(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3690061号
(P3690061)
(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月24日(2005.6.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C08F 20/30	C08F	20/30	
C07C 69/75	C07C	69/75	Z
C07C 69/76	C07C	69/76	Z
C09K 19/38	C09K	19/38	
G02F 1/13	G02F	1/13	500

請求項の数 7　(全 12 頁)　最終頁に続く

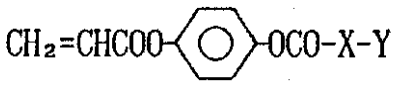
(21)出願番号　特願平9-127450
(22)出願日　平成9年5月16日(1997.5.16)
(65)公開番号　特開平10-195138
(43)公開日　平成10年7月28日(1998.7.28)
審査請求日　平成15年6月3日(2003.6.3)
(31)優先権主張番号　特願平8-124963
(32)優先日　平成8年5月20日(1996.5.20)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平8-306762
(32)優先日　平成8年11月18日(1996.11.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　保高　弘樹
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　郡島　友紀
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
審査官　冨士　良宏

(56)参考文献　特開平０８－００３１１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２８３７１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０７０４０７（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】アクリル酸誘導体化合物およびこれを重合した高分子液晶

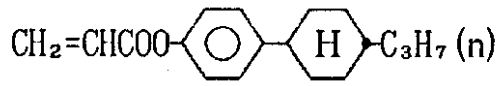
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式１で表されるアクリル酸誘導体化合物。
ただし式１において、Ｘは１，４－フェニレン基または１，４－トランス－シクロヘキシレン基であり、Ｙはアルキル基である。
【化１】



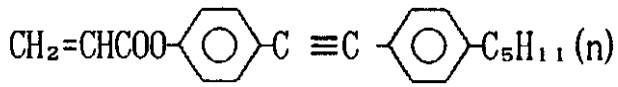
式１

【請求項２】
Ｙが炭素数１～８の直鎖状アルキル基である請求項１に記載のアクリル酸誘導体化合物。
【請求項３】
請求項１または２に記載のアクリル酸誘導体化合物の１種以上を組成物中に２０～１００重量％含む液晶組成物。
【請求項４】
請求項３に記載の液晶組成物を重合させてなる高分子液晶。
【請求項５】
紫外線または可視光を照射することにより重合させてなる請求項４に記載の高分子液晶。
【請求項６】
請求項４または５に記載の高分子液晶を用いてなる光学素子。

【請求項７】
請求項６に記載の光学素子を偏光ホログラム素子として用いてなる光ヘッド。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、アクリル酸誘導体化合物およびそれらを重合して得られる高分子液晶に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液晶モノマーに光重合性官能基を付与した光重合性液晶モノマーは、モノマーとしての性質と液晶としての性質を併有する。したがって、光重合性液晶モノマーを配向させた状態で光を照射すると、配向を保ったまま重合し、配向が固定化された高分子が得られる。こうして得られる高分子液晶は、液晶性骨格の屈折率異方性に基づく光学異方性を有し、液晶配向状態の制御により特殊な特性も付与できるため、位相差フィルムや光ヘッド装置に用いられる光ヘッド等への応用が期待されている。
【０００３】
光ヘッド装置は光源の光を光ディスク上に収束させ、光ディスク上に情報の書き込みを行ったり、光ディスクからの反射光を受光素子に受光することにより、光ディスク上の情報の読み取りを行うようにした装置であり、これに用いられる光ヘッドはビームスプリッタとして機能する。
【０００４】
従来、光ヘッドとしては、例えば、ガラスやプラスチック上に矩形格子（レリーフ型）をドライエッチング、または射出成形によって等方性格子を形成したものや、屈折率異方性を示す結晶表面に異方性格子を形成し、１／４波長板と組み合わせて偏光選択性をもたせる方法が知られている。
【０００５】
光重合性液晶モノマーを用いた場合には、液晶配向状態を制御した後、高分子液晶にすることにより屈折率異方性を示す結晶と同等の高い往復効率が得られる。高分子液晶は材料が安価であるため、民生分野へ適用でき、優れた光ヘッドとして期待されている。
【０００６】
これまでに報告された光重合性液晶モノマーとしては、例えば、化２、化３の式で表される化合物が知られており、これらの化合物は文献：高津、長谷部、第１０６回フォトポリマー懇話会例会資料、ＩＩＩ－１に記載されている。
【０００７】
【化２】



【０００８】
【化３】



【０００９】
しかし、化２の化合物は室温付近で液晶性を示すが、モノトロピック液晶であるためにやや使用しにくい。また、化３の化合物は分子内にトラン基を有するので耐久性がないなどの問題があった。
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は第１に、耐久性に優れ、かつ融点T_mが低く、さらに主にエナンショトロ

ピック性を示す液晶である光重合性液晶モノマーの提供にあり、第２に、室温でネマチック液晶である組成物を用いた高分子液晶の提供にある。

【００１１】

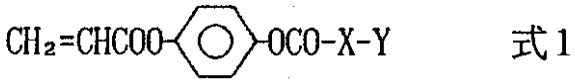
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記式１で表されるアクリル酸誘導体化合物（以下、化合物１ともいう）を提供する。

ただし式１において、Ｘは１，４－フェニレン基または１，４－トランス－シクロヘキシレン基であり、Ｙはアルキル基である。

【００１２】

【化４】



式１

【００１３】

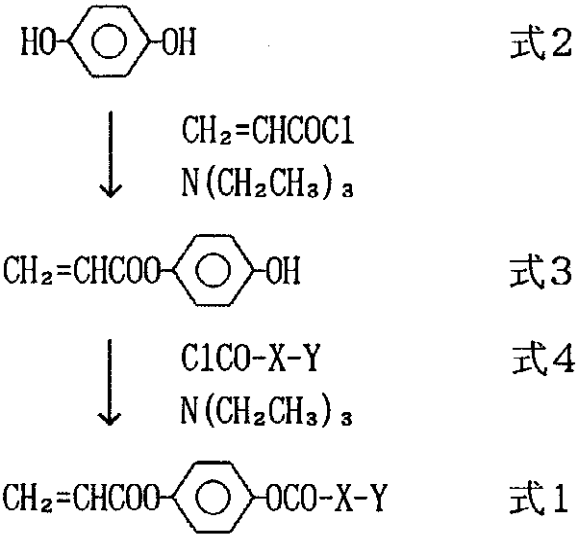
化合物１において、Ｙの炭素数が多すぎると、T_m が高温になるので、液晶組成物の T_m を室温以下にするためには、Ｙは炭素数１～８のアルキル基であることが望ましい。この場合液晶性を示す温度範囲が広いので、Ｙは直鎖状アルキル基であることが望ましい。

【００１４】

本発明の化合物１は例えば化５に示す方法によって合成できる。すなわち、ヒドロキノンとアクリル酸クロリドを反応させて、ハーフエステルである式３で表される化合物（以下、化合物３ともいう）を得て、次に化合物３と式４で表される化合物（ただし式４において、Ｘ、Ｙは式１におけると同じ意味である。）を反応させて化合物１を得る。

【００１５】

【化５】



【００１６】

本発明の化合物１は、それ自体では充分広い液晶温度範囲を示さないため、化合物１の１種以上を他の光重合性液晶化合物と混合して、所望の特性を有する液晶組成物とすることが好ましい。本発明の化合物１は組成物中２０～１００重量％、好ましくは２０～９５重量％、より好ましくは３０～８０重量％とされる。

【００１７】

他の液晶性化合物は、用途、要求性能等により異なるが、低温で液晶性を示す成分、低温用の低粘性成分、屈折率異方性を向上させる成分、誘電率異方性を向上させる成分、コレステリック性を付与させる成分、その他各種添加剤を適宜混合して用いればよい。

【００１８】

光重合をする場合には、光重合開始剤を用いると効率よく反応させうる。光重合開始剤と

しては特に限定されず、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンジル類、ミヒラーケトン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、チオキサントン類などが好ましく使用できる。また必要に応じ、２種以上の光重合開始剤を混合使用してもよい。光重合開始剤は、光重合性液晶組成物に対して、好ましくは０．１～１０重量％、さらに好ましくは０．５～２重量％含まれる。

【００１９】

このようにして調製した組成物を用いて、光重合させ高分子液晶を形成する。重合に用いる放射線としては紫外線などが挙げられる。このとき、支持体としてガラス、プラスチック等を使用する。支持体面には配向処理を施す。

【００２０】

配向処理は支持体面を、綿、羊毛等の天然繊維、ナイロン、ポリエステル等の合成繊維などで直接ラビングするか、またはポリイミド、ポリアミド等を塗布しその面を上記繊維等でラビングして行ってもよい。ガラスビーズなどのスペーサを配置し、所望のギャップにコントロールした支持体に組成物を注入し、充填させる。

【００２１】

組成物を液晶状態に保つためには雰囲気温度をT_m以上でネマチック－等方性相転移温度T_c以下にすればよいが、T_cに近い温度では屈折率異方性がきわめて小さいので、雰囲気温度の上限は（T_c－１０）℃以下とするのが好ましい。

【００２２】

本発明によって作製された高分子液晶は、支持体に挟んだまま用いてもよく、支持体から剥離して用いてもよい。

こうして作製された高分子液晶は、光学素子に好適である。具体的には、位相差フィルムとして使用できる。さらに格子状に配向制御した高分子液晶と１／４波長板と組み合わせたり、または格子凹部に高分子液晶を充填したものと１／４波長板と組み合わせることにより、偏光依存性をもつ往復効率の高い偏光ホログラムビームスプリッタを作製でき、同素子を用いて光利用効率の高い光ヘッドを作製できる。また上記の１／４波長板のない構造により、温度特性の優れた偏光素子を作製できる。

【００２３】

【実施例】

「例１」

ヒドロキノン１１０ｇ（１．０モル）とテトラヒドロフラン８００ｍＬとトリエチルアミン１０６ｇ（１．０５モル）の混合物を氷水で冷却しながら、アクリル酸クロリド９７ｇ（１．０５モル）を３時間かけて加えた。その際、反応液を激しく撹拌し、かつ温度を２０℃以下に保った。１２時間撹拌させたまま放置後、減圧濾過を行い、濾液を減圧濃縮した。

【００２４】

次に、濃縮液にクロロホルム３５０ｍＬを加え、冷却放置後、減圧濾過を行った。濾液に５％炭酸水素ナトリウム水溶液１５０ｍＬを加え、有機層を抽出した。この操作を４回行った後、４％塩酸１５０ｍＬを加え有機層を抽出し、さらに１５０ｍＬの水を加えて有機層を２度抽出した。無水硫酸マグネシウムを加え、減圧濾過を行った。

【００２５】

濾液を１００ｍＬに濃縮後、室温で一晩放置して、結晶を析出させ、減圧濾過を行った。濾液を減圧濃縮後、５０ｍＬのジクロロメタンを添加し、塩基性アルミナを充填したカラムにジクロロメタンを展開させてカラムクロマトを行った。フェニレンジアクリレートの流出が終了したのを確認した後、カラム内の塩基性アルミナを取り出し、これに１０％塩酸１Ｌとジクロロメタン１Ｌを加えた。撹拌後、デカンテーションを行った。

【００２６】

減圧濾過後、有機層を抽出し、水洗後、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた。この濾液を減圧濃縮し、前述の化合物３、すなわち４－ヒドロキシフェニルアクリレート３５ｇを得た（収率２０％）。この化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤）を図１に示す

。

【００２７】

次に化６で表される化合物６．２ｇ（０．０３３モル）とジクロロメタン５４ｍＬとトリエチルアミン５．２ｇ（０．０５０モル）の混合物を氷水で冷却しながら、化合物３の５．１ｇ（０．０３１モル）を反応液の温度が２０℃を超えないように添加した。

【００２８】

これを２４時間撹拌した後、濃塩酸１．２４ｍＬに氷１６．５ｇおよび水１６．５ｍＬを加え、これを反応液に添加後、有機層を抽出した。次に飽和塩化ナトリウム水溶液３３ｍＬを加えた後、有機層を抽出し、水洗した。無水硫酸マグネシウムを加えた後、減圧濾過を行った。

【００２９】

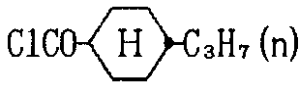
この濾液をジクロロメタンを展開液としてカラムクロマトを行い、目的物を抽出した。ジクロロメタンを３０℃で留去させ粉末結晶を得た。これにｎ－ヘキサン９０ｍＬを加え再結晶を行い、化７で表される化合物、すなわち４－（トランス－４’－ｎ－プロピルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート４．４ｇを得た（収率４２％）。

【００３０】

偏光顕微鏡下で観察した結果、昇温時に５６℃で結晶からネマチック液晶に変化し、９８℃で等方性液体に変化した。降温時においても上記温度で相転移が観察されたことから、エナンショトロピック液晶であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤）を図２に示す。この化合物の ^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは表１のとおりであった。

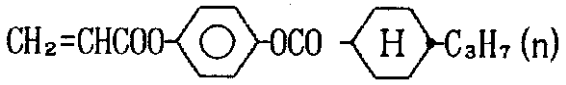
【００３１】

【化６】



【００３２】

【化７】



【００３３】

【表１】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$ 溶媒ＴＭＳ内部標準）

δ（ｐｐｍ）

０．７５～２．７（ｃｏｍｐｌｅｘ　ｍ　１７Ｈ）、

５．９～６．７　（ｍ　　３Ｈ）、

７．０～７．２　（ｓ　　４Ｈ）。

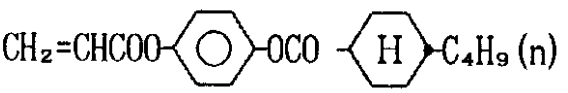
【００３４】

「例２」

化６で表される化合物のかわりに化９で表される化合物を用い、他は例１と同様にして、化８で表される化合物、すなわち４－（トランス－４’－ｎ－ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリレートを合成した。得られた化合物は、Ｔ$_{m}$ が６２℃、Ｔ$_{c}$ が８８℃であるエナンショトロピック液晶であった。

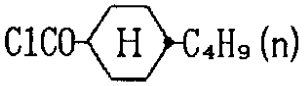
【００３５】

【化８】



【００３６】

【化９】



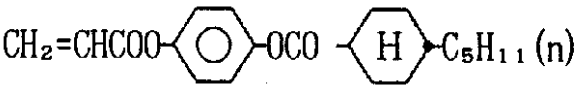
【００３７】

「例３」

化６で表される化合物のかわりに化１１で表される化合物を用い、他は例１と同様にして、化１０で表される化合物、すなわち４－（トランス－４’－ｎ－ペンチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリレートを合成した。得られた化合物は、T_m が６１℃、T_c が１１０℃であるエナンショトロピック液晶であった。得られた化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤）を図３に示す。また、この化合物の ^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは表２のとおりであった。

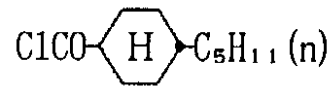
【００３８】

【化１０】



【００３９】

【化１１】



【００４０】

【表２】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$ 溶媒ＴＭＳ内部標準）

δ（ｐｐｍ）

０．７５～２．７（ｃｏｍｐｌｅｘ　ｍ　２１Ｈ）、

５．９～６．７　（ｍ　　３Ｈ）、

７．０～７．２　（ｓ　　４Ｈ）。

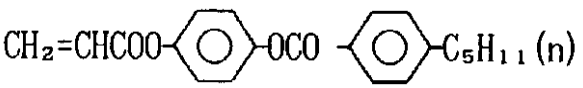
【００４１】

「例４」

化６で表される化合物のかわりに化１３で表される化合物を用い、他は例１と同様にして、化１２で表される化合物、すなわち４－（４’－ｎ－ペンチルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレートを合成した。得られた化合物は、T_m が５６℃、T_c が７０℃であるエナンショトロピック液晶であった。得られた化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤）を図４に示す。また、この化合物の ^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは表３のとおりであった。

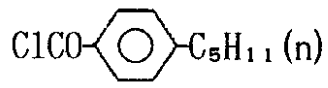
【００４２】

【化１２】



【００４３】

【化１３】



【００４４】

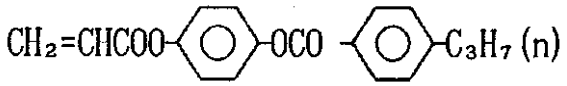
【表３】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$ 溶媒ＴＭＳ内部標準）

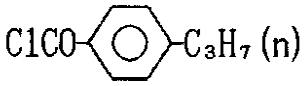
δ（ｐｐｍ）
０．９　　（ｔｒｉｐｌｅｔ　Ｊ＝７Ｈｚ　３Ｈ）、
１．０～１．８（ｃｏｍｐｌｅｘ　ｍ　　６Ｈ）、
２．７　　（ｔｒｉｐｌｅｔ　Ｊ＝７Ｈｚ　２Ｈ）、
５．９～６．８（ｃｏｍｐｌｅｘ　ｍ　　３Ｈ）、
７．１～７．３（ｍ　　６Ｈ）、
８．１　　（ｄｏｕｂｌｅｔ　Ｊ＝５Ｈｚ　２Ｈ）。

【００４５】
「例５」
化６で表される化合物のかわりに化１５で表される化合物を用い、他は例１と同様にして、化１４で表される化合物、すなわち４－（４’－ｎ－プロピルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレートを合成した。得られた化合物は、T_m が７４℃、T_c が７６℃であるエナンショトロピック液晶であった。得られた化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤）を図５に示す。

【００４６】
【化１４】

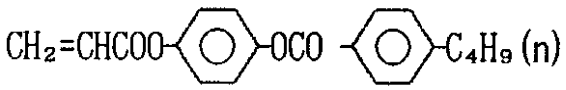


【００４７】
【化１５】

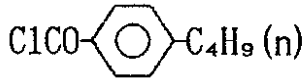


【００４８】
「例６」
化６で表される化合物のかわりに化１７で表される化合物を用い、他は例１と同様にして、化１６で表される化合物、すなわち４－（４’－ｎ－ブチルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレートを合成した。得られた化合物は、T_m が６７℃、T_c が５７℃であるモノトロピック液晶であった。得られた化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤）を図６に示す。

【００４９】
【化１６】



【００５０】
【化１７】



【００５１】
例１と同様にして、下記の化合物が合成できる。
４－（トランス－４’－ｎ－メチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート、
４－（トランス－４’－ｎ－エチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート、
４－（トランス－４’－ｎ－ヘキシルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート、
４－（トランス－４’－ｎ－ヘプチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリ

レート、
４－（トランス－４’－ｎ－オクチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート、
４－（４’－ｎ－メチルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート、
４－（４’－ｎ－エチルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート、
４－（４’－ｎ－ヘプチルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート、
４－（４’－ｎ－オクチルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレート。

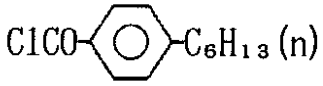
【００５２】

「例７」

化６で表される化合物のかわりに化１８で表される化合物を用い、他は例１と同様にして、化１９で表される化合物、すなわち４－（４’－ｎ－ヘキシルフェニルカルボニルオキシ）フェニルアクリレートを合成した。得られた化合物は、T_m が６０℃、T_c が６１℃であるエナンショトロピック液晶であった。得られた化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤）を図７に示す。

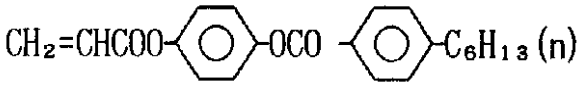
【００５３】

【化１８】



【００５４】

【化１９】



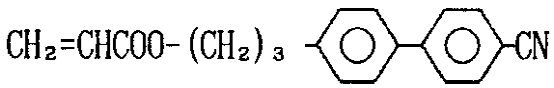
【００５５】

「例８」

化２０で表される４－［ω－（プロペノイルオキシ）プロピルオキシ］－４’－シアノビフェニルは、T_m が６６℃、T_c が４５℃のモノトロピック液晶である。このものと化合物３とを等重量ずつ混合した液晶組成物は室温でネマチック液晶であり、T_c は６３℃を示した。

【００５６】

【化２０】



【００５７】

「例９」

配向剤としてポリイミドをスピンコータで塗布し、熱処理した後、ナイロンクロスで一定方向にラビング処理したガラス板を支持体とし、配向処理した面が向かいあうように２枚の支持体を接着剤を用いて貼り合わせた。その際、接着剤にガラスビーズを混入させ、支持体の間隔が１０μｍになるようにギャップを調整した。

【００５８】

このように作製したセルに、光重合開始剤としてチバガイギー社製「イルガキュアー９０７」を例８の液晶組成物に１重量％添加したものを６５℃で注入した。次に２０℃で１０ｍＷ／ｃｍ^2 の強度の紫外線を１５０秒照射させ、光重合を行った。重合後、高分子ポリマーフィルムが得られた。高分子液晶は基板のラビング方向に水平配向され、屈折率異方性は５８９ｎｍにおいて０．０８であった。また、この高分子液晶は可視域で透明であり、散乱もみられなかった。

【００５９】

「例１０」

ピッチ１２μｍ、深さ２μｍの矩形格子をもつガラス板上に、配向剤としてポリイミドをスピンコータで塗布し、熱処理した後、ナイロンクロスで格子と平行方向にラビング処理を行ったものと、配向処理を同様に行ったガラス平板を、配向処理面が向かいあうように接着剤を用いて貼り合わせた。その際、配向方向が平行になるようにした。

【００６０】

このように作製したセルに、光重合開始剤としてチバガイギー社製「イルガキュアー９０７」を例８の液晶組成物に１重量％添加したものを６５℃で注入し、格子状凹部を前記組成物により充填した。次に、２０℃で１０ｍＷ／ｃｍ^2 の強度の紫外線を１５０秒照射させ、光重合を行った。このセルの片面に１／４波長板を積層し、偏光ホログラムビームスプリッタを作製した。この素子を光ヘッドに用いたところ、波長６５０ｎｍのレーザ光源で、２５％の光利用効率を得た。

【００６１】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、耐久性に優れ、かつT_mが低く、さらに主にエナンショトロピック性を示す液晶である光重合性液晶モノマー合成できる。これを用いた液晶組成物は室温でネマチック液晶であり、T_cも高いため、室温で光重合ができる。光重合により得られた高分子液晶は、位相差フィルムや光ヘッドに使用できる。

本発明は、本発明の効果を損しない範囲内で、種々の応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図１】化合物３の赤外吸収スペクトル図。

【図２】化７で表される化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図３】例３で得られた化合物の赤外吸収スペクトル図。

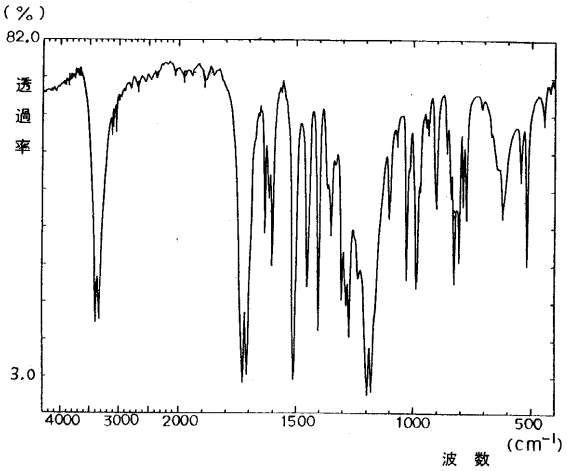
【図４】例４で得られた化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図５】例５で得られた化合物の赤外吸収スペクトル図。

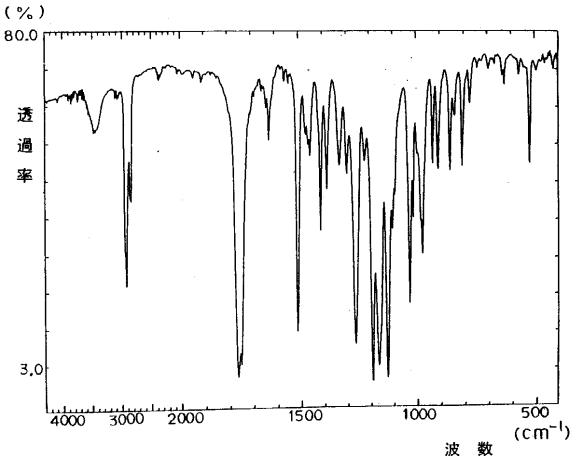
【図６】例６で得られた化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図７】例７で得られた化合物の赤外吸収スペクトル図。

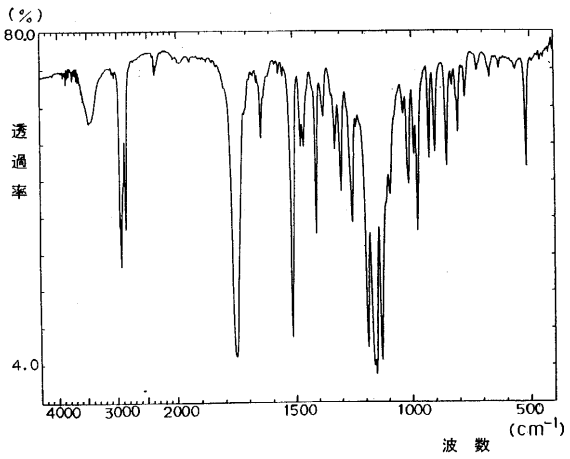
【図１】


(%)
82.0
透過率
3.0
4000
3000
2000
1500
1000
500
(cm⁻¹)
波数

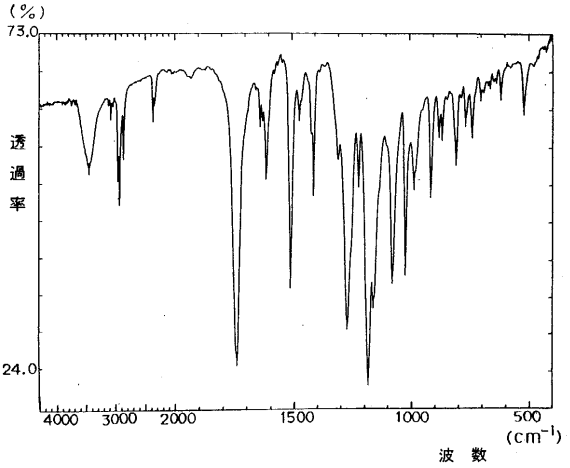
【図２】


(%)
80.0
透過率
3.0
4000
3000
2000
1500
1000
500
(cm⁻¹)
波数

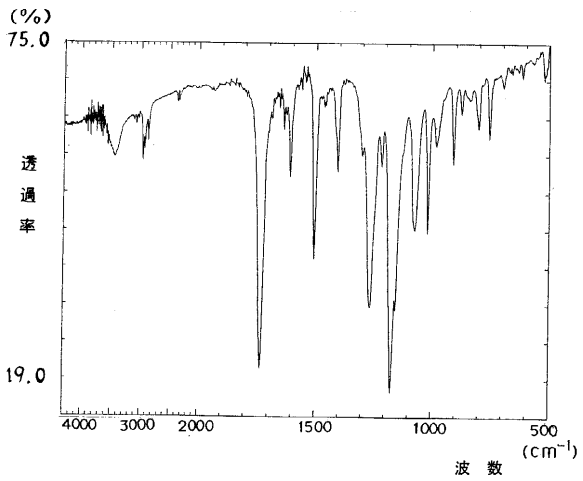
【図３】


(%)
80.0
透過率
4.0
4000
3000
2000
1500
1000
500
(cm⁻¹)
波数

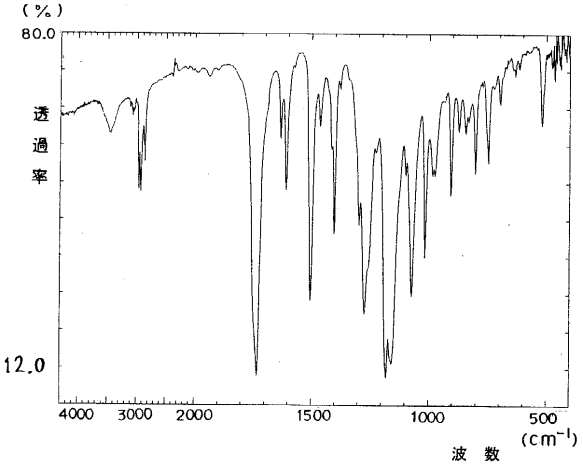
【図４】


(%)
73.0
透過率
24.0
4000
3000
2000
1500
1000
500
(cm⁻¹)
波数

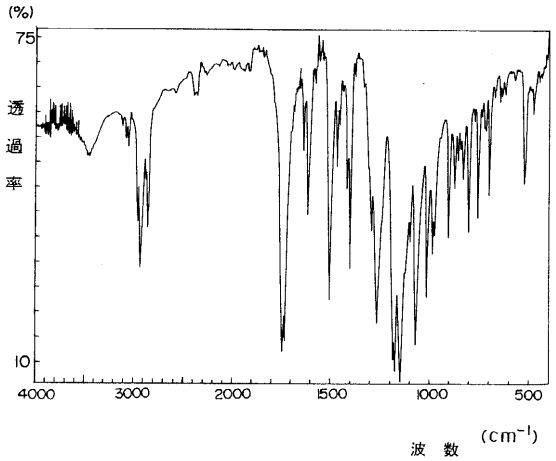
【図５】


(%)
75.0
19.0
透過率
4000
3000
2000
1500
1000
500
(cm⁻¹)
波数

【図６】


(%)
80.0
12.0
透過率
4000
3000
2000
1500
1000
500
(cm⁻¹)
波数

【図７】


(%)
75
10
透過率
4000
3000
2000
1500
1000
500
(cm⁻¹)
波数

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
Ｇ１１Ｂ　7/135	Ｇ１１Ｂ　7/135

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C08F 20/30
CA(STN)