



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08J 5/22 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월29일 10-0675997 2007년01월23일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2000-0037521 2000년07월01일 2005년06월30일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0049693 2001년06월15일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 99112803.4 1999년07월02일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자 그린필드시몬
영국도르셋비에이치211에스와이웜보른램스톤로드192

메이알리손린다
영국도르셋비에이치213엑스에프웜보른하드리안웨이10

(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 박노준

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 다층 콜레스테릭 필름의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 인접층의 콜레스테릭 나선상 피치가 층간의 비중합 키랄성 물질의 이동의 제어에 의해 변하는, 평면 배향이며 콜레스테릭 나선축이 층 평면에 실질적으로 수직 배향된 중합 콜레스테릭 액정(cholesteric liquid crystal: CLC) 물질 층 2개 이상을 포함하는 다층 콜레스테릭 필름의 제조 방법, 그러한 공정에 의해 수득가능한 다층 콜레스테릭 필름, 및 편광기, 보상기, 정렬층(alignment layer), 컬러 필터 또는 홀로그래픽 부재와 같은 광학 부재용, 화장품 및 액정 색소용, 또는 장식 및 보안용으로서의, 상기 방법과 이에 의해 제조된 다층 콜레스테릭 필름의 용도에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

중합성 콜레스테릭 액정(cholesteric liquid crystal: CLC) 물질 층을 기재 위에 도포하고, 선택적으로 CLC 물질을 평면 배향으로 정렬시키고, 정렬된 CLC 물질을 중합시켜 제1층을 제조하고;

기재로서 미리 중합된 층중 하나 위에, 상기 제1층에 대해 기재된 바와 같이 제2층 및 그 이후의 층을 제조하고;

인접층의 콜레스테릭 나선상 피치가 층간의 중합되지 않은 키랄성 물질의 이동의 제어에 의해 변화하는 것을 특징으로 하는,

평면 배향으로 중합된 CLC 물질의 층을 2개 이상 포함하는, 다층 콜레스테릭 필름의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

다층 콜레스테릭 필름에서 인접층이 상이한 나선상 피치를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

제1층의 중합된 물질이 3차원 망상 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

제1층의 CLC 물질이 1개 이상의 비중합성 키랄성 도판트를 0.5 내지 10 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

제1층의 CLC 물질이 $20 \mu\text{m}^{-1}$ 초과의 나선상 가연력(helical twisting power: HTP)을 갖는 키랄성 도판트를 1개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

제1층의 중합도가 60% 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

제2층 및 그 이후의 층중 하나 이상의 중합성 CLC 물질을 미리 중합된 층 위에 소정의 투과 효과를 갖도록 선택된 용매와 병용함으로써, 그 이동을 제어하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

제2층 및 그 이후의 층중 하나 이상의 중합성 CLC 물질을 중합 전에 CLC 물질의 콜레스테릭-등방성 상 전이 온도보다 낮은 소정의 온도 및 시간에서 어닐링(annealing)함으로써, 그 이동을 제어하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

어닐링 온도가 중합성 CLC 물질의 콜레스테릭-등방성 상 전이 온도보다 1 내지 10℃ 낮은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서,

어닐링 시간이 10초 내지 3분인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 2 항에 있어서,

먼저 제조된 층의 CLC 물질의 피치가 다음에 제조된 층의 CLC 물질의 피치보다 더 짧도록 인접층을 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

인접층의 CLC 물질이 반대의 가연 센스(twist sense)를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

제2층의 CLC 물질이 포토마스크(photomask)에 의해 차폐되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

키랄성 물질의 농도 구배가 필름의 두께 전체에 걸쳐 생성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 다층 콜레스테릭 필름.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 다층 콜레스테릭 필름을 포함하는, 편광기, 보상기, 정렬층, 컬러 필터 또는 홀로그래픽 부재와 같은 광학 부재용, 화장품 및 액정 색소용, 또는 장식 및 보안용 제품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다층 콜레스테릭 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 수득가능한 다층 필름, 및 편광기, 보상기, 정렬층, 컬러 필터 또는 홀로그래픽 부재와 같은 광학 부재용, 화장품 및 액정 색소용, 또는 장식 및 보안용으로서의, 상기 방법과 이에 의해 제조된 필름의 용도에 관한 것이다.

콜레스테릭 액정 물질(CLC)은 평면 정렬된 박층내로 형성될 때, 즉 콜레스테릭 나선축이 실질적으로 층 평면에 수직으로 배향될 때, 광의 선택 반사라는 주지의 효과를 나타내고, 여기서 반사광의 파장은 콜레스테릭 나선의 피치(pitch)에 의해 좌우된다. 중합성 CLC 물질을 사용하여, CLC 정렬층을 원래 물질의 선택 반사성을 보유하는 응집 중합체 필름으로 전환시킬 수 있다.

CLC 중합체 필름은 당해 분야에서 공지되어 있고, 예컨대 광대역 또는 노치(notch) 편광기, 디스플레이 또는 투영 시스템에서의 컬러 필터와 같은 다양한 용도, 및 착색 영상 필름 또는 콜레스테릭 색소 백점(flakes)의 제조와 같은 장식 및 보안 목적으로 제안되어 왔다.

일부 용도에 있어서, 예컨대 상이한 반사 파장을 나타내는 콜레스테릭 층 2개 이상을 포함하는 다층 콜레스테릭 필름을 형성하는 것이 바람직하다.

다층 콜레스테릭 중합체 필름은 종래 문헌에 기술되어 있다. 예컨대, EP 0 634 674는 한쌍의 키랄성 네마틱(nematic) 액정 중합체 필름을 결합시키고, 압력을 가하고, 중합체를 유리 전이 온도 이상으로 가열하여 필름을 부착시켜 다층 콜레스테릭 액정 중합체 필름을 제조하는 방법을 제안하고 있다.

마우레(Maurer) 등의 문헌[SID 90 Digest, Vol.21, pp.110(1990)]은 상이한 반사 파장을 가진 몇몇 편광 필름을 결합시켜 제조된 편광 컬러 필터를 기술하고 있다. 각 필름을 제조하기 위해, 키랄성 및 비키랄성 측쇄기를 포함하는 CLC 측쇄 폴리실록산 층을 2개의 유리판사이에 오도록 하고, 고온에서 전단하여 배향시킨다.

JP 01-133003-A(스미토모 케미칼 인더스트리스(Sumitomo Chem. Ind.)) 및 JP 08-271731-A(니토 덴코(Nitto Denko))는 1개 이상의 CLC 중합체 층을 사분의 일 파장관위로 적층시켜 제조된 편광판을 개시하고 있다.

그러나, 상기 문헌에 기술된 다층 콜레스테릭 필름의 제조 방법은 몇가지 결점을 갖고 있다. 즉, 이것은 종종 매우 어렵고, CLC 중합체 층에 균일한 정렬을 성취하기 위해 고온을 필요로 한다. 예를 들면, 마우레 등은 150°C의 정렬 온도(aligning

temperature)를 언급하는 반면, JP 01-133003-A 및 JP 08-271731-A는 CLC 중합체의 유리 전이 온도보다 꽤 높은 온도를 필요로 한다고 언급하고 있다. 이것은 아크릴레이트, 스티렌 또는 메타크릴레이트와 같이 높은 유리 전이 온도를 가진 중합체가 사용될 때 특히 불리하고, 특히 대량 생산에 매우 부적당하다.

또한, 예컨대 JP 01-133003-A에 기술된 다층 제조 방법에 따르면, 중합체는 상이한 중합체 층이 상이한 유리 전이 온도를 나타내도록 선택되어야 한다. 따라서, 예컨대 제1층 상부 위의 제2층과 같이 적층 및 정렬될 때, 제2층의 정렬 온도(및 따라서 유리 전이 온도)는 제1층의 균일한 배향 등에 영향을 미치지 않도록 하기 위해 제1층의 유리 전이 온도보다 더 낮아져야 한다. 이로 인해 적절한 물질의 선택이 매우 제한되고 생산 공정이 더 복잡하게 된다.

따라서, 상기 언급한 결점을 가지지 않고 반사 파장을 보다 양호하게 제어하고 대량 생산에도 적절한, 효율적이며 비용면에서도 유효한 방식으로 다층 콜레스테릭 필름을 제조하는 방법이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 하나의 목적은 상기 요구를 만족하는 다층 콜레스테릭 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 하기 기술로부터 당업자에게 곧 명백해질 것이다.

발명의 구성

다층 콜레스테릭 필름을 제조하는 간단한 방법은 하나의 파장의 콜레스테릭 층을 제1피복하고 중합시킨 후, 이것을 직접 제2콜레스테릭 층(예컨대 상이한 파장의)으로 피복하고 중합시키는 것이다.

이 경우, 나선상 피치 및 각 층의 반사 파장이 조정불가능한 방식으로 변하지 않도록 하는 것이 중요하다.

그러나, 일부 경우에는 나선상 피치의 변화가 제어될 수 있다면 유익하다.

본 발명의 발명자들은 인접한 층간의 비중합 물질, 특히 비중합 키랄성 물질의 중합층인 제1층으로부터 여전히 비중합층인 제2층으로의 이동의 제어에 의해, 제1층의 중합도 및 가교결합 밀도에 따라 제1층의 피치를 실질적으로 변화시키지 않고 제2층의 나선상 피치를 변경할 수 있는 것으로 밝혀 냈다.

또한, 본원의 발명자들은 다층 콜레스테릭 필름을 제조할 때, 후술되는 본 발명에 따른 방법을 사용함으로써 비중합 키랄성 물질의 이동을 제어하여, 중합전에 단일 콜레스테릭 층의 나선상 피치를 변경할 수 있는 것으로 밝혀 냈다.

본 발명의 하나의 태양은 평면 배향인 중합 콜레스테릭 액정(CLC) 물질 층 2개 이상을 포함하는 다층 콜레스테릭 필름의 제조 방법에 관한 것이며, 여기서 중합성 CLC 물질 층을 기재 위에 도포하고, 바람직하게는 피복시키고, 선택적으로 CLC 물질을 평면 배향으로 정렬시키고, 예컨대 열 또는 화학선 방사(actinic radiation)에 의해 정렬된 CLC 물질을 중합시켜 제1층을 제조하고; 이전에 중합된 층중 하나 위에, 상기 제1층을 제조하는 방식과 동일하게 제2층 및 그 이후의 층을 제조하고; 인접층의 콜레스테릭 나선상 피치가 층간의 비중합 키랄성 물질의 이동의 제어에 의해 변화함을 특징으로 한다.

본 발명의 또다른 태양은 상기 및 하기에 기술된 방법에 의해 제조할 수 있는 다층 콜레스테릭 필름이다.

본 발명의 또다른 태양은 상기 및 하기에 기술된 방법 및 이 방법에 의해 제조할 수 있는 다층 콜레스테릭 필름의 편광기, 보상기, 정렬층, 컬러 필터 또는 홀로그래픽 부재와 같은 광학 부재용, 화장품 및 액정 색소용, 또는 장식 및 보안용으로서의 용도이다.

용어 "평면 배향인 콜레스테릭 액정 물질 층"은, 메소젠(mesogen)이 분자 주축에 의해 분자 하층내에서 바람직한 방향으로 배향되는 콜레스테릭 상을 갖는 액정 물질을 의미하며, 이때 상이한 하층내의 바람직한 배향 방향은 층의 평면에 실질적으로 수직인, 즉 층의 법선에 실질적으로 평행한 나선 축 주위로 가연된다. 이 정의는 나선축이 층의 법선에 대해 2°낮은 각으로 경사지는 배향을 또한 포함한다.

인접층이 상이한 나선상 피치를 가지는 다층 콜레스테릭 필름이 특히 바람직하다.

중합 CLC 물질이 특히 제1층에서 3차원 중합체 망상 구조를 형성하는 다층 콜레스테릭 필름이 더욱 바람직하다.

본 발명에 따른 중합성 CLC 물질은 1개 이상의 중합성 비키랄성 메소제닉(mesogenic) 화합물을 포함하고, 혼합물에서 콜레스테릭 액정상 특성을 유도하는 1개 이상의 중합성 키랄성 메소제닉 화합물 및/또는 1개 이상의 비중합성 키랄성 도판트(dopant)를 추가로 포함하는 혼합물이다.

본 발명의 제1의 바람직한 양태는 특허청구범위 제1항에 따른 방법에 관한 것이고, 여기서 제1층의 중합성 CLC 물질은 소정량의 비중합성 키랄성 도판트를 함유한다.

비중합성 키랄성 도판트를 포함하는 중합층인 제1층 위에 제2층의 중합성 CLC 물질을 피복하면, 제2층이 중합되기 전에 도판트는 제1층으로부터 제2층으로 이동한다. 도판트의 이동은 제2층의 콜레스테릭 피치의 단파장으로의 이동을 야기한다.

도판트의 이동 속도 및 제2층의 최종 피치 길이는 온도, 어닐링 시간 및 어닐링 온도에 의해 제어되고, 만약 제2층의 CLC 물질이 용매에 용해되거나 분산된다면 피복 공정에 사용된 용매의 유형에 의해서도 제어된다.

이어서, 콜레스테릭 구조를 고정시키기 위해 제2층도 또한 중합된다.

제1층의 중합 물질이 적어도 3차원 망상 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 키랄성 도판트는 층 밖으로 이동하므로, 제1층의 가교결합도는 그 나선상 피치가 변하지 않거나 또는 단지 최소한으로 변하도록 하기에 충분히 높은 것이 특히 바람직하다. 그러나, 동시에 가교결합도가 너무 높아서, 예컨대 거시적 상분리로 인해 키랄성 도판트의 층 밖으로의 이동을 촉진시키지 않도록 해야 한다.

이 층의 중합후 다음 층이 그 위에 피복될 때 그 나선상 피치가 변하지 않거나 또는 단지 최소한으로 변하도록 하기 위해, 제2층 및 그 이후의 층의 CLC 물질이 중합하에 3차원 망상 구조를 형성하는 것 또한 더욱 바람직하다.

특히 층간에 이동하는 키랄성 비중합 화합물이 비중합 층의 나선상 피치(및 따라서 반사 파장)를 바꾼다. 반사 파장의 변화는 키랄성 물질의 양 및 나선상 가연력(helical twisting power: HTP) 양자 모두가 증가함에 따라 증가한다.

네마틱(nematic) 액정 호스트(host) 혼합물에서 콜레스테릭 상을 유도하는 키랄성 도판트의 나선상 가연력(HTP)은 하기 수학적 식 1에 의해 정의된다:

$$\text{수학식 1} \\ p = \frac{1}{\text{HTP}} \cdot \frac{1}{c}$$

상기 식에서,

p는 콜레스테릭 나선의 피치이고, c는 키랄성 도판트의 농도이다.

네마틱 호스트 및 상기 수학식 1의 키랄성 도판트를 포함하는 CLC 물질의 반사 파장 λ는 하기 수학식 2에서 우선 대략적으로 주어진다:

$$\text{수학식 2} \\ \lambda = n \cdot p$$

상기 식에서,

p는 콜레스테릭 물질의 피치이고, n은 콜레스테릭 물질의 평균 굴절률이다.

상기 수학식 1 및 2를 합치면 하기 수학식 3이 된다:

$$\text{수학식 3} \\ \lambda = n \cdot \text{HTP}^{-1} \cdot c^{-1}$$

CLC 물질의 두 인접층간의 비중합 물질의 이동은 층내의 키랄성 물질의 농도 c 를 변화시켜 CLC 물질이 중합되지 않는 동안 반사 파장의 변화를 초래한다.

그러나, 중합된 CLC층의 경우, 예컨대 비중합 키랄성 물질의 손실은 반사 파장을 별로 변화시키지 않는데, 이는 층의 가연된 콜레스테릭 구조가 상기한 바와 같이 중합에 의해 고정되기 때문이다.

본 발명에 따라, 비중합 물질의 제2층 내부 또는 외부로의 이동에 기인한, 제1층의 중합 CLC 물질 위에 피복된 제2층의 중합성 CLC 물질에서 반사 파장의 상대적 변화는 $|\lambda - \lambda_0| / \lambda_0$ 로 정의되고, 여기서 λ_0 는 기재 위에 단일층으로 중합된 상기 제2층의 CLC 물질의 반사 피크의 중심 파장이고, λ 는 상기 제1층 위에 중합된 상기 제2층의 CLC 물질의 반사 피크의 중심 파장이다.

λ_0 를 구하기 위해 단일층으로 제2층을 제조하는데 사용된 기재는 중합 CLC 물질의 반사 파장에 전혀 영향을 미치지 않음을 나타내었다. 표준 기재로서 폴리이미드로 피복된 유리 기재를 사용하였다.

제1층 및 제2층은 동일하거나 상이한 중합성 CLC 물질로 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서, 두 인접층간의 키랄성 물질의 이동은 $|\lambda - \lambda_0| / \lambda_0 \leq 0.2$, 특히 ≤ 0.1 , 매우 바람직하게는 ≤ 0.05 , 가장 바람직하게는 ≤ 0.02 로 최소화하는 것이 바람직하다.

키랄성 중합성 메소제닉 화합물 및 비중합성 키랄성 도판트 양자 모두를 포함하는 중합성 CLC 물질의 경우, 미반응 키랄성 중합성 메소제닉 화합물 및 비중합성 도판트 양자 모두를 중합층인 제1층으로부터 비중합층인 제2층으로 이동시키는 것이 가능하다.

보다 완전하게 제1층이 중합되면, 중합성이지만 중합후 반응되지 않고 제2층으로 이동할 수 있는 물질의 양은 보다 낮아질 것이다. 동시에, 제1중합층이 보다 응집성인 것과 같이, 이것은 중합층인 제1층을 여전히 비중합층인 제2층으로부터 물질(예: 용매)이 보다 불가입성하도록 만든다.

따라서, 특허청구범위 제1항에 따른 방법에 관한 본 발명의 바람직한 양태에서, 제1층의 가교결합의 중합도는 최대화되어, 미반응 중합성 물질의 이동이 최소화된다. 이렇게 하여, 비중합성 물질의 유형 및 양의 적절한 선택에 의해 이동 과정이 보다 양호하게 제어되는 반면, 미반응 중합성 물질의 제어되지 않은 이동은 감소된다.

중합도는 바람직하게는 $\geq 60\%$, 특히 $\geq 80\%$, 가장 바람직하게는 $\geq 95\%$ 이다.

가교결합도의 최소값은 5 내지 10%가 전형적이다. 가교결합도는 바람직하게는 10 내지 40%, 가장 바람직하게는 40 내지 60%이다.

본 발명의 또다른 바람직한 양태에서, 중합성 CLC 물질은 낮은 또는 중간 HTP를 가진 키랄성 중합성 메소제닉 화합물 및 높은 HTP를 가진 비중합성 키랄성 도판트를 포함한다. 이 경우, 제2층의 파장에 대한 비중합 도판트의 효과는 미반응 중합성 물질의 효과에 필적하게 상당히 강한 반면, 후자의 효과는 훨씬 더 작다.

따라서, 제1층으로부터 제2층으로 이동하고 제2층의 반사 파장을 변화시키는 비중합성 키랄성 도판트의 효과는 키랄성 도판트의 양 및 유형의 선택에 의해 제어될 수 있고, 키랄성 도판트의 유형은 도판트의 HTP 또는 이동 속도에 따라 선택된다.

고HTP 도판트의 경우 소량의 비중합 콜레스테릭 층으로의 이동에서조차 그 반사 파장의 상당한 변화를 이끌 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 따른 도판트의 양 및 HTP 양자는 서로 균형잡혀야 한다.

제1층의 중합성 CLC 물질은 바람직하게는 0.1 내지 15중량%, 특히 0.2 내지 10중량%, 매우 바람직하게는 0.5 내지 5중량%의 비중합성 키랄성 도판트를 포함한다.

$HTP > 20 \mu\text{m}^{-1}$, 매우 바람직하게는 $HTP > 50 \mu\text{m}^{-1}$ 인 도판트가 특히 바람직하다.

비중합성 키랄성 도판트에 대해 중합성 CLC 물질은 광개시제, 염료, 계면활성제, 억제제 및 다른 첨가제와 같은, 중합성기를 갖지 않는 다른 성분을 또한 포함할 수도 있다. 이들 비중합성 성분의 총량은 전체 혼합물의 바람직하게는 5중량% 미만, 특히 3중량% 미만, 매우 바람직하게는 1중량% 미만이다.

본 발명의 제2의 바람직한 양태는 특허청구범위 제1항에 따른 방법에 관한 것이며, 여기서 제2층 및 그 이후의 층중 1개 이상의 중합성 CLC 물질을 이전에 중합된 층에 소정의 투과 효과를 가지도록 선택된 용매와 병용함으로써 그 이동이 제어된다.

따라서, CLC 물질은 피복 공정을 위해 용매에 용해되거나 분산된다. 중합층인 제1층내로의 용매의 투과는 제1층으로부터 제2층으로의 물질의 이동을 크게 촉진시킨다. 이것은 제2층의 나선상 피치에 변화를 초래할 수 있다. 반면에, 만약 제1층의 중합 물질이 용매, 또는 제2층으로부터의 저분자량 성분에 의해 팽윤된다면, 생성된 제1층의 팽창은 피치 길이를 증가시켜 반사파의 장파장으로의 이동을 증가시킨다.

따라서, 제2층으로의 물질의 이동은 중합층인 제1층에 대해 소정의 투과 효과를 가지는 용매를 선택함에 의해 제어될 수 있다. 용매의 투과 효과는 용매에서 제1층의 중합 물질의 팽윤도를 측정함으로써 결정될 수 있다.

이전에 중합된 층의 중합 CLC 물질의 팽윤도가 높은 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

용매의 투과 효과를 결정하는 다른 방법은 용매 처리 후 본 발명의 중합층의 CLC 물질의 반사 파장의 변화를 측정하는 것이다. 이것은 실시예 3에 예시적으로 설명되어 있다.

높은 투과 효과를 가진 용매는 중합체 필름에서 비중합 물질을 제거하는데 효과적이어서 수축되고 그 반사 파장이 짧아진다. 그러므로 용매 처리 후 반사 파장의 변화가 작으면, 용매는 작은 투과 효과를 지니게 된다.

$|\Delta\lambda/\lambda| \geq 0.05$, 특히 ≥ 0.1 , 매우 바람직하게는 ≥ 0.2 의 반사 파장의 변화를 야기하는 용매가 특히 바람직하고, 여기서 $\Delta\lambda = (\lambda_{\text{전}} - \lambda_{\text{후}})$ 는 용매 처리 전($\lambda_{\text{전}}$) 및 후($\lambda_{\text{후}}$)의 중합 CLC 층의 중심 반사 파장의 차이이다.

용매는 예컨대 톨루엔, 아세톤, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트 및 부탄온이 바람직하다.

본 발명의 제3의 바람직한 양태는 특허청구범위 제1항에 따른 방법에 관한 것이며, 여기서 제2층 및 그 이후의 층중 1개 이상의 중합성 CLC 물질을 중합전에 CLC 물질의 콜레스테릭-등방성(isotropic) 상 전이 온도보다 낮은 소정의 온도 및 시간에서 어닐링시켜 그 이동을 제어한다.

따라서, 양호한 정렬을 얻기 위하여 제2층을 경화 전에 승온하에서 어닐링하는 것이 필요할 수도 있다. 이 경우, 층간의 물질(특히 키랄성 도판트)의 이동은 어닐링 온도 및 시간을 변화시켜 제어될 수 있다. 따라서, 이 이동은 어닐링 공정의 온도 및 시간 둘다를 증가시킴에 의해 촉진된다(실시예 2 참조). 만약 어닐링 시간이 충분히 길다면 제2층의 반사 파장에 상당한 변화가 있을 수 있다.

어닐링 온도는 중합성 CLC 물질의 콜레스테릭-등방성 상 전이 온도보다 1 내지 40°C, 특히 1 내지 30°C, 매우 바람직하게는 1 내지 10°C 낮은 것이 바람직하다.

어닐링 시간은 바람직하게는 5분 이하, 특히 3분 이하, 매우 바람직하게는 10 내지 60초이다. 특정 용도에는 1 내지 30초, 특히 1 내지 10초, 매우 바람직하게는 5초 이하의 짧은 어닐링 시간이 바람직하다.

본 발명의 제4의 바람직한 양태는 특허청구범위 제1항에 따른 방법에 관한 것이고, 여기서 인접층은 순차적으로 제조되어, 먼저 제조된 층의 CLC 물질의 피치가 다음에 제조된 층의 CLC 물질의 피치보다 더 짧다.

인접층간의 피치의 정확한 차는 사용하고자 하는 콜레스테릭 필름의 최종 용도에 좌우된다. 이 차는 30 내지 300 nm의 범위가 전형적이다.

제5의 바람직한 태양에서, 제1층 및 제2층은 반대 방향으로 가열된 키랄성 도판트를 함유한다. 예를 들면, 제1층은 오른쪽 가열 센스를 가진 가열 구조로 유도하는 도판트를 함유하고, 제2층은 왼쪽 가열 센스를 가진 가열 구조로 유도하는 도판트를 함유한다. 따라서, 제1층으로부터의 도판트의 이동은 제2층의 반사 파장의 장파장으로의 이동을 일으킨 후, 인접층은 소정의 파장 및 반대 가열의 원편광을 반사한다.

본 발명의 제6의 바람직한 양태는 콜레스테릭 층의 패턴화 방법에 관한 것이다.

예를 들면, 제1 콜레스테릭 층은 피복 및 중합되고, 예컨대 자외선 영역에서 반사되는 것과 같은 피치 길이를 가진다. 적색 또는 적외선 영역의 피치를 가진 제2층을 제1층 위에 피복시킨다. 이어서, 제2층은 피치 길이가 신규의 보다 작은 값으로 이동할 때까지 주어진 온도에서 주어진 시간동안 어닐링된다. 이어서, 제2층은 마스크를 통해 조사되어 물질을 중합시키고 이에 의해 콜레스테릭 나선을 고정시키지만, 마스크로 차폐되지 않은 제한된 영역만이 방사에 노출된다.

어닐링 공정이 반복되어, 중합되지 않은 영역에서 피치 길이의 추가의 변화를 야기한다. 상이한 마스크를 통한 추가의 조사는 상이한 나선상 피치를 가진 필름의 이전에 노출되지 않은 영역을 고정시킨다.

샘플의 영역에 분포된 피치 길이를 상이한 범위로 제조하기 위해 이 공정이 수회 반복되는 것이 필요하다. 추가의 과정으로 제3층, 제4층 또는 그 이후의 층에 피복되고 이 공정이 반복될 것이다.

패턴화된 콜레스테릭 필름이 컬러 필터, 장식 및 보안용으로 특히 적당하다.

본 발명의 제7의 바람직한 양태는 연속상의 광대역 파장을 반사하는 광대역 콜레스테릭 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 그러한 필름은 전체 가시 스펙트럼을 차폐하는 이상적인 경우에 광의 가시 영역의 실질적인 부분을 차폐하는 파역을 반사하는 것이 바람직하다.

그러한 광대역 필름은 키랄성 도판트의 농도 구배에 의해 상술한 이동 공정에 의해 제조되어, 피치 길이에서 다층 필름의 두께를 통해 창조된다.

그러한 광대역 필름은 광대역 원편광기로서 특히 유용하다. 광대역 원편광기는 예컨대 EP 제0,606 940호, 국제 특허 출원 공개 제WO 97/35219호 및 제WO 97/16762호에 기술되어 있다.

상술한 바람직한 양태에 사용된, 특히 용매와 함께 사용된 중합성 CLC 물질의 확산은 그 물질의 낮은 점도로 인해 전형적으로 빠르다.

따라서, 제7의 바람직한 양태에 따른 CLC 물질은 증가된 점도를 나타내는 것이 바람직하다. 이것은 1층 내로의 확산을 늦추어 보다 양호하게 제어시킨다. 이것은 중합성 혼합물과 양호한 상용성을 가지도록 하기 위해 CLC 물질, 바람직하게는 액정 측쇄 중합체에 올리고머 또는 중합체를 첨가하여 달성될 수 있다. 적절한 올리고머 및 중합체는 예컨대 하기 화학식 1 내지 5 및 이들의 바람직한 화학식에서 나타난 바와 같이 메소제닉 측쇄를 가진 올리고- 또는 폴리아크릴레이트, -메타크릴레이트, -에틸렌 또는 에폭사이드이다. 첨가된 올리고머 또는 중합체의 양은 총물질의 25중량% 이하가 바람직하다.

정확한 확산 속도를 성취하고/하거나 층 두께를 최적화하기 위해 어닐링 온도를 최적화하는 것 또한 가능하다. 따라서, 확산 공정을 보다 잘 제어하기 위해 보다 높은 층 두께, 보다 긴 어닐링 시간 및/또는 보다 낮은 어닐링 온도가 바람직하다.

본 발명의 다층 필름의 단일층 두께는 바람직하게는 5 μm 미만, 특히 1 내지 5 μm , 매우 바람직하게는 3 내지 5 μm 이다.

본 발명의 추가의 공정에서, 제1층이 반드시 콜레스테릭 층이어야 하는 것은 아니다. 제1층이 등방성 중합체 층인 것 또한 가능하다. 따라서, 예컨대 중합성 또는 가교결합성 비-LC 단량체 또는 올리고머를 포함하는 중합성 또는 가교결합성 비-LC 중합체 전구체 층을 기재위에 도포할 수 있고, 이때 비-LC 중합체 전구체는 제1층의 중합 조건하에서 미반응이거나 완전히 반응하지 않는 키랄성 도판트 1개 이상의 특정량을 포함한다. 이어서, 제1층은 중합되거나 가교결합된다. 중합성 CLC 물질의 제2층은 제1층 위에 피복된 후, 정렬되고 중합되며, 이때 등방성 층인 제1층의 미반응 또는 비중합성 키랄성 화합물은 중합전에 콜레스테릭 층인 제2층으로 이동하고, 이에 의해 제2 CLC 층의 피치가 변경된다. 또한, 제2층의 중합성 CLC 물질이 두 등방성 층간에 삽입될 수도 있다.

또다른 방법으로, 비중합 키랄성 화합물 1개 이상을 포함하는 등방성 중합체 층을 제1층으로 또한 사용할 수 있고, 이어서 상기 중합체가 선택적으로 가교결합된다. 키랄성 성분은 중합전에 중합체내로 확산될 수 있거나, 또는 예컨대 유기 용매와 같은 키랄성 성분의 용액에서 중합체를 팽윤시킬 수 있다.

이 경우, 제1 중합층은 단순히 제2층 또는 그 이후의 층내로 이동하는 키랄성 화합물을 제공하는 저장고에 지나지 않는다. 상기 및 하기 바람직한 양태에서 기술한 바와 같이 키랄성 화합물의 이동 속도를 제어하는 방법은 유사하게 등방성 중합체 층에 적용될 수 있다. 이 양태는 상술한 제6 및 제7의 바람직한 양태에 특히 적합하고, 이를 위해 사용하는 것이 바람직하다.

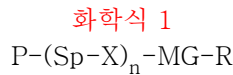
적절한 중합성 등방성, 즉 비메소제닉 물질은 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 에폭사이드, 에틸헥실 아크릴레이트, 헥산디올 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트와 같은 시판되는 단량체, 및 아크릴레이트화된 올리고머이다. 이작용성 비메소제닉 단량체의 예는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지는 알킬디아크릴레이트 또는 알킬디메타크릴레이트이다. 2개 이상의 중합성 기를 가지는 비메소제닉 단량체의 전형적인 예는 트리메틸프로판트리아크릴레이트 또는 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트이다.

바람직한 양태에서, 중합성 CLC 혼합물은 2개 이상의 중합성 작용기를 가지는 1개 이상의 중합성 메소제닉 화합물(이반응성 또는 다반응성 또는 이작용성 또는 다작용성 화합물)을 포함한다. 그러한 혼합물의 중합하에, 3차원 중합체 망상 구조가 형성된다. 그러한 망상 구조에서 제조된 중합체 필름은 자활성(self-supporting)이고 기계적 및 열적 안정성이 높고 그 액정 물성에 저온 의존성을 나타낸다. 이상적인 경우, 중합체 필름의 액정 성질은 온도에 무관하다.

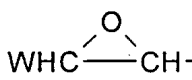
다작용성 메소제닉 또는 비메소제닉 화합물의 농도를 변화시킴으로써, 생성되는 중합체 필름의 가교결합 밀도 및 그로인한 유리 전이 온도와 같은 물리적 및 화학적 성질은 필름의 광학적 성질의 온도 의존성에 또한 중요하고, 열적 기계적 안정성 또는 용매 저항성이 쉽게 변할 수 있다.

특히 바람직하게는, 중합성 CLC 혼합물은 5 내지 100중량%, 특히 25 내지 80중량%, 매우 바람직하게는 45 내지 70중량%의 다반응성 메소제닉 화합물을 함유한다. 이반응성 메소제닉 화합물이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 CLC 물질의 중합성 성분은 하기 화학식 1로부터 선택되는 것이 바람직하다:



상기 식에서,

P는 CH₂=CW-COO-, WCH=CH-O-,  또는 CH₂=CH-페닐-(O)_k-이고, 이때 W는 H, CH₃ 또는 Cl이고, k는 0 또는 1이고;

Sp는 탄소수 1 내지 25의 이격자(spacer) 기이고;

X는 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CH=CH-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C-, 또는 단일 결합이고;

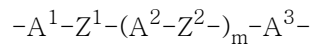
n은 0 또는 1이고;

MG는 메소제닉기이고;

R은 H, CN, 할로젠, 또는 할로젠 또는 CN에 의해 치환되지 않거나 단일- 또는 다중치환될 수도 있는 탄소수 25이하의 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼이고, 이때 1개 이상의 비인접 CH₂기는 각각 서로 독립적으로, 산소 원자가 서로 직접적으로 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S- 또는 -C≡C-에 의해 치환될 수도 있거나, 또는 R은 P-(Sp-X)_n-을 나타낸다.

상기 화학식 1 중 MG는 하기 화학식 2로부터 선택되는 것이 바람직하다:

화학식 2



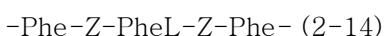
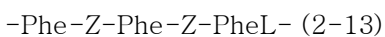
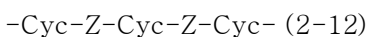
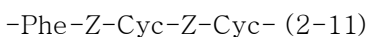
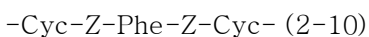
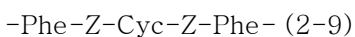
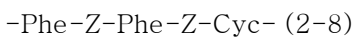
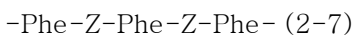
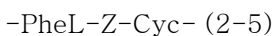
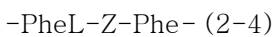
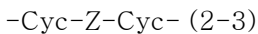
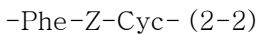
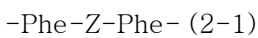
상기 식에서,

Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, 또는 단일 결합이고;

A^1 , A^2 및 A^3 은 각각 독립적으로 1,4-페닐렌(이때, 1개 이상의 CH기는 N에 의해 치환될 수도 있다), 1,4-사이클로헥실렌(이때, 1 또는 2개의 비인접한 CH_2 기는 O 및/또는 S에 의해 치환될 수도 있다), 1,4-사이클로헥세닐렌, 1,4-비사이클로(2,2,2)옥틸렌, 피페리딘-1,4-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일, 또는 1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌-2,6-디일이고, 이들은 모두 치환되지 않거나, F, Cl, OH, CN, NO_2 , 또는 1개 이상의 H 원자가 F 또는 Cl에 의해 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 7인 알킬, 알콕시 또는 알카노일기에 의해 단일- 또는 다중치환될 수 있고;

m은 0, 1 또는 2이다.

상기 화학식 2의 바람직한 메소제닉기의 보다 작은 그룹은 하기에 나타내었다. 편의상, 이들 그룹중 Phe는 1,4-페닐렌이고, PheL은 1 내지 4개의 L기에 의해 치환된 1,4-페닐렌기이며 이때 L은 F, Cl, OH, CN, NO_2 또는 탄소수 1 내지 7의 선택적으로 불소화된 알킬, 알콕시 또는 알카노일기이고, Cyc는 1,4-사이클로헥실렌을 의미하는 것으로 한다. 하기의 바람직한 메소제닉기는 하기 일반식 (2-1) 내지 (2-25) 및 이들의 거울상을 포함한다:



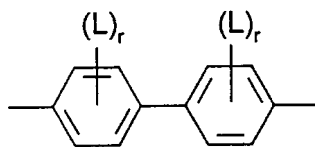
- PheL-Z-Phe-Z-Phe- (2-15)
- PheL-Z-Phe-Z-PheL- (2-16)
- PheL-Z-PheL-Z-Phe- (2-17)
- PheL-Z-PheL-Z-PheL- (2-18)
- Phe-Z-PheL-Z-Cyc- (2-19)
- Phe-Z-Cyc-Z-PheL- (2-20)
- Cyc-Z-Phe-Z-PheL- (2-21)
- PheL-Z-Cyc-Z-PheL- (2-22)
- PheL-Z-PheL-Z-Cyc- (2-23)
- PheL-Z-Cyc-Z-Cyc- (2-24)
- Cyc-Z-PheL-Z-Cyc- (2-25)

특히 바람직한 것은 일반식 (2-1), (2-2), (2-4), (2-6), (2-7), (2-8), (2-11), (2-13), (2-14), (2-15) 및 (2-16)이다.

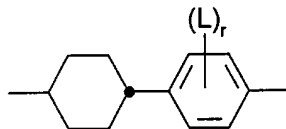
이들 중 바람직한 Z기는 각 경우 독립적으로 상기 화학식 1에서 주어진 바와 같은 Z¹중 하나이다. 바람직하게는 Z는 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -C≡C- 또는 단일 결합이다.

매우 바람직하게는, 메소제닉기 MG는 하기 화학식 2a 내지 2i, 2k, 2m 내지 2o 및 이들의 거울상으로부터 선택된다:

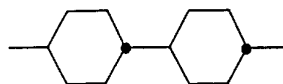
화학식 2a



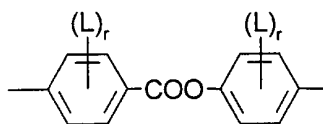
화학식 2b



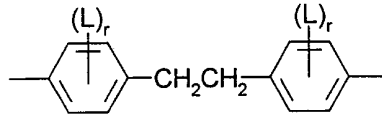
화학식 2c



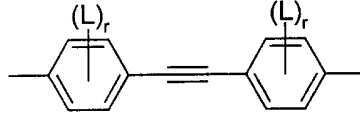
화학식 2d



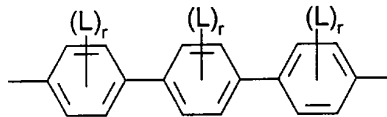
화학식 2e



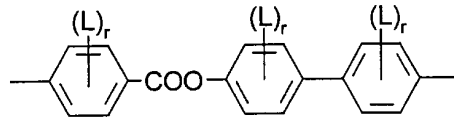
화학식 2f



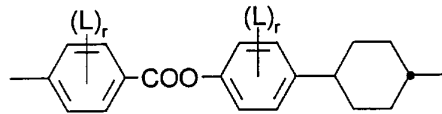
화학식 2g



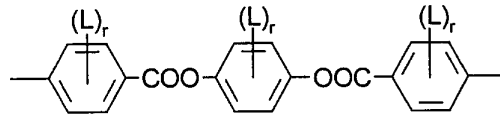
화학식 2h



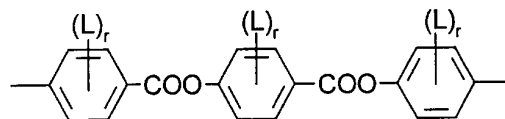
화학식 2i



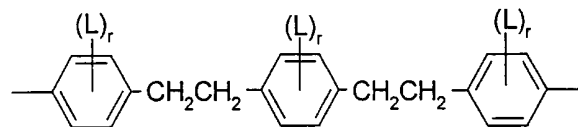
화학식 2k



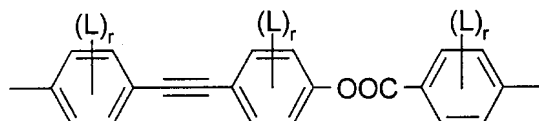
화학식 2m



화학식 2n

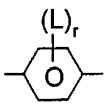
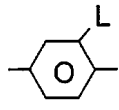
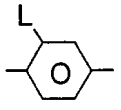
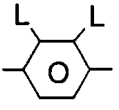
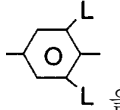


화학식 2o



상기 식에서,

L은 상기 정의된 바와 같고, r은 0, 1 또는 2이다.

이들 바람직한 식중에서  기는 가장 바람직하게는 , , 또는 , 또한  을 나 타내고, 이때 L은 각각 독립적으로 상기 정의된 바중 하나이다.

특히 바람직한 것은 화학식 2d, 2g, 2h, 2i, 2k 및 2o이고, 특히 화학식 2d 및 2k이다.

L은 바람직하게는, F, Cl, CN, OH, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, OCF₃ 및 OCHF₂, OC₂F₅이고, 특히 F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃ 및 OCF₃이고, 가장 바람직하게는 F, Cl, CH₃, OCH₃ 및 COCH₃이다.

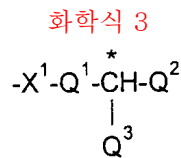
말단 극성 기를 가진 중합성 메소제닉 화합물의 경우, R은 탄소수 15 이하의 알킬 또는 탄소수 2 내지 15의 알콕시인 것이 바람직하다.

만약 상기 화학식 1의 R이 알킬 또는 알콕시 라디칼, 즉 말단 CH₂기가 -O-에 의해 치환된다면, 이것은 직쇄 또는 측쇄일 수도 있다. R은 탄소수 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8인 직쇄가 바람직하며, 따라서 예컨대 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시, 헵톡시, 또는 옥톡시가 바람직하고, 추가로 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 논옥시, 데콕시, 운데콕시, 도데콕시, 트리데콕시 또는 테트라데콕시가 바람직하다.

옥사알킬, 즉 1개의 CH₂기가 -O-에 의해 치환된 것은, 예컨대 직쇄 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2- (=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4-, 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5-, 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이 바람직하다.

말단 극성 기를 가진 중합성 메소제닉 화합물의 경우, R은 CN, NO₂, 할로젠, OCH₃, OCN, SCN, COR¹, COOR¹ 또는 탄소수 1 내지 4인 단일-, 올리고- 또는 다중불소화된 알킬기 또는 알콕시기로부터 선택된다. R¹은 탄소수 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3의 선택적으로 불소화된 알킬이다. 할로젠은 바람직하게는 F 또는 Cl이다. 이들 화합물중 R은 F, Cl, CN, NO₂, OCH₃, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, C₂F₅, OCF₃, OCHF₂ 및 OC₂F₅, 특히 F, Cl, CN, OCH₃ 및 OCF₃중에서 선택하는 것이 특히 바람직하다.

상기 화학식 1의 화합물에서, R은 비키랄성 또는 키랄성 기일 수 있다. 키랄성 기의 경우, 하기 화학식 3에 따라 선택되는 것이 바람직하다:



상기 식에서,

X¹는 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO- 또는 단일 결합이고;

Q¹은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 알킬렌-옥시기이거나 단일 결합이고;

Q²는 치환되지 않거나 할로젠 또는 CN에 의해 단일- 또는 다중치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 알콕시기이고, 이때 1개 이상의 비인접한 CH₂기가 각각 서로 독립적으로, 산소 원자가 서로 직접적으로 결합되지 않는 방식으로 -C≡C-, -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO- 또는 -CO-S-에 의해 치환되는 것 또한 가능하고;

Q³는 할로젠, 시아노기 또는 Q²와 상이한 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 알콕시기이다.

상기 화학식 3에서 Q¹이 알킬렌-옥시기인 경우, 산소 원자는 키랄성 탄소 원자에 인접하는 것이 바람직하다.

바람직한 키랄성 R기는 예컨대 2-부틸(=1-메틸프로필), 2-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 2-옥틸, 특히 2-메틸부틸, 2-메틸부톡시, 2-메틸펜톡시, 3-메틸펜톡시, 2-에틸헥속시, 1-메틸헥속시, 2-옥틸옥시, 2-옥사-3-메틸부틸, 3-옥사-4-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 2-노닐, 2-데실, 2-도데실, 6-메톡시옥톡시, 6-메틸옥톡시, 6-메틸옥타노일옥시, 5-메틸헵틸옥시카보닐, 2-메틸부티릴옥시, 3-메틸발레로일옥시, 4-메틸헥사노일옥시, 2-클로로프로피오닐옥시, 2-클로로-3-메틸부티릴옥시, 2-클로로-4-메틸발레릴옥시, 2-클로로-3-메틸발레릴옥시, 2-메틸-3-옥사펜틸, 2-메틸-3-옥사헥실, 1-메톡시프로필-2-옥시, 1-에톡시프로필-2-옥시, 1-프로폭시프로필-2-옥시, 1-부톡시프로필-2-옥시, 2-플루오로옥틸옥시, 2-플루오로데실옥시이다.

또한, 비키랄성 측쇄 R기를 함유하는 상기 화학식 1의 화합물은 예컨대 결정화 성향의 감소로 인해 경우 때때로 중요할 수도 있다. 이러한 유형의 측쇄는 일반적으로 1개 이상의 측쇄를 함유하지 않는다. 바람직한 비키랄성 측쇄는 이소프로필, 이소부틸(=메틸프로필), 이소펜틸(=3-메틸부틸), 이소프로폭시, 2-메틸프로폭시 및 3-메틸부톡시이다.

본 발명의 또다른 바람직한 양태는 R이 P-(Sp-X)_n-을 나타내는 상기 화학식 1의 화합물에 관한 것이다.

상기 화학식 1에서, P는 바람직하게는 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 비닐 또는 비닐옥시기, 에폭시기, 스티렌기 또는 프로페닐 에테르기, 특히 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 또는 에폭시기이다.

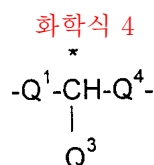
상기 화학식 1의 이격자 기 Sp에 관해서는, 당업자에게 이 목적으로 공지된 모든 기가 사용될 수 있다. 이격자 기 Sp는 바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 특히 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌기이고, 또한 이때 1개 이상의 비인접한 CH₂기는 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로젠)-, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 치환될 수도 있다.

전형적인 이격자 기는 예컨대 -(CH₂)_o-, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- 또는 -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-이고, o는 2 내지 12의 정수이고, p는 1 내지 3의 정수이다.

바람직한 이격자 기는 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시부틸렌, 에틸렌-티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸-이미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에테닐렌, 프로페닐렌 및 부테닐렌이다.

특히 바람직한 것은 Sp가 탄소수 2 내지 8의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내는 상기 화학식 1의 화합물이다. 직쇄 알킬기 또는 알콕시기가 특히 바람직하다.

본 발명의 또다른 바람직한 태양에서 상기 화학식 1의 키랄성 화합물은 하기 화학식 4의 키랄성 기인 이격자 기 Sp 1개 이상을 포함한다:



상기 식에서,

Q¹ 및 Q³는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같고,

Q⁴는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 알킬렌-옥시기이거나, 또는 단일 결합이고, Q¹과는 상이하다.

상기 화학식 4에서 Q¹이 알킬렌-옥시기인 경우, 산소 원자는 키랄성 탄소 원자에 인접하는 것이 바람직하다.

R이 P-Sp-X를 나타내는 경우, 상기 화학식 1의 화합물에서 2개의 이격자 기 Sp는 동일하거나 상이할 수 있다.

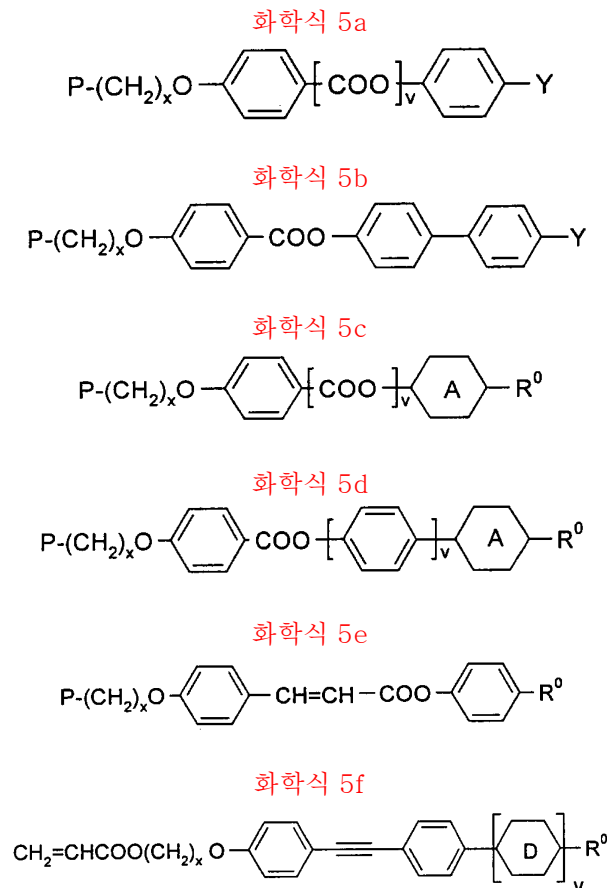
상술된 바람직한 화합물중에서 n이 1인 화합물이 특히 바람직하다.

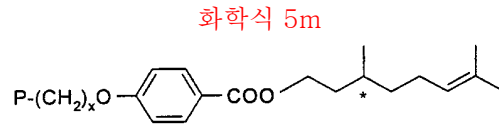
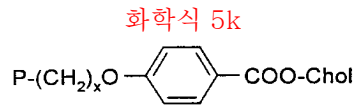
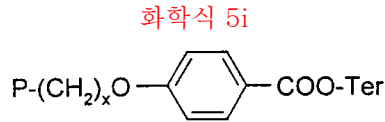
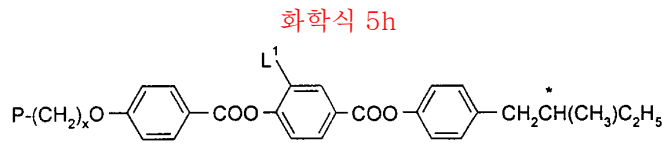
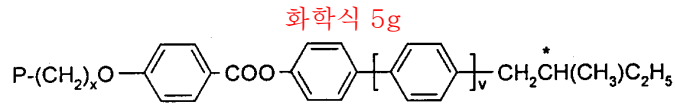
추가로 바람직한 것은 n이 0일 때 P-(Sp-X)_n-기 및 n이 1일 때 P-(Sp-X)_n-기를 모두 포함하는 화합물이다.

상기 화학식 1의 화합물은 예컨대 하우스-베일(Houben-Weyl)의 문헌[Methoden der organischen Chemie, 티메-페르 라크(Thieme-Verlag), 스투가르트(Stuttgart)]와 같은 공지되고 유기 화학의 표준 문헌에 기술된 방법 또는 이와 유사한 방법에 따라 합성될 수 있다. 제법중 특이한 방법은 실시예에 나타나 있다.

중합성 CLC 물질의 성분으로서 사용될 수 있는 적절한 중합성 메소제닉 화합물의 예는 예컨대 국제 특허 공개 공보 제WO 93/22397호, EP 0,261,712, DE 195,04,224, 국제 특허 공개 공보 제WO 95/22586호 및 제WO 97/00600호에 개시되어 있다. 그러나, 이들 문헌에 개시된 화합물들은 단순히 본 발명의 범위를 한정하지 않는 실시예로 간주된다. 중합성 CLC 혼합물이 중합성 작용기 1개를 가지는 중합성 메소제닉 화합물 1개 이상 및 중합성 작용기 2개 이상을 가지는 중합성 메소제닉 화합물 1개 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

특히 유용한 단일 반응 키랄성 및 비키랄성 중합성 메소제닉 화합물의 예는 하기 화학식 5a 내지 5i, 5k 및 5m의 화합물로 나타내었으나, 이는 본 발명을 설명하기 위한 예시 목적이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다:





상기 식에서,

P는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, P의 바람직한 형태도 상기 정의한 바와 같고;

x는 1 내지 12의 정수이고;

A는 1,4-페닐렌 또는 1,4-사이클로헥실렌이고;

v는 0 또는 1이고;

Y는 상기 정의한 바와 같은 극성 기이고;

R⁰는 비극성 알킬기 또는 알콕시기이고;

Ter은 멘틸과 같은 테르페노이드 라디칼이고;

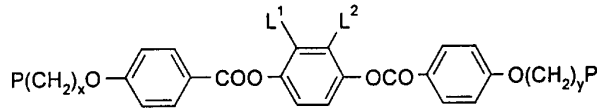
Chol은 콜레스테릴기이고;

L¹ 및 L²는 각각 독립적으로 H, F, Cl, CN, OH, NO₂이거나 탄소수 1 내지 7의 선택적으로 할로젠화된 알킬, 알콕시 또는 카보닐기이다.

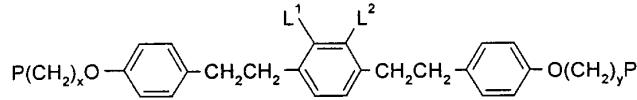
이와 관련해서 비극성 기는 탄소수 1개 이상(바람직하게는 탄소수 1 내지 15)의 알킬기 또는 탄소수 2개 이상(바람직하게는 탄소수 2 내지 15)의 알콕시기인 것이 바람직하다.

유용한 이반응성 키랄성 및 비키랄성 중합성 메소제닉 화합물의 예는 하기 화학식 6a 내지 6e의 화합물로 나타내지만, 이것은 본 발명을 설명하기 위한 예시 목적이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

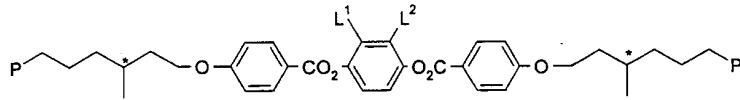
화학식 6a



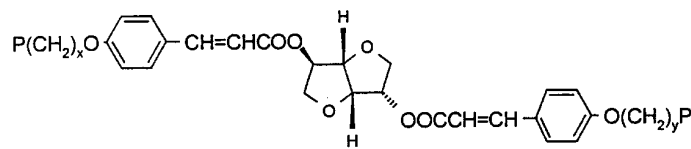
화학식 6b



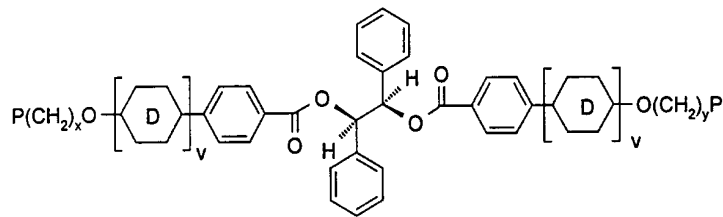
화학식 6c



화학식 6d



화학식 6e



상기 식에서,

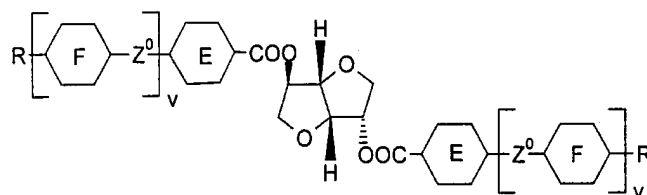
P, x, D, L¹ 및 L²는 상기 정의한 바와 같고, y는 x와 동일하거나 상이한 1 내지 12의 정수이다.

상기한 바와 같이 제1의 바람직한 양태에 따른 중합성 CLC 물질은, 반드시 그런 것은 아니나 그 자체가 액정상을 나타내며 양호한 평면 정렬을 제공하는 키랄성 도판트, 특히 비중합성 키랄성 도판트를 1개 이상 포함한다.

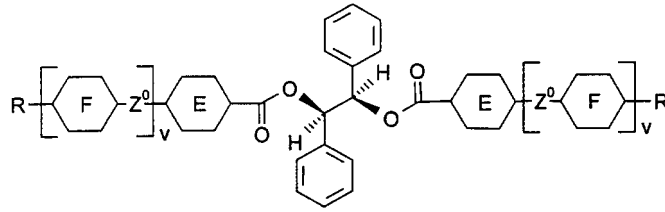
높은 나선상 가연력(HTP)를 가지는 키랄성 도판트, 특히 국제 특허 공개 공보 제WO 98/00428호에 개시된 것들이 특히 바람직하다. 추가로 전형적으로 사용되는 키랄성 도판트는 예컨대 시판되는 S 1011, R 811 또는 CB 15(독일 다름슈타트(Darmstadt) 메르크(Merck) KGaA사제)이다.

하기 화학식 7 및 8의 화합물로부터 선택된 키랄성 비중합성 도판트가 특히 바람직하며, 화학식 8은 (S,S) 거울상 이성질체를 포함한다:

화학식 7



화학식 8



상기 식에서,

E 및 F는 각각 독립적으로 1,4-페닐렌 또는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌이고;

v는 0 또는 1이고;

Z⁰는 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- 또는 단일결합이고;

R은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 알콕시 또는 알카노일이다.

상기 화학식 7의 화합물 및 그 합성 방법은 국제 특허 공개 공보 제WO 98/00428호에 기술되어 있다. 상기 화학식 8의 화합물 및 그 합성 방법은 GB 제2,328,207호에 개시되어 있다.

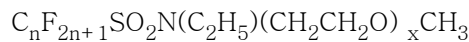
상기 화학식 7 및 8의 키랄성 화합물은 매우 높은 나선상 가연력(HTP)를 나타내며, 본 발명의 목적에 특히 유용하다.

상기한 바와 같이 제2의 바람직한 양태에 따른 중합성 CLC 물질은 그 자체로 평면 정렬을 나타내는 키랄성 메소제닉 화합물, 특히 이러한 유형의 중합성 키랄성 화합물 1개 이상을 포함한다. 이들 화합물은 상기 화학식 1에서 선택하는 것이 바람직하며, 여기서 Sp 및/또는 R은 키랄성 잔기를 포함한다. 상기 화학식 5a 내지 5m의 화합물에서 선택된 키랄성 화합물이 특히 바람직하다.

상기한 바와 같이 제4의 바람직한 양태에 따른 중합성 CLC 물질은 1개 이상의 계면활성제를 포함하는 계면활성 성분을 포함한다.

적절한 계면활성제는 예컨대 제이. 코나드(J. Cognard)의 문헌[Mol.Cryst.Liq.Cryst. 78. 부록 1, 1-77, 1981]에 기술되어 있다. 하기 화학식 9 및 10의 화합물로부터 선택된 비이온성 플루오로알킬알콕실레이트 계면활성제의 혼합물과 같은 비이온성 계면활성제가 특히 바람직하다:

화학식 9



화학식 10



상기 식에서,

n은 4 내지 12의 정수이고, x는 5 내지 15의 정수이다.

이들 계면활성제를 사용하여, 0 내지 1도, 특히 0 내지 0.5도의 범위의 낮은 경사각(tilt angle)을 가진 중합 필름이 생산 가능하다. 가장 좋은 경우, 경사각은 대략 0도이다.

상기 화학식 9의 계면활성제는 플루오라드(Fluorad) 171(3M사제)라는 상표로, 상기 화학식 10의 계면활성제는 조닐(Zonyl) FSN(듀폰(DuPont)사제)라는 상표로 시판된다.

계면활성제가 사용되는 경우, CLC 물질은 바람직하게는 500 내지 2500ppm, 특히 1000 내지 2500ppm, 매우 바람직하게는 1500 내지 2500ppm의 계면활성제를 함유한다. 더욱 바람직한 물질은 0.01 내지 5중량%, 특히 0.1 내지 3중량%, 매우 바람직하게는 0.2 내지 2중량%의 계면활성제를 함유한다.

제1의 바람직한 양태에 따른 중합성 CLC 혼합물이

- a) 극성 말단기를 가지는 단일 반응 메소제닉 화합물 5개 이하, 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 5 내지 80 중량%, 매우 바람직하게는 10 내지 65중량%,
- b) 이반응 중합성 메소제닉 화합물 4개 이하, 바람직하게는 1 또는 2개의 10 내지 90중량%, 매우 바람직하게는 25 내지 75중량%,
- c) 비중합성 키랄성 도판트 3개 이하, 바람직하게는 1 또는 2개의 0.1 내지 15중량%, 매우 바람직하게는 0.2 내지 9중량%,
- d) 중합 개시제 0.5 내지 10중량%, 매우 바람직하게는 1 내지 7중량%, 및
- e) 1개 이상의 계면활성제 0 내지 5중량%, 매우 바람직하게는 0.1 내지 2중량%를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

상기 성분 a)의 화합물은 상기 화학식 5a 및 5b의 화합물로부터 선택하는 것이 바람직하다.

상기 성분 b)의 화합물은 상기 화학식 6a 및 6b의 화합물로부터 선택하는 것이 바람직하다.

상기 성분 c)의 키랄성 도판트는 상기 화학식 7 및 8의 화합물로부터 선택하는 것이 바람직하다.

상기 성분 e)의 계면활성제는 상기 화학식 9 및 10의 화합물로부터 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따라, 중합성 CLC 물질은 기재위에 피복되고 균일한 배향으로 정렬된다. 그리고 나서, 그것은 순차적으로 중합되어 콜레스테릭 물질의 배향을 영구적으로 고정할 수 있다.

기재로 예컨대 유리, 석영 시트, 플라스틱 필름 또는 시트가 사용될 수 있다. 중합성 물질의 경우, 기재는 중합후에 제거하거나 제거하지 않을 수 있다. 중합후 중합 필름으로부터 기재를 제거하지 않는 경우에는, 등방성 기재를 사용하는 것이 바람직하다.

기재는 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 같은 폴리에스테르, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리카보네이트(PC) 또는 트리아세틸셀룰로오스(TAC)의 필름과 같은 플라스틱 기재가 바람직하고, PET 필름 또는 TAC 필름이 특히 바람직하다. 복굴절 기재로 예컨대 단축으로 신장된 플라스틱 필름이 사용될 수 있다. 예컨대 PET 필름은 멜리넥스(Melinex)라는 상표로 ICI 코포레이션에서 시판한다.

CLC 물질은 용매, 바람직하게는 유기 용매에 용해될 수 있다. 예컨대 스핀 피복 또는 다른 공지된 기술에 의해 용액을 기재위에 피복한 후, 용매를 증발시킨다. 대부분의 경우, 용매의 증발을 촉진시키기 위해 혼합물을 가열하는 것이 적당하다.

상기한 방법외에도, CLC 물질의 피복층의 평면 정렬은 예컨대 긁개날(doctor blade)에 의해 물질을 전단시켜 추가로 촉진될 수 있다. 그것은 예컨대 기재 상부 위의 마찰된 폴리이미드 또는 스퍼터링된(sputtered) SiO_x와 같은 정렬층에 도포하거나, 또는 추가로 정렬층을 도포하지 않고 기재를 직접 마찰하는 것 또한 가능하다.

마찰의 예는 벨벳 천과 같은 마찰 직물이나, 마찰 직물로 피복된 편평한 막대기에 의해 성취될 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에서 마찰은 기재를 가로질러 슬질하는 빠른 방사 압연기(spinning roller)와 같은 마찰 압연기 1개 이상에 의하거나, 또는 2개 이상의 압연기 사이에 기재를 뒹으로서 성취되고, 여기서 각 경우 1개 이상의 압연기가 마찰 직물을 선택적으로 덮는다. 본 발명의 또다른 바람직한 양태에서, 마찰은 바람직하게는 마찰 직물로 피복된 압연기 주위를 소정의 각에서 부분적으로 1개 이상의 기재를 둘러싸서 수행된다.

중합성 CLC 물질의 중합은 이를 열 또는 화학선 방사에 노출시켜 일어난다. 화학선 방사는 자외선, 적외선 또는 가시광선과 같은 광선의 조사, X선 또는 γ 선의 조사, 또는 이온 또는 전자와 같은 고에너지 입자의 조사를 의미한다. 중합은 자외선(UV) 조사에 의해 수행되는 것이 바람직하다.

화학선 방사의 공급원으로 예컨대 단일 UV 램프 또는 UV 램프 세트가 사용될 수 있다. 높은 램프 출력을 사용할 때, 경화 시간은 감소될 수 있다. 화학선 방사를 위한 또다른 가능한 공급원은 예컨대 UV 레이저, 적외선 레이저 또는 가시 레이저와 같은 레이저이다.

중합은 화학선 방사의 과정에서 흡수하는 개시제의 존재하에서 수행된다. 예를 들면, UV선에 의해 중합될 때, 중합 반응을 시작하는 자유 라디칼 또는 이온을 생산하기 위해 UV 조사하에서 분해하는 광개시제가 사용될 수 있다.

중합성 메소젠을 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트기와 경화시킬 때, 라디칼 광개시제를 사용하는 것이 바람직하고, 중합성 메소젠을 비닐 및 에폭사이드기와 경화시킬 때, 양이온 광개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

중합을 시작하는 자유 라디칼 또는 이온을 제조하기 위해 가열할 때 분해하는 중합 개시제를 사용하는 것 또한 가능하다.

라디칼 중합을 위한 광개시제로서, 예컨대 시판되는 이르가큐어(Irgacure) 651, 이르가큐어 184, 다로큐어(Darocure) 1173 또는 다로큐어 4205(모두 시바 가이거(Ciba Geigy) AG사제)가 사용될 수 있으나, 양이온 광중합의 경우 시판되는 UVI 6974(유니온 카바이드(Union Carbide))가 사용될 수 있다.

중합성 CLC 혼합물은 바람직하게는 0.01 내지 10%, 매우 바람직하게는 0.05 내지 5%, 특히 0.1 내지 3%의 중합 개시제를 함유한다. UV 광개시제가 바람직하고, 특히 라디칼 UV 광개시제가 바람직하다.

경화 시간은 특히, 중합성 메소제닉 물질의 반응성, 피복층의 두께, 중합 개시제의 유형 및 UV 램프의 전력에 좌우된다. 본 발명에 따른 경화 시간은 바람직하게는 10분 이하, 특히 바람직하게는 5분 이하, 매우 특히 바람직하게는 2분 미만이다. 대량 생산을 위해 3분 이하, 매우 바람직하게는 1분 이하, 특히 30초 이하의 짧은 경화 시간이 바람직하다.

중합 개시제외에도, 중합성 물질은 예컨대 촉매, 안정화제, 연쇄 전달제, 공반응 단량체 또는 계면활성 화합물과 같은 1종 이상의 다른 적절한 성분을 또한 포함할 수도 있다. 예컨대 보관하는 동안 중합성 물질의 바람직하지 않은 자발적 중합을 방지하기 위해 특히 안정화제를 첨가하는 것이 바람직하다.

안정화제로서, 이 목적을 위해 당업자에게 공지된 모든 화합물들이 주로 사용될 수 있다. 이 화합물들은 다양하게 시판되고 있다. 안정화제의 전형적인 예는 4-에톡시페놀 또는 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT)이다.

또한, 예컨대 연쇄 전달제와 같은 다른 첨가제가 본 발명의 중합체 필름의 물리적 성질을 변경시키기 위해 중합성 물질에 첨가될 수 있다. 단일 작용성 티올 화합물(예: 도데칸 티올) 또는 다작용성 티올 화합물(예: 트리메틸프로판 트리(3-머캅토 프로피오네이트)과 같은 연쇄 전달제가 중합성 물질에 첨가될 때, 본 발명의 중합체 필름에서 자유 중합체 사슬의 길이 및/또는 2개의 가교결합간의 중합체 사슬의 길이는 조절될 수 있다. 연쇄 전달제의 양이 증가될 때, 제조된 중합체 필름의 중합체 사슬 길이는 감소한다.

중합체의 가교결합을 증가시키기 위해 이작용성 또는 다작용성 중합성 메소제닉 화합물과 다른 방법으로 또는 추가로, 2개 이상의 중합성 작용기를 가진 비메소제닉 화합물 20% 이하를 중합성 물질에 첨가하는 것 또한 가능하다.

이작용성 비메소제닉 단량체의 전형적인 예는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가진 알킬디아크릴레이트 또는 알킬디메타크릴레이트이다. 2개 초과 중합성기를 가진 비메소제닉 단량체의 전형적인 예는 트리메틸프로판트리메타크릴레이트 또는 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트이다.

또다른 바람직한 양태에서, 중합성 CLC 혼합물은 1개의 중합성 작용기를 가진 비메소제닉 화합물을 70% 이하, 바람직하게는 3 내지 50%를 함유한다. 단일 작용성 비메소제닉 단량체의 전형적인 예는 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트이다.

광학 지연 필름의 광학적 성질에 적응시키기 위해, 예컨대 비중합성 액정 화합물 20중량% 이하의 양을 첨가하는 것 또한 가능하다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 중합성 CLC 혼합물의 중합은 불활성 기체의 대기하, 바람직하게는 질소 대기하에서 수행된다.

적절한 중합 온도의 선택은 중합성 물질의 등명점(clearing point), 특히 기재의 연화점(softening point)에 주로 좌우된다. 중합 온도는 중합성 메소제닉 혼합물의 등명점보다 30°C 이상 낮은 온도가 바람직하다.

실시예

추가 노력없이, 상기 기재를 이용하여 당업자가 본 발명을 완전한 정도로 이용할 수 있다고 생각된다. 따라서, 다음 실시예는 단순히 예시를 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

상기 및 하기 실시예에서, 다른 표시가 없으면, 모든 온도는 보정하지 않은 섭씨 온도를 말하고, 모든 부 및 %은 중량 기준이다.

다음 약어가 화합물의 액정상 특성을 설명하기 위해 사용된다: K= 결정, N= 네마틱, S= 스멕틱(smectic), Ch= 콜레스테릭, I= 등방성. 기호사이의 숫자는 °C로 나타낸 상 전이 온도를 나타낸다.

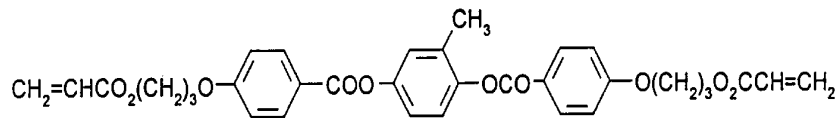
실시예 1

높은 가연성과 청색광 반사를 가진 중합성 CLC 혼합물 1 및 낮은 가연성과 적색광 반사를 가진 중합성 CLC 혼합물 2를 하기 표 1과 같이 배합하였다:

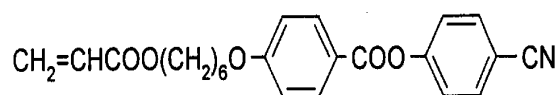
[표 1]

성분	혼합물 1(%)	혼합물 2(%)
화학식 11의 화합물	43.8	43.8
화학식 12의 화합물	16.0	19.5
화학식 13의 화합물	25.5	25.2
화학식 14의 화합물	10.0	10.0
화학식 15의 화합물	3.2	-
이르가큐어 369	1.0	1.0
FC 171	0.5	0.5
중심 반사 파장	430 nm	795 nm

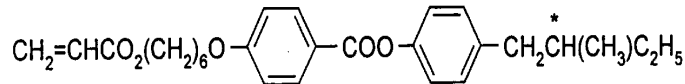
화학식 11



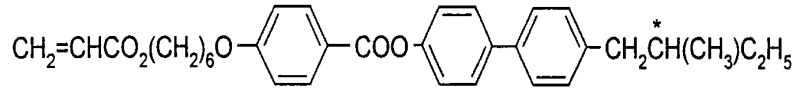
화학식 12



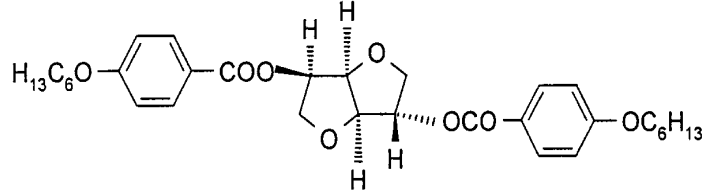
화학식 13



화학식 14



화학식 15



상기 화학식 11 및 12의 화합물은 디.제이.브로에르(D.J.Broer) 등의 문헌[Makromol. Chem. **190**, 3201-3215, 1989]에 기술된 방법 또는 이와 유사한 방법에 따라 제조될 수 있다. 상기 화학식 13 및 14의 화합물의 제조는 DE 195,04,224에 기술되어 있다. 상기 화학식 15의 키랄성 도판트의 제조는 국제 특허 공개 공보 제WO 98/00428호에 기술되어 있다. 이르기큐어 369는 시판되는 광개시제(시바 가이기사제)이다. FC171은 시판되는 비이온성 불소화탄소 계면활성제(3M사제)이다.

각 혼합물은 크실렌에 용해시켜 50% 용액을 제조하였다.

청색 혼합물 1을 3000 rpm의 스핀 속도에서 마찰된 폴리이미드 정렬층을 가진 유리 기재 위에 스핀-피복하였다. 콜레스테릭 층을 60°C에서 30초동안 어닐링한후, 질소 대기하에서 UV 방사(파장 360 nm, 강도 13 mW/cm²)에 1분동안 노출시켜 중합시킴으로써 1층 중합체 필름 1A를 제조하였다.

상기 과정을 적색 혼합물 2에서 반복하여 1층 중합체 필름 1C를 제조하였다.

또한, 적색 혼합물 2의 크실렌 용액을 상기한 바와 같이 청색 혼합물 1의 중합층 위에 피복하고 중합시켜 2층 중합체 필름 1B를 제조하였다.

상기 과정을 반복하되, 적색 혼합물 2의 중합층 위에 청색 혼합물 1을 피복하고 중합시켜 2층 중합체 필름 1D를 제조하였다.

필름 1A 내지 1D 각각의 가시광선 흡수 스펙트럼을 원편광을 사용하여(히타치(Hitachi) U2000 분광광도계) 측정하였고, 콜레스테릭 층의 반사는 스펙트럼에서 흡수 피크를 나타내었다. 도 1에 스펙트럼을 나타내었다(곡선 A 내지 D). 하기 표 2는 필름 1A 내지 1D의 반사 피크의 중심 파장(λ), 2층 필름의 피크와 이에 상응하는 1층 필름의 피크간의 λ의 차(Δλ), 및 λ의 상대적 변화(|Δλ/λ|)를 나타내었다:

[표 2]

실시에 1의 1층 및 2층 콜레스테릭 필름의 중심 반사 파장

샘플 번호	층 순서	λ (nm)		Δλ (nm)		Δλ/λ *	
		피크 1	피크 2	피크 1	피크 2	피크 1	피크 2
1A	혼합물 1	420	-				
1B	먼저 혼합물 1로 피복하고 나서 혼합물 2로 피복	446	714	+26	-81	0.06	0.10
1C	혼합물 2	-	795				
1D	먼저 혼합물 2로 피복하고 나서 혼합물 1로 피복	421	815	+1	+20	0.002	0.03

*λ는 각각 필름 1A 및 1C를 나타낸다.

상기 화학식 13 및 14의 키랄성 화합물 및 추가적으로 고HTP 도판트(상기 화학식 15)을 포함하는 청색 혼합물 1의 필름 1A는 청색광의 선택적 반사를 가진 짧은 피치(즉, 높은 가연성)를 나타내었다. 추가의 도판트(상기 화학식 15)가 없는 적색 혼합물 2의 필름 1C는 적색광의 선택적 반사를 가진 긴 피치(즉, 낮은 가연성)를 나타내었다. 2층 필름 1B 및 1D는 2개의 반사 피크, 즉 각각 혼합물 1 및 2의 중합층중 하나에 상응하는 피크를 나타내었다.

단일층 필름 1A 및 1C에 상응하는 피크에 필적하는 2층 필름 1B 및 1D의 2개 피크의 반사 파장의 이동 $\Delta\lambda$ 는 반사 파장의 상대적 변화 $|\Delta\lambda/\lambda|$ 와 함께 상기 표 2에 나타나 있다. 필름 1B의 경우, 청색 혼합물 1로 먼저 피복할 때, 1층 필름 1C에서의 동일한 피크와 비교되는, 장파장 피크(피크 2)의 단파장으로의 유의한 이동($\Delta\lambda$)이 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 제2층을 어닐링하는 동안 비중합성 키랄성 도판트(화학식 15)가 혼합물 1의 중합층인 제1층에서 혼합물 2의 비중합층인 제2층 내로 이동하는 것에 의해 설명할 수 있다. 제2층의 키랄성 물질의 농도 증가의 결과, 그 반사 피크는 단파장으로 이동하였다.

반면에, 필름 1B의 단파장 피크(피크 1)는 1층 필름 1A의 동일한 피크와 비교되는 장파장으로의 단지 작은 이동만 있었다. 피크 1의 이동은 피크 2에서 관찰되는 이동보다 더 작고, 이는 단파장 피크(피크 1)를 가진 제1층(혼합물 1)에서 콜레스테릭 구조가 가교결합에 의해 이미 고정되었기 때문이다. 여기서, 피크 1의 이동은 주로 제2층의 비중합 물질에 의해 제1층이 팽윤하고, 층의 두께를 증가시켜 피치를 증가시키기 때문인 반면, 제1층 밖으로 이동하는 키랄성 도판트(화학식 15)의 손실은 그 나선상 피치 및 반사 파장에 별로 영향을 미치지 않는다.

혼합물 2를 먼저 피복시킨 필름 1D의 경우에는, 장파장 피크(피크 2) 및 단파장 피크(피크 1) 양자의 이동이 필름 1B와 비교할 때 훨씬 작다. 이것은 제1층(혼합물 2)가 제2층내로 이동할 수 있는 비중합성 키랄성 물질(화학식 15)을 함유하지 않기 때문이다.

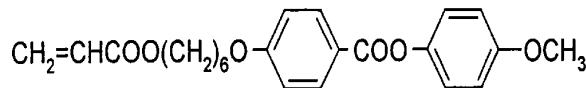
실시예 2

높은 가연성과 청색광 반사를 가진 중합성 CLC 혼합물 3 및 낮은 가연성과 적색광 반사를 가진 중합성 CLC 혼합물 4를 하기 표 3과 같이 배합하였다:

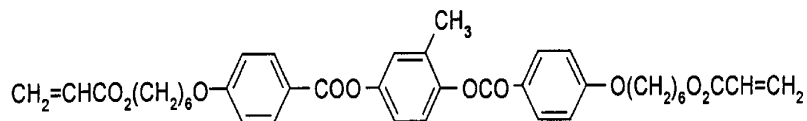
[표 3]

성분	혼합물 3(%)	혼합물 4(%)
화학식 11의 화합물	50.0	50.0
화학식 12의 화합물	9.0	9.0
화학식 16의 화합물	23.0	25.0
화학식 17의 화합물	12.5	12.5
화학식 18의 화합물	4.5	2.5
이르가큐어 651	1.0	1.0
중심 반사 파장	446 nm	827 nm

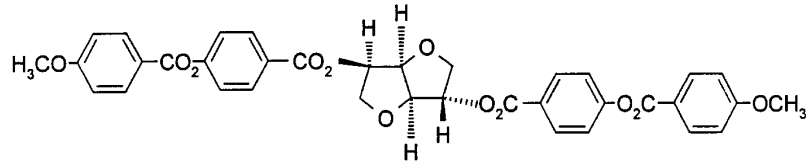
화학식 16



화학식 17



화학식 18



상기 화학식 16 및 17의 화합물은 디.제이.브로에르 등의 문헌[Makromol. Chem. **190**, 3201-3215, 1989]에 기술된 방법 또는 이와 유사한 방법에 따라 제조될 수 있다. 상기 화학식 18의 키랄성 도판트의 제조는 국제 특허 공개 공보 제WO 98/00428호에 기술되어 있다. 이르가큐어 651은 시판되는 광개시제(시바 가이기사제)이다.

각 혼합물을 크실렌에 용해시켜 50% 용액을 제조하였다.

청색 혼합물 3을 3000 rpm의 스핀 속도에서 마찰된 폴리이미드 정렬층을 가진 유리 기재 위에 스핀-피복시켰다. 콜레스테릭 층을 84°C에서 30초동안 어닐링한 후, 질소 대기 하에서 1분동안 UV 방사(파장 360 nm, 강도 13 mW/cm²)에 노출시켜 중합시킴으로써 1층 중합체 필름 2A를 제조하였다.

적색 혼합물 4에 대해 상기 과정을 반복하여 1층 중합체 필름 2B를 제조하였다.

또한, 적색 혼합물 4의 크실렌 용액을 상기한 바와 같이 청색 혼합물 3의 중합층 위에 스핀-피복시켰다. 혼합물 4의 비중합층을 다양한 시간 간격으로 84°C의 온도에서 어닐링한 후, 상기한 바와 같이 순차적으로 중합시켜 2층 필름 2C 내지 2G를 제조하였다.

필름 2A 내지 2G 각각의 가시광선 흡수 스펙트럼을 원편광을 사용하여(히타치 U2000 분광광도계) 측정했고, 콜레스테릭 층의 반사는 스펙트럼에서 흡수 피크로 나타났다. 필름 2B 내지 2G의 스펙트럼을 도 2에 나타내었다(곡선 B 내지 G). 하기 표 4는 필름 2A 내지 2G의 반사 피크의 중심 파장(λ), 2층 필름 2C 내지 2G의 피크와 이에 상응하는 1층 필름의 피크 간의 λ 의 차($\Delta\lambda$), 및 λ 의 상대적 변화($|\Delta\lambda/\lambda|$)를 나타내었다:

[표 4]

실시예 2의 1층 및 2층 콜레스테릭 필름의 중심 반사 파장

샘플 번호	제2층을 위한 어닐링 시간(분)	λ (nm)		$\Delta\lambda$ (nm)		$ \Delta\lambda/\lambda ^{**}$ 층 2
		층 1	층 2	층 1	층 2	
2A	0*	-	780*	-	-	
2B	0*	433*	-	-	-	
2C	5	440	700	+7	-80	0.11
2D	10	442	640	+9	-140	0.20
2E	20	440	592	+7	-188	0.27
2F	30	442	552	+9	-228	0.33
2G	50	448	518	+15	-262	0.37

*각 혼합물의 1층 필름을 위해 취해진 값
 ** λ 는 각각 필름 2A 및 2B를 나타낸다.

도 2 및 상기 표 4에서, 어닐링 시간의 증가로 제2층의 λ 가 점차적으로 단파장으로 이동함을 볼 수 있다. 동시에 제1층의 λ 는 실질적으로 영향을 받지 않았다.

제2층의 λ 의 감소는 제1층으로부터 제2층으로의 비중합성 키랄성 도판트(상기 화학식 18)의 확산에 의해 설명될 수 있다. 반면에, 제1층의 λ 는 고도의 가교결합으로 인해 현저하게 변화하지 않고, 제1층 밖으로 이동하는 키랄성 도판트(상기 화학식 18)의 손실은 그의 나선상 피치 및 반사 파장에 별로 영향을 미치지 않는다.

실시예 3

실시예 2의 중합성 청색 CLC 혼합물 3의 1층 중합체 필름의 몇 가지 샘플을 실시예 2에 기술한 바와 같이 제조하였다. 각 샘플에 대해 UV 스펙트럼을 기록하고 중심 반사 파장을 계산하였다. 샘플을 스핀-피복기(spin-coater)에 두고 샘플에 용매 4적을 첨가하여 3000 rpm에서 30초동안 스핀-피복시켰다. 각 샘플에 대해 UV 스펙트럼을 다시 기록하고 반사 파장을 다시 계산하였다. 이상적으로, 용매가 필름에 대해 어떠한 유해한 영향을 미치지 않는다면, 두 반사 파장은 동일해야 한다.

반사 파장 변화의 결과는 하기 표 5에 나타내었다:

[표 5]
용매 처리 전후의 실시예 3의 1층 콜레스테릭 필름의 중심 반사 파장

샘플 번호	용매	$\lambda_{\text{전}}$	$\lambda_{\text{후}}$	$\Delta\lambda$	$ \Delta\lambda/\lambda $
a	디에틸 에테르	433	434	-1	0.002
b	프로판-2-올	432	432	0	0
c	사이클로헥산	435	434	1	0.002
d	PGMEA	434	439	-5	0.01
e	부탄온	431	386	45	0.10
f	에틸 아세테이트	435	385	50	0.11
g	테트라하이드로푸란	430	380	50	0.12
h	아세톤	431	374	57	0.13
i	톨루엔	433	364	69	0.16

상기 표 5에서, 용매 a 내지 d로 처리시에는 반사 파장 λ 의 단지 무시할 수 있을 정도의 변화만 있는 반면, 용매 e 내지 i로 처리시에는 λ 의 상당한 변화를 초래함을 알 수 있다. 따라서, 용매 e 내지 i는 용매 a 내지 d보다 중합체 필름에 대해 보다 큰 투과 효과를 가진다.

상기 실시예는 본 발명에서 일반적으로 또는 구체적으로 기술된 반응물 및/또는 조작 조건을 상기 실시예에서 사용된 것에 대체함으로써 마찬가지로 성공적으로 반복 재현될 수 있다.

상기 기술로부터, 당업자는 본 발명의 범주 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명의 필수적인 특징들을 쉽게 확인할 수 있고, 다양한 용법 및 조건에 이를 적용시키기 위해 본 발명에 다양한 변화 및 수정을 가할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 반사 파장을 보다 양호하게 조절하고 대량 생산에도 적절한, 효율적이며 비용면에서도 유효한 방식으로 다층 콜레스테릭 필름을 제조하는 방법이 제공된다.

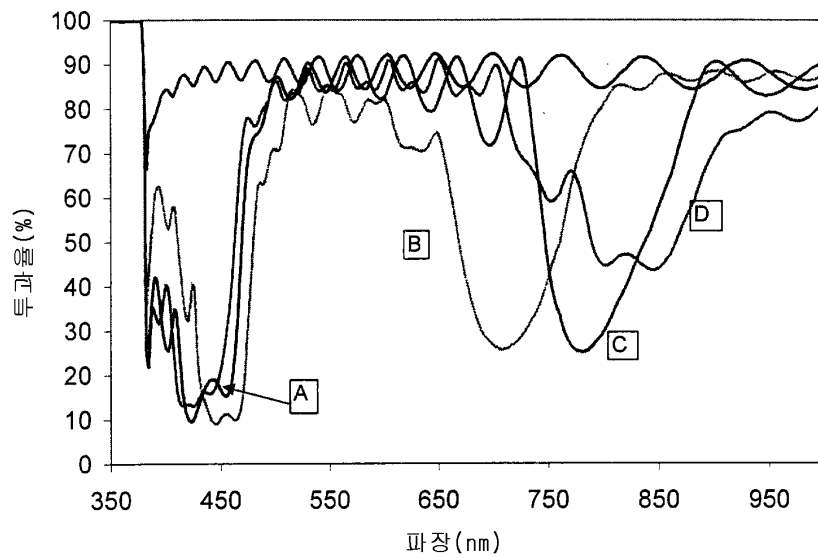
도면의 간단한 설명

도 1은 다양한 범위의 상이한 반사 파장을 가진 2개의 중합성 CLC 혼합물로부터 제조된 2층 콜레스테릭 필름의 가시광선 흡수 스펙트럼을, CLC 혼합물로부터 제조된 1층 필름의 스펙트럼과 비교하여 나타낸 것이다.

도 2는 제2층이 중합되기 전에 다양한 시간 주기로 어닐링(annealing)된 상이한 반사 파장을 가진 2개의 중합성 CLC 혼합물로부터 제조된 2층 콜레스테릭 필름의 가시광선 흡수 스펙트럼을, CLC 혼합물로부터 제조된 1층 필름의 스펙트럼과 비교하여 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2

