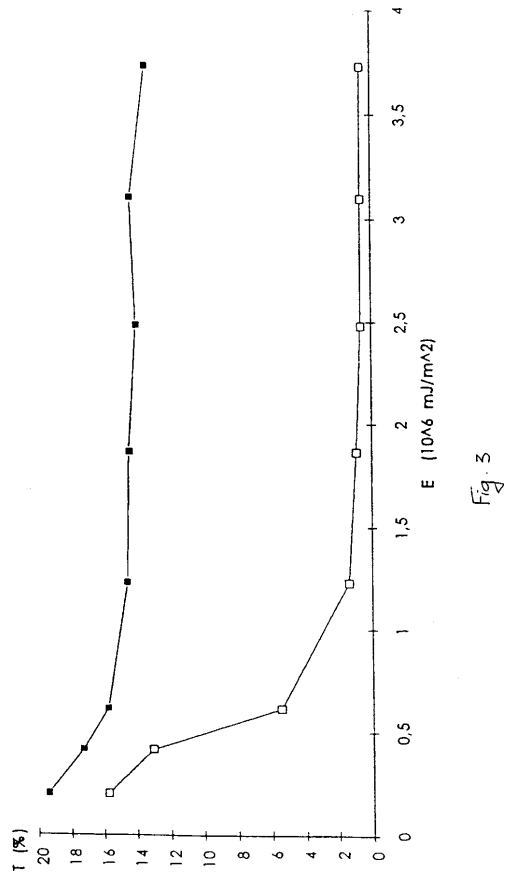


Fig. 3

【図 4】

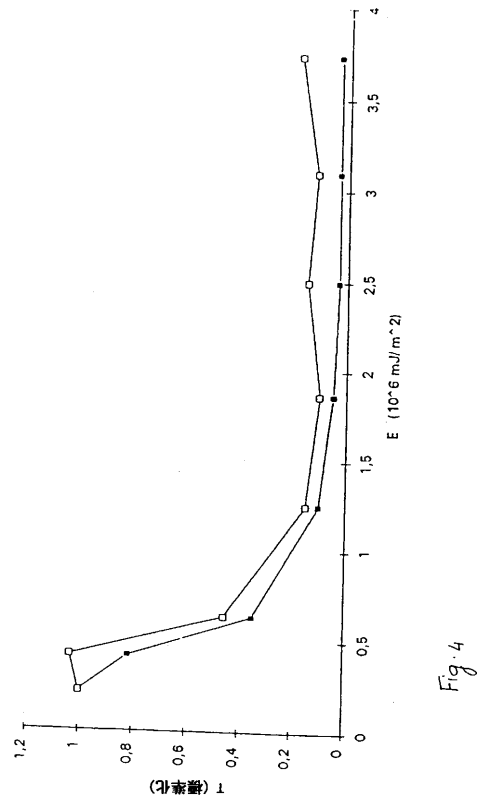


Fig. 4

【図 5】

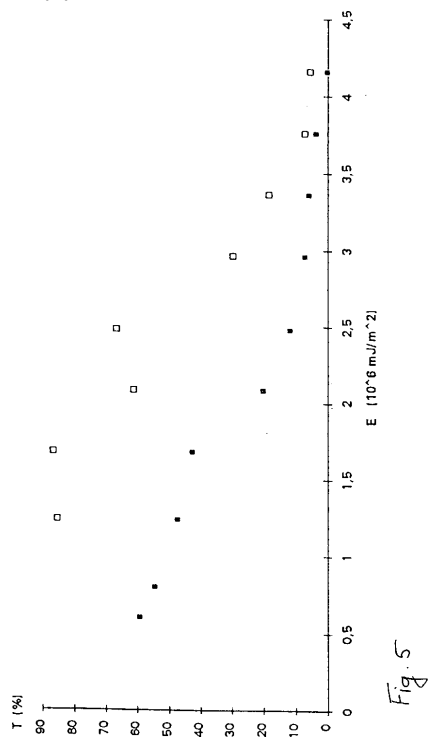


Fig. 5

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 19706379.9

(32)優先日 平成9年2月19日(1997.2.19)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(72)発明者 ク라우ゼン, ウベ

ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 9 レーフェルクーゼン・アムバツサートウルム 1 5 ベー

(72)発明者 コストロミネ, セルゲイ

ドイツ連邦共和国デー 5 3 9 1 3 シュビスタル・カテリネンシュトラッセ 2 8

(72)発明者 ネイグル, ラルフ

ドイツ連邦共和国デー 5 1 5 1 5 キュルテン・リンドララーシュトラッセ 4

(72)発明者 フェツダー, ハンス ヨアヒム

ドイツ連邦共和国デー 8 2 1 7 8 プフハイム・オベレラガーシュトラッセ 5

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 国際公開第96/008007(WO, A1)

特開平08-109226(JP, A)

特開平06-322040(JP, A)

特開平08-067068(JP, A)

特開平07-311979(JP, A)

特開平08-085259(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 20/00 - 20/60

C08F220/00 - 220/60

G11B 7/253

CA,REGISTRY(STN)