(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09K 19/38

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0202769
(24) 등록일자 1999년03월22일

(21) 출원번호 10-1991-0003651
(22) 출원일자 1991년03월07일
(65) 공개번호 특1991-0016903
(43) 공개일자 1991년11월05일

(30) 우선권주장 490,115 1990년03월07일 미국(US)
605,724 1990년10월29일 미국(US)

(73) 특허권자
미합중국 델라웨어주 윌밍톤시 허큘리스 플라자

(72) 발명자
파울 조셉 샤논
미합중국 펜실바니아 19341 엑스톤 발더스톤 드라이브 503
순 샤오탕
미합중국 델라웨어 19711 네워어크 웨스트 페리윈클레인 27
브리안 죠셉 스웨틀린
미합중국 델라웨어 19809 윌밍톤 리버 로오드 1703

(74) 대리인
나영환, 도두형

심사관 : 윤경애

(54) 다중배향성 메소겐을 갖는 조성물의 제조방법 및 다중배향성으로 배열된 액정중합체 필름과 섬유

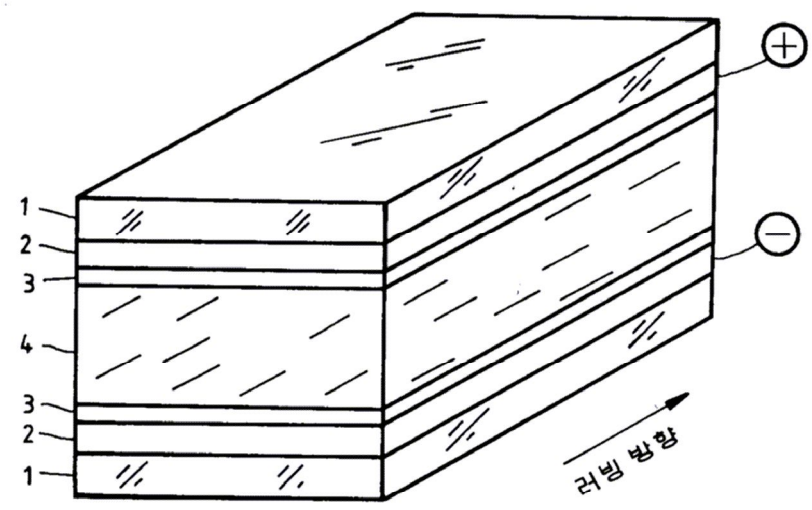
요약

본 발명은 내마틱이나 스멕틱 단량체 중간상(액정 단량체)을 배열하고 상기 중간상을 광중합시키는 것을 포함하는 필름 또는 섬유등의 고분자 액정조성물의 제조방법으로서, 상기 중간상을 광중합 하기전에 중간상이 다중 배향상태로 배열됨을 특징으로 한다.

바람직하게, 배열은 둘 이상의 과정으로 수행되는데, 첫단계는 통상의 방법이나 선형 편광(하기 서술됨)을 사용하여 이질동상 또는 균일한 배열로 중간상을 배열하는 것이고, 두 번째 단계 및 추후단계는 선형 편광을 사용하여 중간상의 일부를 배열하는 것이다.

또 다른 구체화로, 본 발명은 고분자 액정이 다중 배향성으로 배열된 메소겐을 함유하는 필름 또는 섬유등의 액정중합체조성물이다. 상기 조성물은 바람직하게 기판, 액정디스플레이 셀의 일부, 또는 독립해 있는 중합필름이나 섬유에 결합된 필름이나 섬유의 형태이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

다중 배향성 메소겐(mesogen)을 갖는 조성물의 제조 방법 및 다중 배향성으로 배열된 액정 중합체 필름과 섬유

[도면의 간단한 설명]

제1도는 일반적인 액정 셀의 개략도.

제2도는 선형편광을 사용하여 액정 매질을 배열 또는 재배열하는데 유용한 장치.

제3도는 연마에 의해 배열된 액정 매질의 정면도.

제4도는 다중 배향으로 배열된 후 제3도의 액정 매질의 정면도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 다중 배향성으로 배열된 메소겐(액정부분)을 함유하는 액정 중합체 조성물의 제조 방법 및 그 조성물에 관한 것이다.

광개시제와 배합된 액정 단량체 및 단량체 혼합물은 네마틱과 스멕틱 중간상(mesophase)을 나타낼 수 있다. 자외선(UV)을 조사하면, 상기 네마틱과 스멕틱 중간상들은 UV-광개시제 존재하에서 신속하게 광중합반응을 일으켜서 네마틱과 스멕틱 중간상들의 구조 및 배향성(배열)이 중합체 매트릭스속에서 고정된다. 이런 방법으로 얻은 필름과 섬유는 유용한 광학 특성 및 물리적 특성을 보유하며, 포장용 필름, 적층 필름, 편광 필름, 광학정보 저장필름, 광섬유등으로서 유용하다.

통상적인 방법으로, 저분자량 액정을 위한 표준 배열법을 사용하여 기판상에 중간상을 배열시키는데, 예로, 유리 기판의 표면이나 기판상의 중합체 코팅 표면을 연마(rubbing)하여 모든 분자들을 한방향으로 배향시킨다.

UV를 조사한 후, 수득한 중합체는 중합체 매트릭스내에 고정된 단량체 중간상 필름의 배향성을 갖게 된다.

예로, 일본 특허 제 62 70,406호는 중합 개시제 존재하에서 자외선을 조사하면 액정 상태의 네마틱 단량체가 중합된다고 기술하고 있다. 분자들은 천을 사용하여 미리 배향 방향으로 연마시킨 지지체 또는 지지체상의 코팅물에 의해 배향된다.

본 발명자들은 단량체 액정의 배향성을 선택적으로 조절하여 다중 배향성으로 배열된 단량체 중간상을 제조할 수 있음과 이렇게 다중 배향성으로 배열된 중간상을 광중합시켜 중합체 매트릭스로 고정된 다중 배향성 필름과 섬유를 제조할 수 있음을 밝혀냈다.

따라서, 본 발명은 필름이나 섬유 등의 중합체 액정 조성물의 제조 방법에 관한 것으로, 네마틱 또는 스멕틱 단량체 중간상(액정단량체)을 배열시키고 중간상을 광중합화하는 것을 포함하며, 중간상을 광중합화 하기 전에 중간상을 다중 배향상태로 배열하는 것을 특징으로 한다. 중간상은 통상적인 방법이나 선형편광을 사용하여 이질동종(homeotropic) 또는 균일한(homogeneous) 방향으로 배열되고, 선형 편광을 사용하여 제2방향으로 배열되는 것이 바람직하다.

또 다른 구체예에서, 본 발명은 필름이나 섬유 등의 액정 중합체 조성물에 관한 것으로, 다중 배향성으로 배열된 메소겐을 함유하는 중합체 액정을 함유한다.

상기 조성물은 액정 디스플레이 셀의 일부인, 기판에 부착된 필름이나 섬유 형태이거나 독립해 있는 중합체 필름이나 섬유 형태인 것이 바람직하다.

제1도는 일반적인 액정 셀의 개략도이다.

제2도는 선형 편광을 사용하여 액정 매질을 배열 또는 재배열하는데 유용한 장치이다.

제3도는 연마에 의해 배열된 액정 매질의 정면도이다.

제4도는 다중 배향성으로 배열된 후 제3도의 액정 매질의 정면도이다.

본 발명에 따라서, 다중 배향성으로 배열된 메소겐을 함유하는 중합체 조성물은 다중 배향 상태로 배열된 네마틱 또는 스멕틱 단량체를 광중합화함으로써 제조된다. 중합성 스멕틱 또는 네마틱 중간상들은 전기장 또는 자기장, 표면 배열법(예로, 연마) 또는 전단(예로, 압출) 등이 통상적인 방법으로 배향될 수도 있다. 그들은 또한 Gibbons 등의 미국 특허 제 4,974,941호에 기술된 것과 같은 공지된 방법으로 선형 편광을 사용하여 배향될 수도 있다.

다중 배향성, 다중 배향의등은 메소겐(액정부분)의 분자측이 필름이나 섬유의 두 개 이상의 구역에서 서로 다른 방향으로 향하게 됨을 뜻한다. 배향 방향은 차수 파라미터에 의해 정량될 수 있는 총 메소겐의 평균 방향임을 이해해야 한다. 다중 배향성 배열, 다중 배향 상태로 배열됨등은 배향의 임의가 아닌, 즉 메소겐의 둘, 셋 또는 그 이상의 선택된 방향임을 뜻한다. 필름이나 섬유 등의 조성물은 둘 또는 세 개의 선택된 배향성을 갖게될 것이다. 그것들은 균일한 배향성, 이질동종 배향성 또는 그들의 배합 상태를 포함할 수도 있다.

균일한 배향성을 얻기 위한 통상적인 한 방법에 따라, 기판(일반적으로, 유리 또는 코팅된 유리)의 표면을 천을 사용하여 고정된 선형 방향으로 문지른다. 표면을 연마함으로써, 표면상태를 선택적으로 변화시켜서 일반적으로 액정의 긴 분자축을 마찰방향을 따라 배열시킨다. 이 배향성은 분자간 힘에 의해 다량의 액정매질로 전달된다.

균일한 배향으로 네마틱상을 배열하려면 유리 표면을 폴리아미드, 폴리이미드 또는 다른 코팅물로 처리하고 그 코팅물을 경화시킨 후 경화된 코팅물을 광택용 천으로 연마한다. 그렇게 처리된 기판들 사이에

서 네마틱상의 평형을 이루어 일정한 균일 배향성이 이루어진다.

균일한 배향성으로 스멕틱상을 배열하려면 우선 상술한 방법을 사용하여 고온의 네마틱상을 균일한 배향으로 배열한 후, 그 샘플을 저온의 스멕틱 중간상으로 냉각시킨다.

이질동종 배향성(유리기판에 대해 수직인 방향으로 배열된 액정의 긴 축을 특징으로 함)을 얻기 위한 통상적인 방법에 따라, 유리표면은 폴리알킬실록산 또는 레시틴으로 구성된 배향층으로 코팅된다.

이질동종 배향성으로 네마틱상을 배열하려면 폴리알킬실록산 또는 레시틴 코팅물로 유리표면을 처리하고 그 코팅물을 경화시킨다. 그렇게 처리된 기판들 사이에서 네마틱상의 평형을 이루어 일정하게 배향된 이질동종 배향성을 얻게된다. 예컨대, 이질동종 배향성으로 네마틱상을 배열하는 것은 n-옥타데실메틸 3-(트리메톡시실릴) 프로필 암모늄 클로라이드 같은 표면활성제로 유리기판을 처리함으로서 용이하게 수행된다. 네마틱상이 상기 처리된 기판들 상이에서 평형을 이루게 함으로써 일정한 이질동종의 배향성을 갖게된다.

이질동종 배향성으로 스멕틱상을 배열하려면, 상술한 방법을 사용하여 이질동종의 배향성으로 고온의 네마틱상을 우선 배열한 후 저온의 스멕틱 중간상으로 상기 샘플을 냉각시킨다.

액정의 특성을 변화시키기 위해 고정축을 따라 액정을 회전시키기 위해 전압이 걸린 전기장 또는 자기장을 사용할 수 있다. 예컨대, 포지티브 유전 비등방성을 갖는 네마틱상은 2장의 유리를 전기 전도성 인듐-주석 산화물로 코팅함으로써 제조된 기판을 사용하여 전기장에 의해 이질동종 배향성으로 배향될 수 있다. 전도층을 폴리이미드층으로 코팅하면 전하 운반자에 대한 차단제 역할을 한다.

그러면, 중합성 네마틱 물질은 처리된 유리 플레이트 사이에 놓이게 되는데, 전도층은 중합성 네마틱 물질과 마주 접하게 되고, AC 전기장을 네마틱층에 걸어서 일정하게 배향된 이질동종 배향성을 갖게된다.

전도층은 유리의 전체 유용 표면적(배향될 면적)에 적용되거나 선택적으로 코팅되어 필름의 일부만이 전기장에 의해 배열될 것이다.

유사하게, 편광은 액정을 고정축을 따라 배열할 비등방성 흡수 분자를 회전시키는데 사용될 수 있다. Gibbons 등의 미국 특허 제4,974,941호에 기술된 방법은 비등방성 흡수 분자를 그들의 흡수 밴드내의 하나의 파장 또는 파장들의 선형편광에 노광시키는 것에 관련되는데, 노광된 비등방성 흡수 분자들은 액정 매질의 배향성을 유도한다. 이 방법은 선형 편광의 적합한 광원이 레이져이므로 액정의 레이져 배열이라고 한다.

레이져 배열은 기판(예로, 코팅되거나 코팅되지 않은 유리)에 이웃한 액정 단량체와 함께 사용될 수 있다. 상기 방법은 비등방성 흡수 분자의 흡수 밴드내의 하나의 파장 또는 파장들의 선형 편광에 비등방성 흡수 분자를 노광시키는 것을 포함한다. 노광된 비등방성 흡수 분자는 입사광선의 선형 편광화 방향에 대해서 $\pm\theta^{\circ}$ 로 액정 단량체를 배열한다.

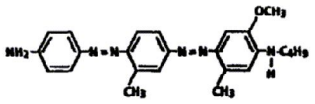
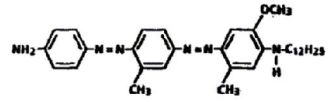
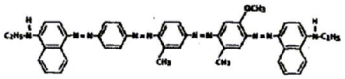
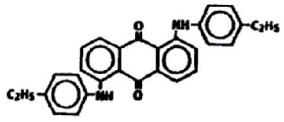
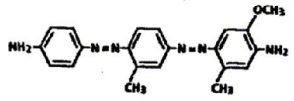
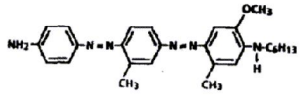
비등방성 흡수 분자들은 바람직하게 기판의 일부를 형성한다. 그것들은 바람직하게 액정 매질 부근의 코팅물에 존재한다.

비등방성 흡수 분자란 다른 방향으로 축을 따라 측정될 때, 다른 값의 흡수특성을 보이는 화합물을 뜻한다. 예로, 액정 화합물과 이색 염료가 있는데 이색 염료가 매우 바람직하다.

예컨대, 이색아조, 비스아조, 트리스아조, 테트라키스아조, 펜타기스아조, 안트라퀴논, 메리시아닌, 메틴, 2-페닐아조티아졸, 2-페닐아조벤즈티아졸, 4,4`-비스(아릴아조)스틸벤, 페르린과 4,8-디아미노-1,5-나프타퀴논 염료, 및 약 150nm 내지 약 2000nm 사이에서 이색 흡수 밴드를 보이는 기타 염료 등이다.

하기에 기재될 방법상의 제한 때문에, 몇몇 경우 약 400nm 이상의 이색 흡수 밴드를 보이는 염료가 바람

직하다. 액정의 레이저 배열에 유용한 염료의 특정예는 하기표에 수록되어 있다.

No. 염료	구조	클로로포름중에서 피크 흡수파장(nm)
1		495
2		499
3		570
4		540
5		460
6		499

액정의 레이저 배열에 유용한 광원은 선형 편광되어야 한다. 더욱이, 선형편광은 비등방성 흡수 분자의 흡수 밴드 내에 파장을 갖는 것이어야 한다. 일반적으로, 빛은 염료에 의해 피크 흡수가 가능한 자외선 내지 적외선 범위내일 것이다.

빛은 약 150nm 내지 약 2000nm 범위의 파장을 갖는 것이 바람직할 것이다. 가장 바람직한 광원은 아르곤, 헬륨네온 또는 헬륨카드뮴 레이저 등의 레이저이다. 저출력 레이저에 있어서는, 광선을 기판에 모아야 하지만, 일반적으로 광선을 모을 필요는 없다.

레이저 배열을 위해서 일반적으로 두가지 접근 방법이 있다. 비등방성 흡수 물질을 함유하는 기판을 편광에 노광시킨 후 중합성 중간상을 접촉시키거나 또는, 중합성 중간상을 비등방성 흡수 물질로 코팅된 기판과 접촉시킨 후 편광을 노광시킬 수 있다. 두 방법 모두 파장이 400nm 이상인 선형 편광으로 용이하게 수행될 수 있다. 중합성 액정을 UV에 노광시키면 일반적으로 중합반응이 개시되므로, 저파장은 일반적으로 첫 번째 방법에만 유용하다.

레이저 배열 방법은 임의로 배열 상태인 단량체 액정 매질을 균일한 상태 또는 이질동종의 상태로 배열하거나 또는 이미 배열된(균일 또는 이질동종) 액정 매질을 재배열하는데 사용될 수 있다. 균일하게 배열할 유형의 액정 매질로 최상의 결과를 얻을 수 있다.

레이저 배열은 단량체 액정 매질과 접촉하는 적어도 하나의 기판으로 수행되어야 한다. 그러나, 액정 매질은 제1도(하기 도시됨)에 도시된 것같이 두 개의 그러한 기판을 갖는 셀의 일부를 형성할 수 있다.

선형 편광은 배열될 매질의 일부 또는 전체 매질에 적용된다. 광선은 고정되어있거나 회전될 수도 있다. 노광은 한 번에 갑자기 이루어질 수도 있고 또는 기타 방법으로 실시될 수 있다. 노광 시간은 사용되는 재료 및 다른 예측 가능한 요인에 따라 광범위하게 변하며 1초 이하에서 1시간 이상까지일 수 있다. 비등방성 흡수 분자 및 액정 단량체는 회전하게 된다. 그 결과, 기판상에서 액정 단량체의 투영은 입사광선의 선형 편광의 방향에 대해서 $\pm\theta°$ 가 된다.

레이저 배열 과정이 완결된 후, 액정 매질은 메모리를 갖게된다. 즉, 그것은 선형 편광원에 의해 유도되는 배열을 유지하게 된다(비등방성 매질은 물론, 이 방법에 의해 본래 또는 제3 배열로 재배열될 수 있다).

레이저 배열 방법의 효과는 두 개의 편광기를 사용하여 관찰될 수 있다. 즉, 각 면에 편광기를 갖는 셀에 백색광을 적용하면, 액정 단량체의 각(angular) 위치의 변화, 따라서 셀의 복굴절성 변화를 나타내는, 노광된 구역에서의 색 변화를 관찰할 수 있다. 결과는 노광시간; 강도, 파장 및 선형 편광의 방향; 샘플 온도; 사용된 액정 단량체 및 그 농도; 비등방성 흡수 분자의 용량 및 특성 등에 좌우된다.

레이저 배열 방법에서는 연마된 배열층 같은 통상적인 배열층을 사용할 필요는 없다. 그러나, 대부분의 경우, 부드럽게 처리된 또는 연마된 배열층을 사용하면 성능이 개선된다. 다른 배향층들 및 방법이 레이저 배열 방법에 사용될 수 있다.

본 발명의 방법에 있어서, 제2, 제3 등의 배향성이 제1 배향을 유도함과 동시에 또는 그 후에 유도된다. 상술한 모든 방법은 이들 배향성 유도에 유용하다. 제1 배향은 표면 배열에 의해 유도되고 다른 배향들은 다른 방법, 가장 바람직하게는 레이져 배열에 의해 유도되는 것이 바람직하다.

상기 방법은 우선 표면 기술을 사용하여 한 방향으로 배열시킨 후 물질의 선택 부위에 전압을 걸어서 제2 배열을 유도함으로써 수행될 수도 있다. 이런 방법에 유용한 액정 셀은 통상적인 방법에 따라, 선택된 부위에 전도층을 가지고 제조된다. 예컨대, 그러한 셀은 단량체 액정의 바람직한 균일한 배향성을 갖도록 연속적으로 연마되고, 포지티브 유전 비등방성을 갖는 중합성 단량체 중간상으로 충진되며, 전압을 걸어서 선택된 부위에서 배열될 수도 있다. 전압이 걸린 부위는 주로 이질동종으로 배향될 것이고 다른 부위는 주로 균일하게 배향될 것이다.

이런 구체예에 유용한 셀의 개략도는 제1도에 나타나 있다. 이 개략도는 예일뿐, 제한하려는 것은 아니다. 상기 셀은 액정 매질(4)을 함유한다. 메소겐은 단선으로 나타낸다. 셀은 투명한 전도성 코팅물(예로, 인듐-주석-산화물)로 코팅된 유리(2)로 구성된 두 개의 기판(1)을 포함한다. 전도성 코팅물은 셀의 전 표면적에 도포된 것처럼 보이나, 이 구체예의 경우, 연마방향 이외의 배향이 기대되는 셀의 부분에만 도포된다. 전도층과 유리에 연마천으로 선형으로 연마된 박막의 유기물질(3)(예로, 폴리이미드)(배열층이라 공지됨)을 코팅한다. 코팅된 기판을 간격을 조절하기 위해 사용되는 약 2-20 마이크로미터의 직경을 갖는 작은 유리 섬유(도면에 도시되지 않음)와 함께 끼워 넣는다(배열 층이 안으로 향하도록). 액정층(4)은 예컨대, 에폭시(도시되지 않음)로 밀봉된다. 도면에서 +와 -는 걸린 전압을 나타낸다(도면에 표시된 전압 방향으로 제한되지 않음).

유사한 방법으로, 포지티브 자기적 비등방성을 갖는 중간상은 자기장을 사용하여 이질동종으로 배향될 수 있다. 셀의 단량체 액정의 바람직한 균일 배향이 되도록 연마되고, 셀이 포지티브 자기적 비등방성을 갖는 중합성 단량체 중간상으로 채워지고, 선택된 부위가 셀 평면에 수직하게 배향된 자기장에 노출되면, 다중 배향성으로 배열된 단량체상을 얻을 수 있다. 자기장내의 부위는 주로 이질동종으로 배향되고 자기장에 의해 영향받지 않은 부위는 균일한 배향으로 남게 될 것이다.

바람직한 방법에 따라, 표면 배열을 이용하여 액정 단량체를 배열한다. 레이져 배열이나 다른 방법은 이런 배열을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 그러면, 레이져 배열을 이용하여 제2, 제3 또는 다른 배향으로 유도할 수 있다.

제3도는 한 방향으로 배열된 액정 매질을 나타낸다.

제4도는 레이져 배열을 사용하여 매질의 한 구역을 배향시킨 예이다. 이 도면은 액정 분자가 입사광 편광과 본래 배열 방향 둘다에 대해서 90도 회전된 경우를 설명한는 것이다.

다중 배향성으로 배열된 중간상을 얻기 위한 많은 방법이 있다. 기판(또는, 셀의 두 개의 기판 모두)을 다양한 구역에서 다른 방향으로 연마할 수도 있다. 균일한 배열을 유도하기 위해서 기판(또는, 기판들)을 연마한 후, 기판의 한 구역을 n-옥타데실디메틸 3-(트리메톡시실릴)프로필 암모늄 클로라이드 같은 표면 활성제로 코팅하여 코팅된 구역에서 이질동종 배열을 유도할 수도 있다. 당업자들은 많은 다양성을 알 것이다.

광중합 반응은 UV 조사에 의해 개시되는 것이 바람직하다. 즉, 일단 다중배향성으로 배열된 중간상을 얻으면, 실온 또는 실온 근처에서 UV에 중간상을 노광시킴으로써 중합체 매트릭스로서 고정될 수 있다.

중합반응은 15 내지 40 ℃ 사이에서 실시하는 것이 바람직하다. 광중합이 이루어지는 방법은 생성 중합체의 광학 특성에 영향을 줄 수도 있다. 따라서, 단량체상을 복제하는 광학 특성이 요구되는 경우, 중합반응이 신속하게 일어나도록 하는 고강도의 광원을 사용하는 것이 바람직한 것으로 보인다.

한편, 저강도 빛에 의해 야기된 저속 중합반응은 저 투과성을 갖는 중합체 필름 및 섬유를 생성하는 경향이 있다.

소량의 광개시제(바람직하게는 약 0.5 내지 약 2.0 중량%)를 중합성 단량체 조성물에 첨가하여 조성물의 UV 조사에 대한 반응성을 향상시킨다. 본 발명의 실시예 유용한 광개시제의 예로는 벤조페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-벤조일옥시 아세토페논, 2-클로로티오크산톤 및 2-히드록시시클로헥실 페닐 케톤이 있으며, 상기 모든 화합물들은 예로써 제시되었으며, 이들로 제한되지 않는다.

일반적으로, 광개시제는 미리 용융된 단량체 혼합물에 고형으로 첨가한다. 그후 이 혼합물을 UV 부재하에 재가열하여 광개시제를 용해시키고 이어서 냉각시켜서 네마틱 또는 스멕틱 중간상을 생성한다.

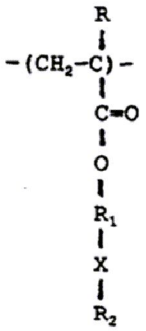
다중 배향으로 배열된 필름은 단량체 물질의 연속적인 광중합 반응에 의해 본 발명에 따라 제조될 수 있다. 예를들면, 등배향성-네마틱-스멕틱 순서의 상을 나타내는 액정에 의해 나타나는 상이한 배향성은 먼저 한 온도에서 중간상을 배향하고, 마스크를 사용하여 특정한 부위를 차단시키고 다른 부위(노광부위)에서의 배향을 고정하기 위하여 중간상을 조사함으로써 필름에 부여될 수 있다. 마스크를 제거하고 부분적으로 경화된 물질의 온도를 변화시켜서 미경화 부위가 상이한 배향을 갖도록 하며, 이것은 이어지는 조사시 두 번째 배향으로 고정될 수 있다. 이 기술을 확대하여 원하는 패턴의 다중 배향성을 갖는 필름을 제공하며 전술한 기술과 병행할 수도 있다.

본 발명의 방법은 액정 단량체를 배열한 후 중합시키는 것에 관한 것이며, 중합 이후에 선형 편광을 사용하여 메소겐을 재배열하거나 고분자 또는 그것의 일부를 가열함으로써 추가로 배향을 유도할 수도 있다.

본 발명에 유용한 액정 단량체는 실온 또는 거의 실온에서 그 자체 또는 다른 단량체와 함께 스멕틱(예, 스멕틱 A 또는 C) 또는 네마틱 중간상을 나타내며, UV-개시된 자유 라디칼 중합반응에 의하여 중합될 수

있으며, 현저하게 이질동종 또는 균일한 배향으로 배열될 수 있다. 하기 일반식(I)을 갖는 중합체를 형성하는 액정 단량체가 바람직하다:

화학식 1

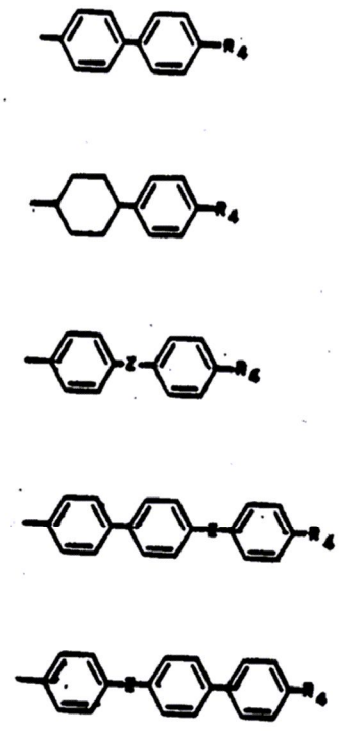


상기식에서 R은 수소 또는 CH_3 이고, R_1 은 -O-, -S- 또는  중 하나이상의 기에 의해 간섭되거나 비



간섭된 직쇄 또는 측쇄의 C_2 내지 C_{12} 알킬기이며; X 는 -O-, -S- 또는 또는 공유결합손이며; R_3 는 C_1 내지 C_4 의 알킬기 이며; R_2 는 하기식의 라디칼이다.

화학식 2



이중, Z는 -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, N=CH-

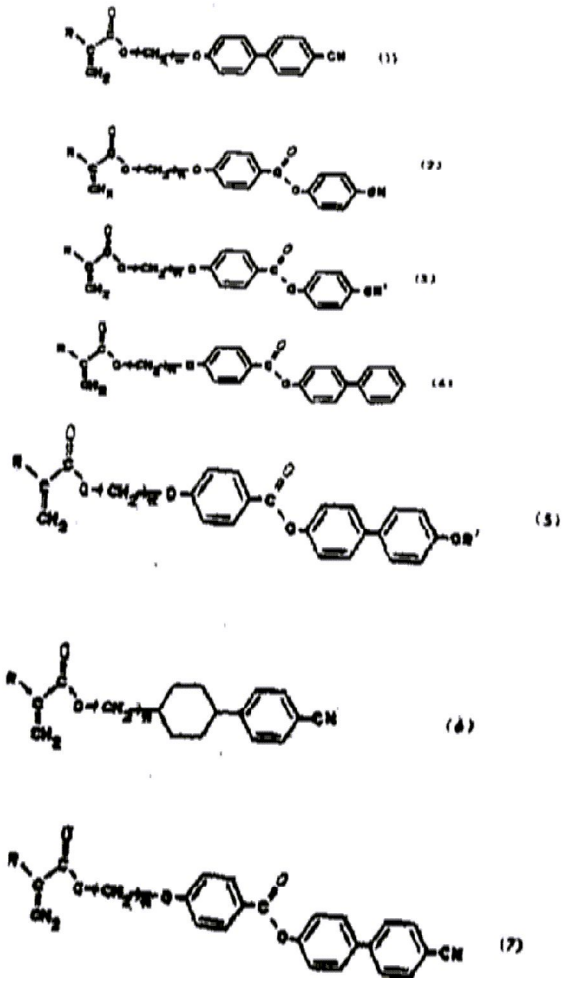
또는 -CH=N- 이고;

R_4 는 수소, Cl, Br, F, 니트로, 니트릴, C_1 내지 C_{12} 직쇄 또는 측쇄 알킬, C_5 내지 C_7 의 시클로알킬, C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C_1 내지 C_{12} 직쇄 또는 측쇄 알콕시카르보닐 또는 직쇄 또는 측쇄의 알킬 티올릴이다.

본 발명에 유용한 단량체의 구체적인 예는 이하에 제시하였으며 이것은 시아노비페닐류(1), 시아노페닐

벤조에이트류(2), 알킬옥시페닐 벤조에이트류(3), 비페닐 벤조에이트류(4), 알킬옥시비페닐 벤조에이트류(5), 시아노페닐 시클로헥산류(6) 및 시아노비페닐 벤조에이트류(7)로부터 유도된 것들이다. 하기 구조식에서, R 은 수소 또는 CH_3,n 은 2 내지 12이고, R` 는 C_1 내지 C_{12} 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.

화학식 3



상기 단량체의 합성은 기술이 공지되어 있다. 예를들면, 제1 유형의 단량체는 4`-(히드록시)-4-시아노비페닐을 오메가-브로모알콜로 알킬화시킨 후 상기 알콜을 아크릴로일 클로라이드 또는 메타크릴로일 클로라이드로 에스테르화 시킴으로써 제조된다. V.P.쉬베프, S.G. 코스트로민 및 N.A. 플레이트, Eur, Polym. J., 18,651(1982).

단량체 2,3,4 및 5는 4-하이드록시벤조산을 오메가-클로롤알콜로 알킬화하고 생성된 알콜을 아크릴산이나 메타크릴산으로 에스테르화하고 4-치환 벤조산을 산염화물로 전환시킨 후 4-치환 페놀 또는 4`-치환-4-하이드록시비페닐로 에스테르화시킴으로써 제조된다. M. 포르투칼, H. 링스도르프. R, 젠델, 마크로몰 Chem.,183,2311(1982). 용융시킨, 상기 단량체의 혼합물은 실온 근처로 냉각시켰을 때 네마틱 또는 스멕틱 중간상을 나타낸다. 많은 경우 상기 중간상들은 준안정적이며 시간 경과에 따라 하나 이상의 단량체의 결정화가 일어나 중간상이 파과된다. 결정화 형성 속도는 광범위하게 변화한다. 각종 단량체의 혼합물이 결정화경향을 억제함이 잘 알려져 있다. 따라서, 많은 경우에 있어서, 네마틱 또는 스멕틱 중간상은 수시간 내지 수일동안 결정화를 일으키지 않는다. 그 기간동안 중간상은 일반적인 저분자량의 네마틱 또는 스멕틱상의 특성을 갖는다. 결과적으로, 상기 중간산들은 배열되고 중화될 수 있다.

가교제로서 유용한 다기능성 단량체는 필요에 따라 단량체 액정에 첨가될 수 있다. 통상적인 가교제는 일반적으로 약 0.5 내지 약 5 중량 퍼센트 레벨로 첨가될 수 있다. 그 예로는 헥산디올 디메타크릴레이트와 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트 및 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜디메타크릴레이트 및 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜디메타크릴레이트 및 디아크릴레이트 및 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 디아크릴레이트가 있다. 이기능성 액정 단량체도 약 0.5 내지 약 30 중량% 범위로 액정 단량체에 첨가할 수 있다. 상기의 물질은 유럽 특허 출원 제 261,712호, 미국 특허 제 4,758,447호 및 미국 특허 제4,808,684호에 기재된 액정 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다. 본 발명의 조성물은 고해상도 영상화 필름, 포장용 필름, 여과막, 적층 필름, 편광필름, 광학 정보 저장 필름, 도파관 장치, 광학 섬유 등에 유용하며, 이 경우에, 다중 배향으로 배열된 메소겐은 단일 배향으로 배열된 유사한 필름 및 섬유보다 장점을 제공할 수 있다. 상기 필름과 섬유들은 당업자들에 의해 선택된 부위에서의 굴절지수에 대해 고도의 대조를 제공한다. 공간 굴

절지수의 주기적인 변화는 상기 필름과 섬유가 광학 통신 분야에 특히 유용하도록 한다. 상기 필름과 섬유는 다른 액정 물질에서 나타나지 않는 고도의 광학 투명도를 제공한다. 다중-배향성으로 배열된 필름과 섬유도 상기 고분자중 메소겐의 배향을 조절하여 유도해낸 독특한 기계적 특성을 갖는다. 레이져 배열 방법을 사용하여 제조한 필름 및 섬유는 그들의 배향의 고해상도로 인해 특히 유용하다.

본 발명은 다음예에 의해 설명되며, 이들은 예시일뿐 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니며 모든 %는 중량%이다.

[실시예 1]

본 실시예는 단량체 1a의 합성에서 사용되는 중간체, 4`-(6-브로모헥실옥시)-4-시아노비페닐의 제조를 설명한다.

4`-히드록시-4-시아노비페닐(7.8g, 40mmol), 탄산 칼륨(8.3g, 60mmol), 1,6-디브로모헥산(29.8g, 120mmol) 및 아세톤(80 mL)의 혼합물을 질소대기하에서 6시간(h)동안 가열 환류했다. 상기 아세톤을 농축한 후 잔여물을 에테르-디클로로메탄(4:1, 400mL)속에서 용해시켰다. 상기 용액을 유리 섬유를 통해 여과했다. 그 여과액을 물과 염수로 세척하고 마그네슘 설페이트상에서 탈수하고 농축했다. 0.1mm Hg에서 75℃로 Kugelrohr 증류에 의해 과량의 1,6-디브로모헥산을 제거했다. 포트속에 잔류한 물질은 에탄올(100mL)로 재결정하고, 고온에서 여과하고, 냉동기에서 냉각하여 브로마이드(9,6g, 67%)의 결정을 얻었다:

융점(mp) 65.5-66℃, 냉각시 63℃에서

중간상; NMR($CDCl_3$) 7.55(s, 4H), 7.49(d, 2H), 6.82(d, 2H), 3.91(t, 2H), 2.0-1.3(m,8H);

IR(CH_2Cl_2)2222, 1602 cm^{-1}

[실시예 2]

본 실시예는 단량체 1b의 합성중에 중간체, 4`-(8-브로모옥틸옥시)-4-시아노비페닐의 제조를 설명한다.

실시예 1에서 서술한 것과 같이 4`-히드록시-4-시아노비페닐을 1,8-디브로모옥탄으로 처리하여 브로마이드 결정을 얻었다.

(10.9g, 69%) :

mp 79-80℃; NMR($CDCl_3$) 7.55(s, 4H), 7.50(d, 2H), 6.85(d, 2H), 3.9(t, 2H), 3.35(t, 2H), 1.9-1.3(m,12H).

[실시예 3]

본 실시예는 단량체 1c의 합성에서의 중간체, 4`-(10-브로모데실옥시)-4-시아노비페닐의 제조를 설명한다.

실시예 1에서 설명한 것과 같이 4`-히드록시-4-시아노비페닐을 1,10-디브로모데칸으로 처리하여 브로마이드 결정을 얻었다.

(10.3g, 78%):

mp 69-71℃; NMR($CDCl_3$) 7.6(s, 4H), 7.5(d, 2H), 6.9(d, 2H), 3.95(t, 2H), 3.35(t, 2H), 3.35(t, 2H), 1.95-1,3(m, 16H); IR(KBr) 2238, 2222 1605cm^{-1}

[실시예 4]

본 실시예는 메타크릴레이트 단량체 1a의 제조를 설명한다.

실시예 1에서 설명한대로 제조된 4`-(6-브로모헥실옥시)-4-시아노비페닐(7.0g, 20mmol); 메타크릴산 칼륨(4.8g, 40mmol), 히드로퀴논(10mg), 및 증류 시킨 디메틸포름아미드(40mL)의 혼합물을 3시간동안 70-80℃로 가열했다. 그 혼합물을 물로 희석하고(200mL) 에테르-디크로로메탄(4:1, 200mL 분획물, 2번)으로 추출했다. 상기 추출물을 물로 씻고, 황산 마그네슘상으로 탈수한 후, 농축했다.

최종 수득한 고체를 무수 에탄올(90mL)로부터 재경정하고, 여과한 후 냉동기에서 냉각하여 1a의 결정을 얻었다(5.5g, 76%): mp 74-76℃; NMR($CDCl_3$) 7.55(s, 4H), 7.45(d, 2H), 6.82(d, 2H), 6.0(s, 1H), 5.45(s, 1H), 1.95-1.3(m, 11H);

IR(KBr) 2225, 1078 cm^{-1}

[실시예 5]

본 실시예는 메타크릴레이트 단량체 1b의 제조를 설명한다. 실시예 2에서 설명한 브로마이드를 실시예 4에서 설명된 메타크릴산 칼륨으로 처리하여 결정체 형태로 1b를 얻었다.

(4.9g, 63%): mp 71-73℃; NMR($CDCl_3$) 7.6(s, 4H), 7.48(d, 2H), 6,.9(d, 2H), 6.03(s, 1H), 5.5(s, 1H), 4.02(m, 4H), 2.0-1.3(m, 12H).

[실험예 6]

본 실시예는 메타크릴레이트 단량체 1c의 제조를 설명한다. 실시예 3에서 설명한 브로마이드를 실시예 4에서 설명한 메타크릴산 칼륨으로 처리하여 1c를 결정형으로 얻었다.

(5.9g, 66%): mp 69-70℃, 냉각 사이클내 47℃에서 중간상;

NMR($CDCl_3$) 7.55(s, 4H), 7.4(d, 2H), 6.85(d, 2H), 5.95(s, 1H), 5.45(s, 1H), 4.0(m, 4H), 2.0-1.3(m, 19H).

[실시예 7]

본 실시예는 단량체 2a의 제조에서의 중간체, 4-(10-히드록시데실옥시)벤조산의 제조를 설명한다.

4-히드록시벤조산(69.0g, 0.5mol), 10-클로로-1-데칸올(106g, 0.55mol), 수산화칼륨(75g, 1.15mol), 요오드화 칼륨(01g), 및 무수에탄올(300mL)혼합물을 18시간동안 기계 교반을 하면서 가열 환류했다. 상기 혼합물을 물(800mL)로 희석하고 실온에서 0.5시간 교반했다. 혼합물을 12N 염산(125ml)으로 산성화하고, 5시간 교반한다. 상기 물질을 밤새도록 정치시킨 뒤 여과했다. 그 고체를 물로 세척한 뒤 4일간 공기 건조했다. 그 고체를 테트라히드로푸란(300mL)로부터 재결정하여 4-(10-히드록시데실옥시) 벤조산을 얻었다(85.2g, 58%): mp115-117℃

NMR($CDCl_3$ + d_6 DMSO) 7.93(d, 2H), 6.85(d, 2H), 4.0(t, 2H), 3.52(t, 2H), 3.48(bs, 1H), 1.9-1.2(m, 16H).

[실시예 8]

본 실시예는 단량체 2a의 제조 중간체인, 4-(10-메타크릴로일옥시데실옥시)벤조산의 제조를 설명한다.

실시예 7에서 설명한 대로 제조한 4-(10-히드록시데실옥시)벤조산 (11.75g, 40mmol), 메타크릴산(34.4g, 0.4mol), 헥산(90mL), 톨루엔(130mL), p-톨루엔 술폰산(1.0g) 및 히드로퀴논(0.2g)의 혼합물을 4.5h동안 Dean-Stark 장치에서 환류시켰다. 그 혼합물을 실온으로 냉각하고, 불용성 고체를 여과했다. 그 여과액을 물(총1L)로 수차례 세척한 뒤, 황산 마그네슘으로 건조시키고 농축했다. 0.1mmHg에서 70℃로 Kugelrohr 증류에 의해 과량의 메타크릴산을 제거했다. 남아있는 잔여액을 테트라히드로푸란(40mL)중에 용해하고 헥산(300mL)로 희석했다. 소량의 불용성 물질을 여과하고, 상기 용액을 냉각하여 흰색 고체를 얻었다. (6.5g, mp 62-102℃).

칼럼 크로마토그래피를(실리카겔;헥산:에틸아세테이트, 4:1) 사용하여 정제된 샘플을 얻었다. (5.2g, 36%): mp61-103℃, 냉각사이클중 스멕틱 중간상, 103℃;

NMR($CDCl_3$) 9.45(bs, 1H), 8.03(d, 2H), 6.9(d, 2H), 6.03(s, 1H), 5.5(s, 1H), 4.1(t, 2H), 3.97(t, 2H), 1.9(s, 3H), 1.8-1.2(m, 16H).

[실시예 9]

본 실시예는 단량체 2a의 제조를 설명한다. 톨루엔(30mL)중의 4-(10-메타크릴로일옥시데실옥시)벤조산(3.62g, 10mmol)용액을 옥살릴 클로라이드(15mmol, 1.91g) 및 디메틸포름아미드 1방울과 함께 3시간동안 실온에서 교반했다. 감압하에서, 과량의 옥살릴 클로라이드 및 톨루엔(10mL)을 증발시켰다. 상기 산염화물 용액에, 4-시아노페놀(1.43g, 12mmol), 디클로로메탄(10mL) 및 트라에틸아민(21mmol)을 순차적으로 가했다. 상기 혼합물을 1시간동안 오일배스에서 60-65℃로 가열했다. 그 혼합물을 냉각하고, 에테르(150mL)로 희석하고, 1N염산, 물 및 염수로 세척했다. 상기 에테르 용액을 황산 마그네슘으로 건조시킨 후 농축하고, 에탄올로부터 재경정하여 고체(3.90g)을 얻었다. 칼럼 크로마토그래픽(실리카, 헥산-에테르; 4:1)에 의한 추가 정제와 에탄올로부터의 재경정에 의해 단량체 2a를 얻었다.(3.6g, 78%): mp 59.5-59.7℃, 53℃에서의 냉각사이클에서 결정화됨:

NMR($CDCl_3$) 8.03(d, 2H), 7.62(d, 2H), 7.25(d, 2H), 6.88(d, 2H), 6.0(s, 1H), 5.45(s, 1H), 4.2-3.9(m, 4H), 1.9(s, 3H), 1.8-1.2(m, 16H); IR(KBr)2225, 1730, 1720, 1712, 1640, 1603 cm^{-1}

[실시예 10]

본 실시예는 단량체 2b의 제조중의 중간체인, 4-(6-히드록시헥실옥시)벤조산의 제조를 설명한다.

4-히드록시벤조산(138g, 1,0mol) 및 6-클로로-1-헥사놀(150g, 1.1mol)의 혼합물을 실시예 7에서와 같이 처리하여 고체를 얻었다.

(101.2g, mp 127-132℃)

테트라히드로푸란으로부터 상기 고체 일부를 재결정하여 순수한 4-(6-히드록시헥실옥시) 벤조산을 얻었다 : mp 132-135℃

[실시예 11]

본 실시예는 단량체 2b의 제조중의 중간체, 4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시)벤조산의 제조를 설명한다. 실시예 10에서 설명된 대로 제조된 4-(6-히드록시헥실옥시) 벤조산(24.0g, 0.10mol) 용액을 실시예 8과 같이 메타크릴산으로 처리하고, 테트라히드로푸란-헥산(1:2)으로부터 재결정하여 4-(6-메타크릴로일헥실

옥시) 벤조산을 얻었다.

(19.9g, 67%): mp 81-94℃, 네마틱 중간상;

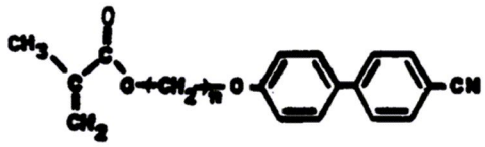
NMR($CDCl_3$) 9.82(bs, 1H), 8.0(d, 2H), 6.87(d, 2H), 6.05(s, 1H), 4.15(t, 2H), 4.0(t, 2H), 1.9(s, 3H), 1.85(m, 8H).

[실시예 12]

본 실시예는 단량체 2b의 제조법을 설명한다.

실시예 11에서 설명된 대로 제조된 4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시)벤조산(8.9g, 30mmol) 용액을 실시예 9에서와 같이 처리하여 흰 고체를 얻었다. (6.75g, 55%, mp 54-57℃). 다음에 실리카겔 크로마토그래피(헥산-에테르, 3:1)에 의한 추가 정제와 에탄올로부터의 재결정을 통하여 순수한 단량체 2b를 얻었다. : mp 64.3-65.3℃; 40.2℃의 냉각사이클에서 네마틱상; NMR($CDCl_3$) 8.05(d, 2H), 7.67(d, 2H), 7.28(d, 2H), 6.90(d, 2H), 6.02(s, 1H), 5.5(s, 1H), 4.25-3.9(m, 4H), 1.9(s, 3), 1.85-1.30(m, 8H): IR($CHCl_3$)2225, 1738, 1715, 1635, 1600 cm^{-1}

화학식 4



괄호안의 숫자는 냉각사이클에 관한 것이다.

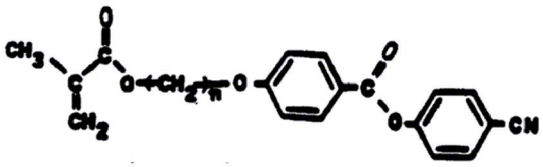
[표 1]

표 1

실시예	화합물 번호	n	융점(℃)
4	1a	6	74-76
5	1b	8	71-73
6	1c	10	69-70(47.0 네마틱)

괄호안의 숫자는 냉각사이클에 관한 것이다.

화학식 5



[표 2]

표 2			
실시예	화합물 번호	n	융점(℃)
9	2a	10	59.5-59.7
12	2b	6	64.3-65.3(40.2 네마틱)

[실시예 13]

본 실시예는 단량체 4의 제조법을 설명한다.

4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시)벤조산(15.3g, 50mmol)을 실시예 12에서와 같이 옥살릴 클로라이드 및 4-페닐페놀로 처리하여 흰 고체를 얻고, 이것을 에틸 아세테이트-헥산으로부터 재결정하여 단량체 4를 얻었다 (14.4g, 63%) : mp 66.6℃, 72.2℃의 스맥틱상, 90.2℃의 네마틱상; NMR(CDCl) 8.26-7.9(m, 2H), 7.65-7.05(m, 9H), 6.96-6.7(m, 2H), 6.01(s, 1H), 5.43(s, 1H), 4.06(t, 2H), 3.86(t, 2H), 1.9(s, 2H), 1.8-1.2(m, 8H).

[실시예 14]

본 실시예는 단량체 3의 제조법을 설명한다.

4-(6-메타크릴로옥시헥실옥시)벤조산(15.3g, 50mmol)을 실시예 12에서와 같이 옥살릴 클로라이드 및 4-메톡시페놀로 처리하여 흰 고체를 얻고, 이것을 에틸 아세테이트 헥산으로부터 재결정하여 단량체 3을 얻었다 (10.9g, 53%) : mp 46℃, 44℃의 냉각사이클내에서 네마틱상 발견; NMR(CDCl) 8.207.9(m, 2H), 7.23-6.65(m, 6H), 6.0(s, 1H), 5.45(s, 1H), 4.26-3.82(2t, 4H), 3.39(s, 3H), 1.9(s, 3H), 1.86-1.3(m, 8H).

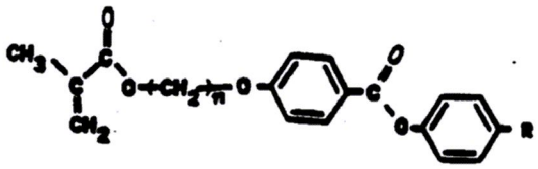
[실시예 15]

본 실시예는 본 발명의 액정 단량체에서 기교제로서 유용한 이작용성 단량체의 제조를 설명한다.

4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시) 벤조산(9.19g, 30mmol)을 실시예 12에서와 같이 옥살릴 클로라이드 및 히드로퀴논(1.48g, 13mmol)으로 처리하여 흰색고체를 얻었다 (7.28g, 81%) : mp 63.0℃, 83.7℃의 스멕틱 중간상 및 137.7℃의 네마틱 중간상;

NMR(CDCl) 8.9-8.16(m, 4H), 7.36-6.9(m, 8H), 5.94(s, 2H), 5.56(s, 2H), 4.20-3.8(m, 8H), 1.84(s, 6H), 1.8-1.16(m, 16H).

화학식 6



[표 3]

표 3

실시예	화합물 번호	n	R	용융점 (℃)
13	4	6	페닐	66.6 S 72.2 N 90.2 I*
14	3	6	OCH_3	46.0℃(44.0 네마틱**)
15	5	6	4-메톡시-페닐	-

* S = 스멕틱, N = 네마틱, I = 등방성
** 괄호안의 번호는 냉각사이클을 뜻한다.

[실시예 16]

이 실시예는 이질동종의 네마틱 중간상을 보이는 제제를 얻기 위한 단량체의 혼합을 기술하고 있다.

단량체 1a(45 mg)과 1c(45mg)을 혼합하고 고온 공기 스트림에서 용융하여 네마틱 유체를 생성시켰다. 이 혼합물의 샘플을 현미경 슬라이드와 커버 슬립사이에 놓고 Mettler FP 52 온도 조절을 사용하여 Mettler FP 5 고온 스테이지에서 등방점 이상으로 가열했다. 샘플을 분단 3℃씩 냉각했다. 네마틱상은 43.8℃ 내지 실온에서 분명했다. 네마틱상은 실온에서 약 1일동안 결정화한다.

[실시예 17]

이 실시예는 이질동종 네마틱 중간상을 얻기 위해 단량체를 혼합하는 것이다.

단량체 1a(90mg), 1b(90mg) 및 1c(90mg)을 혼합하고 용융하여 네마틱 유체를 생성했다. 이 물질의 샘플은 43.0℃에서 실온으로의 냉각 싸이클에서 네마틱상을 보였다. 샘플은 실온에서 약 2일 동안 결정화되었다.

[실시예 18]

이 실시예는 이질동종 네마틱 중간상을 얻기위해 단량체를 혼합하는 것이다.

단량체 2a(102mg)와 2b(102mg)을 혼합하고 용융하여 44.0℃에서 실온으로의 냉각 싸이클에서 네마틱상을 보이는 네마틱 유체를 얻었다. 이 물질은 실온에서 하루 동안 결정화했다.

[실시예 19]

이 실시예는 네마틱 중간상 온도범위에 첨가된 광개시제의 효과를 설명하는 것이다.

2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(Irgacure 651, Ciba-Giegy, Ardsley, New York)(5mg, 2.5중량%)을 실시예 18에 기술된 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 가열하여 균질하게 했다. 상기 혼합물은 36.5℃에서 실온으로의 냉각싸이클에서 네마틱상을 보였다.

상기 물질은 실온에서 약 1일 동안 결정화되었다.

[실시예 20]

이 실시예는 네마틱상을 이질동종의 배향으로 배열하는 것이다. 유리 현미경 슬라이드를 RBS-35 비이온성 계면활성제(Pierce Chemical Co., Rockford, I1, 61105)와 탈이온화 증류수의 50:50 혼합물로 0.5h동안 소니케이트함으로써 세척한 후, 아세톤, 메탄올 및 탈이온화 증류수로 각각 0.5h동안 연속적으로 소니케이트 했다.

실시예 17에 기술된 네마틱 단량체 조성물을 세척된 유리 현미경 슬라이드에 놓았다. 샘플을 10 미크론 유리 섬유 스페이서를 사용하여 또 다른 깨끗한 슬라이드로 덮었다. 상기 샘플을 약 5분 동안 방치하여 균일한 이질동종 배향성이 형성되게 했다.

[실시예 21]

이 실시예는 네마틱 단량체상을 이질동종의 배향으로 배열하는 것이다.

실시예 20에 기술된 대로 세척된 유리 슬라이드를 메탄올 중의 1중량% n-옥타데실디메틸 3-(트리메톡시실릴)프로필 암모늄 클로라이드(Petrarch Inc., Bristol. Pa.) 용액으로 3000RPMS로 1분 동안 3000 RPM에서 스핀 코팅했다. 코팅된 플레이트를 100℃에서 1시간동안 경화했다. 두 개의 코팅된 플레이트 사이에 10 미크론 유리 섬유 스페이서를 끼워넣고 금속 고정성 에폭시를 사용하여 플레이트 들을 밀봉시킴으로써 코팅된 플레이트로부터 얇은 셀을 제조했다.

셀의 양쪽 끝에 두 개의 구멍을 에폭시 결합시 남겨두어 물질이 모세관 충진되게 했다. 이어서 셀을 열총으로 50-60℃로 가온한 후 실시예 17에 기술된 네마틱 조성물의 작은 샘플을 셀의 충진구멍중 하나에 놓았다. 셀은 모세관작용에 의해 급시 채워졌다. 셀을 충진시킨 후, 샘플을 실온으로 냉각시키고 수분동

안 방치하여 균일한 이질동종의 배향성이 형성되게 했다.

[실시예 22]

이 실시예는 네마틱 단량체상을 균일한 배향성으로 배열하는 것이다. 실시예 20에서 기술한 대로 세척된 유리 플레이트를 1-메틸-2-피롤리디논중의 1중량%실리콘 폴리이미드(Gereral Electric, SPI-1000)용액으로 스핀 코팅했다.

코팅된 플레이트를 100℃에서 1시간동안 그리고 225℃에서 두시간 동안 경화했다. 플레이트의 코팅된 표면을 광택용 천으로 연마했다. 두 개의 처리된 플레이트를 전 실시예에 기술된대로 함께 결합시켜 충진시켰다. 셀들을 실온에서 방치하여 균일한 배향을 형성하게 했다.

[실시예 23]

이 실시예는 네마틱 단량체상을 균일한 배향으로 배열하는 것이다.

실시예 20에 기술된대로 세척한 유리 슬라이드를 메탄올중의 1중량% Nylon Elvamide(E.I.Dupont de Nemours and Company, Wilmington, DE)용액으로 스핀 코팅했다. 코팅된 유리를 1시간동안 100℃로 가열했다. 코팅된 유리 플레이트를 광택천으로 연마했다. 두 개의 유리 플레이트를 실시예 22에 기술된대로 함께 겹쳐서, 밀봉시키고, 네마틱 단량체로 충진했다. 셀들을 실온에서 방치하여 균일한 배향을 갖게 했다.

[실시예 24]

이 실시예는 네마틱 단량체 중간상을 이질동종의 배향으로 중합시켜서 동일한 배향을 나타내는 중합체상을 생성하는 것이다.

실시예 20과 마찬가지 방법으로 셀을 제조했다. 실시예 17에 기술된 네마틱 단량체 혼합물에 1중량%의 Irgacure 651을 첨가했다. 상기 셀을 빛을 차단한채 50-60℃에서 단량체 혼합물로 충진했다.

셀을 실온으로 냉각시켜서 방치함으로써 균일한 이질동종의 배향을 갖게했다. 샘플을 1분동안 UV(200와트 Hg 아크, 광원으로부터 6-9인치)에 노광시켰다. 이질동종 배향성이 고정되었다. 셀을 열어서 독립해 있는 필름을 생성했다.

[실시예 25]

이 실시예는 균일한 배향을 보이는 중합체 필름을 제조하는 것이다. 실시예 22에 기술된 대로 셀을 제조했다. 실시예 17에 기술된 네마틱 단량체 혼합물에 1중량%의 Irgacure 651을 첨가했다. 셀을 빛을 차단한 채 이 혼합물로 50-60℃에서 충진했다. 셀을 방치하여 균일한 배향을 갖게 했다. 셀을 1분동안 UV(200와트 Hg 아크, 광원으로부터 6-9인치)조사했다. 셀은 고정된 균일배향을 보였다. 셀을 열어서 독립해있는 필름을 수득했다.

[실시예 26]

이 실시예는 전기장을 사용하여 네마틱 단량체를 이질동종의 배향으로 배열하는 것이다.

인듐-주석 산화물이 코팅된 유리 플레이트를 실시예 20에 기술된대로 미리 세척한 후 실시예 22에 기술된 대로 12.5중량%의 실리콘 폴리이미드로 코팅했다. 폴리이미드층 상부를 실시예 21에 기술된대로 메탄올중의 n-옥타데실디메틸 3-(트리메톡시실릴)프로필 암모늄 클로라이드 박층으로 코팅했다.

실시예 21에 기술된대로 처리된 유리 플레이트로부터 셀을 제조했다. 유리 플레이트들을 맞붙침으로써 유리 플레이트를 일부가 겹치게 했고 와이어 납을 부착했다. 전도성 에폭시를 사용하여 노광된 인듐 주석 산화물 코팅물에 와이어를 부착하여 전기적 접촉을 제공했다. 셀을 전 실시예에서 사용된 단량체 조성물로 충진했다. 30VAC의 AC 전압; 스퀘어 웨이브(square wave); 1KHz를 셀에 적용했다.

매우 균일한 이질동종의 배열을 수득했다. 전기장이 걸린 채 샘플을 약 1분동안 UV(200와트 Hg아크)에 노광했다.

이질동종의 배향이 중합체 매트릭스로 고정되었다.

셀을 열었을 때, 매우 균일한 이질동종의 배열을 보이는 독립해 있는 중합체 필름을 얻었다.

[실시예 27]

이 실시예는 중합가능한 단량체 혼합물을 선택적으로 배향하기 위해 레이져 배열을 사용하고 광중합함으로써 다중 배향성 중합체 필름을 제조하는 것이다.

1-메틸-2-피롤리디논증의 5중량% 실리콘-폴리이미드 용액에 2.5중량%의 이색 비스아조 염료 5(명세서 표에 수록됨)을 첨가했다. 용액을 0.45 미크론 테플론 멤브레인으로 여과하고 미리 세척한 유리 기판에 스핀 코팅했다.

2분의 잔류시간 후 1분동안 300 rpm 코팅된 플레이트를 100℃에서 1시간 동안, 그리고 225℃에서 2시간동안 경화했다. 상기 플레이트를 유리 장축과 평행하게 천을 따라 2회 움직임으로써 광택용 천으로 연마했다.

이어서, 11 미크론 유리섬유를 하나의 코팅된 유리기판에 놓고 다른 하나의 코팅된 유리기판을 그것의 상부에 맞붙였다(코팅물은 수득한 셀의 내면에 존재했다.) 두 유리기판을 클램프를 사용하여 11 미크론

간격으로 압축하고 에폭시를 가장자리에 가하고 에폭시를 5분동안 경화했다. 셀의 반대쪽 가장자리 두면을 붙이지 않고 남겨 놓았다.

셀을 액정으로 충진하기 전에 제2도에 기술된 시스템으로 빛에 노광했다(연속한 두 개의 렌즈사용). 편광원은 514.5nm 파장에서 대략 1.2 와트의 최대 출력을 갖는 아르곤 레이져(Model No. 2020-03, Spectra-Physics, Piscataway, New Jersey)였다.

제2도에 두 화살표로 나타낸 것처럼 레이져를 수직으로 편광했다. 레이져광은 샘플에 대한 노광시간을 조절하기 위해 다양한 카메레 셔터상에 입사되었다. 셔터를 열었을 때, 직경이 4mm인 레이져 광선이 통과했다. 렌즈를 사용하여 1cm로 팽창하였다.

레이져선을 제2도에 나타낸대로 유리기판 평면과 수직으로 조사했다. 입사광 편광은 셀의 선형 연마 방향과 평행했다.

빈 셀위에 검은 잉크에 의해 형성된 상을 갖는 폴리에스테르 포토마스크를 올려 놓았다(빛에 노광되지 않은 부위는 검은상 부위로 덮여진다). 상기셀을 광학벤치 위에 올려 놓아서 연마 방향이 수직이 되게했다. 상기 셀을 1분동안 빛의 수직편광의 레이져광선(직경: 1cm, 514.5nm)으로 조사했다.

레이져 출력은 약 0.85 와트였다. 셀을 꺼내는 약 60℃로 가온한 후, 1기압 하에서 모세관 작용에 의해 실시예 24에 기술된 액정 단량체 혼합물로 충진했다.

샘플을 실온으로 냉각시키고 수분동안 방치했다.

상기 과정동안 샘플을 UV로부터 보호했다.

배열이 형성된 후, 마스크의 상은 셀에서 뚜렷했다.

조사된 부위는 연마방향에 수직으로 배향되고 가려진 부위는 연마 방향에 평행한 본래의 배열을 유지한다. 샘플을 교차된 편광기 사이로 관찰했을 때 배열에 있어서 이런 대조가 뚜렸했다.

셀을 1분동안 블랙 램프 UV 광원하에 놓아서 네마틱상을 광중합화했다. 중합 반응 후 액정의 두 개의 뚜렷한 배열 방향이 중합체 필름에 그대로 남아있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

네마틱 또는 스멕틱 액정 단량체를 배열시키고 상기 액정 단량체를 광중합시키는 것을 포함하는 액정중합체 제조 방법에 있어서, 상기 액정 단량체는 이것을 광중합시키기 전에 상기 액정 단량체의 분자축이 둘 이상의 구역에서 다른 방향으로 배향되도록 배열되며 상기 구역 중 하나 이상이 선형 편광으로 배열되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단량체를 통상적인 방법 또는 선형 편광을 사용하여 제1의 이질 동종배향 또는 균일한 배향으로 배열시키고, 선형 편광을 사용하여 제2배향으로 배열시키는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 하나 이상의 구역의 상기 액정 단량체는 배열된 비등방성 흡수 분자를 포함하는 기판에 의해 배열되고, 상기 비등방성 흡수 분자는 선형 편광을 사용하여 배열시키는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 기판이 비등방성 흡수 분자를 함유하는 코팅물을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 비등방성 흡수 분자가 2색 염료인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 표면 배열이 액정단량체에서 다른 메소겐의 배향을 유도하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 2색 염료가 약 150nm 내지 약 2000nm 사이의 흡수 밴드를 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 2색 염료가 약 400nm 내지 약 2000nm 사이의 흡수 밴드를 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제2항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 상기 선형 편광은 파장이 약 400㎚ 내지 약 2000㎚ 범위인 레이져 광선인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제2항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 상기 광중합 반응이 자외선 조사에 의해 개시되고, 상기 단량체는 광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

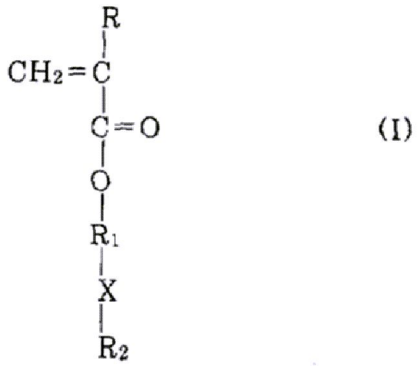
제10항에 있어서, 상기 단량체가 광개시제 약 0.5중량% 내지 약 2.0 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 광개시제가 벤조페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-벤조일옥시아세토페논, 2-클로로티오크산톤 및 2-히드록시시클로 헥실 페닐 케톤으로 구성되는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

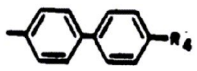
청구항 13

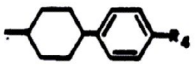
제2항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 상기 액정 단량체가 하기 일반식(I)을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

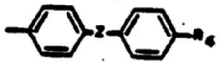


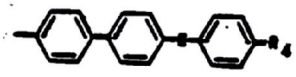
(I)

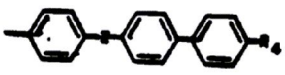
상기 식중에서, R은 수소 또는 CH_3 이고; R_1 은 -O-, -S- 또는  기중 하나 또는 그 이상의 기에 의해 간섭 또는 비간섭되는 직쇄 또는 측쇄의 C_2- 내지 C_{12}- 알킬이며; X는 -O-, -S- 또는  , 또는 공유결합손이고; R_3 은 C_1- 내지 C_4- 의 알킬기이며; R_2 는 일반식,











의 라디칼로서, 식중 Z는 -CO-O-, -O-CO, -CH=CH-, -N=CH- 또는 -CH=N-이고, R_4 는 수소, Cl, Br, F, 니트로, 니트릴, C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C_5 내지 C_7의 시클로알킬, C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시카르보닐 또는 직쇄 또는 측쇄의 알킬티올릴이다.

청구항 14

제2항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 상기 수득한 중합체가 필름 또는 섬유 형태인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

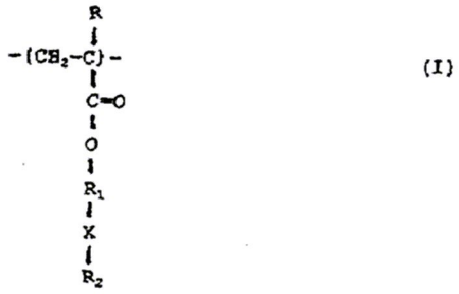
제14항에 있어서, 상기 수득한 중합체가 필름 형태인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 수득한 중합체가 섬유 형태인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

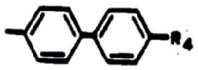
청구항 17

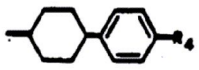
네마틱 또는 스멕틱 액정 중합체로서, 상기 중합체의 분자축이 둘 이상의 구역에서 다른 방향으로 배향되며 상기 주합체가 하기 일반식(I)을 갖는 것을 특징으로 하는 네마틱 또는 스멕틱 액정 중합체 :

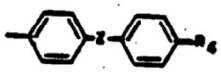


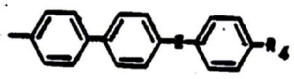
(I)

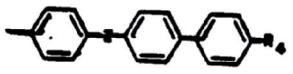
상기 식중에서, R 은 수소 또는 CH_3 이고 ; R_1 은 -O-, -S- 또는  기중 하나 또는 그 이상의 기에 의해 간섭 또는 비간섭되는 직쇄 또는 측쇄의 C_2- 내지 C_{12}- 알킬기이며 ; X는 -O-, -S- 또는  , 또는 공유 결합손이고 ; R_3 은 C_1-내지 C_4-의 알킬기이며 ; R_2 는 일반식,











의 라디칼로서, 식중 Z는 -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-,-N=CH- 또는 -CH=N- 이고, R_4 는 수소, Cl, Br, F, 니트로, 니트릴, C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C_5 내지 C_7 의 시클로알킬, C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시카르보닐 또는 직쇄 또는 측쇄의 알킬티올릴이다.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 중합체가 기판에 접착되는 것을 특징으로 하는 액정 중합체.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 중합체가 액정 디스플레이 셀의 일부인 것을 특징으로 하는 액정 중합체.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 중합체가 그 자체로 독립 구조물인 중합체 필름 또는 섬유인 것을 특징 으로 하는 액정 중합체.

청구항 21

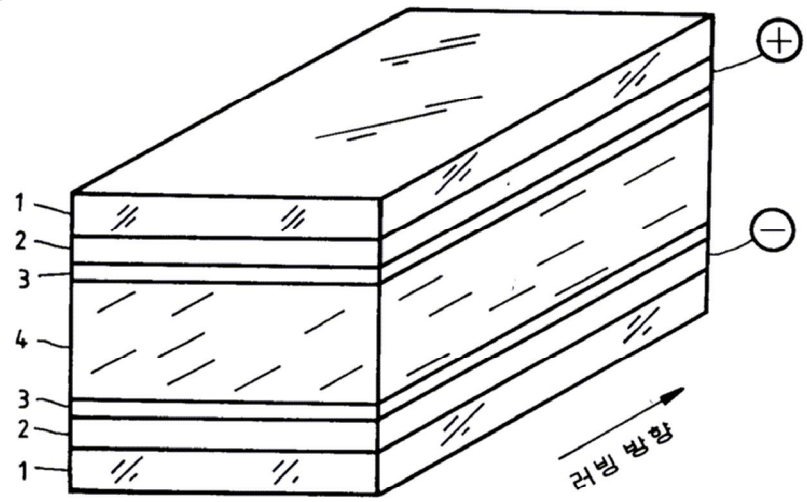
제17항 내지 제20항중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체가 필름 형태인 것을 특징으로 하는 액정 중합체.

청구항 22

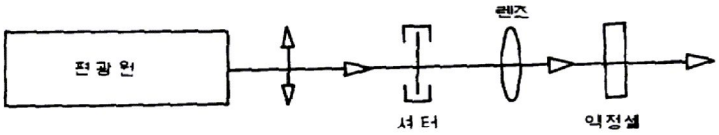
제17항 내지 제20항중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체가 섬유 형태인 것을 특징으로 하는 액정 중합체.

도면

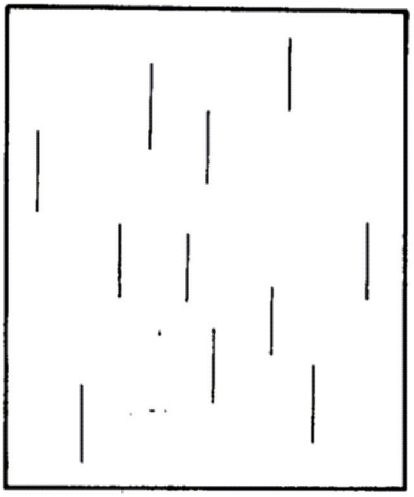
도면1



도면2



도면3



도면4

