

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4197318号
(P4197318)

(45) 発行日 平成20年12月17日 (2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日 (2008.10.10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 220/30 (2006.01)

C O 8 F 220/30

C O 8 F 2/44 (2006.01)

C O 8 F 2/44

B

C O 8 L 33/14 (2006.01)

C O 8 L 33/14

C O 8 K 5/3437 (2006.01)

C O 8 K 5/3437

C O 9 D 4/02 (2006.01)

C O 9 D 4/02

請求項の数 20 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-518721 (P2004-518721)
 (86) (22) 出願日 平成15年7月4日 (2003.7.4)
 (65) 公表番号 特表2006-505632 (P2006-505632A)
 (43) 公表日 平成18年2月16日 (2006.2.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/007201
 (87) 国際公開番号 W02004/005427
 (87) 国際公開日 平成16年1月15日 (2004.1.15)
 審査請求日 平成17年3月4日 (2005.3.4)
 (31) 優先権主張番号 10230388.6
 (32) 優先日 平成14年7月5日 (2002.7.5)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

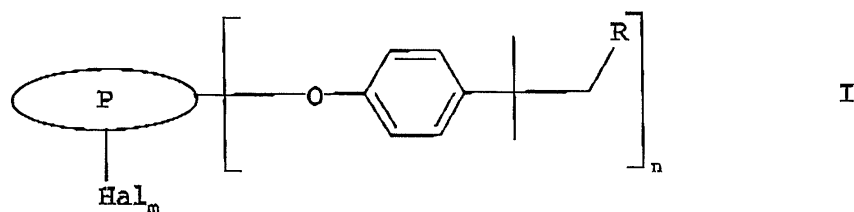
(54) 【発明の名称】 断熱被覆を製造するための組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) 少なくとも1種の、一般式I:

【化 1】



[式中、

P は、塩基及び求核基に対して安定で、場合によりアリール置換基を有し、かつ、-CO-NH-CO-、-COOH及び-CO-O-CO-基から成る基を含有しない、共役多環状基を表わし、

R は、C₁ ~ C₈-アルキル基 (その炭素鎖は、-O-、-S-、-NR¹-、-CO-及び-SO₂-から成る群から選択される1個以上の基によって遮断されていてよく、かつ、この際、炭素鎖は、C₁ ~ C₆-アルコキシ及び1個の窒素原子を介して結合し、かつ、他のヘテロ原子を含有していてもよい、及び/又は、芳香族であってもよい、5 ~ 7-員の複素環基から成る群から選択される同じ又は異なる基で一置換又は多置換され

ていてもよい)又は $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキル基(その炭素骨格は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CO-$ 及び $-SO_2-$ から成る群から選択される1個以上の基によって遮断されていてよく、この際、炭素骨格は、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルによって一置換又は多置換されていてよい)を表わし、

R^1 は、水素又は $C_1 \sim C_6$ -アルキルを表わし、

Halは、塩素及び/又は臭素を表わし、

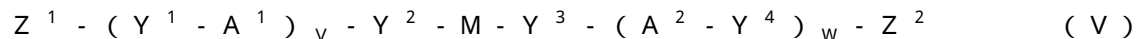
mは、0~15の数を表わし、かつ

nは、1~16の数を表わし、この際、合計 $m+n \leq 16$ である]の放射線吸収性の三級-アルキルフェノキシ置換の多環状化合物A

及び

10

ii) a) 式V:



[式中、

Z^1 、 Z^2 は、これを介して重合が行なわれ得る同じ又は異なる反応基又はそのような反応基を含有する基を表わし、この際、反応基とは、 $C=C$ -二重結合のことであり；

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、相互に無関係で、化学結合、 O 、 S 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-N(R^3)-$ 、 $-N(R^3)-CO-$ 、 $-N(R^3)-CO-O-$ 、 $-O-CO-N(R^3)-$ 、 $-N(R^3)-CO-N(R^3)-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ を表わし、

この際、 R^3 は水素又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルを表わし；

20

A^1 、 A^2 は、酸素、硫黄、非置換又は一置換された窒素によって遮断されていてよい直鎖状の $C_2 \sim C_{12}$ -アルキレン基から選択される同じ又は異なるスペーサーであり、この際、これらの遮断基は隣接してはならず；この際、アミン置換基は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を包含し、この際、アルキレン鎖は弗素、塩素、臭素、シアン、メチル又はエチルによって置換されていてよく；

v及びwは、0又は1であり；

Mは、一般式VI:



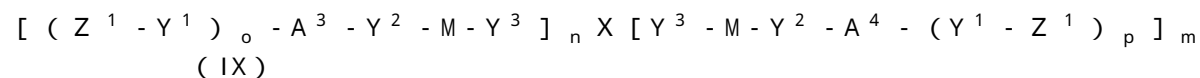
を有するメソゲン基を表わし、

この際、Tは、同じ又は異なる2価の同素環状脂肪族系、複素環状脂肪族系、同素芳香族系又は複素芳香族系基を表わし、

30

Y^5 は、同じ又は異なる架橋結合員 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CH_2-S-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH=N-$ 又は $-N=CH-$ 又は直接結合であり、かつ

mは、0~3の整数を表わす]の少なくとも1種のアキラルでネマチックの二官能的に重合可能なモノマー及び一般式IX:



[式中、 Z^1 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及びMは、前記のものであり、

o、pは0又は1を表わし、この際、o及びpは同時に0を表わしてはならず、

40

A^3 及び A^4 は、同じ又は異なっていて、かつ

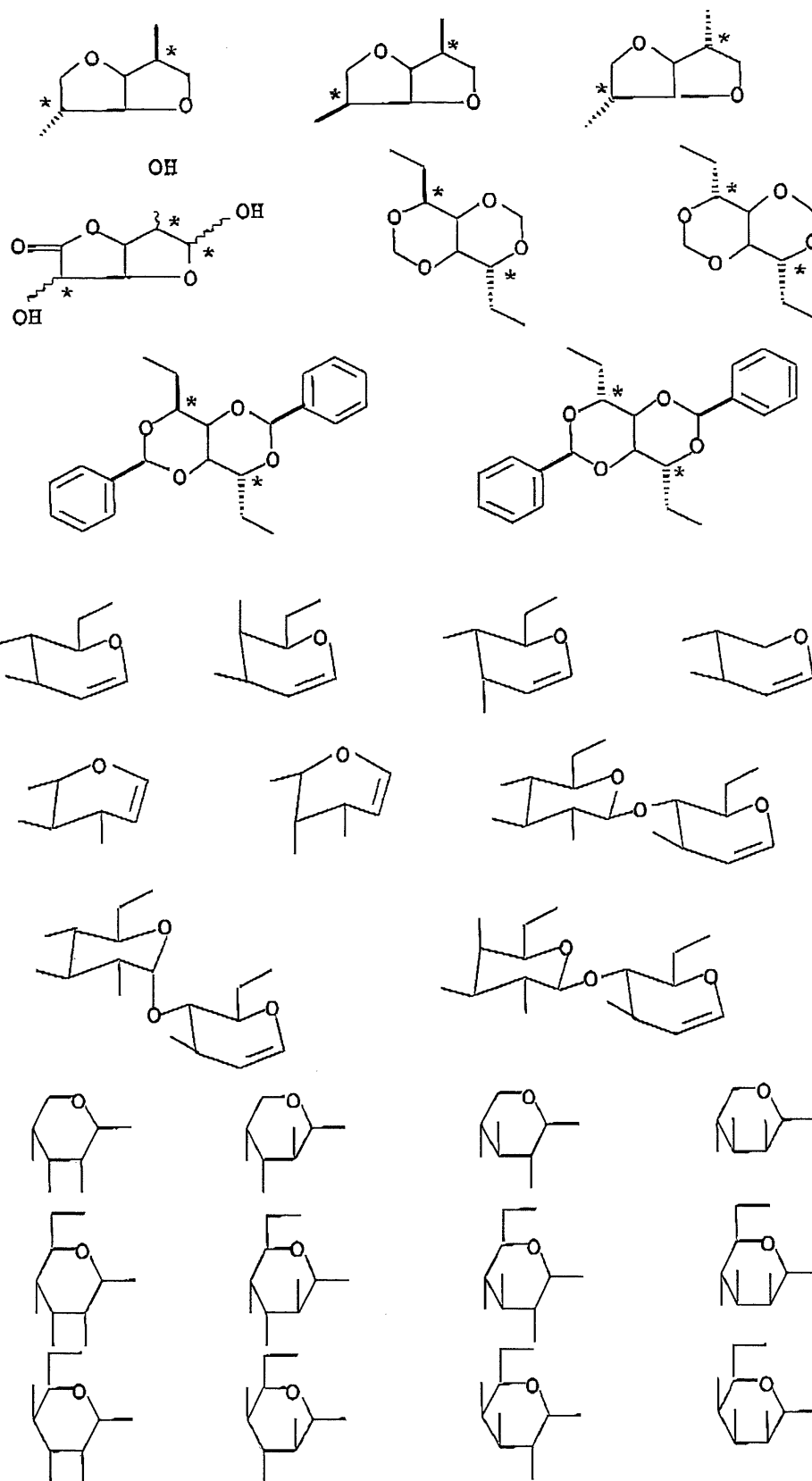
A^3 は、 $o=1$ である場合には、 A^1 と同様に定義され、又は $o=0$ である場合には、酸素、硫黄、非置換又は一置換された窒素によって遮断されていてよい直鎖の $C_2 \sim C_{12}$ -アルキレン基を表わし、この際、これらの遮断基は隣接してはならず；この際、アミン置換基は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を包含し、この際、アルキル基は、弗素、塩素、臭素、シアン、メチル又はエチルによって置換されていてよく、

A^4 は、 $p=1$ である場合には、 A^1 と同様に定義され、又は $p=0$ である場合には、酸素、硫黄、非置換又は一置換された窒素によって遮断されていてよい直鎖の $C_2 \sim C_{12}$ -アルキル基を表わし、この際、これらの遮断基は隣接してはならず；この際、アミン置換基は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を包含し、この際、アルキル基は、弗素、塩素、臭素、

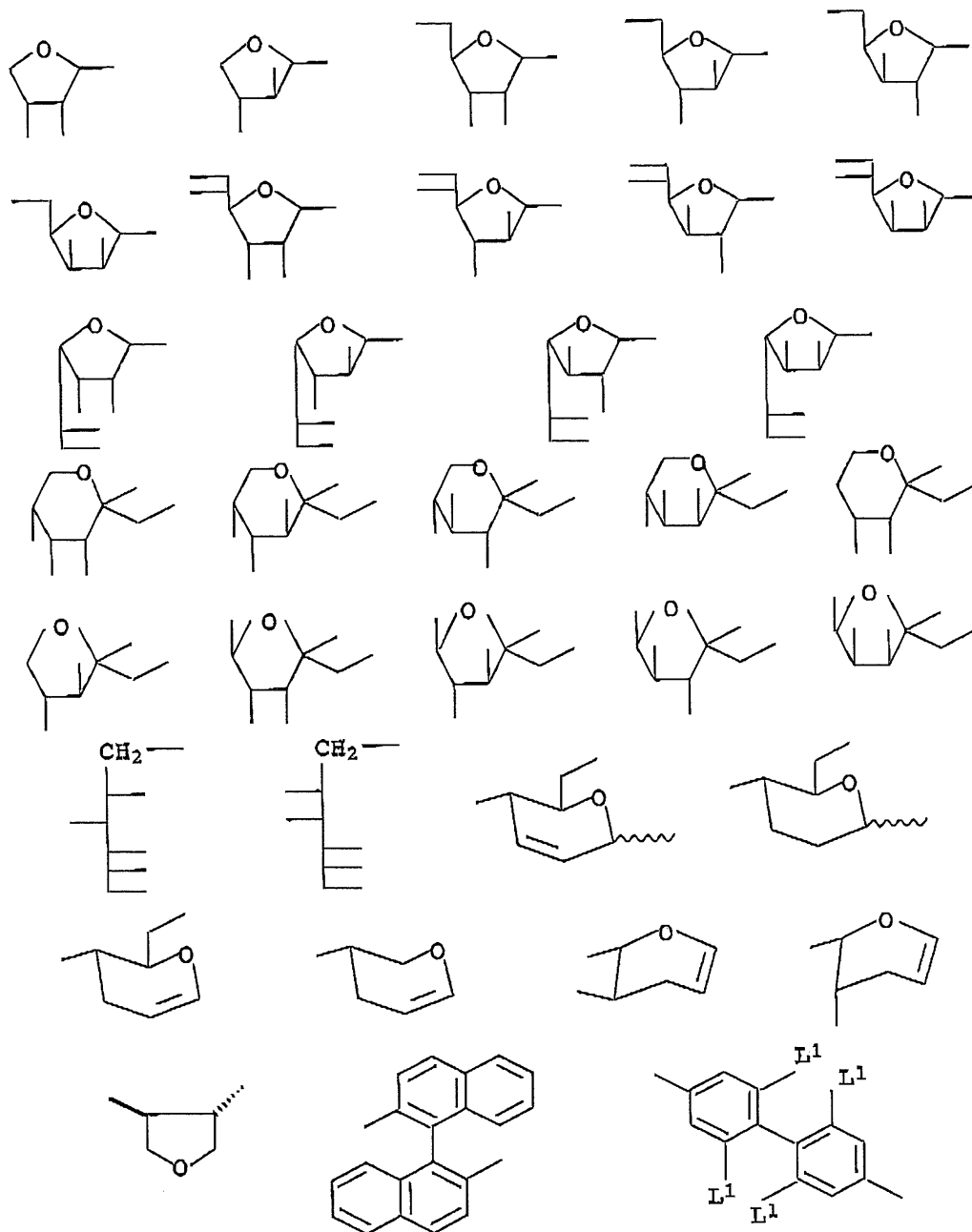
50

シアン、メチル又はエチルによって置換されていてよく、
かつn及びmは、0、1又は2を表わし、この際、合計n+mは、1又は2であり；かつ
Xは、以下の式

【化2】



【化 3】



10

20

30

から選択されるキラル基を表わし、この際、 L^1 は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、ハロゲン、 $COOR^5$ 、 $OCOR^5$ 、 $NHCOR^5$ であり、かつ、 R^5 は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は水素を表わす」の少なくとも1種のキラルの重合可能なモノマーを含有する少なくとも1種の硬化可能なIR-反射体-成分Bを包含する、組成物。

40

【請求項 2】

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 又は $-O-CO-O-$ である、請求項 1 に記載の組成物。

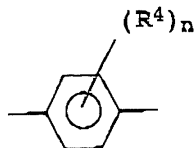
【請求項 3】

A^1 及び A^2 が $-(CH_2)_n-$ であり、その際、 n が2～6である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

Tが、1, 4-結合の非置換の、又は1～4個置換されたベンゾール環：

【化 4】



[式中、 R^4 は、弗素、塩素、臭素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルカルボニルオキシ、ヒドロキシ、ニトロ、 CHO 又は CN を表わし；かつ

n は、 $0 \sim 4$ の整数を表わす] である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 5】

Y^5 が $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

式 VI 中、 m が 0 、 1 又は 2 である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

A^3 が $CH_3 - (CH_2)_1$ であり、その際、 o が 0 である場合には l は $1 \sim 7$ であり、かつ、 A^4 が $CH_3 - (CH_2)_1$ であり、その際、 p が 0 である場合には l は $1 \sim 7$

20

である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

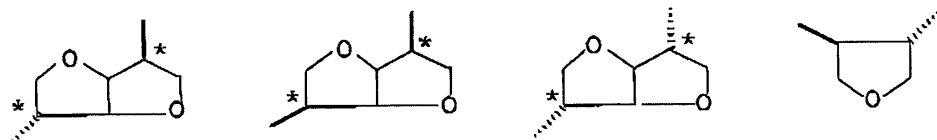
【請求項 8】

式 IX 中、 $n + m$ が 2 である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

X が、

【化 5】



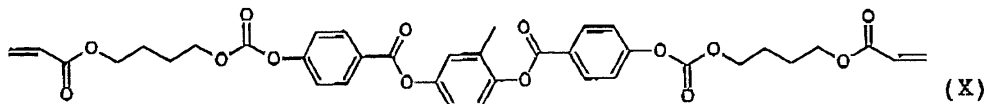
30

から選択される、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

アキラルでネマチックの二官能的に重合可能なモノマーが以下の構造式 X

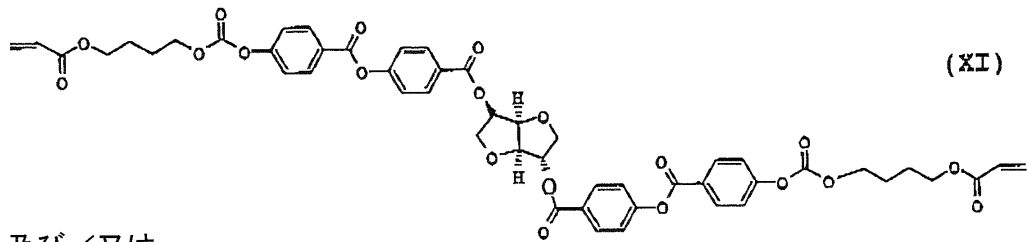
【化 6】



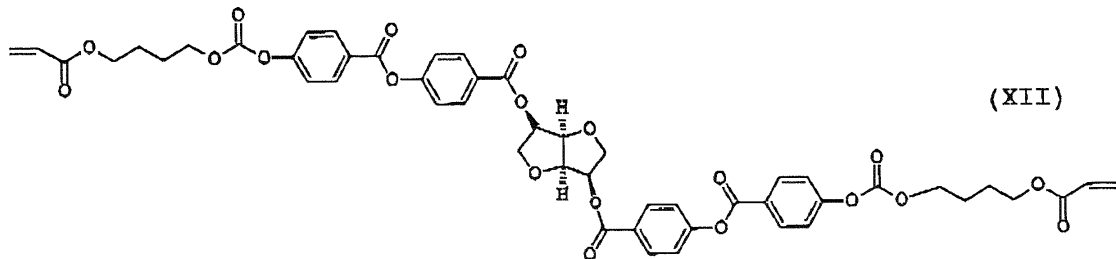
40

を有し、かつ、キラルの重合可能なモノマーが以下の構造式 XI 及び / 又は XII

【化 7】



及び／又は



を有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 1】

一般式 I の化合物 A において、基 P は、ナフタリン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ペリレン、テリレン、クアテリレン、ペンタリレン、ヘキサリレン、アントラキノ、インダンスロン、N - 置換のナフタリン - 1, 8 - ジカルボン酸モノイミド、N, N' - 二置換のナフタリン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸ジイミド、N - 置換のペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸モノイミド、N, N' - 二置換のペリレン - 3, 4 : 9, 10 - テトラカルボン酸ジイミド、N, N' - 二置換のテリレン - 3, 4 : 11, 12 - テトラカルボン酸ジイミド、N, N' - 二置換のクアテリレン - 3, 4 : 13, 14 - テトラカルボン酸ジイミド、アクリジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジナフトフラン、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾール、フェナジン、ジオキサジン、キナクリドン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、金属ポルフィリン、クマリン、ジベンゾフラノン、ジナフトフラノン、ベンズイミダゾロン、インジゴ化合物、チオインジゴ化合物、キノフタロン、ナフトキノフタロン及びジケトピロロピロールの群から成る塩基安定基を表わす、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 2】

成分 B の総質量に対して、化合物 A 0.01 ~ 20 質量% を包含する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

更に、光重合開始剤、結合剤、流展剤及び UV - 及び風化作用に対する安定剤から選択される少なくとも 1 種の助剤を包含する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

断熱被覆の製造のための、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の組成物の、少なくとも 1 種の配向され硬化した層を包含する断熱被覆。

【請求項 1 6】

IR - スペクトル範囲の波長に相応するらせん状超格子のピッチを有する、少なくとも 1 種の配向された、IR - 線反射性の硬化コレステリックポリマーを包含する、請求項 15 に記載の断熱被覆。

【請求項 17】

少なくとも 2 層を包含し、この際、IR - 線反射性の硬化コレステリックポリマーは、異なる層において、各々異なる IR - スペクトル範囲の波長に相応するらせん状超格子のピッチ及びノ又は対立したキラル性を有する、請求項 16 に記載の断熱被覆。

【請求項 18】

請求項 15 又は 16 に記載の断熱被覆を製造するために、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の組成物を、支持体上に塗付し、場合により配向させ、かつ硬化させる方法。

【請求項 19】

硬化を、群 a) のモノマーの重合によって行なう、請求項 18 に記載の方法。

10

【請求項 20】

請求項 15 から 17 までのいずれか 1 項に記載の断熱被覆をその上に有する窓ガラス及び自動車用ガラスから選択される製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 種の放射線吸収化合物及び少なくとも 1 種の IR - 反射体 - 成分を包含する断熱被覆を製造するための組成物、この配向され硬化した組成物を包含する断熱被覆、及びその製法に関する。

【0002】

20

熱輻射の遮蔽問題は、殊に、住居 - 、事務所 - 又は工場建築物の絶縁で、殊に、大規模な窓面積を有する建築物において、しかし又、輸送手段、例えば、自動車及び公共の交通手段において生じている。

【0003】

断熱、殊に、波長範囲 800 nm ~ 2000 nm の熱輻射を遮蔽するために、広汎に熱輻射を反射する物質を使用することは知られている。これらの種類の物質は、例えば、コレステリック IR - 反射層である。

【0004】

形態異方性物質の加熱の際に、液晶相、いわゆる中間相が生じ得る。個々の相は、一方で、分子 - 重心の空間配列によって、他方で、縦軸に関する分子配列によって異なる (G. W. Gray, P.A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1974)。

30

【0005】

ネマチック液晶相は、分子 - 縦軸の平行配向を特徴とする (一次元的配列状態)。ネマチック相を形成する分子はキラルであるという前提下に、いわゆるキラルのネマチック (コレステリック) 相が生じ、その際、分子の縦軸はそれに垂直のらせん状超格子を形成する (H. Baessler, Festkoerperprobleme XI, 1971)。分子縦軸の均等整列を有する仮定的な 2 層の間の距離をピッチと称する。

【0006】

キラル分子部分は、液晶分子自体で存在することもでき、ネマチック相に添加物として加えることもでき、それによってキラルネマチック相が生じられる。この現象は、最初に、コレステロール誘導体で試された (例えば、H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631(1970))。キラル添加物の濃度の変化によって、キラルのネマチック相のピッチ及びそれに伴い選択的に反射される放射線の波長範囲が変えられる。

40

【0007】

キラルネマチック相は、特別な光学的特性を有する：高い旋光性及び円偏光の選択反射によってキラルネマチック相内部に生じる卓越した円偏光二色性。そのようなキラルネマチック系は、実用への重要な可能性を示す。

【0008】

透明な断熱被覆は公知である。即ち、EP - A 7 2 7 3 0 6 は、2 枚のガラス板とその間

50

にある、超微細粒子と一緒に分散されている層から成る合せガラスを記載している。中間層は断熱及びUV - 吸収のために用いられる。

【 0 0 0 9 】

JP - A - 2 8 1 4 0 3 / 9 2 は、1 枚の透明なプレート及びIR - 線を幅広い波長範囲に渡り反射する1 枚の被覆から、及び近似IRの波長を選択的に反射しかつ可視光の高透過性を有するコレステリック液晶製の1 枚の波長 - フィルターから成るラミネートを記載している。IR吸収成分の使用は記載されていない。

【 0 0 1 0 】

DE - A - 1 9 8 1 7 0 6 9 は、IR - 線を反射するコレステリック液晶ポリマー及び吸光性色料から成る、IR - 線反射性色料を記載している。色料とは、その最高吸収が3 5 0 ~ 7 5 0 nmの範囲にある化合物が解される。IR - 線を吸収する成分の使用は記載されていない。

10

【 0 0 1 1 】

WO - A - 9 9 / 1 9 2 6 7 は、1 層以上のコレステリックIR - 反射層を包含する断熱被覆を記載している。被覆は透明かつ無色である。当然、有効な断熱を、数層のコレステリック層だけで得ている。

【 0 0 1 2 】

本発明の課題は、できるだけ薄い、有効な、調色された断熱被覆を製造することであった。

【 0 0 1 3 】

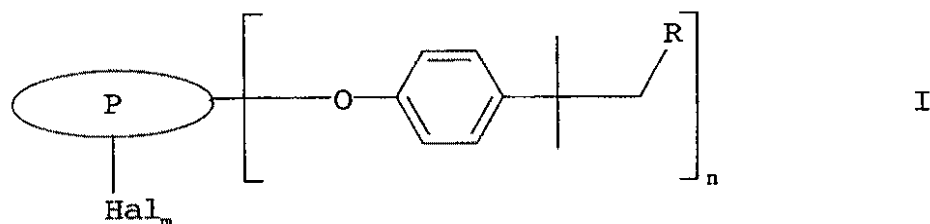
20

この課題は、

i) 少なくとも1 種の、一般式I :

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



I

30

[式中、

P は、塩基及び求核基に対して安定で、場合によりアリアル置換基を有し、- CO - NH - CO -、- COOH 及び - CO - O - CO - 基から成る基を含有しない、共役多環状基を表わし、

R は、C₁ ~ C₈ - アルキル基 (その炭素鎖は、- O -、- S -、- NR¹ -、- CO - 及び - SO₂ - から選択される1 個以上の基によって遮断されていてよく、この際、炭素鎖は、場合により、1 個以上のC₁ ~ C₆ - アルコキシ又は1 個の窒素原子を介して結合した場合により他のヘテロ原子を含有し及び / 又は芳香族である5 - ~ 7 - 員の複素環基から選択される同じ又は異なる基で置換されている)、又はC₅ ~ C₈ - シクロアルキル基 (その炭素骨格は、- O -、- S -、- NR¹ -、- CO - 及び - SO₂ - から選択される1 個以上の基によって遮断されていてよく、この際、炭素骨格は、場合により、1 個以上のC₁ ~ C₆ - アルキルによって置換されている) を表わし、

40

R¹ は、水素又はC₁ ~ C₆ - アルキルを表わし、

Hal は、塩素及び / 又は臭素を表わし、

m は、0 ~ 1 5 の数を表わし、かつ

n は、1 ~ 1 6 の数を表わし、この際、合計 m + n = 1 6 である] の放射線吸収性の三級 - アルキルフェノキシ置換の多環状化合物 A

及び

50

ii) 少なくとも1種の硬化可能なIR - 反射体 - 成分B (これは、
a) 少なくとも1種のアキラルでネマチックの重合可能なモノマー及び少なくとも1種のキラルの重合可能なモノマー、
b) 少なくとも1種のコレステリックの重合可能なモノマー、
c) 少なくとも1種のコレステリックの架橋結合可能なポリマー、又は
d) 重合可能な希釈剤中の少なくとも1種のコレステリックポリマー
を含有する)

を包含する、断熱被覆を製造するための組成物によって解明された。

【0015】

成分BのIR - 反射体 - 特性は、成分Bの配向及び硬化により、モノマーa)又はb)の重合によって得られる配向されたコレステリックポリマーの少なくとも1部、又は配向されたポリマーc)又はd)の少なくとも1部が、IR - スペクトル範囲の波長に相応するらせん状超格子のピッチを有することに起因すると考えられる。

【0016】

本発明の範囲における硬化とは、モノマーの重合も、ポリマーの架橋結合も解される。

【0017】

放射吸収化合物Aとは、赤外線 (IR - 線) のスペクトル範囲で、即ち、波長 > 750 nm ~ 約 1 mm、有利に 751 nm ~ 約 2000 nm で、及び/又は可視スペクトル範囲で、即ち、波長 350 ~ 750 nm、有利に 550 ~ 750 nm のスペクトル範囲で、及び/又は紫外線 (UV - 線) のスペクトル範囲で、即ち、波長 10 nm ~ < 350 nm、有利に 100 nm ~ 349 nm のスペクトル範囲で吸収する化合物が解される。化合物Aは、有利に、赤外線、殊に 751 ~ 2000 nm のスペクトル範囲で、及び/又は可視スペクトル範囲、殊に 550 ~ 750 nm の範囲で吸収する。化合物Aは、特に有利に、赤外線、殊に 751 ~ 2000 nm のスペクトル範囲で、及び可視スペクトル範囲、殊に 550 ~ 750 nm のスペクトル範囲で吸収する。

【0018】

化合物Aは、純物質として、又は位置異性体の混合物として、又は物質混合物として使用され得る。

【0019】

式Iの化合物Aは、例えば、PCT - 出願PCT/EP02/03279に記載されていて、反応条件において塩基及び求核基に対して安定した共役多環状基Pをベースとしている。基Pは、殊に、-CO-NH-CO-、-COOH及び-CO-O-CO-基から成る基を含有しない。

【0020】

基Pは、塩基性では攻撃され得ないアリール置換基、例えば、非置換の、アルキル - 及び/又はアルコキシ置換のアリール、殊に、フェニル、又はヘタリール、例えば、2 -、3 - 及び4 - ピリジル及びピリミジルを有することができる。このアリール置換基は、環骨格に直接結合しているか、又は更に後記の多環状イミドの場合には、イミド窒素原子に結合していてもよい。

【0021】

そのようなアリール置換基Pでは、三級 - アルキルフェノキシ基は、アリール置換基を介して基Pに結合していてよく、要するに、例えば、ジフェニルジケトピロロピロール又はN, N' - ジフェニルペリレン - 3, 4; 9, 10 - テトラカルボン酸ジイミドでは、フェニル基の4 - 又は3, 5 - 位を介して結合していてよい。

【0022】

Pは、有利に、ナフタリン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ペリレン、テリレン、クアテリレン、パンタリレン及びヘキサリレン、アントラキノ、インダンスロン、N - 置換のナフタリン - 1, 8 - ジカルボン酸 - モノイミド (次から、"ナフタルモノイミド"と略称する)、N, N' - 二置換のナフタリン - 1, 8; 4, 5 - テトラカルボン酸ジイミド (略称 "ナフタルイミド")、N - 置換のペリレン - 3, 4 - ジカル

10

20

30

40

50

ボン酸モノイミド（略称“ペリルモノイミド”）、N, N' - 二置換のペリレン - 3, 4 : 9, 10 - テトラカルボン酸ジイミド（略称“ペリルイミド”）、N, N' - 二置換のテリレン - 3, 4 : 11, 12 - テトラカルボン酸ジイミド（略称“テリルイミド”）、N, N' - 二置換のクアテリレン - 3, 4 : 13, 14 - テトラカルボン酸ジイミド（略称“クアテリルイミド”）、アクリジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジナフトフラン、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾール、フェナジン、ジオキサジン、キナクリドン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、金属ポルフィリン、クマリン、ジベンゾフラノン、ジナフトフラノン、ベンズイミダゾロン、インジゴ化合物、チオインジゴ化合物、キノフタロン、ナフトキノフタロン及びジケトピロロピロールの群から成る塩基安定基を表わす。

10

【0023】

この際、ナフタリン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ジオキサジン、インダンスロン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、ナフタルモノイミド、ペリルモノイミド、ペリルイミド、テリルイミド及びクアテリルイミドの群から成る基 P が特に有利であり、この際、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、金属ポルフィリン、テリルイミド及びクアテリルイミドが極めて特に有利である。この中で、クアテリルイミドが殊に有利である。

【0024】

化合物 I を特徴付ける三級 - アルキルフェノキシ基及び場合により付加的に存在するハロゲン原子は、直接又は前記のように、場合により存在するアリール置換基を介して、基 P の環骨格に結合してよい。勿論、2つの結合形態が化合物 I 中にあってもよい。より大きな基 P、例えば、ペリルモノイミド、ペリルイミド、テリルイミド及びクアテリルイミドは、三級 - アルキルフェノキシ基を、有利に直接環骨格に有するか、又は少なくとも直結した三級 - アルキルフェノキシ基をアリーレン結合の三級 - アルキルフェノキシ基に付加的に有する。

20

【0025】

共役環骨格の大きさに応じて、化合物 I は、少なくとも 1 個 ~ 16 個までの ($n: 1 \sim 16$)、殊に、2 ~ 8 個の三級 - アルキルフェノキシ基を含有する。

【0026】

特に有利な基 P について、一般的に好適で有利な範囲の合計 $m + n$ を例として挙げる：ナフタリン：1 ~ 4、殊に 1 ~ 2；キナクリドン：1 ~ 8、殊に 2 ~ 4；ジケトピロロピロール：1 ~ 6、殊に 2 ~ 4；ジオキサジン：1 ~ 8、殊に 2 ~ 4；インダンスロン：1 ~ 6、殊に 2 ~ 4；金属フタロシアニン：1 ~ 16、殊に 4 ~ 8；金属ナフタロシアニン：1 ~ 16、殊に 8 ~ 16；ナフタルモノイミド：1 ~ 4、殊に 1 ~ 2；ペリルモノイミド：1 ~ 6、殊に 1 ~ 3；ペリルイミド：1 ~ 8、殊に 2 ~ 6；テリルイミド：1 ~ 12、殊に 2 ~ 8；クアテリルイミド：1 ~ 14、殊に 2 ~ 8。

30

【0027】

基 P が、三級 - アルキルフェノキシ基の結合には用いられない付加的なアリール置換基を有する場合には、当然、可能な最大合計 $m + n$ は相応に低下する。

【0028】

三級 - アルキルフェノキシ基及び場合により存在する Hal - 置換基は、基 P を介して、有利に統計学的に分配されている。

40

【0029】

次に、式 I 中に現れる基 R 及び R^1 及びその置換基の好適な例を挙げる。 $C_1 \sim C_6$ - アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、二級 - ブチル、三級 - ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、三級 - ペンチル、ヘキシル及び 2 - メチルペンチルを表わす。 $C_1 \sim C_8$ - アルキルは、これらの基の他に、更に例えば、ヘプチル、1 - エチルペンチル、オクチル、2 - エチルヘキシル及びイソオクチルを表わす。

その炭素鎖が 1 個以上の基 - O - によって遮断されていてよい $C_1 \sim C_8$ - アルキルは

50

、例えば、2 - メトキシエチル、2 - エトキシエチル、2 - プロポキシエチル、2 - イソプロポキシエチル、2 - ブトキシエチル、2 - 及び3 - メトキシプロピル、2 - 及び3 - エトキシプロピル、2 - 及び3 - プロポキシプロピル、2 - 及び3 - ブトキシプロピル、2 - 及び4 - メトキシブチル、2 - 及び4 - エトキシブチル、2 - 及び4 - プロポキシブチル、3, 6 - ジオキサヘプチル、3, 6 - ジオキサオクチル、4, 8 - ジオキサノニル、3, 7 - ジオキサオクチル、3, 7 - ジオキサノニル、4, 7 - ジオキサオクチル、4, 7 - ジオキサノニル、2 - 及び4 - ブトキシブチル、4, 8 - ジオキサデシル、3, 6, 9 - トリオキサデシル及び3, 6, 9 - トリオキサウンデシルを表わす。

【0030】

その炭素鎖が1個以上の基 - S - によって遮断されていてよい $C_1 \sim C_8$ - アルキルは、例えば、2 - メトキシチオエチル、2 - エチルチオエチル、2 - プロピルチオエチル、2 - イソプロピルチオエチル、2 - ブチルチオエチル、2 - 及び3 - メチルチオプロピル、2 - 及び3 - エチルチオプロピル、2 - 及び3 - プロピルチオプロピル、2 - 及び3 - ブチルチオプロピル、2 - 及び4 - メチルチオブチル、2 - 及び4 - エチルチオブチル、2 - 及び4 - プロピルチオブチル、3, 6 - ジチアヘプチル、3, 6 - ジチアオクチル、4, 8 - ジチアノニル、3, 7 - ジチアオクチル、3, 7 - ジチアノニル、4, 7 - ジチアオクチル、4, 7 - ジチアノニル、2 - 及び4 - ブチルチオブチル、4, 8 - ジチアデシル、3, 6, 9 - トリチアデシル及び3, 6, 9 - トリチアウンデシルを表わす。

【0031】

その炭素鎖が1個以上の基 - NR¹ - によって遮断されていてよい $C_1 \sim C_8$ - アルキルは、例えば、2 - モノメチル - 及び2 - モノエチルアミノエチル、2 - ジメチルアミノエチル、2 - 及び3 - ジメチルアミノプロピル、3 - モノイソプロピルアミノプロピル、2 - 及び4 - モノプロピルアミノブチル、2 - 及び4 - モノメチルアミノブチル、6 - メチル - 3, 6 - ジアザヘプチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザヘプチル、3, 6 - ジアザオクチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザオクチル、9 - メチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリアザウンデシル及び3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザウンデシルを表わす。

【0032】

その炭素鎖が1個以上の基 - CO - によって遮断されていてよい $C_1 \sim C_8$ - アルキルは、例えば、プロパン - 2 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 2 - イル及び2 - エチル - ペンタン - 3 - オン - 1 - イルを表わす。

【0033】

その炭素鎖が1個以上の基 - SO₂ - によって遮断されていてよい $C_1 \sim C_8$ - アルキルは、例えば、2 - メチルスルホニルエチル、2 - エチルスルホニルエチル、2 - プロピルスルホニルエチル、2 - イソプロピルスルホニルエチル、2 - ブチルスルホニルエチル、2 - 及び3 - メチルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - エチルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - プロピルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - ブチルスルホニルプロピル、2 - 及び4 - メチルスルホニルブチル、2 - 及び4 - エチルスルホニルブチル、2 - 及び4 - プロピルスルホニルブチル及び4 - ブチルスルホニルブチルを表わす。

【0034】

$C_1 \sim C_6$ - アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、二級 - ブトキシ、三級 - ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、三級 - ペントキシ及びヘキソキシを表わす。

【0035】

場合により他のヘテロ原子を含有する及び/又は芳香族系であってよい、窒素原子を介して結合された5 - ~ 7 - 員の複素環基は、例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ピロリジン、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、ピペリジン、ピペラジン、オキサゾール、イソオキサゾール、トリアゾール、イソトリアゾール、インドール

10

20

30

40

50

、キノリン、イソキノリン又はキナルジンを表わす。

【0036】

その炭素骨格が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CO-$ 及び $-SO_2-$ から選択される1個以上の基によって遮断されていてよい(この際、炭素骨格は、1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキルによって置換されていてよい) $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルは、例えば、シクロペンチル、2-及び3-メチルシクロペンチル、2-及び3-エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2-、3-及び4-メチルシクロヘキシル、2-、3-及び4-エチルシクロヘキシル、3-及び4-プロピルシクロヘキシル、3-及び4-イソプロピルシクロヘキシル、3-及び4-ブチルシクロヘキシル、3-及び4-s-ブチルシクロヘキシル、3-及び4-t-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、2-、3-及び4-メチルシクロヘプチル、2-、3-及び4-エチルシクロヘプチル、3-及び4-プロピルシクロヘプチル、3-及び4-イソプロピルシクロヘプチル、3-及び4-ブチルシクロヘプチル、3-及び4-s-ブチルシクロヘプチル、3-及び4-t-ブチルシクロヘプチル、シクロオクチル、2-、3-、4-及び5-メチルシクロオクチル、2-、3-、4-及び5-エチルシクロオクチル、3-、4-及び5-プロピルシクロオクチル、2-ジオキサニル、4-モルホリニル、2-及び3-テトラヒドロフリル、1-、2-及び3-ピロリジニル及び1-、2-、3-及び4-ピペリジニルを表わす。

【0037】

有利な三級-アルキルフェノキシ基の例として、p-(1, 1-ジメチルプロピル)フェノキシ、p-(1, 1-ジメチルブチル)フェノキシ、p-(1, 1-ジメチルペンチル)フェノキシ、p-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノキシ、p-(2-シクロペンチル-1, 1-ジメチルエチル)フェノキシ、p-(2-シクロヘキシル-1, 1-ジメチルエチル)フェノキシ、p-(2-シクロヘプチル-1, 1-ジメチルエチル)フェノキシ及びp-(1, 1-ジメチル-2-(4-モルホリニル)エチル)フェノキシが挙げられる。p-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノキシが特に有利である。

【0038】

特に有利なナフタルモノイミド、ペリルモノイミド、ペリルイミド、テリルイミド及びクアテリルイミドは、イミド窒素原子に、殊に、次の塩基安定置換基 R^2 を有する：

その炭素鎖が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CO-$ 及び $-SO_2-$ から選択される1個以上の基によって遮断されていてよい(この際、炭素鎖は、場合により $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ及び場合により他のヘテロ原子を含有する、及び/又は芳香性である1個の窒素原子を介して結合された5-~7-員の複素環基から選択される同じ又は異なる基で1個以上置換されていてよい) $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル；

その炭素骨格が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CO-$ 及び $-SO_2-$ から選択される1種以上の基によって遮断されていてよい(この際、炭素骨格は、場合により、1個以上の $C_1 \sim C_6$ -アルコキシによって置換されていてよい) $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキル；各々1個以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、シアノ、 $-CONH-R^1$ 及び/又は $-NH-COR^1$ によって置換されていてよい、アリール又はヘタリール、例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、インドリル、キノリニル、イソキノリニル又はキナルジニル。

【0039】

これらの置換基について詳細には、前記の基に補足して、例えば、次の基が挙げられる：

$C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、前記のアルキル基のほかに、更に、例えば、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル及びエイコシル(表示イソノニル、イソデシル及びイソトリデシル及び更に前記の表示イソオクチルは通称表示であり、オキソ合成によって得られるアルコールから由来する)を表わ

す；

基 - O - 又は - S - によって遮断された $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、例えば、3, 6, 9 - トリオキサドデシル、3, 6, 9, 12 - テトラオキサトリデシル及び3, 6, 9, 12 - テトラオキサテトラデシル；3, 6, 9 - トリチアドデシル、3, 6, 9, 12 - テトラチアトリデシル及び3, 6, 9, 12 - テトラチアテトラデシルを表わす；

置換基 - CO - NHR¹ - 及び - NH - COR¹ - は、例えば、カルバモイル、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、プロピルアミノカルボニル、ブチルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、ヘキシルアミノカルボニル、ヘプチルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、ノニルアミノカルボニル及びデシルアミノカルボニル；ホルミルアミノ、アセチルアミノ及びプロピオニルアミノを表わす；

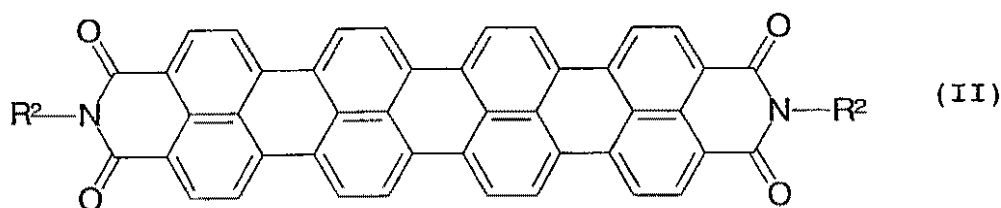
各々1個以上の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、シアノ、- CONH - R¹ 及び/又は - NH - COR¹ によって置換されていてよいアリール又はヘタリールは、例えば、2 - 、3 - 及び4 - メチルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジメチルフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2 - 、3 - 及び4 - エチルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジエチルフェニル、2, 4, 6 - トリエチルフェニル、2 - 、3 - 及び4 - プロピルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリプロピルフェニル、2 - 、3 - 及び4 - イソプロピルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル、2 - 、3 - 及び4 - ブチルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジブチルフェニル、2, 4, 6 - トリブチルフェニル、2 - 、3 - 及び4 - イソブチルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジイソブチルフェニル、2, 4, 6 - トリイソブチルフェニル、2 - 、3 - 及び4 - s - ブチルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジ - s - ブチルフェニル、2, 4, 6 - トリ - s - ブチルフェニル、2 - 、3 - 及び4 - t - ブチルフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジ - t - ブチルフェニル及び2, 4, 6 - トリ - t - ブチルフェニル；2 - 、3 - 及び4 - メトキシフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、2 - 、3 - 及び4 - エトキシフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジエトキシフェニル、2, 4, 6 - トリエトキシフェニル、2 - 、3 - 及び4 - プロポキシフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジプロポキシフェニル、2 - 、3 - 及び4 - イソプロポキシフェニル、2, 4 - 、2, 5 - 、3, 5 - 及び2, 6 - ジイソプロポキシフェニル及び2 - 、3 - 及び4 - ブトキシフェニル；2 - 、3 - 及び4 - シアノフェニル；3 - 及び4 - カルボキシアミドフェニル、3 - 及び4 - N - (メチル)カルボキシアミドフェニル及び3 - 及び4 - N - (エチル)カルボキシアミドフェニル；3 - 及び4 - アセチルアミノフェニル、3 - 及び4 - プロピオニルアミノフェニル及び3 - 及び4 - ブチリルアミノフェニルを表わす。

【0040】

特に有利な化合物Aは、式中のPが、式II：

【0041】

【化2】



〔式中、R²は、前記の塩基安定イミド窒素原子 - 置換基に相応する〕のN, N' - 二置換のクアテリレン - 3, 4 : 13, 14 - テトラカルボン酸ジイミドを表わす化合物であ

る。

【 0 0 4 2 】

式中の P がクァテリルイミド II を表わす、特に有利な式 I の化合物 A において、
R は、有利に、H、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、三級 - ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、又はモルホリニル、特に有利に、H、メチル、エチル、ブチル又は三級 - ブチル及び殊に三級 - ブチルを表わし、
 R^2 は、有利に、置換されたフェニル、特に有利に、1 ~ 3 個の $C_1 \sim C_4$ - アルキルによって置換されたフェニル及び殊に 2, 6 - ジイソプロピルフェニルを表わし、
n は、有利に 2 ~ 10、特に有利に 4 ~ 8 及び殊に 6 を表わし、かつ
m は、0 ~ 4、特に有利に 0 ~ 2 及び殊に 0 を表わす。

10

【 0 0 4 3 】

n 個の三級 - アルキルフェノキシ置換基及び m 個の置換基 Hal は、クァテリレン系を介して有利に統計的に分配されている。2 個のイミド - 窒素原子間の仮定軸の両側に、各々同様に 4 個の置換基が存在することが特に有利である。

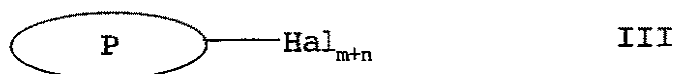
【 0 0 4 4 】

式 I の化合物は、一般式 III :

【 0 0 4 5 】

【 化 3 】

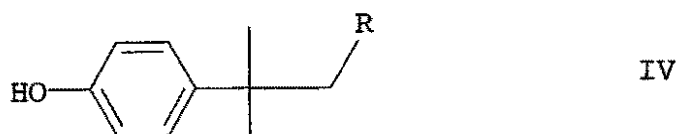
20



のハロゲンイドを、塩基の存在下に、不活性の窒素塩基性溶剤中で、一般式 IV :

【 0 0 4 6 】

【 化 4 】



30

の三級 - アルキルフェノールと反応させる方法によって得ることができる。

【 0 0 4 7 】

不活性の窒素塩基性溶剤として、ここでは殊に、極性溶剤、特に、窒素複素環、例えば、ピリジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、キナリジン及び有利に N - メチルピロリドン、及びカルボン酸アミド、例えば、N, N - ジメチルホルムアミド及び N, N - ジメチルアセトアミドが好適である。

40

【 0 0 4 8 】

溶剂量は、ハロゲンイド III の溶解性に依存して、通例、ハロゲンイド III 1 g 当たり溶剤 2 ~ 40 g、有利に 4 ~ 25 g である。

【 0 0 4 9 】

塩基として、殊に、非求核性化合物又は極めて弱い求核性の化合物が好適である。そのような塩基の例は、無水の形で使用されるアルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化カリウム及び - ナトリウム、アルカリ金属炭酸塩、例えば、炭酸カリウム及び - ナトリウム、及び三級アルコールのアルカリ金属アルコラート、例えば、リチウム - 、ナトリウム - 及びカリウム - t - ブチラートである。

【 0 0 5 0 】

50

通例、置換すべきハロゲン原子 1 モル当たり、塩基 0.8 ~ 1.5、有利に 1.0 ~ 1.2 モル当量が使用される。

【0051】

出発物質として使用されるハロゲニドIIIは、一般に公知であり、又は公知方法により、非ハロゲン化共役多環状化合物と、ハロゲン化剤、殊に、元素ハロゲンとの反応によって得られる。ハロゲン原子をアリール置換基に結合して含有するハロゲニドIIIは、公知方法で、通例、多環状系へのハロゲン化アリール基の導入を経て得られる。

【0052】

ハロゲニドIII対フェノールIVのモル比は、置換すべきハロゲン原子の数に依存している。一般に、ハロゲニドIII中の交換すべきハロゲン原子 1 モル当たりフェノールIV 1 ~ 2、有利に 1 ~ 1.3 モルを使用する。

10

【0053】

反応温度は、通例、50 ~ 200、有利に、60 ~ 140 である。

【0054】

反応を、保護ガス、例えば、窒素又はアルゴン下を実施することが推奨される。

【0055】

反応時間は、ハロゲニドIIIの反応性に依存して、約 2 ~ 48 時間である。

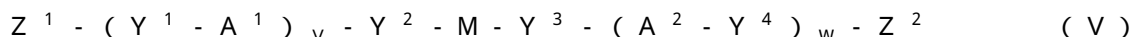
【0056】

反応条件（フェノールIV及び塩基の量及び反応温度）の選択によって、ハロゲン交換を有利に調整することができ、従って、式中の全ハロゲン原子が交換されている（ $m = 0$ ）生成物Iも、なおハロゲンを含有する生成物Iも、問題なく製造することができる。所望の場合には、ハロゲンを、引き続き更に生成物Iから除去することができる。出発生成物IIIから、所望により、異なる生成物Iを製造することもできる。

20

【0057】

成分Bにおいて、有利な群a)のモノマーは、W099/19267及びドイツ国特許出願P10203938.0に記載されていていて、全範囲でそれについて引用される。群a)のアキラルでネマチックの重合可能なモノマーは、有利に二官能的に重合可能であり、有利に、一般式V：



[式中、

30

Z^1 、 Z^2 は、これを介して重合が行なわれ得る同じ又は異なる反応基又はそのような反応基を含有する基を表わし、この際、反応基とは、 $C = C$ - 二重結合、 $C \equiv C$ - 三重結合、オキシラン -、チラン -、アジラン -、シアネート -、チオシアネート -、イソシアネート -、カルボン酸 -、ヒドロキシ - 又はアミノ基のことであり、この際、 $C = C$ - 二重結合が特に有利であり、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、相互に無関係で、化学結合、O、S、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-N(R^3)-$ 、 $-N(R^3)-CO-$ 、 $-N(R^3)-CO-O-$ 、 $-O-CO-N(R^3)-$ 、 $-N(R^3)-CO-N(R^3)-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、有利に、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 又は $-O-CO-O-$ を表わし、

40

この際、 R^3 は水素又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルを表わし、

A^1 、 A^2 は、同じ又は異なるスペーサー、例えば、酸素、硫黄、場合により 1 個置換された窒素によって遮断されていてよい直鎖状の $C_2 \sim C_{30}$ -アルキレン基、有利に、 $C_2 \sim C_{12}$ -アルキレン基を表わし、この際、これらの遮断基は隣接してはならず、この際、好適なアミン置換基は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を包含し、この際、アルキレン鎖は弗素、塩素、臭素、シアン、メチル又はエチルによって置換されていてよく、かつこの際、特に有利に、 A^1 及び A^2 は、 $-(CH_2)_n-$ ($n = 2 \sim 6$)を表わし、

v 、 w は、0 又は 1 であり、

Mは、有利に、一般式VI：

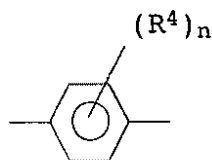


50

を有するメソゲン (mesogene) 基を表わし、
この際、

T は、同じ又は異なる 2 価の同素環状脂肪族系、複素環状脂肪族系、同素芳香族系又は複素芳香族系基、有利に、1, 4 - 結合の非置換の、又は 1 個以上、例えば、1 ~ 4 個置換されたベンゾール環：

【0058】
【化5】



10

を表わし、
この際、

R^4 は、弗素、塩素、臭素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルカルボニルオキシ、ヒドロキシ、ニトロ、 CHO 又は CN 、有利に、塩素、臭素又は $C_1 \sim C_4$ - アルキル、殊に、メチルを表わし、かつ

20

n は、0 ~ 4、有利に 0 ~ 2、殊に、0 又は 1 の整数を表わし、

Y^5 は、同じ又は異なる架橋結合員 - $CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CH_2-S-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH=N-$ 又は $-N=CH-$ 又は直接結合、有利に $-CO-O-$ 又は $-O-CO-$ を表わし、かつ
 m は、0 ~ 3、有利に、0、1 又は 2 の整数を表わす] に対応する。

【0059】

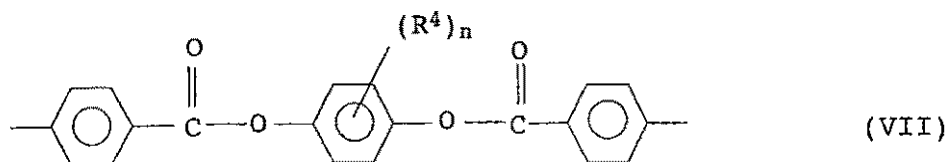
メソゲン基は、置換された 1, 4 - ジオキシベンゾール - 構成要素、殊に、メチル - 置換の 1, 4 - ジオキシベンゾール - 構成要素を有することが有利である。

特に有利なメソゲン基は、次の構造 VII：

30

【0060】

【化6】



[式中、

R^4 は、弗素、塩素、臭素、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルカルボニルオキシ、ヒドロキシ、ニトロ、 CHO 又は CN を表わし、かつ

40

n は、0 ~ 4 の整数を表わす] を有する。

【0061】

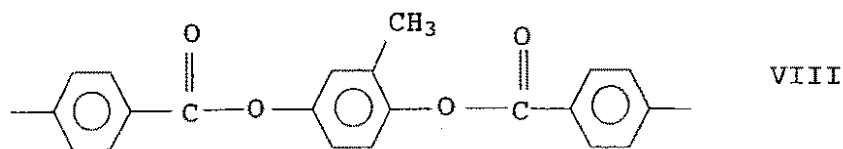
メソゲン基 VII 中の R^4 は、特に有利に、塩素、臭素又は $C_1 \sim C_4$ - アルキル、殊に、メチルを表わし、 n は 0 ~ 2、殊に 0 又は 1、特に 1 を表わす。

【0062】

極めて特に有利なメソゲン基は、次の構造 VIII：

【0063】

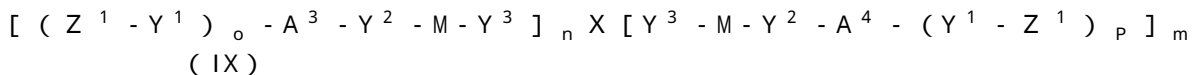
【化 7】



を有する。

【0064】

群a)のキラルの重合可能なモノマーは、有利に、式IX:



[式中、

Z^1 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及びMは、前記のものであり、

o 、 p は0又は1を表わし、この際、 o 及び p は同時に0を表わしてはならず、

A^3 及び A^4 は、同じ又は異なっていて、かつ

A^3 は、 $o = 1$ である場合には、 A^1 と同様に定義され、又は $o = 0$ である場合には、酸素、硫黄、場合により1個置換された窒素によって遮断されていてよい直鎖の $C_2 \sim C_{30}$ -アルキレン基、有利に $C_2 \sim C_{12}$ -アルキレン基を表わし、この際、これらの遮断基は隣接してはならず、この際、好適なアミン置換基は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を包含し、この際、アルキル基は、弗素、塩素、臭素、シアン、メチル又はエチルによって置換されていてよく、かつこの際、 A^3 は、特に有利に、 $CH_3(CH_2)_1$ -基($1 = 1 \sim 7$)を表わし、

A^4 は、 $p = 1$ である場合には、 A^1 と同様に定義され、又は $p = 0$ である場合には、酸素、硫黄、場合により1個置換された窒素によって遮断されていてよい直鎖の $C_2 \sim C_{30}$ -アルキル基、有利に $C_2 \sim C_{12}$ -アルキル基を表わし、この際、これらの遮断基は隣接してはならず、この際、好適なアミン置換基は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を包含し、この際、アルキル基は、弗素、塩素、臭素、シアン、メチル又はエチルによって置換されていてよく、かつこの際、 A^3 は、特に有利に、 $CH_3(CH_2)_1$ -基($1 = 1 \sim 7$)を表わし、

n 、 m は、0、1又は2を表わし、この際、合計 $n + m$ は、1又は2、有利に2であり、かつ

Xは、キラル基を表わす]に相応する。

【0065】

一般式IXの化合物のキラル基Xでは、特に比較的容易な入手性にに基づき、殊に、糖、ジナフチル-又はジフェニル誘導体及び光学活性グリコール、アルコール又はアミノ酸から誘導される基が有利である。糖とは、殊に、ペントース及びヘキソース及びそれから誘導される誘導体が挙げられる。

【0066】

基Xの例は、次の構造を有し、この際、末端の線は各々遊離の原子価を表わす:

【0067】

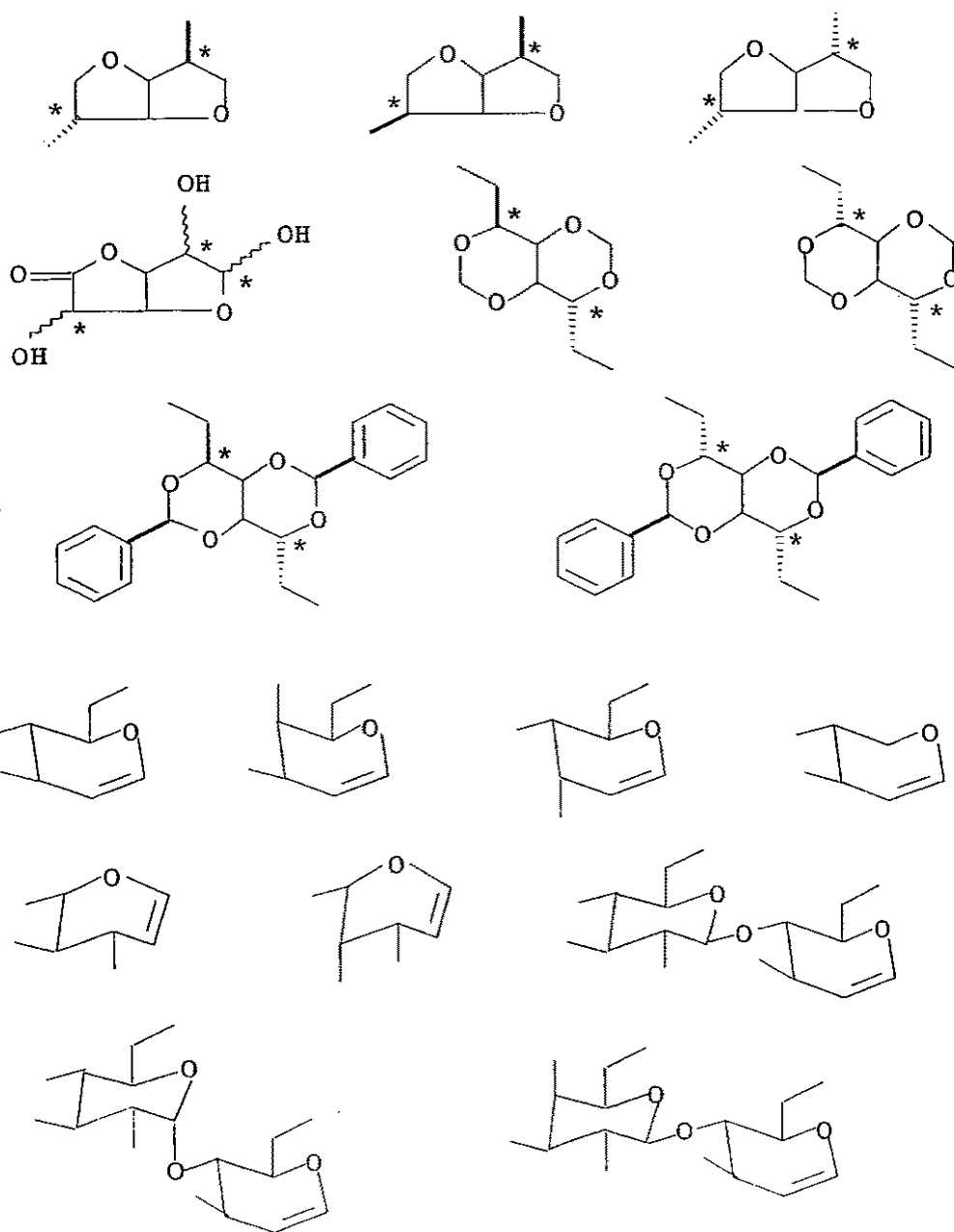
10

20

30

40

【化 8】



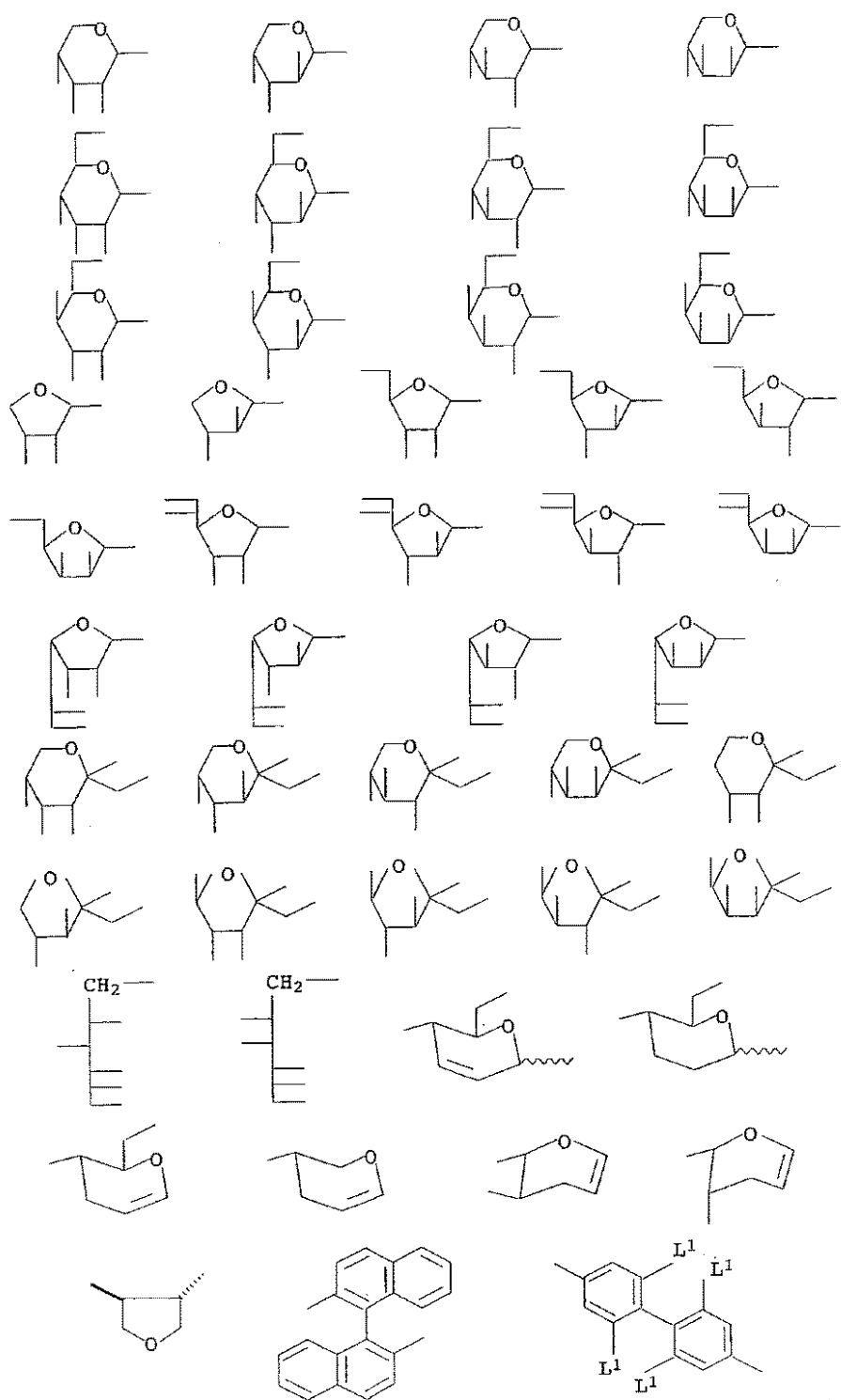
10

20

30

【 0 0 6 8 】

【化 9】

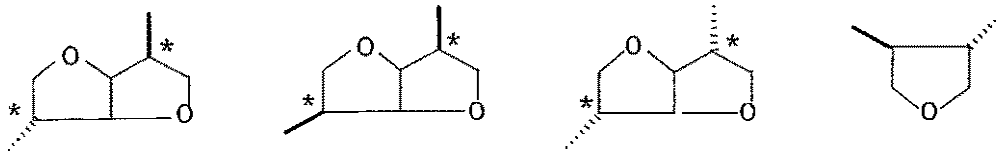


【この際、

L^1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ、ハロゲン、 COOR^5 、 OCOR^5 、 NHCOR^5 であり、 R^5 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル又は水素を表わす】。

【0069】

【化 10】



が特に有利である。

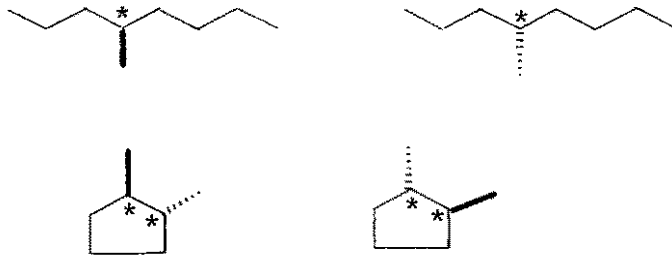
【0070】

更に、次の構造を有するキラル基も好適である：

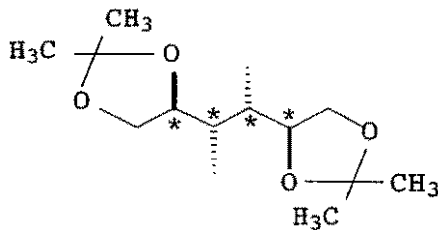
10

【0071】

【化 11】



20



【0072】

30

前記の基 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び L^1 の定義において、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルは、殊に、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、二級-ブチル、イソブチル、三級-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル及びエイコシルを表わし、

$C_1 \sim C_4$ -アルキルは、殊に、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、二級-ブチル、イソブチル又は三級-ブチルを表わし、

$C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシは、殊に、そのアルキル基が前記の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基に相応するアルコキシ基を表わし、かつ

$C_2 \sim C_{30}$ -アルキレンは、殊に、前記の $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル基の2価の基に相応するアルキレン基、及び直鎖の $C_{21} \sim C_{30}$ -同族体を表わす。

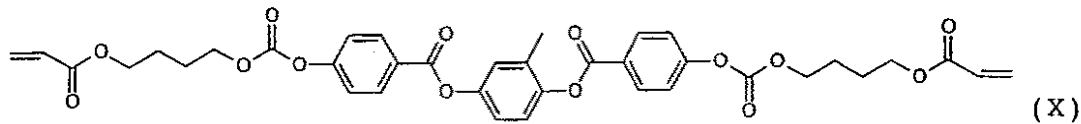
40

【0073】

特別な1実施態様において、ネマチックアキラルの重合可能なモノマーは、次の構造式Xを有する：

【0074】

【化 1 2】



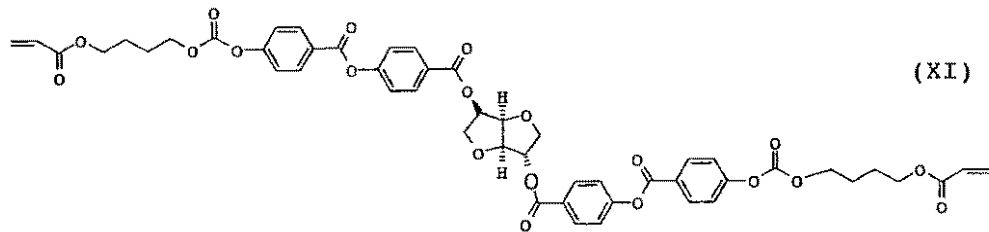
【0075】

もう1つの特別な実施態様において、キラルの重合可能なモノマーは、次の構造式XI又はXIIを有する：

【0076】

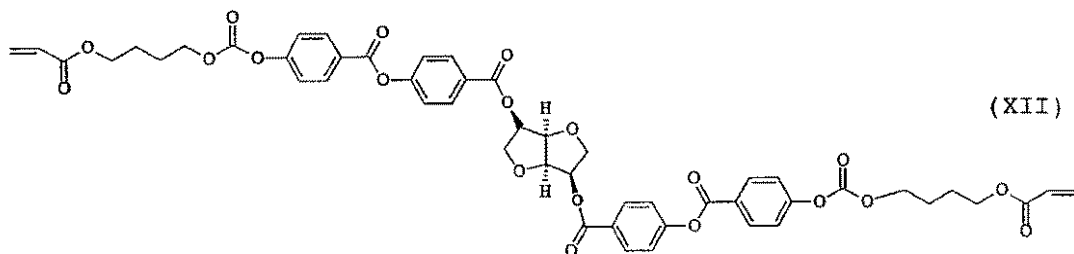
10

【化 1 3】



及び/又は

20



【0077】

アキラルネマチックモノマー対キラルモノマーの量比は、これらのモノマーから生じるポリマーが、配向後に、IR - スペクトル範囲での波長に相応する、らせん超格子のピッチを有するように選択される。この際、量比は、ネマチック及びキラルモノマーの種類に依存し、個々の場合で決められるべきである。

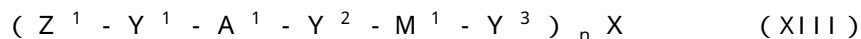
30

【0078】

選択的に、成分Bとして、少なくとも1種の群b)のコレステリックの重合可能なモノマーを使用することができる。

【0079】

有利な群b)のモノマーは、それについて全範囲で引用されるDE - A 1 9 6 0 2 8 4 8 に記載されている。殊に、モノマーb)は、少なくとも1種の、式XIII：



40

のコレステリックの重合可能なモノマーを包含する。

【0080】

ここで、変数は、群a)のモノマーの場合と同様に定義される。有利な実施態様が相応に当てはまる。

【0081】

選択的に、成分Bとして、少なくとも1種の群c)の架橋結合可能なコレステリックポリマーを使用することができる。

【0082】

有利な群c)のポリマーは、例えば、DE - A 1 9 7 1 3 6 3 8 に記載されているコレステリックセルロース誘導体、殊に、

50

- (1) セルロースのヒドロキシアルキルエーテルと、
 - (2) 飽和、脂肪族又は芳香族カルボン酸及び
 - (3) 不飽和モノ - 又はジカルボン酸
- とのコレステリック混合エステルである。

【 0 0 8 3 】

成分 (1) のエーテル - 官能基を介して結合されたヒドロキシアルキル基が、直鎖又は分枝鎖の $C_2 \sim C_{10}$ - ヒドロキシアルキル基、殊に、ヒドロキシプロピル - 及び / 又はヒドロキシエチル基を包含する混合エステルが特に有利である。使用可能な混合エステルの成分 (1) は、有利に、分子量約 500 ~ 約 1 百万を有する。有利に、セルロースのアンヒドログルコース - 単位は、ヒドロキシアルキル基で、平均モル置換度 2 ~ 4 でエーテル化されている。セルロース中のヒドロキシアルキル基は、同じ又は異なっていてよい。そのうち 50 % までがアルキル基 (殊に、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基) によって代えられてよい。その 1 例は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

10

【 0 0 8 4 】

使用可能な混合エステルの成分 (2) として、直鎖脂肪族 $C_1 \sim C_{10}$ - カルボン酸、殊に、 $C_2 \sim C_6$ - カルボン酸、分枝鎖脂肪族 $C_4 \sim C_{10}$ - カルボン酸、殊に、 $C_4 \sim C_6$ - カルボン酸又は直鎖又は分枝鎖のハロゲンカルボン酸が使用可能である。成分 (2) は、安息香酸又は脂肪族置換の脂肪族カルボン酸、殊に、フェニル酢酸であってもよい。成分 (2) は、特に有利に、酢酸、プロピオン酸、*n* - 酪酸、イソ酪酸又は *n* - パレリアン酸、殊に、プロピオン酸、3 - Cl - プロピオン酸、*n* - 酪酸又はイソ酪酸から選択される。

20

【 0 0 8 5 】

成分 (3) は、有利に、不飽和 $C_3 \sim C_{12}$ - モノ - 又はジカルボン酸又はそのようなジカルボン酸の半エステル、殊に、 α , β - エチレン系不飽和 $C_3 \sim C_6$ - モノ - 又はジカルボン酸又はジカルボン酸の半エステルから選択される。

【 0 0 8 6 】

使用可能な混合エステルの成分 (3) は、特に有利に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、マレイン酸、フマル酸又はウンデセン酸、殊に、アクリル酸又はメタクリル酸から選択される。

【 0 0 8 7 】

成分 (1) は、有利に、成分 (2) 及び (3) で、平均モル置換度 1 . 5 ~ 3、殊に、1 . 6 ~ 2 . 7、特に有利に 2 . 3 ~ 2 . 6 でエステル化されている。成分 (1) の OH - 基の有利に約 1 ~ 30 %、殊に、1 ~ 20 % 又は 1 ~ 10 %、特に有利に約 5 ~ 7 % が、成分 (3) でエステル化されている。

30

【 0 0 8 8 】

成分 (2) 対成分 (3) の量比は、ポリマーの反射波長を決定する。

【 0 0 8 9 】

好適な群 c) のポリマーは、更に、DE - A 1 9 7 1 7 3 7 1 に記載された、プロパルギル末端化のコレステリックポリエステル又はポリカーボネートである。

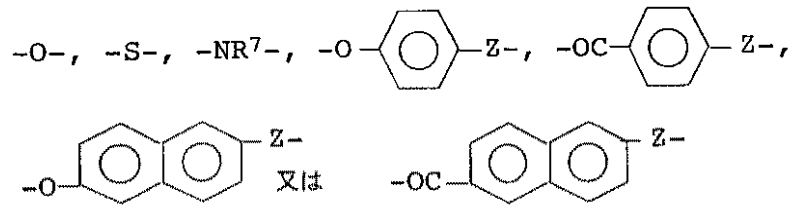
【 0 0 9 0 】

これらの化合物の内、直接又は 1 個の結合員を介してポリエステル又はポリカーボネートに結合している、少なくとも 1 種の式： $R^6 C \equiv C - CH_2 -$ [式中、 R^6 は、 H 、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル、アリール又は $Ar - C_1 \sim C_4$ - アルキル (例えば、ベンジル又はフェネチル) を表わす] のプロパルギル末端基を有するポリエステル又はポリカーボネートが有利である。結合員は、次の基から有利に選択される：

40

【 0 0 9 1 】

【化 1 4】



(プロパルギル基はZに結合している),

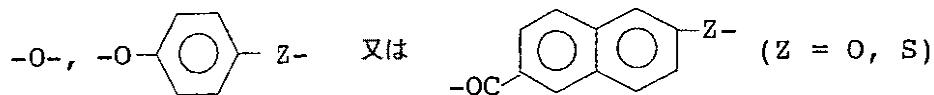
[式中、 R^7 は、H、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル又はフェニルを表わし、Z は、O、S 又はNR⁸ を表わし、かつ R^8 は、H、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル又はフェニルを表わす]。 10

【0092】

ポリエステルにおける、プロパルギル末端基は、有利に、

【0093】

【化 1 5】



を介して結合している。

20

【0094】

ポリエステルは、有利に、

(4) 少なくとも1種の芳香族又は芳香脂肪族ジカルボン酸単位及び/又は少なくとも1種の芳香族又は芳香脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位及び

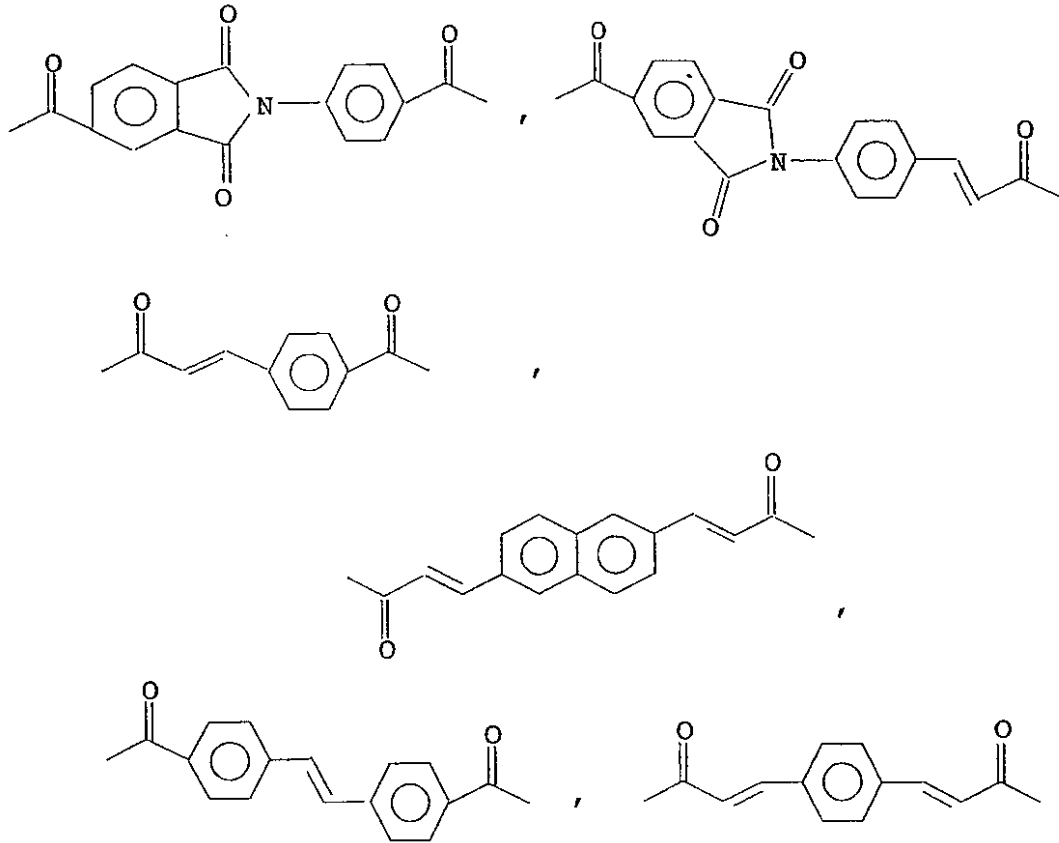
(5) 少なくとも1種のジオール単位を含有する。

【0095】

有利なジカルボン酸単位は、式：

【0096】

【化 16】



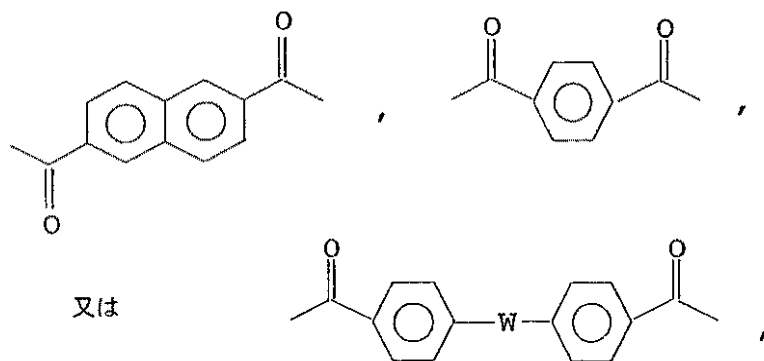
10

20

の単位、殊に、式：

【 0 0 9 7 】

【化 17】



30

の単位である〔式中、各フェニル基又はナフチル基は、相互に無関係で、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、ハロゲン又はフェニルから選択される、1、2又は3 40

個の置換基を有することができ、この際、前記式中において、

Wは、 NR^9 、S、O、 $(CH_2)_r O (CH_2)_q$ 、 $(CH_2)_s$ 又は単結合を表わし、

R^9 は、アルキル又は水素を表わし、

sは、1～15の整数を表わし、かつ

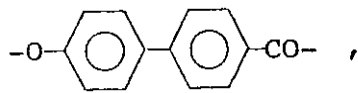
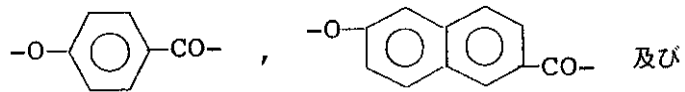
r及びqは、相互に無関係で、0～10の整数を表わす〕。

【 0 0 9 8 】

有利なヒドロキシカルボン酸単位は、式：

【 0 0 9 9 】

【化 18】



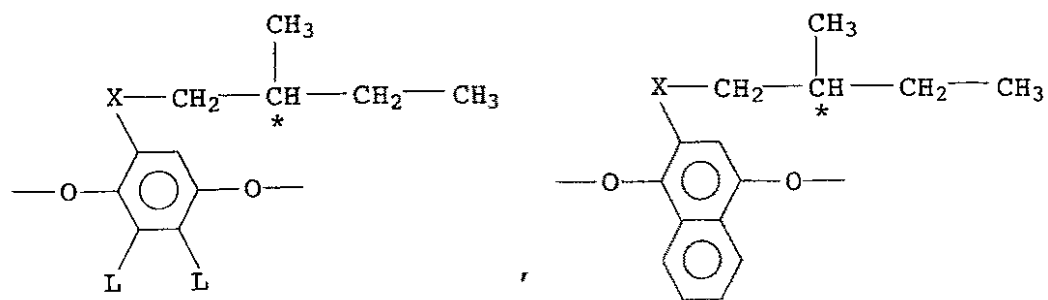
の単位であり、この際、各フェニル基又はナフチル基は、相互に無関係で、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシ、ハロゲン又はフェニルから選択される、1、2又は3個の置換基を有することができる。

【0100】

有利なジオール単位は、式：

【0101】

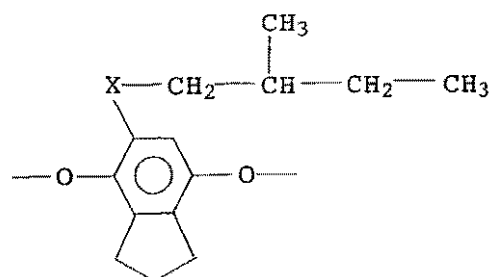
【化 19】



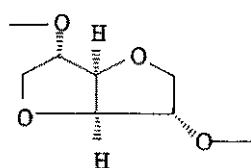
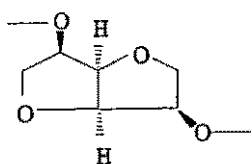
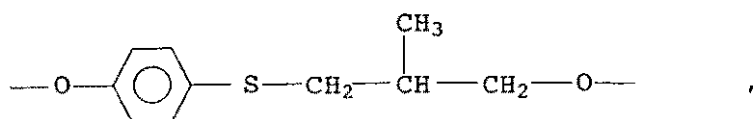
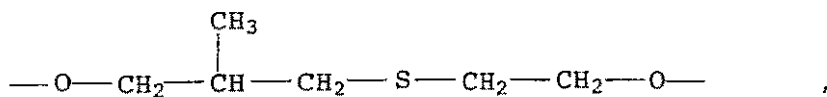
20

【0102】

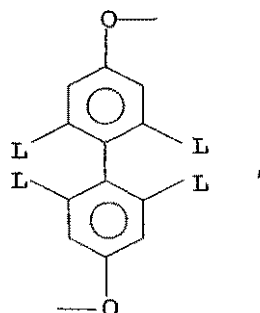
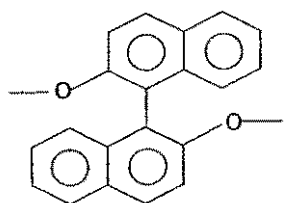
【化 20】



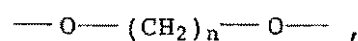
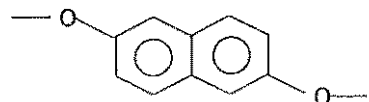
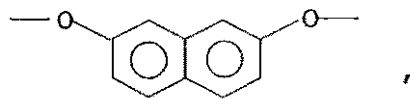
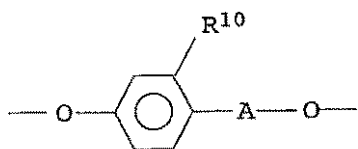
10



20



30

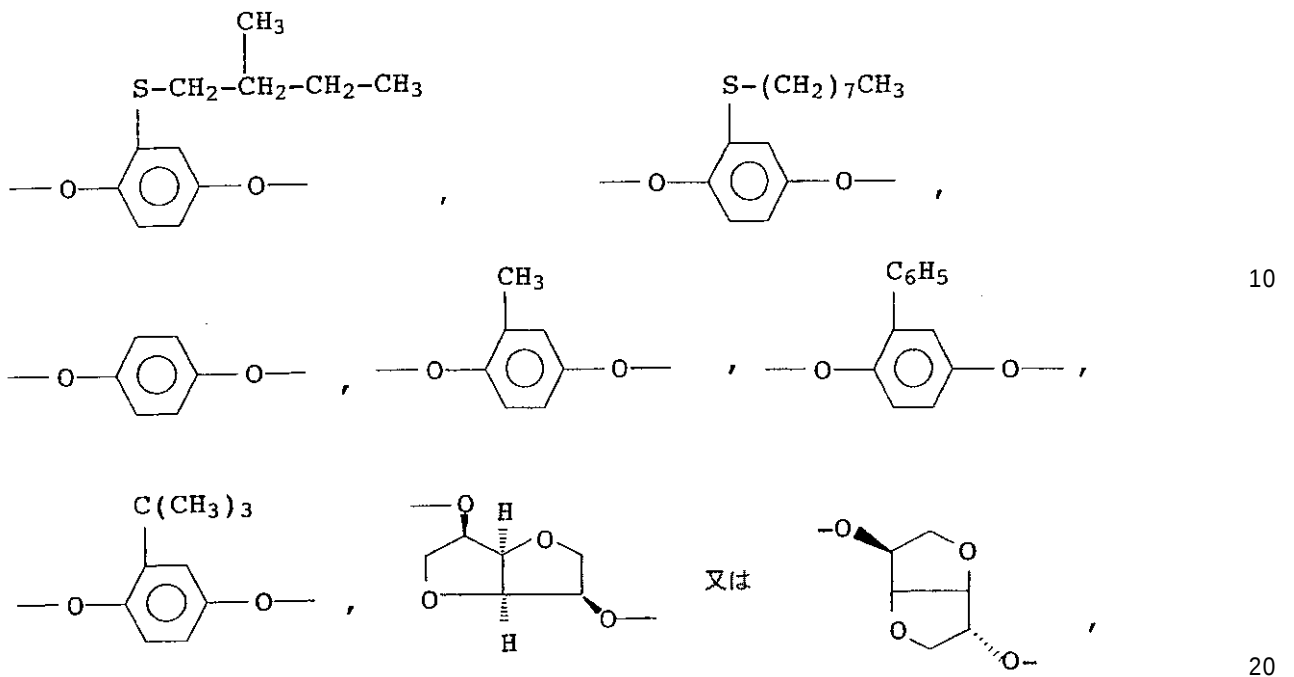


40

の単位、殊に、式：

【0103】

【化 2 1】



の単位であり、前記式中、

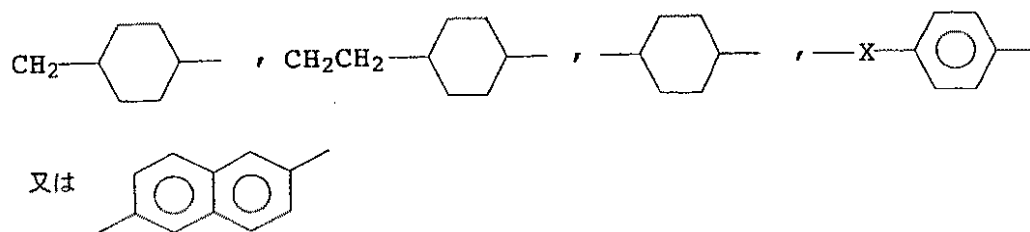
L は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、 COOR^{11} 、 OCOR^{11} 、 CONHR^{11} 又は NHCOR^{11} を表わし、

X は、S、O、N、 CH_2 又は単結合をあらわし、

A は、単結合、 $(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{NR}^{11}(\text{CH}_2)_n$ 、

【0104】

【化 2 2】



を表わし、

R^{11} は、アルキル又は水素を表わし、

R^{10} は、水素、ハロゲン、アルキル又はフェニルを表わし、かつ

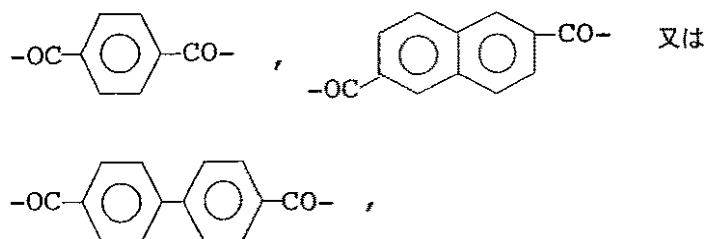
n は、1 ~ 15 の整数を表わす。

【0105】

少なくとも 1 種の式：

【0106】

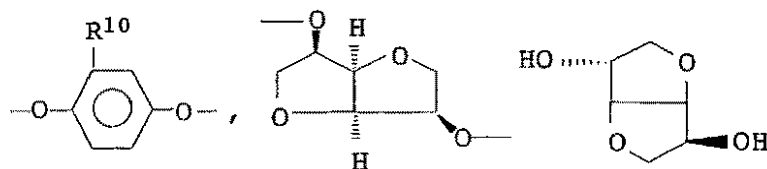
【化 2 3】



のジカルボン酸単位、及び少なくとも 1 種の式：

【0107】

【化 2 4】



のジオール単位を含有するポリエステルが有利であり、

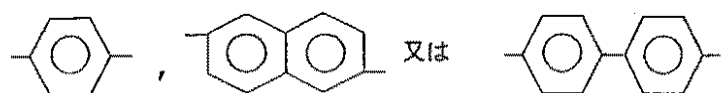
この際、 R^{10} は、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、殊に、 CH_3 又は $C(CH_3)_3$ 、又はフェニルを表わす。

【0108】

他の有利な化合物は、式： $P - Y - B - CO - O - A - O - CO - B - Y - P$ のジエステルであり、式中の P は、前記で定義した式のプロパルギル末端基を表わし、Y は、O、S 又は NR^{12} ($R^{12} = C_1 \sim C_4$ -アルキル) を表わし、B は、

【0109】

【化 2 5】



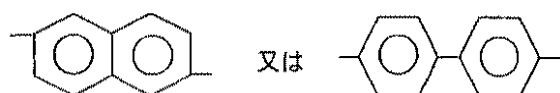
を表わし、この際、各フェニル基又はナフチル基は、相互に無関係で、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、ハロゲン又はフェニルから選択される、1、2 又は 3 個の置換基を有することができ、かつ A は (隣接の酸素原子と一緒に)、前記のジオールの 1 つを表わす。

【0110】

特に有利なジエステルは、式中の B が、

【0111】

【化 2 6】



を表わす前記式のものであり、殊に、式：

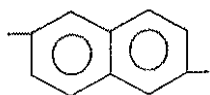


のジエステルであり、式中、

(6) B は、

【0112】

【化 2 7】



10

20

30

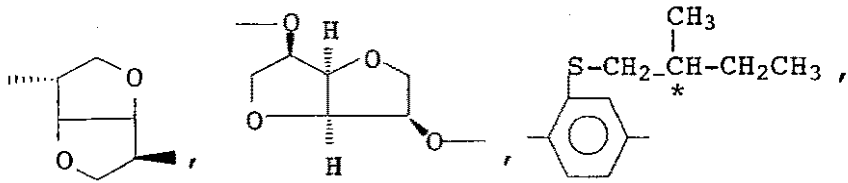
40

50

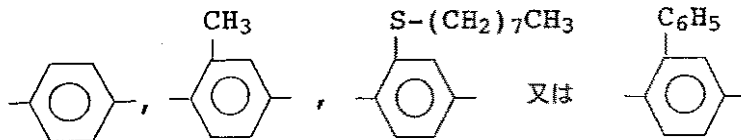
を表わし、かつ A は、

【 0 1 1 3 】

【 化 2 8 】



10

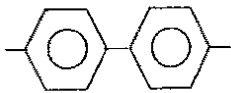


を表わし、又は

(7) B は、式：

【 0 1 1 4 】

【 化 2 9 】



20

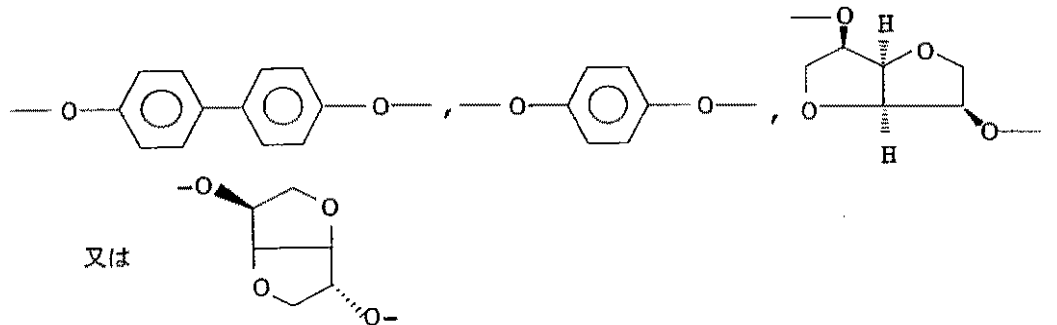
を表わし、かつ A は、(6) に挙げたものである。

【 0 1 1 5 】

他の有利な化合物は、少なくとも 1 種の前記式、殊に、式：

【 0 1 1 6 】

【 化 3 0 】



30

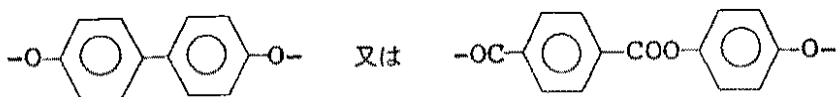
のジオール単位を組み込んで含有するポリカルボネートである。

【 0 1 1 7 】

この際、有利なポリカルボネートは、ジオール単位として、少なくとも 1 種の式：

【 0 1 1 8 】

【 化 3 1 】

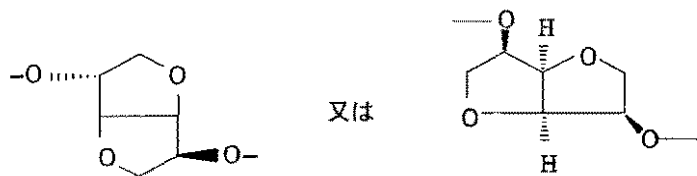


40

のメソゲン単位及び式：

【 0 1 1 9 】

【化 3 2】

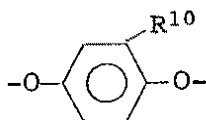


のキラル単位及び場合により、式：

【 0 1 2 0 】

10

【化 3 3】



の非 - キラル単位を含有するものであり、この際、 R^{10} は前記のもの、殊に、H又は C_3H_5 を表わす。

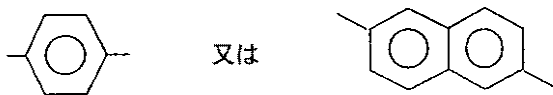
【 0 1 2 1 】

特に有利なポリカルボネートは、式： $HC \equiv CCH_2O - R^{13} - CO$ [式中、 R^{13} は、

20

【 0 1 2 2 】

【化 3 4】



を表わす]のプロパルギル末端基を有するものである。

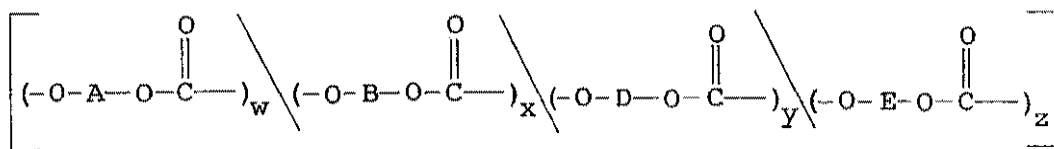
【 0 1 2 3 】

更に、群c)のポリマーとして、非 - 末端位に感光性の基も含有するコレステリックポリカルボネートが好適である。そのようなポリカルボネートは、DE - A 1 9 6 3 1 6 5 8に記載されている。それらは、有利に、式XIV：

30

【 0 1 2 4 】

【化 3 5】



(XIV)

40

に相応し、この際、モル比 $w / x / y / z$ は、約1～20 / 約1～5 / 約0～10 / 約0～10である。モル比 $w / x / y / z$ が、約1～5 / 約1～2 / 約0～5 / 約0～5であることが特に有利である。

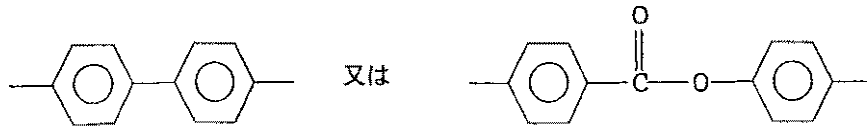
【 0 1 2 5 】

式XIVにおいて、

Aは、式：

【 0 1 2 6 】

【化 3 6】



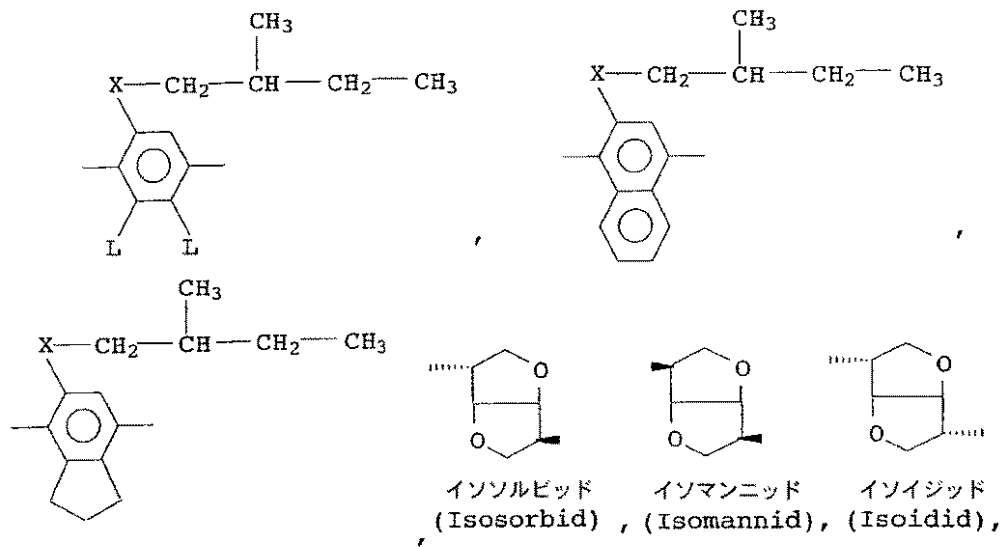
のメソゲン基を表わし、

B は、式：

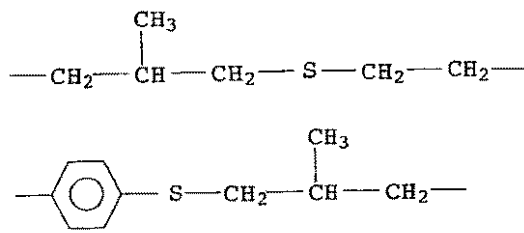
【 0 1 2 7 】

【化 3 7】

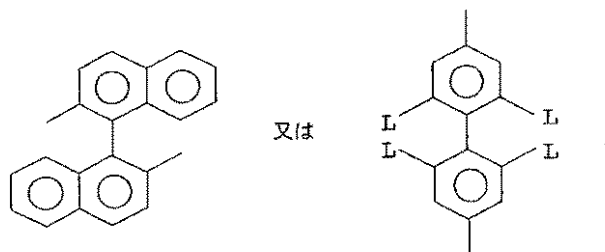
10



20



30



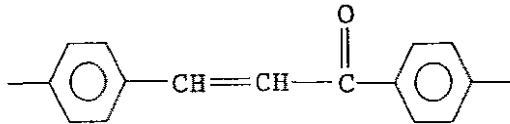
40

のキラル基を表わし、

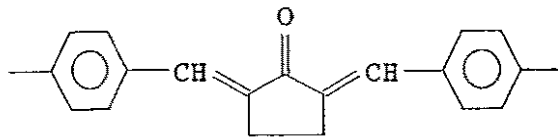
D は、式：

【 0 1 2 8 】

【化 3 8】



又は



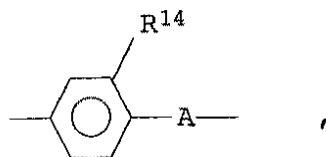
10

の感光性基を表わし、

E は、他の、式：

【 0 1 2 9 】

【化 3 9】



20

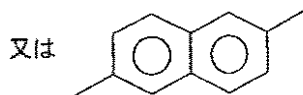
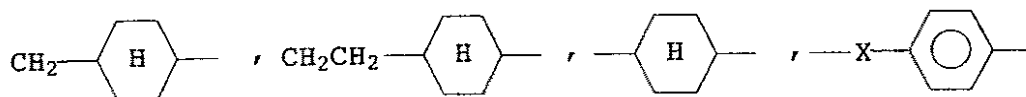
の非 - キラル基を表わし、この際、前記の式において、

L は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、 COOR^{15} 、 OCOR^{15} 、 CONHR^{15} 又は NHCOR^{15} を表わしX は、S、O、N、 CH_2 又は単結合を表わし、 R^{15} は、アルキル又は水素を表わし、A は、単結合、 $(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{S}(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{NR}(\text{CH}_2)_n$ 、

【 0 1 3 0 】

30

【化 4 0】



を表わし、

 R^{14} は、水素、ハロゲン、アルキル又はフェニルを表わし、かつ

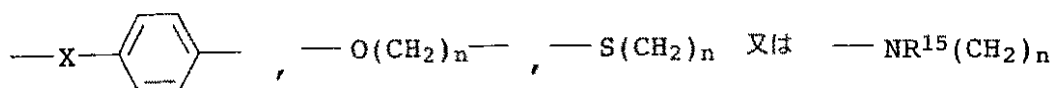
n は、1 ~ 15 の整数を表わす。

【 0 1 3 1 】

 R^{14} が、アルキル、ハロゲンを表わし、A が、単結合をあらわし、又は R^{14} が H 又はアルキルを表わし、A が

【 0 1 3 2 】

【化 4 1】

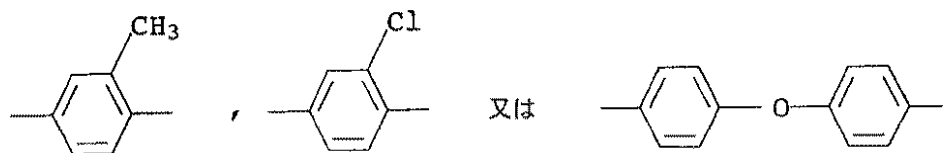


50

を表わす場合には、可溶性を改善する基が重要である。その例は、

【 0 1 3 3 】

【 化 4 2 】



である。

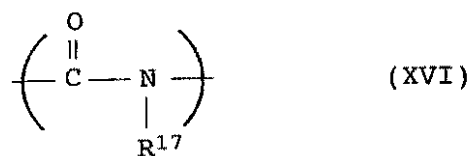
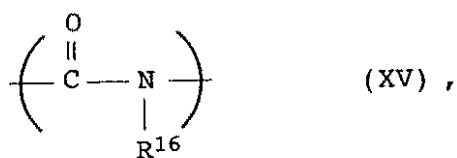
イソソルビッド、イソマンニッド及びノ又はイソイジッドは、有利なキラル成分である。キラルジオール構造単位の割合は、所望の反射特性に応じて、有利に、ジオール構造単位の総含量の 1 ~ 80 モル%、特に有利に 2 ~ 20 モル%の範囲にある。

選択的に、成分 B として、重合可能な希釈剤中のコレステリックポリマー（群 d））を使用することができる。

有利な群 d）の「ポリマーは、例えば、それについて全面的に引用される US - A - 0 8 8 3 4 7 4 5 に記載されている架橋結合可能なコレステリックコポリイソシアネートである。そのようなコポリイソシアネートは、式：

【 0 1 3 4 】

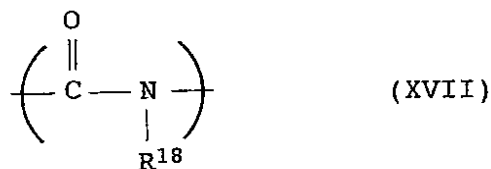
【 化 4 3 】



及び場合により、式：

【 0 1 3 5 】

【 化 4 4 】



の繰返し単位を有し、

この際、

R¹⁶ は、キラル脂肪族又は芳香族基を表わし、

R¹⁷ は、架橋結合可能な基を表わし、かつ

R¹⁸ は、アキラル基を表わす。

の繰返し単位を有する。

【 0 1 3 6 】

他の記載がない限り、ここで、「アルキル」（例えば、アルコキシ、ジアルキル、アルキルチオ等の意味においても）とは、分枝鎖及び非分枝鎖の C₁ ~ C₁₂ - アルキル、有利に、C₃ ~ C₁₂ - 、特に有利に、C₄ ~ C₁₀ - 、殊に、C₆ ~ C₁₀ - アルキルの

10

20

30

40

50

ことである。

【 0 1 3 7 】

R^{16} は、有利に、(キラル)分枝鎖又は非分枝鎖のアルキル - 、アルコキシアルキル - 、アルキルチオアルキル - 、シクロアルキル - 、アルキルフェニル - 又は $C_3 \sim C_9$ - エポキシアルキル基又は $C_1 \sim C_6$ - 脂肪酸と $C_1 \sim C_6$ - アルカノールとのエステル基又は $C_3 \sim C_9$ - ジアルキルケトンから選択される。エステル基は脂肪酸部分を介しても、アルカノール基を介しても、N - 原子に結合していてもよい。基 R^{16} は、同じ又は異なる、アルコキシ基、ジ - $C_1 \sim C_4$ - アルキルアミノ基、CN、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_4$ - アルキルチオ基から選択される、1、2又は3個の置換基を有することができる。

10

【 0 1 3 8 】

R^{16} は、有利に、アルキル、アルコキシアルキル、 $C_1 \sim C_6$ - 脂肪酸と $C_1 \sim C_6$ - アルカノールとのエステル基、 $C_3 \sim C_9$ - ジアルキルケトン及びエポキシ化 $C_3 \sim C_9$ - エポキシアルキル基から選択され、この際、 R^{16} は、同じ又は異なる、アルコキシ、ハロゲン、CN又は CF_3 から選択される1又は2個の基によって置換されている。分枝鎖又は非分枝鎖のアルキル - 又はアルコキシ基の有利な置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子又はCNから選択され、 $C_1 \sim C_6$ - 脂肪酸と $C_1 \sim C_6$ - アルカノールとのエステル基の有利な置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、CN又は CF_3 から選択され、かつ $C_3 \sim C_9$ - ジアルキルケトンの置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子又はCNから選択される。

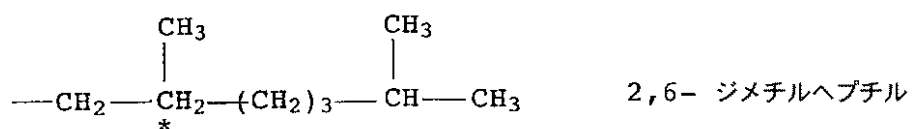
20

【 0 1 3 9 】

基 R^{16} の主鎖は、殊に、3 ~ 12、殊に、6 ~ 10、有利に6 ~ 8員(C - 、O - 及び/又はS - 原子)の鎖長を有する。次の基から選択される基 R^{16} が特に有利である：

【 0 1 4 0 】

【化 4 5】



10

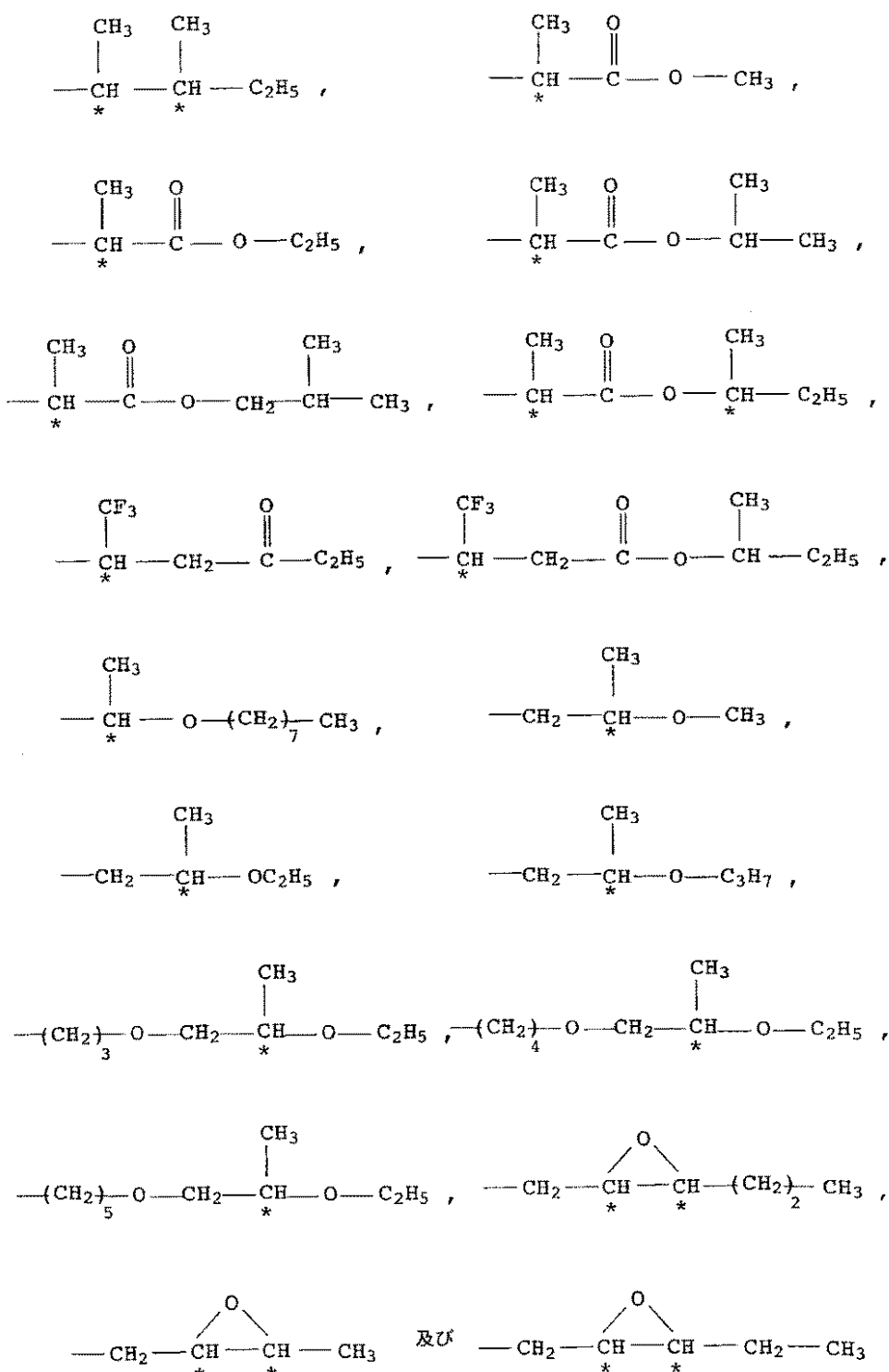


20



【 0 1 4 1 】

【化 4 6】



【 0 1 4 2】

使用可能なコポリイソシアネートの成分XVは、極めて特に有利に、2, 6 - ジメチルヘプチルイソシアネートから誘導される。

【 0 1 4 3】

使用可能なコポリイソシアネートの基 R^{17} は、有利に、 $C_3 \sim C_{11}$ - アルケニル基、 $C_4 \sim C_{11}$ - ビニルエーテル基 (= ビニル - $C_2 \sim C_9$ - アルキルエーテル)、エチレン系不飽和 $C_3 \sim C_{11}$ - カルボン酸基及びエチレン系不飽和 $C_3 \sim C_6$ - モノカルボン酸と $C_2 \sim C_6$ - アルカノールとのエステルから選択され、この際、N - 原子への結合

10

20

30

40

50

は、エステルアルカノール基を介して行なわれる。メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、殊に、エチルアクリレート又はエチルメタクリレートから選択される基が特に有利である。

【0144】

基 R^{18} は、有利に、基 R^{16} と同じ意味を有する。しかし、これはアキラルであり、即ち、これはキラル中心を有しないか又はラセミ混合物として存在する。

【0145】

基 R^{18} の主鎖は、4~12、殊に6~10、有利に6~8員(C-、O-及び/又はS-原子)の鎖長を有することが特に有利である。本発明によるコポリイソシアネートの成分XVIIは、極めて特に有利に、*n*-ヘキシルイソシアネート、*n*-ヘプチルイソシアネート又は*n*-オクチルイソシアネートから誘導される。

【0146】

成分XV、XVI及びXVIIは、有利に、モル量比XV:XVI:XVII約1~20:1~20:50~98、殊に、約5~15:5~15:65~90、特に有利に、約15:10:75で存在している。

【0147】

単位XV、XVI及びXVIIは、使用可能なコポリイソシアネート中で統計的に分配されている。

【0148】

本発明による組成物の成分Bとして、有利に、少なくとも1種のアキラルネマチックの重合可能なモノマー及びキラルの重合可能なモノマーからなる混合物、即ち、群a)が使用される。

【0149】

化合物A又は化合物Aの合計は、成分Bの総質量に対して、有利に、0.01~20質量%、特に有利に、0.01~15質量%、極めて特に有利に0.01~10質量%、殊に、0.01~7質量%及び特別に0.01~5質量%の量で存在する。

【0150】

組成物は、成分A及びBの完全混合物であるか、又は好適な希釈剤中の成分A及びBの溶液又は分散液である。この際、希釈剤の成分は、組成物の総質量に対して、有利に、5~95質量%、特に有利に、30~80質量%、殊に、40~70質量%である。

【0151】

群a)又はb)の化合物の好適な希釈剤は、直鎖又は分枝鎖のエステル、特に、酢酸エステル、環状エーテル及びエステル、アルコール、ラクトン、脂肪族及び芳香族炭化水素、例えば、トルオール、キシロール及びシクロヘキサン、及びケトン、アミド、N-アルキルピロリドン、特に、N-メチルピロリドン、及び殊に、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン及びメチルエチルケトン(MEK)である。

【0152】

群c)のポリマーの好適な希釈剤は、例えば、エーテル及び環状エーテル、例えば、テトラヒドロフラン又はジオキサン、塩素化炭化水素、例えば、ジクロルメタン、トリクロルメタン、四塩化炭素、ジクロルエタン、1,1,2,2-テトラクロルエタン、1-クロルナフタリン、クロルベンゾール又は1,2-ジクロルベンゾールである。これらの希釈剤は、特に、ポリエステル及びポリカルボネートに好適である。セルロース誘導体の好適な希釈剤は、例えば、エーテル、例えば、ジオキサン、又はケトン、例えば、アセトンである。コポリイソシアネートを群d)のポリマーとして使用する場合には、例えば、US-A-08834745に記載されている重合可能な希釈剤を使用することが重要である。そのような重合可能な希釈剤は、例えば、次のものである：

α 、 β -不飽和モノ-又はジカルボン酸、殊に、 $C_3 \sim C_6$ -モノ-又はジカルボン酸と

10

20

30

40

50

$C_1 \sim C_{12}$ - アルカノール、 $C_2 \sim C_{12}$ - アルカンジオール又はその $C_1 \sim C_6$ - アルキルエーテル及びフェニルエーテルとのエステル、例えば、アクリレート及びメタクリレート、ヒドロキシエチル - 又はヒドロキシプロピルアクリレート又は - メタクリレート及び 2 - エトキシエチルアクリレート又は - メタクリレート；

ビニル - $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルエーテル、例えば、ビニルエチル - 、ビニルヘキシル - 又はビニルオクチルエーテル；

$C_1 \sim C_{12}$ - カルボン酸のビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルラウレート；

$C_3 \sim C_9$ - エポキシド、例えば、1, 2 - ブチレンオキシド、スチロールオキシド；

N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルホルムアミド；

ビニル芳香族化合物、例えば、スチロール、 α - メチルスチロール、クロルスチロール、及び

2 個以上の架橋結合可能な基を有する化合物、例えば、ジオール（ポリエチレングリコールを含む）とアクリル - 又はメタクリル酸とのジエステル又はジビニルベンゾール。

【0153】

有利な重合可能な希釈剤の例は、2 - エポキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート及びテトラエチレングリコールジメタクリレートである。特に有利な重合可能な希釈剤は、スチロールである。

【0154】

群 a)、b) 又は c) の混合物は、少量で、重合可能な希釈剤を含有することもある。a)、b) 又は c) に添加可能な、有利な重合可能な溶剤は、アクリレート、殊に高級官能性アクリレート、例えば、ビス、トリス - 又はテトラアクリレート、特に有利に高沸騰オリゴアクリレートである。有利な添加量は、混合物の総質量に対して、約 5 質量% である。

【0155】

本発明による組成物は、粘性及び流展性の調製のために、添加成分と混合させることができる。

【0156】

例えば、ポリマー結合剤及び/又は重合によってポリマー結合剤に変換され得るモノマー化合物が使用可能である。そのような結合剤として、例えば、有機溶剤中に可溶性のポリエステル、セルロースエステル、ポリウレタン、シリコーン、ポリエーテル - 又はポリエステル変性化シリコーンが好適である。セルロースエステル、例えば、セルロースアセトブチレートが特に有利に使用される。

【0157】

少量の好適な流展剤の添加も有利である。使用されるコレステルの量に対して、約 0.005 ~ 1 質量%、殊に、0.01 ~ 0.5 質量% が使用可能である。好適な流展剤は、例えば、グリコール、シリコーン油及び殊に、アクリレートポリマー、例えば、Firma Byk-Chemie の商標 Byk 361 又は Byk 358 で得られるアクリレートコポリマー及び Fa. Tego の商標 Tego flow ZFS 460 で得られる変性化のシリコーン不含のアクリレートポリマーである。

【0158】

組成物は、場合により、UV - 及び風化作用に対する安定剤を含有する。それには、例えば、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン誘導体、2 - シアン - 3, 3 - ジフェニルアクリレートの誘導体、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの誘導体、オルトヒドロキシフェニルベンズトリアゾルの誘導体、サリチル酸エステル、オルトヒドロキシフェニル - s - トリアジン又は立体障害のアミンが好適である。これらの物質を単独で又は有利に混合物の形で使用することができる。

【0159】

更に、本発明による組成物は、それが光化学的に重合されるべき場合には、市販の光重合開始剤を含有することができる。電子線による硬化にはそれは必要ない。好適な光重合開始剤は、例えば、イソブチル - ベンゾインエーテル、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - フラン - 1 - オン、ベンゾフェノン及び1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトンの混合物、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、過弗化ジフェニルチタノセン、2 - メチル - 1 - (4 - [メチルチオ]フェニル) - 2 - (4 - モルフォリニル) - 1 - プロパノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシ - エトキシ)フェニル - 2 - ヒドロキシ - 2 - プロピルケトン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニル - スルフィド、エチル - 4 - (ジメチル - アミノ)ベンゾエート、2 - イソプロピルチオキサントン及び4 - イソプロピル - チオキサントンの混合物、2 - (ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、d, l - カンファー - キノン、エチル - d, l - カンファーキノン、ベンゾフェノン及び4 - メチルベンゾフェノンの混合物、ベンゾフェノン、4, 4' - ビスジメチルアミン - ベンゾフェノン、(η^5 - シクロペンタジエニル)(η^6 - イソプロピルフェニル) - 鉄(II) - ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム - ヘキサフルオロホスフェート又はトリフェニルスルホニウム塩の混合物、及びブタンジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、4 - (1, 1 - ジメチルエチル)シクロヘキシルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレートである。

10

20

【0160】

本発明の目的は、断熱被覆の製造のための前記組成物の使用でもある。

【0161】

本発明のもう1つの目的は、本発明による組成物の少なくとも1層の配向された硬化層を包含する断熱被覆である。

【0162】

本発明による断熱被覆は、有利に、IR - スペクトル範囲の波長に相応する、らせん状超格子のピッチを有する、少なくとも1種のIR - 線反射性硬化コレステリックポリマーを包含する。

30

【0163】

コレステリックポリマーは、例えば、前記の群a)、b)、c)又はd)の成分Bの配向及び硬化によって得られる。

【0164】

断熱被覆が少なくとも2層を包含する場合には、IR - 線を反射するポリマーは、異なる層において、IR - スペクトル範囲の波長に相応するらせん状超格子の、有利に各々異なるピッチ及び/又は対立したキラリティ(対掌性(Haendigkeit))を有する。同様に、少なくとも2層の断熱被覆において、各々2つの、有利に隣接した層のらせん状超格子のピッチが、同一であるが、そのキラリティは対立している場合が有利である。同時に、少なくとも2層の断熱被覆において、同一のピッチ及び同一のキラリティのらせん状超格子を有する2層間に、透過円偏光の回転方向を逆転させる媒体、殊に、いわゆる、 $\lambda/2$ - シート又は - プレートが存在する場合が有利である。

40

【0165】

断熱被覆は、有利に1 ~ 10層、特に有利に1 ~ 4層及び特別には2層を包含する。2層は、らせん状超格子のピッチにおいて、又はキラリティにおいて異なっていることが有利である。2層は、同一のらせん状超格子のピッチを有するが、対立したキラリティを有することが特に有利である。

【0166】

本発明のもう1つの目的は、本発明による断熱被覆の製法であり、この際、本発明による組成物を支持体上に載せ、場合により配向させ、硬化させる。硬化は、有利に、群a)

50

又はb)のモノマー又は群d)の溶剤の重合によって、又は群c)のポリマーの架橋結合によって行なわれる。

【0167】

更なる層の製造のために、塗布、配向及び硬化の過程を繰返し、この際、そこで有利に、最初の組成物とは異なる本発明による組成物を使用し、従って、群a)又はb)のモノマーの重合によって得られる配向されたコレステリックポリマー又は群c)又はd)の配向されたコレステリックポリマーは、異なる層で、最初の層のそれとは別のらせん状超格子のピッチ及び/又は対立したキラリティを有する。選択的に又は補充的に、同一のピッチのらせん状超格子及び同一のキラリティを有する2層の間に、透過円偏光の回転方向を逆転させる媒体、殊に、いわゆる、 $\lambda/2$ -シート又は-プレートを組み込ませることができる。

10

【0168】

有利な組成物及び断熱被覆についての前記の説明が、ここで相応に当てはまる。

【0169】

支持体は透明であることが有利である。透明な支持体は、例えば、ガラス構成要素、窓ガラス、自動車ガラス又は絶縁目的のためにガラス上に接着すべきシートであってよい。

【0170】

支持体上へのコレステリックIR-反射層の塗布は、常法で、例えば、空気-ドクター塗布、ドクター塗布、空気ナイフ塗布、圧搾塗布、浸漬塗布、反転ローラー塗布、転写ローラー塗布、グラビア塗布、“キス-コーティング(kiss-coating)”、流延塗布、噴霧塗布、回転塗布から選択される方法又は加圧法、例えば、高-、低-、フレキシソ-、オフセット-又はスクリーン圧法で行なうことができる。

20

【0171】

本発明による組成物は、支持体上への塗布の前に、各々好適な希釈剤で希釈することができる。好適な希釈剤は前記されている。

【0172】

塗布されたIR-反射層の硬化は、熱的に、光化学的に又は電子線によって行なうことができる。

【0173】

硬化は、当然、コレステリック相で、かつコレステリック相の保持下に行われるべきである。

30

【0174】

数層が塗布される場合には、これらは各々個別に塗布され、場合により配向され、場合により乾燥され、かつ硬化されてよい。しかし、数層又は塗布すべき全層を、1回の塗布過程で、重ね塗り(nass-in-nass)で、被覆すべき対象上に塗布すること、場合により一緒に乾燥させること、及びその後一緒に硬化させることも可能である。しかし、異なる反射特性を有する異なった層の間で、相互拡散が生じないことが、コレステリック層の同時塗布のための前提である。

【0175】

コレステリック層の同時塗布には、流延法、殊に、ナイフ-又はドクター流延法、押出-又は掻取り流延法及びカスケード流延法が好適である。前記の流延法は、例えば、DE-A-19504930、EP-A-431630、DE-A-3733031、及びEP-A-452959に記載されていて、それについて明確に引用される。

40

【0176】

本発明による組成物は、殊に、色付けされた絶縁窓又は断熱性透明建築部材の製造に、又は熱輻射に対する住居-、事務所-又は工業建築の絶縁に好適である。更に、本発明による組成物は、自動車分野における使用に、殊に、断熱性の色付けされた合せガラス板の製造に好適である。従って、本発明による断熱被覆を備えた目的物は、本発明のもう1つの目的である。

【0177】

50

本発明による断熱被覆は、化合物 A の存在に基づいて、色調、有利に、帯青色又は帯緑色の色調を有する。更に、化合物 A は有利に IR - 線を吸収し、従って、非反射 IR - 線は吸収されて、透過しないので、被覆の断熱特性は改善される。

【 0 1 7 8 】

本発明による断熱被覆は、ISO 9050 により決定された、波長範囲 3 5 0 ~ 7 5 0 nm の光の透過を、少なくとも 7 0 %、有利に少なくとも 7 2 % 有する。

【 0 1 7 9 】

次の実施例により本発明を説明するが、これに限定されるものではない。

【 0 1 8 0 】

例

ネマチックでアキラルの重合可能なモノマーとして、式 X の化合物を使用した。

【 0 1 8 1 】

キラルの重合可能なモノマーとして、式 XI の化合物を使用した。

【 0 1 8 2 】

化合物 A として、式 I [式中の P は、クアテリレン骨格に 6 個の三級 - アルキルフェノキシ - 基で対称的に置換されていて (n = 6)、かつハロゲン置換基を持たない (m = 0) 式 II のクアテリルイミドを表わし、かつ式中の R ² は、アルキル - 置換のフェニルを表わす] の化合物を使用した。この化合物は次から Ia として表示される。

【 0 1 8 3 】

溶剤として、テトラヒドロフラン (THF) を使用した。

【 0 1 8 4 】

化合物 X、XI 及び Ia、流展剤 Byk 361 (1 0 % の ; Fa. Byk Chemie) 及び光重合開始剤 Fa. Ciba 製の Irgacure 184 の混合物を、表 1 に挙げた THF 1 0 g 中の濃度で、ドクターを用いて、表 1 に各々挙げた湿潤層厚で、PET - シート上に塗布した。約 8 5 °C での溶剤の蒸発後に、均質な透明の帯緑色の層が生じた。これを UV - ランプで硬化させた。

【 0 1 8 5 】

【 表 1 】

表 1

実験	量 (X) [g]	量 (XI) [g]	量 (Ia) [g]	量 (Byk 361) [g]	量 (Irgacure) [g]
A	1,5	-	0,15	0,5	0,2
B	4,5	-	0,45	0,5	0,2
C	4,5	0,245	0,45	0,5	0,2

【 0 1 8 6 】

可視的な評価によって、表 2 に示した結果を得た。

【 0 1 8 7 】

10

20

30

【表 2】

表 2

実験	層厚 [μm]	視覚評価
A	4,0	透明
	5,5	透明
	7,0	初期混濁化
B	3,8	混濁
	5,8	漸次混濁化
	7,1	漸次混濁化
C	3,5	透明
	5,3	透明
	6,6	透明

10

【0188】

IOS 9050 による実験 B 及び C での透過の測定により、可視的評価を確認した。その結果を次の表 3 に総括する。

【0189】

【表 3】

20

表 3

実験	層厚 [μm]	T _{vis} [%]	T _{sol} [%]
B	3,8	59,2	51,6
C	3,5	72,8	38,8

T_{vis} = 波長範囲 350～750nm での透過

T_{sol} = 波長範囲 350～2500nm での透過

ISO 9050 による標準値：

30

T_{vis} > 70 %

T_{sol} < 40 %

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 17/10 (2006.01) B 3 2 B 17/10
C 0 9 K 19/54 (2006.01) C 0 9 K 19/54 D

(74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74)代理人 230100044
 弁護士 ラインハルト・アインゼル
 (72)発明者 ロバート パーカー
 ドイツ連邦共和国 マンハイム クー 2 9 - 1 0
 (72)発明者 ノルベルト シュナイダー
 ドイツ連邦共和国 アルトリップ マーデンブルクシュトラッセ 5 エフ
 (72)発明者 ゲルハルト ヴァーゲンブラスト
 ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ユーデンアッカー 8
 (72)発明者 アルノ ベーム
 ドイツ連邦共和国 マンハイム キルヒヴァルトシュトラッセ 7 5

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 1 3 8 4 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 1 - 5 1 9 3 1 7 (J P , A)
 特表 2 0 0 4 - 5 3 3 4 2 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 8 0 3 1 9 (J P , A)
 WURTHNER, FRANK , CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL , 2 0 0 1 年 , V7N10 , P2245-2253
 HOFKENS, J. , CHEMICAL PHYSICS LETTERS , 2 0 0 1 年 , V333N3,4 , P255-263
 A. HERRMANN , CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL , 米国 , VCH PUBLISHERS. , 2 0 0 1 年 , V7N22
 , P4844-4853

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F20/30
 C08F120/30
 C08F220/30
 C08F2/44
 C08L33/14
 C08K5/3437
 C09D4/02
 C09D5/32-5/33
 C09D133/14
 C09K19/54
 B32B17/10
 B32B27/18
 B32B27/30