

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7284581号
(P7284581)

(45)発行日 令和5年5月31日(2023.5.31)

(24)登録日 令和5年5月23日(2023.5.23)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 F 36/00 (2006.01)	C 0 8 F 36/00
C 0 8 F 2/50 (2006.01)	C 0 8 F 2/50
C 0 8 F 36/02 (2006.01)	C 0 8 F 36/02
G 0 2 B 5/30 (2006.01)	G 0 2 B 5/30

請求項の数 14 (全66頁)

(21)出願番号	特願2018-560758(P2018-560758)	(73)特許権者	591032596
(86)(22)出願日	平成29年5月15日(2017.5.15)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
(65)公表番号	特表2019-518112(P2019-518112 A)		ベシュレンクテル ハフツング
(43)公表日	令和1年6月27日(2019.6.27)		Merck Patent Gesell
(86)国際出願番号	PCT/EP2017/061557		schaft mit beschrae
(87)国際公開番号	WO2017/198584		nkter Haftung
(87)国際公開日	平成29年11月23日(2017.11.23)		ドイツ連邦共和国 デー－64293 ダ
審査請求日	令和2年5月13日(2020.5.13)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(31)優先権主張番号	16169932.7		トラ－セ 250
(32)優先日	平成28年5月17日(2016.5.17)		Frankfurter Str. 25
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	0, D－64293 Darmstad
			t, Federal Republic
			of Germany
			100102842
			弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

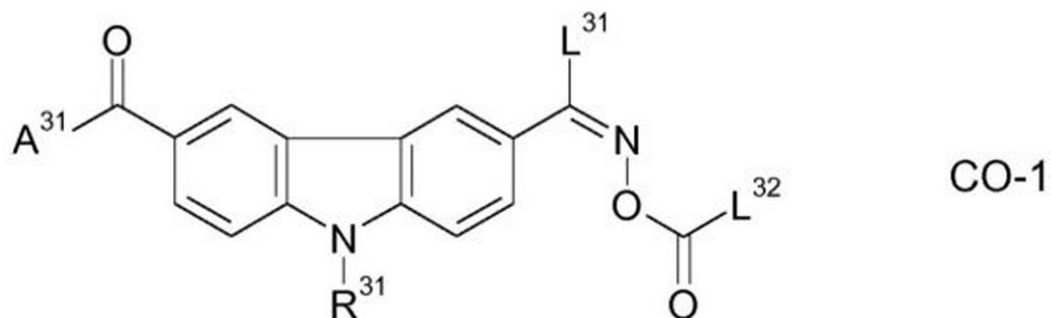
(54)【発明の名称】 重合性液晶材料および重合された液晶膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の二反応性または多反応性のメソゲン化合物および式CO-1

【化1】



で表される少なくとも1種の化合物を含む重合性LC材料であって、式中

L³¹は、- (S p³¹ - A³²) を示し、L³²は、H、1～5個以上のC原子をもつ、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシ；またはF、Cl、CN、NO₂、OCN、SCN、または1～4個

の炭素原子をもつモノー、オリゴーまたはポリフッ素化されたアルキルまたはアルコキシ；または $-(Sp^{31}-A^{31})$ を示し、

Sp^{31} は、スパーサー基または単結合を示し、

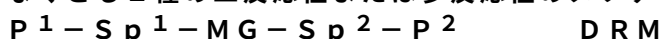
A^{31} は、各々および独立して、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミン、イミン、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ハロゲン、 $C_{1\sim 12}$ アルキル、 $C_{6\sim 12}$ アリール、 $C_{1\sim 12}$ アルコキシ、ヒドロキシル、またはこれらの基の組み合わせを含む群から選択される 1 以上の置換基を任意に有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、（非芳香族）脂環式基またはヘテロ環基を示し、

A^{32} は、各々および独立して、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミン、イミン、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ハロゲン、 $C_{1\sim 12}$ アルキル、 $C_{6\sim 12}$ アリール、 $C_{1\sim 12}$ アルコキシ、ヒドロキシル、またはこれらの基の組み合わせを含む群から選択される 1 以上の置換基を任意に有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、（非芳香族）脂環式基またはヘテロ環基を示し、および

R^{31} は、H、または 1～12 個の C 原子を有するアルキルを示す、
前記重合性 LC 材料。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の二反応性または多反応性のメソゲン化合物が、式 DRM



から選択され、式中

P^1 および P^2 は、互いに独立して、重合性基を示し、

Sp^1 および Sp^2 は、互いに独立して、スパーサー基または単結合であり、および
MG は、棒状のメソゲン基であり、前記基は、好ましくは式 MG



から選択され、式中

A^1 および A^2 は、複数存在する場合、相互に独立して、芳香族基、または脂環式基を示し、前記基は、N、O および S から選択される 1 以上のヘテロ原子を任意に含有していてもよく、および L^1 によって任意に単置換または多置換されていてもよく、

L^1 は、 $P-Sp-$ 、F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^{00}R^{000}$ 、 $-C(=O)OR^{00}$ 、 $-C(=O)R^{00}$ 、 $-NR^{00}R^{000}$ 、 $-OH$ 、 $-SF_5$ 、任意に置換されていてもよいシリル、1～12 個の C 原子をもつアリールまたはヘテロアリール、1～12 個の C 原子をもつ直鎖または分枝のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシであり、ここで 1 個以上の H 原子が、F または Cl によって任意に置き換えられていてもよく、

P は重合性基であり、

Sp はスパーサー基であり、

R^{00} および R^{000} は、互いに独立して、H、または 1～12 個の C 原子をもつアルキルを示し、

Z^1 は、複数存在する場合、相互に独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^{00}-$ 、 $-NR^{00}-CO-$ 、 $-NR^{00}-CO-NR^{000}-$ 、 $-NR^{00}-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR^{00}-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_{n1}-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ または単結合を示し、

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、H、F、Cl または CN を示し、

n は、1、2、3 または 4 であり、および

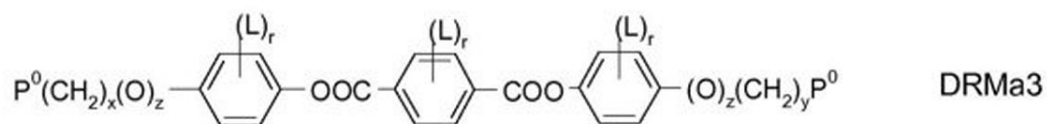
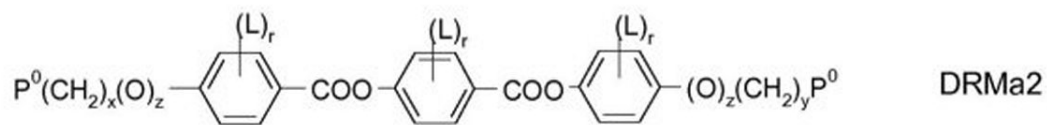
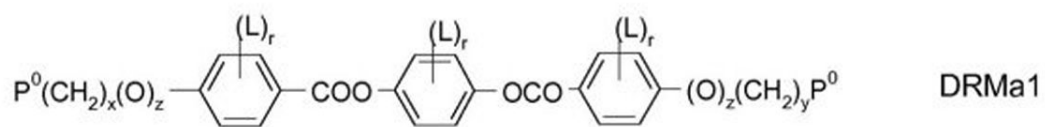
$n1$ は、1 から 10 までの整数である、

請求項 1 に記載の重合性 LC 材料。

【請求項 3】

少なくとも 1 種の二反応性のメソゲン化合物が、以下の式

【化 2】



10

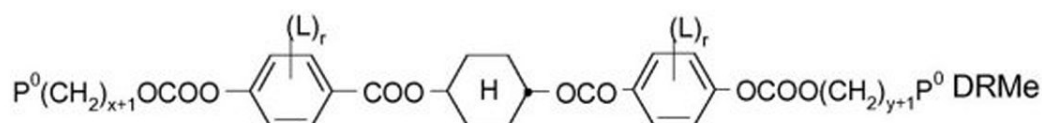
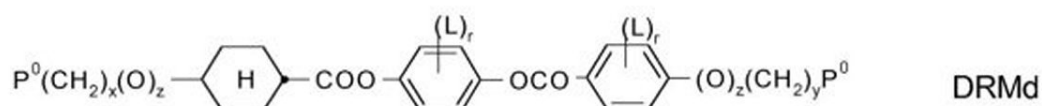
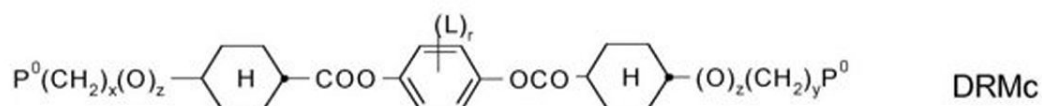
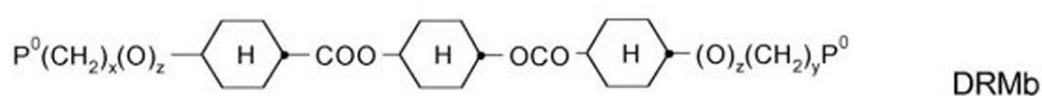
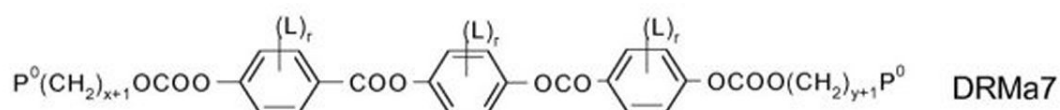
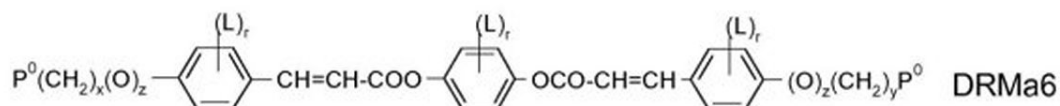
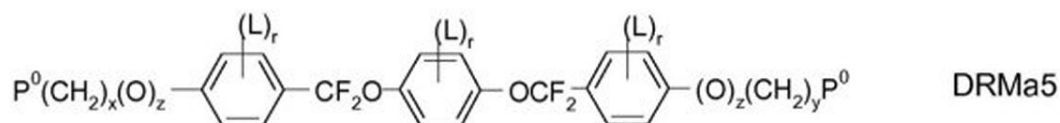
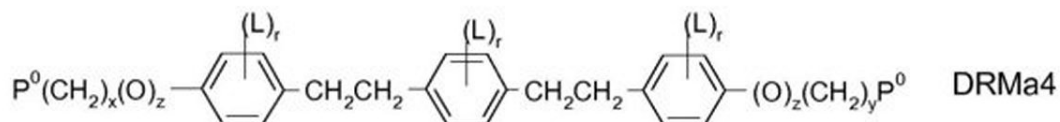
20

30

40

50

【化 3】



から選択され、式中

P^0 は、複数存在する場合、相互に独立して、アクリル基、メタアクリル基、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、ヘプタジエン基、ビニルオキシ基、プロペニルエーテル基、またはスチレン基であり、

L は、各々が同一の存在であるかまたは異なって存在するとき、式 DRM において L^1 に与えられる意味の 1 つを有し、

r は 0、1、2、3 または 4 であり、

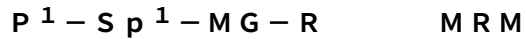
x および y は、互いに独立して、0 であるか、または 1 から 12 までの同一のまたは異なる整数であり、

z は、各々および独立して、0 または 1 であるが、ただし隣接する x または y が、0 である場合、 z は 0 である、

請求項 2 に記載の重合性 LC 材料。

【請求項 4】

式 MRM



式中 P^1 、 Sp^1 、および MG は、式 DRM において与えられるとおりの意味を有し、
 R は、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^X R^Y$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)OR^X$ 、 $-C(=O)R^Y$ 、 $-NR^X R^Y$ 、 $-OH$ 、 $-SF_5$ 、任意に置換されていてもよいシリル、1～12個の C 原子をもつ直鎖または分枝のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、またはアルコキシカルボニルオキシであり、ここで1個以上の H 原子が、 F または Cl によって任意に置き換えられていてもよく、

X は、ハロゲン、好ましくは F または Cl であり、および

R^X および R^Y は、互いに独立して、 H 、または1～12個の C 原子をもつアルキルである、

から選択される、少なくとも1種の単反応性のメソゲン化合物を含む、請求項2に記載の重合性 LC 材料。

【請求項5】

少なくとも1種の単反応性のメソゲン化合物が、以下の式

10

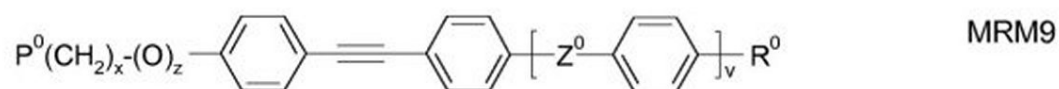
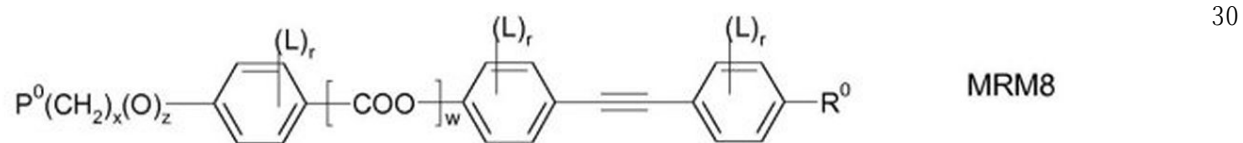
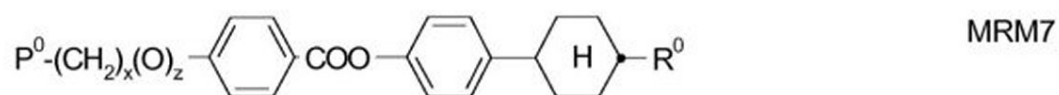
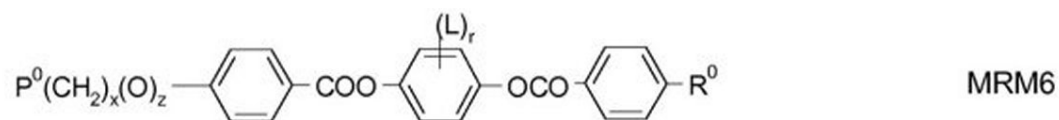
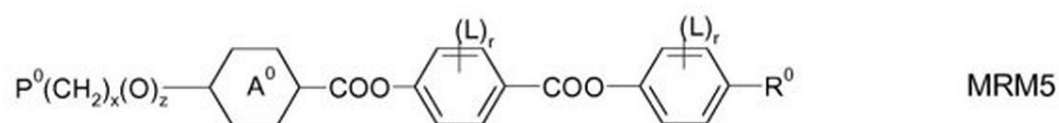
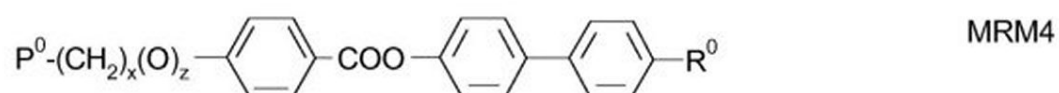
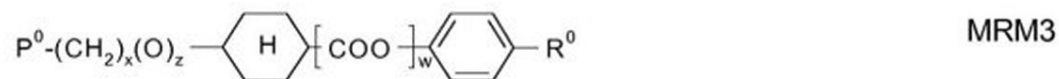
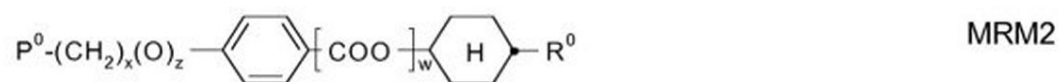
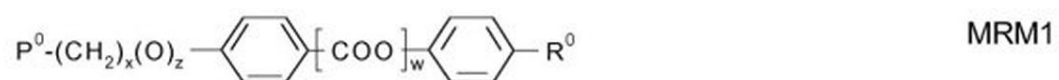
20

30

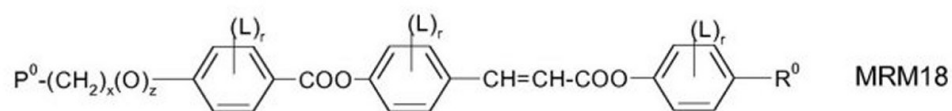
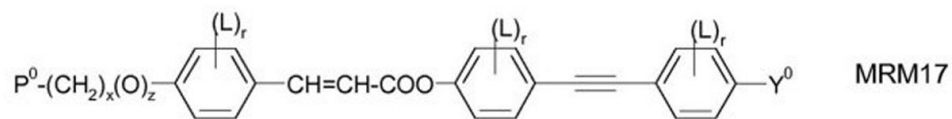
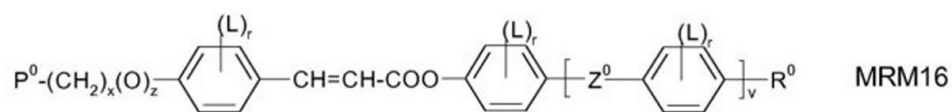
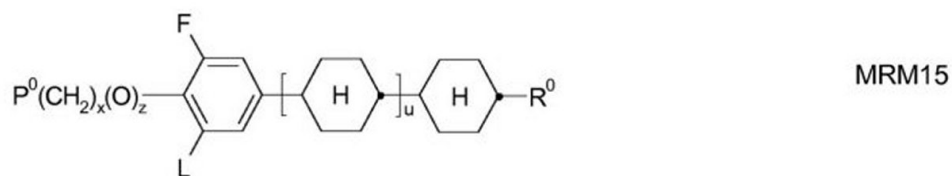
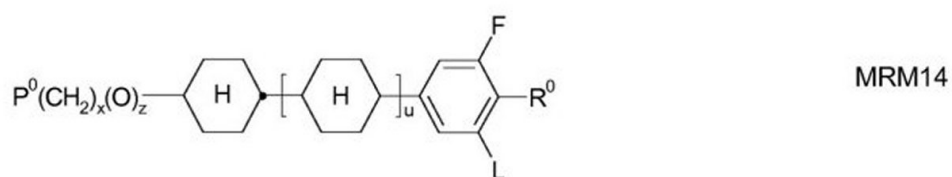
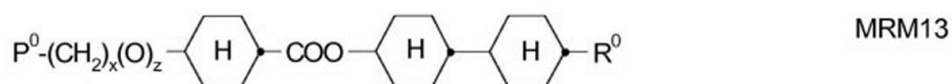
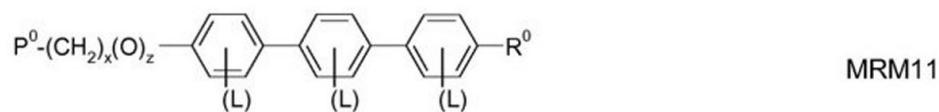
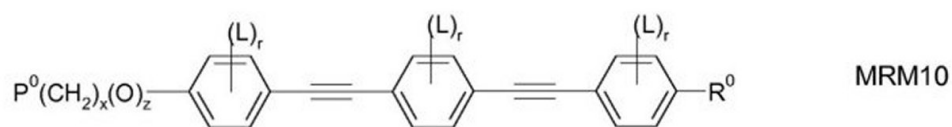
40

50

【化 4】



【化 5】



10

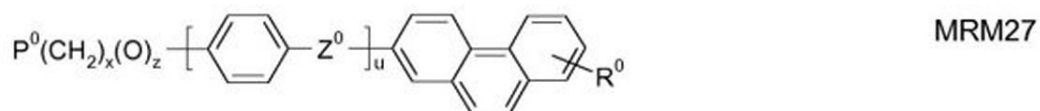
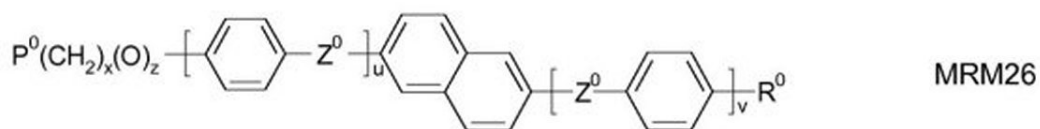
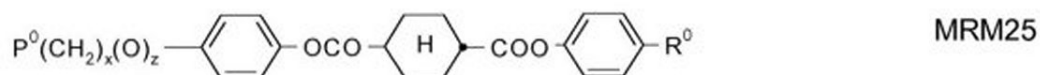
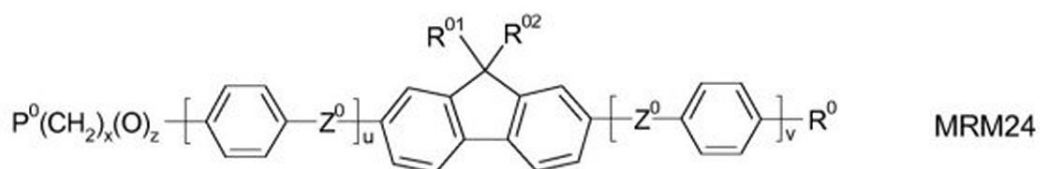
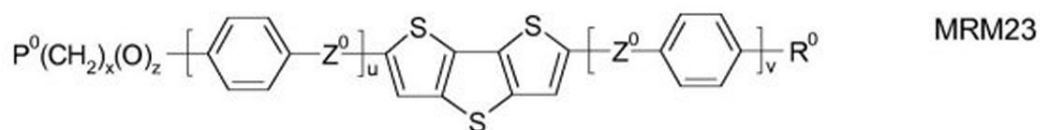
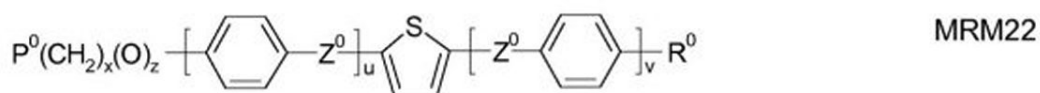
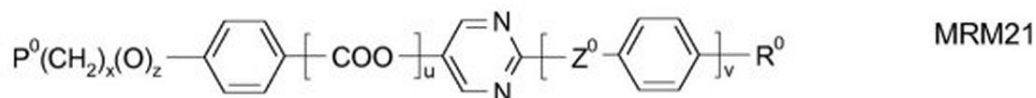
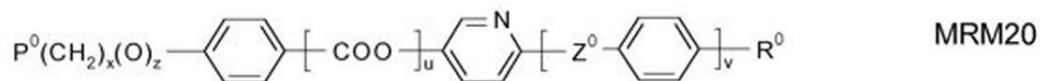
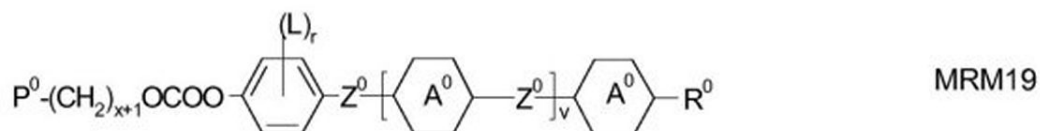
20

30

40

50

【化 6】



から選択され、式中

P^0 は、複数存在する場合、相互に独立して、アクリル基、メタアクリル基、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、ヘプタジエン基、ビニルオキシ基、プロペニルエーテル基、またはスチレン基であり、

L は、各々が同一の存在であるかまたは異なって存在するとき、式DRMにおいて L^1 に与えられる意味の1つを有し、

r は0、1、2、3または4であり、

x および y は、互いに独立して、0であるか、または1から12までの同一のまたは異なる整数であり、

10

20

30

40

50

z は、各々および独立して、0 または 1 であるが、ただし隣接する x または y が、0 である場合、z は 0 である、

R⁰ は、1 以上、好ましくは 1 ～ 15 個の C 原子をもつアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルキルカルボニル、アルコシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、またはアルコシカルボニルオキシであるか、または Y⁰ を示し、

Y⁰ は、F、Cl、CN、NO₂、OCH₃、OCN、SCN、SF₅、または 1 ～ 4 個の C 原子をもつ、モノー、オリゴー、またはポリフッ素化アルキルまたはアルコキシであり、

Z⁰ は、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=CH-COO-、または単結合であり、

A⁰ は、複数存在する場合、相互に独立して、非置換であるかまたは 1、2、3 または 4 基の L で置換された 1, 4-フェニレン、またはトランス-1, 4-シクロヘキシレンであり、

u および v は、互いに独立して、0、1 または 2 であり、

w は、0 または 1 であり、および

ここでベンゼン環およびナフタレン環は加えて、1 以上の同一のまたは異なる基 L で置換され得る、

請求項 4 に記載の重合性 LC 材料。

【請求項 6】

二反応性または多反応性のメソゲン化合物の割合が、5 から 90 重量%までの範囲にある、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料。

【請求項 7】

単反応性のメソゲン化合物の割合が、5 から 80 重量%までの範囲にある、請求項 4 または 5 に記載の重合性 LC 材料。

【請求項 8】

1 種以上の抗酸化剤を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料。

【請求項 9】

界面活性剤、さらなる安定剤、触媒、増感剤、阻害剤、連鎖移動剤、共反応モノマー、反応性シンナー、界面活性化合物、潤滑剤、湿滑剤、分散剤、疎水化剤、接着剤、流動性改善剤、脱泡または消泡剤、脱気剤、希釈剤、反応性希釈剤、助剤、着色料、染料、色素およびナノ粒子からなる群から選択される 1 以上の添加剤を任意に含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料。

【請求項 10】

式 CO-1 で表される 1 種以上の化合物を、少なくとも 1 種の二反応性または多反応性のメソゲン化合物と混合するステップを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料の調製のためのプロセス。

【請求項 11】

— 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料の層を基体上へ提供すること、
— 重合性 LC 材料を光重合すること、および
— 任意に、重合した LC 材料を基体から取り除くこと、および／または任意に、それを別の基体上へ提供すること

による、ポリマー膜の調製のためのプロセス。

【請求項 12】

重合前に、式 CO-1 で表される少なくとも 1 種の化合物を添加することによって、少なくとも 1 種の二反応性または多反応性のメソゲン化合物を含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料から得られるポリマー膜の耐久性を増大させる方法。

【請求項 13】

液晶ディスプレイ、3Dディスプレイ、プロジェクションシステム、偏光子、補償板、配向層、円偏光子、カラーフィルター、装飾画像、液晶色素、空間的に変動する反射色をもつ反射膜、多色画像、偽造不可能な文書の、光学用途、電気光学用途、情報ストレージ

10

20

30

40

50

用途、装飾用途および保安用途における、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料の使用。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の重合性 LC 材料を含む、光学コンポーネントまたは光学デバイス、偏光子、パターン化リターダー、補償板、配向層、円偏光子、カラーフィルター、装飾画像、液晶レンズ、液晶色素、空間的に変動する反射色をもつ反射膜、装飾用または情報ストレージ用の多色画像。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

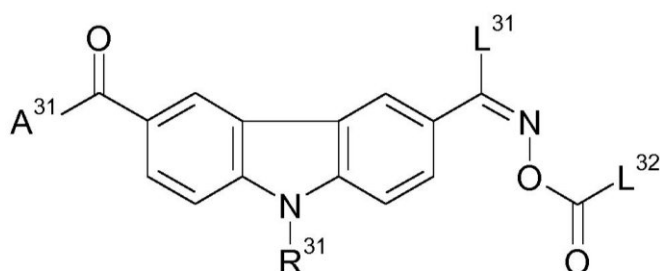
【0001】

10

発明の分野

本発明は、少なくとも 1 種の二反応性または多反応性のメソゲン化合物、および式 CO-1、

【化 1】



CO-1

20

【0002】

で表される少なくとも 1 種の化合物を含む重合性 LC 材料に関し、式中

L^{31} は、 $-(Sp^{31}-A^{32})$ を示し、

L^{32} は、H、1 ～ 5 個の C 原子をもつ、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシ；または F、Cl、CN、NO₂、OCN、SCN、または 1 ～ 4 個の炭素原子をもつモノー、オリゴーまたはポリフッ素化されたアルキルまたはアルコキシ；または $-(Sp^{31}-A^{31})$ を示し、

30

【0003】

Sp^{31} は、スペーサー基または単結合、好ましくは C₁ ～ C₁₂ アルキレンラジカル、より好ましくは C₁ ～ C₆ アルキレンラジカル、最も好ましくは C₁ ～ C₂ アルキレンラジカルを示し、

A^{31} は、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミン、イミン、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ハロゲン、C₁ ～ C₁₂ アルキル、C₆ ～ C₁₂ アリール、C₁ ～ C₁₂ アルコキシ、ヒドロキシル、またはこれらの基の組み合わせを含む群から選択される 1 以上の置換基を任意に有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、（非芳香族）脂環式基またはヘテロ環基を示し、

40

【0004】

A^{32} は、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミン、イミン、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ハロゲン、C₁ ～ C₁₂ アルキル、C₆ ～ C₁₂ アリール、C₁ ～ C₁₂ アルコキシ、ヒドロキシル、またはこれらの基の組み合わせを含む群から選択される 1 以上の置換基を任意に有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、（非芳香族）脂環式基またはヘテロ環基、好ましくは（非芳香族）脂環式基またはヘテロ環基、より好ましくは（非芳香族）脂環式基またはヘテロ環基、最も好ましくはシクロペンタン基を示し、および R^{31} は、H、または 1 ～ 12 個の C 原子を有するアルキルを示す。

【0005】

さらにまた、本発明はまた、その調製のための方法、対応する重合性 LC 材料から得ら

50

れ得る改善された熱耐久性をもつポリマー膜にも、かかるポリマー膜の調製の方法にも、および光学デバイス、電気光学デバイス、装飾デバイスまたは保安デバイスのためのかかるポリマー膜および該重合性LC材料の使用にも、関する。

【背景技術】

【0006】

背景および先行技術

重合性液晶材料は、均一配向をもつ異方性ポリマー膜の調製のための先行技術において知られている。これらの膜は通常、重合性液晶混合物の薄い層を基体上へコーティングすること、混合物を配列させて均一配向にすること、および混合物を重合させることによって調製される。膜の配向は、プラナー（すなわち、ここで液晶分子は、層に対して実質的に平行に配列されている）、ホメオトロピック（層に対して直角または垂直である）、またはティルトであり得る。

10

【0007】

かかる光学膜は、例えば、EP 0 940 707 B1、EP 0 888 565 B1、およびGB 2 329 393 B1において記載される。

重合性液晶（LC）材料は、室温では安定である一方、高温に供されると劣化し得る。例えば、ある期間加熱させられると、分散またはリターダンスなどの光学特性は減少し、そのため光学膜の性能は時間とともに劣化する。これは、とりわけ、低重合化度、およびポリマー中の対応する残留フリーラジカルの高含量、ポリマー収縮、および／または熱酸化的な劣化に起因し得る。

20

【0008】

高重合化度は、中でも、利用される光開始剤の選択によって影響され得る。この点については、Nieらが、J. Appl. Polym. Sci. 2012, 123, 725-731; the synthesis and photopolymerisation kinetics of suitable oxime ester photoinitiatorsにおいて記載する。

JP 5054456 B2は、1種以上の二反応性メソゲン化合物、およびCibaから入手可能なOxe02およびAdekaから入手可能なN-1919 (T)の市販の光開始剤を含む重合性液晶（LC）材料を記載する。

【0009】

とりわけ、例として、メソゲン化合物の均一配列、膜構造、膜接着、温度安定性、および光学的性能等の光学的リターデーション膜の所望の特性は、重合性液晶材料の組成に、とくに単反応性および二反応性メソゲン化合物の比率および選択に関して、高度に依存する。

30

【0010】

例えば、光学膜の厚さにおける減少であるポリマー収縮は、 $R = d \Delta n$ （式中Rは、リターダンスであり、dは、複屈折膜の厚さであり、 Δn は、複屈折である）に従う通過光(the passing light)のリターダンスを低減させる。ポリマー収縮は、例として、1個より多くの重合性基を有する重合性化合物、例として二反応性または多反応性の化合物を利用することによって低減され得、したがって、より交差架橋され、かつより剛直なポリマーを形成することが可能である。

40

【0011】

しかしながら、この場合もやはり(again)、光学リターデーション膜の所望の特性は、重合性液晶材料の組成に高度に依存する。この点については、膜の面に対して垂直な方向における配列プロファイルの1つの可能な調整のし方は、単反応性メソゲン化合物、すなわち1つの重合性基をもつ化合物と、二反応性メソゲン化合物、すなわち2つの重合性基をもつ化合物との比率の適切な選択である。加えて、低ジアクリレート含量のRM膜は、基体に対するRM膜の良好な接着が重要である用途にとって高度に好適である。しかしながら、上に言及されるとおり、低ジアクリレート含量のRM膜において、光学リターデーションはしばしば、とくにポリマー収縮に起因して、著しく落ちる。

【0012】

50

熱酸化的な劣化は、高い温度での酸化によって触媒されるポリマーネットワークの崩壊である。一般的に知られるとおり、抗酸化作用のある添加剤、または不十分な抗酸化剤は、高温に供されるときポリマーの熱酸化的な劣化を低減させるために使用され得る。これは、光学膜が、高い温度のせいでインセル適用(an in-cell application)に利用されるとき、殊のほか重要である。とくに、光学膜は、ＬＣセルにおいてポリイミド層をアニールするとき、耐えなければならない。この点については、文書ＷＯ ２００９／８６９１１ Ａ１およびＪＰ ５３５４２３８ Ｂ１は、市販の抗酸化剤Irganox（登録商標）１０７６を含む重合性液晶（ＬＣ（液晶））を記載する。

【００１３】

上に記載の材料のすべては、その結果生じるポリマー膜の熱耐久性がまだ十分に高くはないこと、ＶＩＳ光に対するそれらの透明度が限定されること、それらがさらなる添加剤の利用を要求すること、またはそれらの適用バンド幅が限定されること、などの明らかな不利益を、利用されるＬＣ材料に起因して、有する。

【００１４】

したがって、新しくおよび好ましく改善された、重合性液晶材料または混合物に対するニーズが依然としてあり、これらは、先行技術の材料の短所を呈さないか、またはその場合、前記短所を少しの度合でしか呈しない。

【００１５】

有利には、かかる重合性ＬＣ材料は、均一に配列された種々のポリマー膜の調製のために好ましくは利用されるべきであり、とくに同時に、

- － 基体に対して好ましい接着を示し、
- － ＶＩＳ光に対して高度に透明であり、
- － 時間とともに黄色く着色すること（黄変）の低減を呈し、および
- － 高い温度での好ましい安定性または耐久性を示すべきであり、加えて、
- － 均一に配列されたポリマー膜は、大量生産のための一般的に知られている適合性のある方法によって生産されるべきである

【００１６】

本発明の他の目的は、以下の詳細な記載から、当業者には直ちに自明である。

驚くべきことに、本発明の発明者らは、上の要求の目的の１以上、好ましくはすべてが、請求項１に記載の重合性ＬＣ材料を使用することによって、好ましくは同時に、達成され得ることを見出した。

【発明の概要】

【００１７】

本発明の要約

それゆえ、本発明は、少なくとも１種の二反応性または多反応性のメソゲン化合物、および式ＣＯ－１で表される少なくとも１種の化合物を含む重合性ＬＣ材料に関する。

さらに、本発明はまた、対応する、重合性ＬＣ材料の生産方法にも関する。

【００１８】

本発明はさらに、以上以下に記載のとおり、重合性ＬＣ材料から得られ得る、好ましくは得られるポリマー膜に、および以上以下に記載のとおり、ポリマー膜の生産方法に関する。

【００１９】

本発明はさらに、重合前に式ＣＯ－１で表される化合物をＬＣ材料へ加えることにより、以上以下に記載のと通りの重合性ＬＣ材料から得られ得る、好ましくは得られるポリマー膜の耐久性を増大させる方法に関する。

【００２０】

本発明はさらに、液晶ディスプレイ、投射システム、偏光板、補償板、配列層、円偏光板、カラーフィルター、装飾画像、液晶顔料、空間的に変動する反射色をもつ反射膜、多色画像、偽造不可能な文書、例えば身分証明書(identity)またはクレジットカードまたは紙幣等の、光学用途、電気光学用途、情報ストレージ用途、装飾用途および保安用途にお

10

20

30

40

50

ける、以上以下に記載のと通りのポリマー膜または重合性 LC 材料の使用に関する。

【0021】

本発明はさらに、以上以下に記載のと通りの少なくとも 1 種のポリマー膜または重合性 LC 材料を含む、光学コンポーネントまたはデバイス、偏光板、パターン化リターダー、補償板、配列層、円偏光板、カラーフィルター、装飾画像、液晶レンズ、液晶顔料、空間的に変動する反射色をもつ反射膜、装飾用のまたは情報ストレージ用の多色画像に関する。

【0022】

本発明はさらに、以上以下に記載のと通り、少なくとも 1 種のポリマー膜または重合性 LC 材料、または光学コンポーネントを含む、液晶ディスプレイに関する。

【0023】

本発明はさらに、以上以下に記載のと通りの少なくとも 1 種のポリマー膜または重合性 LC 材料、または光学コンポーネントを含む、認証、照合または安全保障マーク(security marking)、保安使用(security use)のための有色または多色画像、偽造不可能な物体または有価文書(身分証明書またはクレジットカードまたは紙幣等)に関する。

【0024】

用語および定義

本明細書に使用されるとき、用語「ポリマー」は、1 以上の違うタイプの繰り返し単位(分子の最小構成単位)の主鎖を網羅する分子を意味するものと理解されるであろう。前記用語は、一般的に知られている用語「オリゴマー」、「コポリマー」、「ホモポリマー」等々を包含する。さらに、用語ポリマーは、ポリマー自体に加えて、開始剤からの残留物、触媒、およびかかるポリマーの合成に関与する他の要素も包含するものと理解されるであろう。前記ポリマーにおいて、かかる残留物は、それへと共有結合的に組み込まれないものとして理解される。さらに、かかる残留物および他の要素は、重合後の精製プロセスの間中に通常取り除かれるものの、それらが一般に、容器間または溶媒間または分散媒体間で移されるときポリマーとともに残存するように、典型的にはポリマーとともに混合されているか、または共に混ざり合わされている。

【0025】

本発明において使用されるとき、用語「(メタ)アクリルポリマー」は、アクリルモノマーから得られるポリマー、メタアクリルモノマーから得られ得るポリマー、およびかかるモノマーの混合物から得られ得る対応するコポリマーを包含する。

【0026】

用語「重合」は、複数の重合性基またはかかる重合性基を含有するポリマー前駆体(重合性化合物)をともに結合させることによって、ポリマーを形成する化学プロセスを意味する。

用語「膜」および「層」は、機械的安定性をもつ、剛直なまたはフレキシブルな、自立したまたは独立した膜、ならびに支持基体上のまたは 2 基体間のコーティングまたは層を包含する。

【0027】

用語「液晶」または「LC」は、ある温度範囲において(サーモトロピック LC)または溶液中のある濃度範囲において(リオトロピック液晶)、液晶メソ相を有する材料に関する。それらは、メソゲン化合物を必須として含有する。

【0028】

用語「メソゲン化合物」および「液晶化合物」は、1 以上のラミティック(棒状、または幅広/薄い板状(lath-shaped))またはディスコティック(円盤状)メソゲン基を含む化合物を意味する。用語「メソゲン基」は、液晶相(またはメソ相)挙動を誘導する能力をもつ基を意味する。メソゲン基を含む化合物は必ずしも、液晶メソ相それ自体を呈する必要はない。それらは、他の化合物との混合物中でしか、あるいはメソゲン化合物または材料、またはそれらの混合物が重合化されたときでしか、液晶メソ相を示さないこともまた、あり得る。これは、低分子量非反応性液晶化合物、反応性または重合性液晶化合物、および液晶ポリマーを包含する。

10

20

30

40

50

【0029】

カラミティックメソゲン基は、通常1種以上の芳香族環基または非芳香族環基（互いに直接結び付けられているか、結合基を介して結び付けられている）を含んでおり、任意にメソゲン性コアの末端に付着された末端基を含んでおり、および任意にメソゲン性コアの長手側に付着された1種以上の側方基を含んでおり、ここでこれらの末端基および側方基は通常、例として、カルビル基またはヒドロカルビル基、ハロゲン、ニトロ、ヒドロキシ等の極性基、または重合性基から選択される。

【0030】

用語「反応性メソゲン」は、重合性のメソゲン化合物または液晶化合物、好ましくはモノマー化合物を意味する。これらの化合物は、純粋な化合物として、または反応性メソゲンと、光開始剤、阻害剤、界面活性剤、安定剤、連鎖移動剤、非重合性化合物等として機能する他の化合物との混合物として、使用され得る。

【0031】

1つの重合性基をもつ重合性化合物はまた、「単反応性」化合物とも称され、2つの重合性基をもつ化合物はまた、「二反応性」化合物とも称され、2つより多い重合性基をもつ化合物はまた、「多反応性」化合物とも称される。重合性基のない化合物はまた、「非反応性または非重合性」化合物とも称される。

【0032】

用語「非メソゲン化合物または材料」は、上に定義されるとおりのメソゲン基を含有しない化合物または材料を意味する。

可視光は、約400nmから約740nmまでの範囲の波長を有する電磁照射である。紫外（UV）光は、約200nmから約450nmまでの範囲の波長をもつ電磁照射である。

【0033】

放射照度（ E_e ）または照射力は、電磁照射（ $d\theta$ ）の、単位面積（ dA ）あたりの、表面上への入射の力：

$$E_e = d\theta / dA$$

として定義される。

放射露光または放射線量（ H_e ）は、時間（ t ）あたりの照射または照射力（ E_e ）：

$$H_e = E_e \cdot t$$

である。

【0034】

すべての温度、例えば、液晶の融点 $T(C, N)$ または $T(C, S)$ 、スメクティック（ S ）からネマティック（ N ）相への転移 $T(S, N)$ および透明点 $T(N, I)$ などは、セルシウス度で引用される。すべての温度差は、差分度で引用される。

用語「透明点」は、最も高い温度範囲をもつメソ相と、等方相との間の転移が生じる温度を意味する。

【0035】

用語「ディレクタ」は、先行技術において知られており、液晶分子またはRM分子の長分子軸（カラミティック化合物のケースにおいて）または短分子軸（ディスコティック化合物のケースにおいて）の優先配向方向を意味する。かかる異方性分子の一軸性秩序のケースにおいて、ディレクタは、異方性の軸である。

【0036】

用語「配列(alignment)」または「配向(orientation)」は、小分子または大分子の断片などの材料の異方性単位の、「配列方向」と名付けられる共通方向における配列（配向性秩序）に関する。液晶材料またはRM材料の配列された層において、液晶ディレクタは、配列方向が材料の異方性軸の方向に対応するように、配列方向に一致する。

【0037】

例えば材料の層における、液晶材料またはRM材料の用語「均一配向」または「均一配列」は、液晶分子またはRM分子の長分子軸（カラミティック化合物のケースにおいて）

10

20

30

40

50

または短分子軸（ディスコティック化合物のケースにおいて）が、実質的に同じ方向に配列されることを意味する。換言すると、液晶ディレクタの線列(lines)が、平行である。

【0038】

用語「ホメオトロピック構造」または「ホメオトロピック配向」は、光学軸が、膜面に対して実質的に垂直であるところの膜を指す。

用語「プラナー構造」または「プラナー配向」は、光学軸が、膜面に対して実質的に平行であるところの膜を指す。

【0039】

用語「負の（光学的）分散」は、逆複屈折分散を表示する複屈折材料または層または液晶材料または層を指すが、前記材料または層において、複屈折（ Δn ）の強度は、増大する波長（ λ ）とともに増大する。すなわち、 $|\Delta n(450)| < |\Delta n(550)|$ 、または $\Delta n(450) / \Delta n(550) < 1$ であり、式中 $\Delta n(450)$ および $\Delta n(550)$ は夫々、450 nmおよび550 nmの波長にて測定される材料の複屈折である。対照的に、「正の（光学的）分散」は、 $|\Delta n(450)| > |\Delta n(550)|$ 、または $\Delta n(450) / \Delta n(550) > 1$ を有する材料または層を意味する。また、例えば、Uchiyama, T. Yatabe "Control of Wavelength dispersion of Birefringence for Oriented Copolycarbonate Films Containing Positive and Negative Birefringent Units". J. Appl. Phys. Vol. 42 pp 6941-6945 (2003)も参照。

【0040】

所定の波長での光学リターデーションは、上の $[R(\lambda) = \Delta n(\lambda) d]$ に記載されるとおりの複屈折および層の厚さの生成物として定義されるため、光学分散は、比率 $\Delta n(450) / \Delta n(550)$ による「複屈折分散」、または比率 $R(450) / R(550)$ による「リターデーション分散」のいずれかとして表現され得、式中 $R(450)$ および $R(550)$ は夫々、450 nmおよび550 nmの波長にて測定される材料のリターデーションである。層の厚さ d は、波長とともに変化しないため、 $R(450) / R(550)$ は、 $\Delta n(450) / \Delta n(550)$ に等しい。それゆえ、負の分散または逆分散をもつ材料または層は、 $R(450) / R(550) < 1$ 、または $|R(450)| < |R(550)|$ を有し、および正の分散または常分散をもつ材料または層は、 $R(450) / R(550) > 1$ 、または $|R(450)| > |R(550)|$ を有する。

【0041】

本発明において、別段の言及がなされない限り、「光学分散」は、リターデーション分散、すなわち比率 $R(450) / R(550)$ を意味する。

【0042】

用語「高い分散」は、分散の絶対値が、1からの大きな逸脱を示すことを意味する一方、用語「低い分散」は、分散の絶対値が、1からの小さな逸脱を示すことを意味する。それゆえ、「高い負の分散」は、分散値が、1より著しく小さいことを意味し、および「低い負の分散」は、分散値が、1よりほんのわずかに小さいことを意味する。

【0043】

材料のリターデーション（ $R(\lambda)$ ）は、分光エリプソメーター、例えばJ. A. Woollam Co.によって製造されるM2000分光エリプソメーターを使用して測定され得る。この機器は、複屈折のサンプル、例として波長、典型的には370 nm～2000 nmの範囲にわたるQuartzの、ナノメートルにおける光学的リターダンスを測定することができる。このデータから、材料の分散（ $R(450) / R(550)$ または $\Delta n(450) / \Delta n(550)$ ）を計算することが可能である。

【0044】

これらの測定を実行するための方法は、National Physics Laboratory (London, UK)にてN. Singhによって2006年10月に提示され、および「Spectroscopic Ellipsometry, Part1-Theory and Fundamentals, Part 2 – Practical Examples and Part 3 – measurements」と題された。J. A. Woollam Co. Inc (Lincoln, NE, USA)によって公開されたRetardation Measurement (RetMeas) Manual (2002) and Guide to WVA

10

20

30

40

50

SE (2002) (Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer)に記載された測定手順に従う。別段の言及がなされない限り、この方法は、本発明において記載される材料、膜、およびデバイスのリターデーションを決定するために使用される。

【0045】

用語「Aプレート」は、一軸性複屈折材料の層を利用する光学のリターダーを指すが、その異常軸(extraordinary axis)は、層の平面に対して平行に配向する。

用語「Cプレート」は、一軸性複屈折材料の層を利用する光学のリターダーを指すが、その異常軸は、層の平面に対して垂直に配向する。

【0046】

均一配向をもつ光学的に一軸性複屈折の液晶材料を含むA/Cプレートにおいて、膜の光学軸は、異常軸の方向によって与えられる。正の複屈折をもつ光学的に一軸性複屈折の液晶材料を含むA（またはC）プレートはまた、「正のA（またはC）プレート」または「+A（または+C）プレート」とも称される。

【0047】

ディスコティック異方性材料などの、負の複屈折をもつ光学的に一軸性複屈折の材料を含むA（またはC）プレートはまた、ディスコティック材料の配向に依存して、「負のA（またはC）プレート」または「-A（またはC）プレート」とも称される。スペクトルのUV部分において反射バンドをもつコレステリックカラミティック材料から作られる膜もまた、負のCプレートの光学性を有する。

【0048】

複屈折 Δn は、以下

$$\Delta n = n_e - n_o$$

のとおりに定義され、式中 n_e は、異常光屈折率であり、および n_o は、常光屈折率であり、および平均屈折率 n_{av} は、以下の式：

$$n_{av} = ((2n_o^2 + n_e^2) / 3)^{1/2}$$

によって与えられる。

平均屈折率 n_{av} 、および常光屈折率 n_o は、Abbe屈折計を使用して測定され得る。 Δn は、次いで、上の等式から計算され得る。

【0049】

文脈が明確にそうではないと指し示さない限り、本明細書に使用されるとき、本明細書における用語の複数形は、単数形を包含するものと解釈されるべきであり、その逆もまたしかりである。

すべての物理的特性は、"Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals", Status Nov. 1997, Merck KGaA, Germanyに従って決定されてきた、および決定されており、別段の明示的な言及がない限り、20℃の温度に対して与えられる。光学的異方性(Δn)は、589.3 nmの波長にて決定される。

【0050】

疑いのある場合、C. Tschierske, G. Pelzl and S. Diele, Angew. Chem. 2004, 116, 6340-6368において与えられるとおりの定義が適用されるであろう。

所定の一般式において別段の明示的な言及がない限り、以下の用語は、以下の意味を有する：

【0051】

「カルビル基」は、少なくとも1個の炭素原子を含有する一価または多価の有機基を示し、前記基は、さらなる原子（例えば、 $-C \equiv C-$ 等）を含有しないか、または1個以上のさらなる原子（例えば、N、O、S、P、Si、Se、As、TeまたはGe等）を任意に含有する（例えば、カルボニル等）かのいずれかである。「ヒドロカルビル基」は、1以上のH原子、および任意に1以上のヘテロ原子（例えばN、O、S、P、Si、Se、As、TeまたはGe等）を加えて含有する、カルビル基を示す。

【0052】

カルビル基またはヒドロカルビル基は、飽和または不飽和の基であり得る。不飽和の基

10

20

30

40

50

は、例えば、アリール、アルケニル、またはアルキニル基である。3個よりも多いC原子を有するカルビル基またはヒドロカルビル基は、直鎖、分枝および／または環状であり得、スピロ連結または縮合環を含有していてもよい。

【0053】

好ましいカルビル基およびヒドロカルビル基は、1～40個の、好ましくは1～25個の、とくに好ましくは1～18個のC原子を有する任意に置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコシカルボニル、アルキルカルボニルオキシおよびアルコシカルボニルオキシ、6～40個の、好ましくは6～25個のC原子を有する任意に置換されていてもよいアリールまたはアリールオキシ、または6～40個の、好ましくは6～25個のC原子を有する任意に置換されていてもよいアルキルアリール、アリールアルキル、アルキルアリールオキシ、アリールアルキルオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシおよびアリールオキシカルボニルオキシである。

【0054】

さらに好ましいカルビル基およびヒドロカルビル基は、1～40個の、好ましくは1～25個のC原子を、より好ましくは1～12個のC原子を有する直鎖のまたは分枝のまたは環状のアルキルラジカルであって、これらは、非置換であるか、またはF、Cl、Br、IまたはCNにより単置換または多置換されており、およびこれらにおいて、1以上の非隣接のCH₂基が各々、相互に独立して、 $-C(R^x)=C(R^x)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^x)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ によって、O原子および／またはS原子が相互に直接的に連結されないように、置き換えられていてもよい。

【0055】

上で、R^xは、好ましくは、H、ハロゲン、1～25個のC原子を有する、直鎖の、分枝のまたは環状のアルキル鎖であるが、加えて、前記アルキル鎖において、1以上の非隣接のC原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ によって置き換えられていてもよく、およびこれらにおいて、1以上のH原子は、フッ素、6～40個のC原子を有する任意に置換されていてもよいアリール基またはアリールオキシ基、または2～40個のC原子を有する任意に置換されていてもよいヘテロアリール基またはヘテロアリールオキシ基によって置き換えられていてもよい。

【0056】

好ましいアルキル基は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、ドデカニル、トリフルオロメチル、パーフルオロ-n-ブチル、2,2,2-トリフルオロエチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロヘキシル等である。

【0057】

好ましいアルケニル基は、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル等である。

好ましいアルキニル基は、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、シクロペンチニル、ヘキシニル、シクロヘキシニル、ヘプチニル、シクロヘプチニル、オクチニル、シクロオクチニル等である。

【0058】

好ましいアルコキシ基は、例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、2-メチルブトキシ、n-ペントキシ、n-ヘキソキシ、n-ヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、n-ノニルオキシ、n-デシルオキシ、n-ウンデシルオキシ、n-ド

デシルオキシ等である。

好ましいアミノ基は、例えば、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等である。

【0059】

アリール基およびヘテロアリール基は、単環式または多環式であり得る、すなわち、それらは、1つの環（例えば、フェニル等）または2つ以上の環を有し得、これらはまた、縮合されていても（例えば、ナフチル等）または共有結合的に連結されていても（例えば、ビフェニル等）、または縮合および連結された環の組み合わせを含有していてもよい。ヘテロアリール基は、好ましくはO、N、S、およびSeから選択される、1以上のヘテロ原子を含有する。

10

【0060】

とくに好ましいのは、6～25個のC原子を有する単環式、二環式または三環式のアリール基、および2～25個のC原子を有する単環式、二環式または三環式のヘテロアリール基であって、これらは、縮合環を任意に含有していてもよく、およびこれらは、任意に置換されていてもよい。さらにまた、好ましいのは、5員、6員または7員のアリール基およびヘテロアリール基であって、前記基において、加えて、1以上のCH基は、N、S、またはO原子によって、O原子および／またはS原子が相互に直接的に連結されないように、置き換えられていてもよい。

【0061】

好ましいアリール基は、例えば、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、[1, 1': 3', 1'']ターフェニル-2'-イル、ナフチル、アントラセン、ビナフチル、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレン、インデン、インデノフルオレン、スピロビフルオレン等である。

20

【0062】

好ましいヘテロアリール基は、例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、フラン、チオフェン、セレンフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 2-チアゾール、1, 3-チアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール等の5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4, 5-テトラジン、1, 2, 3, 4-テトラジン、1, 2, 3, 5-テトラジン等の6員環、またはインドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、

30

キノキサリンイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キノリン、イソキノリン、プテリジン、ベンゾ-5, 6-キノリン、ベンゾ-6, 7-キノリン、ベンゾ-7, 8-キノリン、ベンゾイソキノリン、アクリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピリダジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントリジン、フェナントロリン、チエノ[2, 3b]チオフェン、チエノ[3, 2b]チオフェン、ジチエノチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾチアジアゾチオフェン等の縮合基、またはこれらの基の組み合わせである。ヘテロアリール基はまた、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、フッ素、フルオロアルキル、またはさらなるアリールまたはヘテロアリールの基によっても置換されていてもよい。

40

【0063】

（非芳香族）脂環式およびヘテロ環式の基は、飽和の環、すなわち、専ら単結合を含有

50

するもの、および部分的に不飽和の環、すなわち、多重結合もまた含有していてもよいもの、の両者を網羅する。ヘテロ環式の環は、1以上のヘテロ原子、好ましくはS i、O、N、S、およびSeから選択される前記ヘテロ原子を含有する。

【0064】

(非芳香族)脂環式およびヘテロ環式の基は、単環式、すなわち、1つの環しか含有し得ないか(例えば、シクロヘキサン等)、または多環式、すなわち、多数の環を含有し得る(例えば、デカヒドロナフタレンまたはビスシクロオクタン等)。とくに好ましいのは、飽和の基である。

【0065】

好ましい脂環式基およびヘテロ環式基は、例えば、シクロペンタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフラン、ピロリジンなどの5員の基、シクロヘキサン、シリナン、シクロヘキセン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、1,3-ジオキサン、1,3-ジチアン、ピペリジンなどの6員の基、シクロヘプタンなどの7員の基、およびテトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、インダン、ビスシクロ[1.1.1]ペンタン-1,3-ジイル、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイル、スピロ[3.3]ヘプタン-2,6-ジイル、オクタヒドロ-4,7-メタノインダン-2,5ジイルなどの縮合した基である。

【0066】

アリール基、ヘテロアリール基、(非芳香族)脂環式基およびヘテロ環基は、任意に、1以上の置換基を有していてもよいが、前記置換基は好ましくは、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミン、イミン、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ハロゲン、C₁~12アルキル、C₆~12アリール、C₁~12アルコキシ、ヒドロキシルを含む群から選択されるか、またはこれらの基の組み合わせである。

【0067】

好ましい置換基は、例えば、アルキルまたはアルコキシ等の溶解性促進(solubility-promoting)基、フッ素、ニトロまたはニトリル等の電子吸引基、またはポリマーにおけるガラス転移温度(T_g)を増大させるための置換基、とりわけ、例えば α -ブチルまたは任意に置換されていてもよいアリール基等の嵩高い基、である。

【0068】

好ましい置換基は、また下の「L」とも称されるが、例えば、F、Cl、Br、I、-OH、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R^x)₂、-C(=O)Y^x、-C(=O)R^x、-C(=O)OR^x、-N(R^x)₂であり、式中R^xは、上述の意味を有し、およびY^xは、ハロゲン、任意に置換されていてもよいシリル、4~40個の、好ましくは4~20個の環原子を有する任意に置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール、および1~25個のC原子を有する直鎖または分枝のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシ(これらにおいて、1以上のH原子は任意に、FまたはClによって置き換えられていてもよい)を示す。

【0069】

「置換(された)シリルまたはアリール」は好ましくは、ハロゲン、-CN、R^y、-OR^y、-CO-R^y、-CO-O-R^y、-O-CO-R^yまたは-O-CO-O-R^y(式中R^yは、H、1~12個のC原子を有する直鎖の、分枝のまたは環状のアルキルを表す)によって置換されていることを意味する。

【0070】

以上以下に示される式において、置換フェニレン環

10

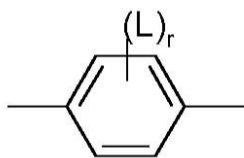
20

30

40

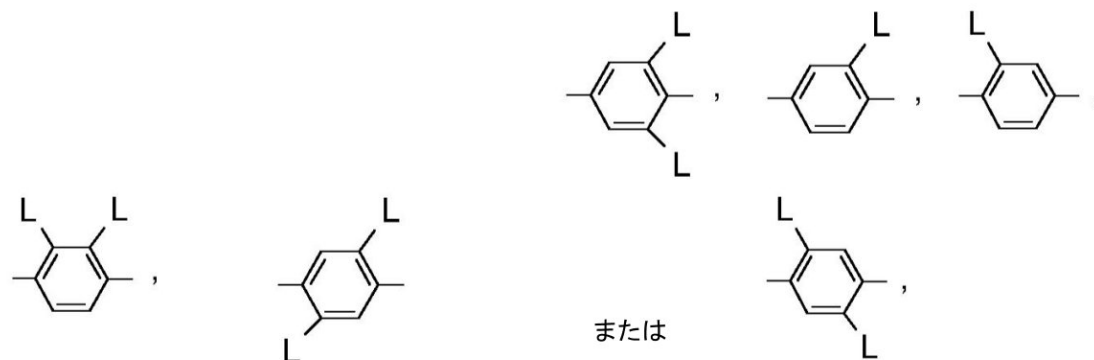
50

【化 2】



は、好ましくは、

【化 3】



であり、

式中Lは、どの出現においても同一であるかまたは異なっており、以上以下において与えられる意味の1つを有し、好ましくはF、Cl、CN、NO₂、CH₃、C₂H₅、C(CH₃)₃、CH(CH₃)₂、CH₂CH(CH₃)C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅またはP-Sp-、極めて好ましくはF、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、COCH₃、OCF₃またはP-Sp-、最も好ましくはF、Cl、CH₃、OCH₃、COCH₃またはOCF₃である。

【0071】

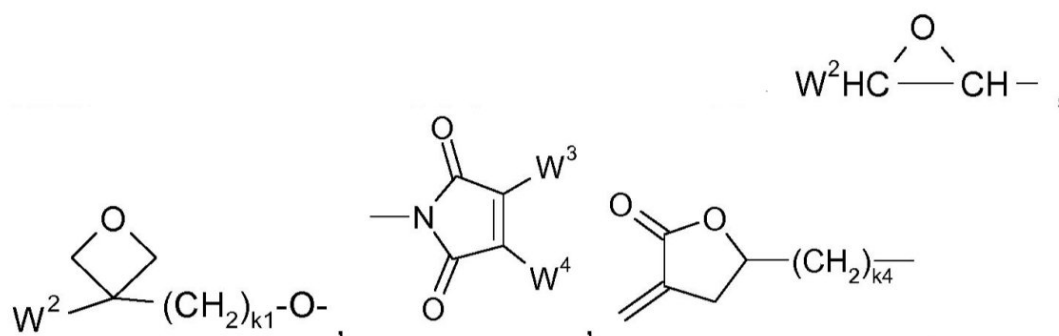
「ハロゲン」は、F、Cl、BrまたはIを、好ましくはFを示す。

重合性基(P)は好ましくは、C=C二重結合またはC≡C三重結合、および開環を伴う重合に好適な基、例えば、オキセタンまたはエポキシド基等、を含有する群から選択される。

【0072】

好ましくは、重合性基Pは、CH₂=CW¹-COO-、CH₂=CW¹-CO-、

【化 4】



CH₂=CW²-(O)_{k3}-、CW¹=CH-CO-(O)_{k3}-、CW¹=CH-CO-NH-、CH₂=CW¹-CO-NH-、CH₃-CH=CH-O-、(CH₂=CH)

$2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{COO})_{k_1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k_2}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CO})_{k_1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k_2}-$ 、 $\text{Phe}-\text{CH}=\text{CH}-$ からなる群から選択され、式中

【0073】

W^1 は、H、F、Cl、CN、 CF_3 、フェニルまたは1～5個のC原子を有するアルキルを、とりわけH、F、Clまたは CH_3 を示し、

W^2 は、H、または1～5個のC原子を有するアルキルを、とりわけH、メチル、エチルまたはn-プロピルを示し、

【0074】

W^3 および W^4 は各々、相互に独立して、H、Cl、または1～5個のC原子を有するアルキルを示し、Pheは、上に定義されるとおりであるがP-Spとは異なる1以上のラジカルLによって任意に置換させていてもよい、1,4-フェニレンを示し、好ましくは、好ましい置換基Lは、F、Cl、CN、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 COCH_3 、 COC_2H_5 、 COOCH_3 、 COOC_2H_5 、 CF_3 、 OCF_3 、 OC_2HF_2 、 OC_2F_5 、さらにまたフェニルであり、ならびに

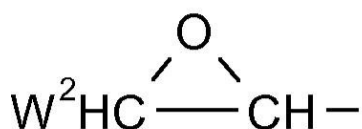
【0075】

k_1 、 k_2 および k_3 は各々、相互に独立して、0または1を示し、 k_3 は、好ましくは1を示し、および k_4 は1から10までの整数である。

【0076】

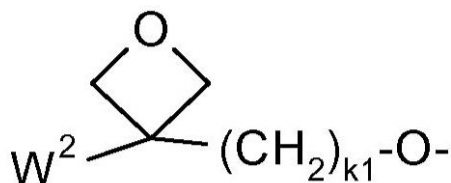
とくに好ましい重合性基Pは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$ 、

【化5】



および

【化6】



であり、式中 W^2 は、H、または1～5個のC原子を有するアルキル、とりわけH、メチル、エチルまたはn-プロピルを示す。

【0077】

さらに好ましい重合性基(P)は、ビニルオキシ、アクリラート、メタクリラート、フルオロアクリラート、クロロアクリラート、オキセタンおよびエポキシド、極めて好ましくはアクリラートまたはメタクリラート、とりわけアクリラートである。

【0078】

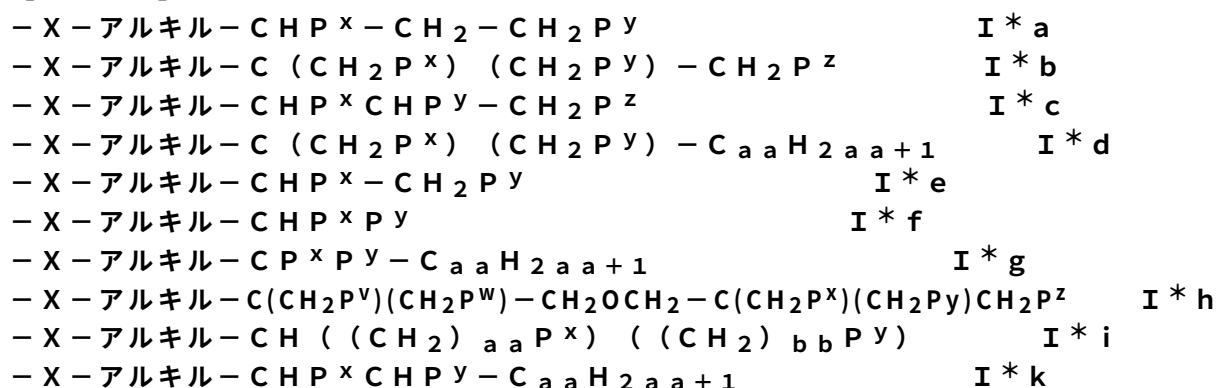
好ましくは、すべての多反応性の重合性化合物およびそれらの従属式は、1以上のラジカルP-Sp-の代わりに、2以上の重合性基Pを含有する1以上の分枝のラジカルを含有する(多反応性重合性ラジカル)。

【0079】

このタイプの好適なラジカル、およびこれらを含む重合性化合物は、例えばUS 7,060,200 B1またはUS 2006/0172090 A1に記載されている。

とくに好ましいのは、以下の式から選択される多反応性重合性ラジカルである：

【0080】



式中

【0081】

アルキルは、単結合、または1～12個のC原子を有する直鎖または分枝アルキレンを示し、前記アルキレン中1以上の非隣接のCH₂基は各々、互いに独立して、-C(R^x)=C(R^x)-、-C≡C-、-N(R^x)-、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-O-CO-O-によって、O原子および／またはS原子が相互に直接連結されないように、置き換えられていてもよく、および前記アルキレン中、加えて、1以上のH原子は、F、ClまたはCNによって置き換えられていてもよく、ここでR^xは、上述の意味を有し、

【0082】

aaおよびbbは各々、相互に独立して、0、1、2、3、4、5または6を示し、
Xは、X'について示される意味の1つを有し、および
P^v～P^zは各々、相互に独立して、Pについて上に示される意味の1つを有する。

【0083】

好ましいスペーサー基Spは、ラジカル「P-Sp-」が式「P-Sp'-X'-」に適するように、式Sp'-X'から選択されるが、ここで

【0084】

Sp'は、1～20個の、好ましくは1～12個のC原子を有するアルキレン、これはF、Cl、Br、IまたはCNにより任意に単置換または多置換されていてもよく、およびここにおいて、加えて、1つまたは2つ以上の非隣接のCH₂基は夫々、互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-NR^{xx}-、-SiR^{xx}R^{yy}-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-NR^{xx}-CO-O-、-O-CO-NR^{xx}-、-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-、-CH=CH-または-C≡C-により、Oおよび／またはS原子が互いにへと直接的に連結しないように置き換えられていてもよい、を示し、

【0085】

X'は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR^{xx}-、-NR^{xx}-CO-、-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR^{xx}-、-CY^{xx}=CY^{xx}-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、または単結合を示し

【0086】

R^{xx}およびR^{yy}は、各々相互に独立して、H、または1～12個のC原子を有するアルキルを示し、および

10

20

30

40

50

Y^{xx} および Y^{yy} は、各々相互に独立して、H、F、Cl、またはCNを示し、
 X' は、好ましくは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^{xx}-$ 、 $-NR^{xx}-CO-$ 、 $-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-$ または単結合である。

【0087】

典型的なスペーサー基 S_{p1}' は、例えば、 $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_{q1}-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 、または $-(SiR^{xx}R^{yy}-O)_{p1}-$ であり、ここで $p1$ は、1から12までの整数であり、 $q1$ は、1から3までの整数であり、および R^{xx} および R^{yy} は、上述の意味を有する。

10

とりわけ好ましい基 $-X'-S_{p1}'-$ は、 $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-O-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-OCO-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-OCOO-(CH_2)_{p1}-$ であり、ここで $p1$ は、1から12までの整数である。

【0088】

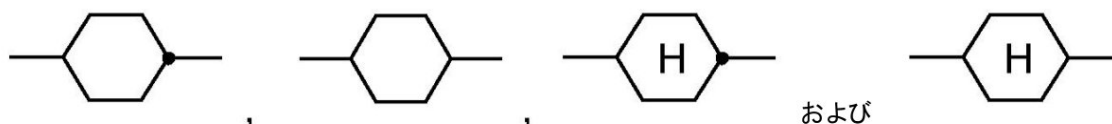
とりわけ好ましい基 S_{p1}' は、例えば、各場合直鎖において、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレンチオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロペニレンおよびブテニレンである。

20

【0089】

本発明について、

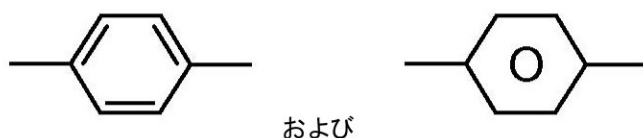
【化7】



は、トランス-1,4-シクロヘキシレンを表し、および

30

【化8】



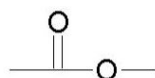
は、1,4-フェニレンを表す。

【0090】

40

本発明について、基 $-COO-$ または $-CO_2-$ は、式

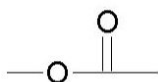
【化9】



で表されるエステル基を示し、および基 $-OCO-$ 、 $-O_2C-$ 、または $-OOC-$ は、式

50

【化 10】



で表されるエステル基を示す。

【0091】

「ポリマーネットワーク」は、すべてのポリマー鎖が相互連結されることで、多くの交差架橋による単一の巨視的な実体が形成されているところのネットワークである。

【0092】

ポリマーネットワークは、以下のタイプにおいて起こり得る：

－ グラフトポリマー分子は、1以上の側鎖が、構造的にまたは配置的に、主鎖とは異なる分枝のポリマーである。

－ スターポリマー分子は、単一の分枝点で、複数の線状の鎖またはアームを生じさせる、分枝のポリマー分子である。アームが同一である場合、スターポリマー分子は、規則性であると言われる。隣接するアームが、異なる繰り返しサブユニットから構成される場合、スターポリマー分子は、混合鎖であると言われる。

－ 型ポリマー分子は、2以上の3方向の分枝点および線状側鎖をもつ主鎖からなる。アームが同一である場合、型ポリマー分子は、規則性であると言われる。

－ ブラシ状ポリマー分子は、線状の、非分枝の側鎖をもつ主鎖からなり、前記側鎖において、分枝点の1以上が、4方向またはより大きい官能性を有する。

【0093】

本明細書の記載およびクレームの全体を通して、単語「含む(comprise)」および「含有する」およびその単語の変形、例えば「含むこと(comprising)」および「含む(comprises)」は、「包含するが、これらには限定されない(including but not limited to)」を意味し、他の構成要素を除外することを意図しない（およびそれらを除外しない）。他方、単語「含む(comprise)」はまた、用語「からなる(consisting of)」も包含するが、それには限定されない。

【0094】

本明細書の記載およびクレームの全体を通して、単語「得られる(obtainable)」および「得られた(obtained)」およびそれらの単語の変形は、「包含するが、これらには限定されない」を意味し、他の構成要素を除外することを意図しない（およびそれらを除外しない）。他方、単語「得られる」はまた、用語「得られた」をも網羅するが、それには限定されない。

【0095】

すべての濃度は、重量パーセントで引用され、かつ夫々の混合物全体に関し、すべての温度は、セルシウス度で引用され、すべての温度差は、示差度で(in differential degrees)引用される。

【発明を実施するための形態】

【0096】

詳細な記載

式CO-1で表される好ましいカルバゾールオキシムエステル光開始剤は、以下の式CO-2～CO-10、

10

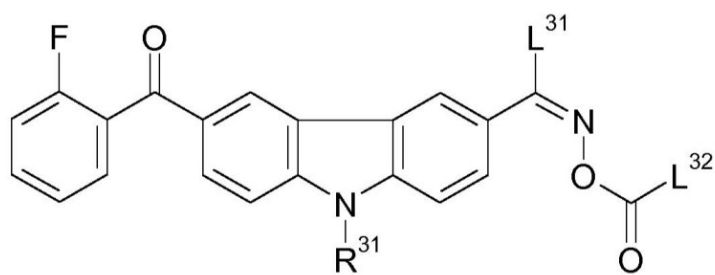
20

30

40

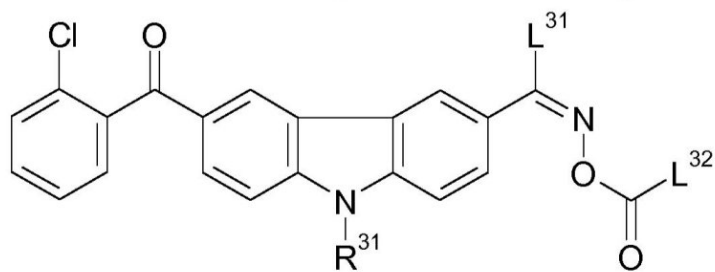
50

【化 1 1】



CO-2

10



CO-3

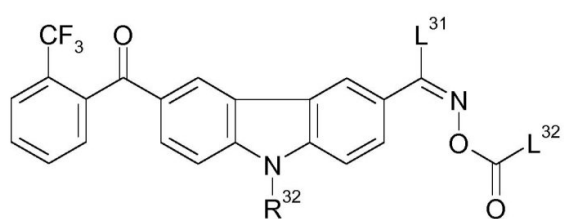
20

30

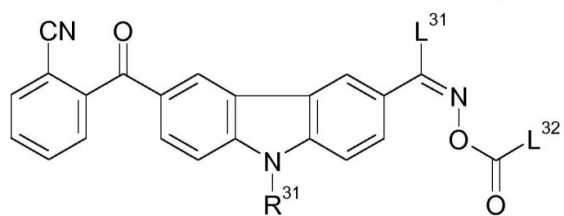
40

50

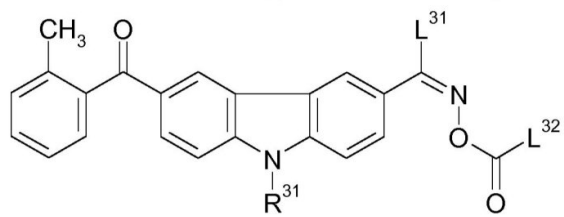
【化 1 2】



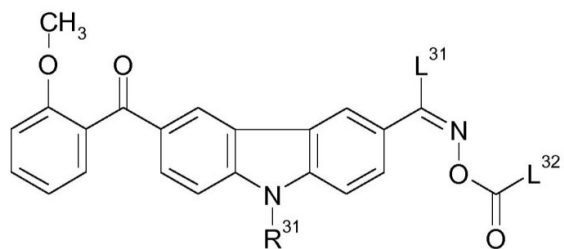
CO-4



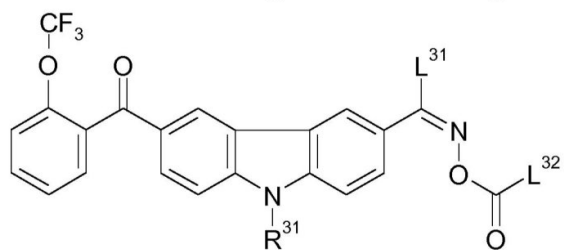
CO-5



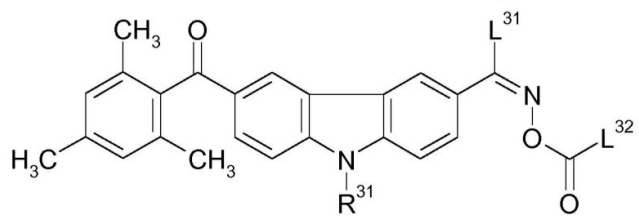
CO-6



CO-7



CO-8



CO-9

10

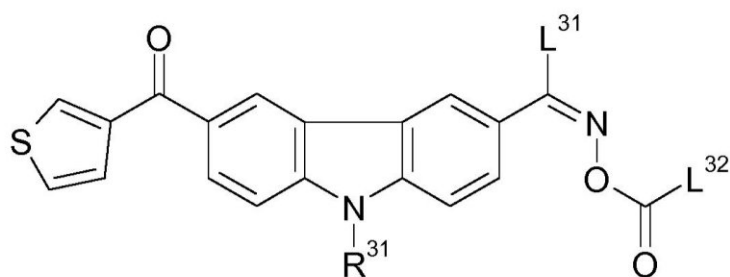
20

30

40

50

【化 1 3】



CO-10

10

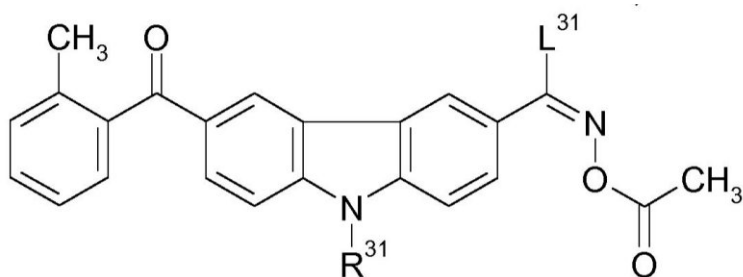
式中、 L^{31} 、 L^{32} 、および R^{31} は、式 CO-1 の下、上に定義されるとおりの意味の 1 つを有する、

で表される化合物の群から選択される。

【0097】

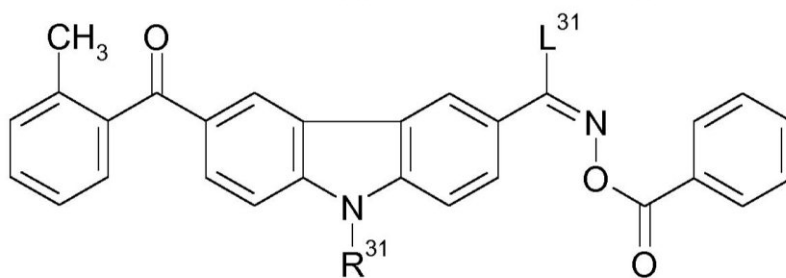
殊のほか好ましいのは、以下の式 CO-11 ~ CO-13、

【化 1 4】



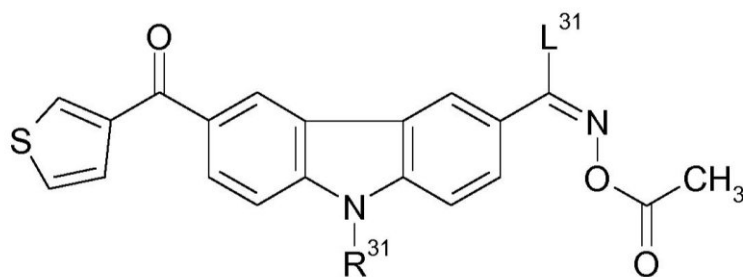
CO-11

20



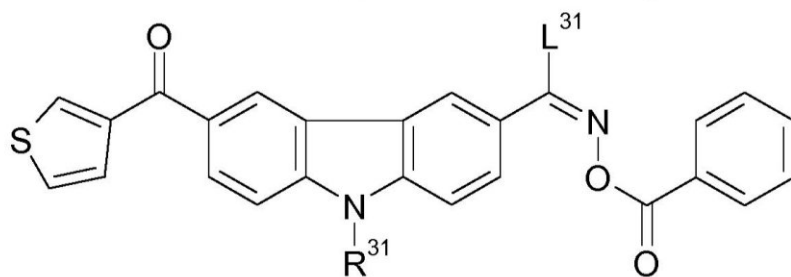
CO-12

30



CO-13

40



CO-14

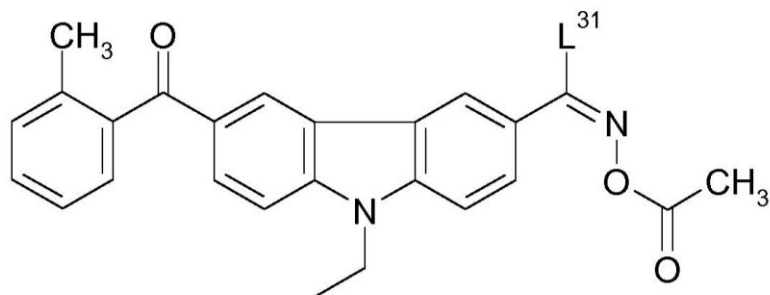
式中、 L^{31} 、 L^{32} 、および R^{31} は、式 CO-1 の下、上に定義されるとおりの意味の

50

1つを有する、
から選択されるカルバゾールオキシムエステル光開始剤である。

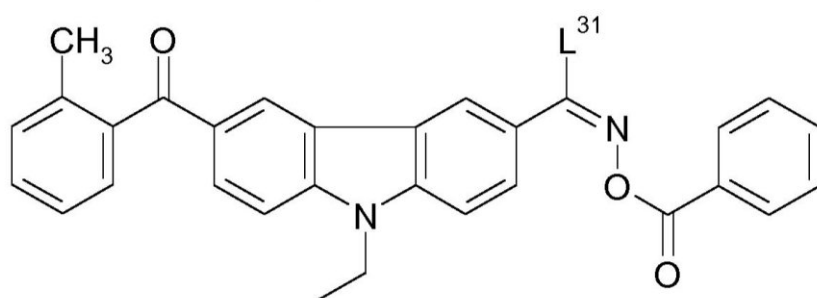
【0098】

とくに好ましいのは、以下の式CO-15～CO-18、
【化15】



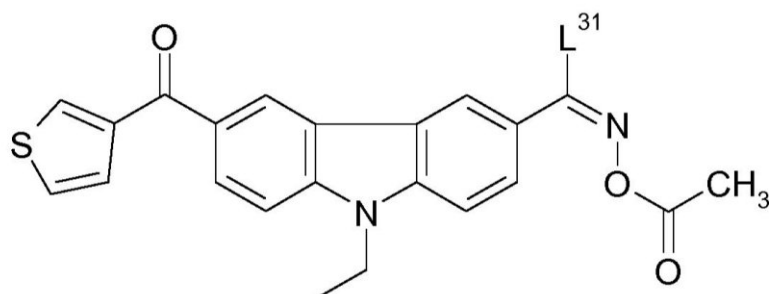
CO-15

10



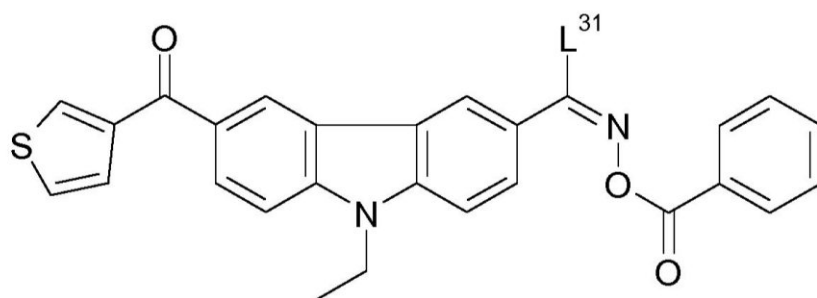
CO-16

20



CO-17

30



CO-18

式中、 L^{31} 、 L^{32} 、および R^{31} は、式CO-1の下、上に定義されるとおりの意味の
1つを有する、

40

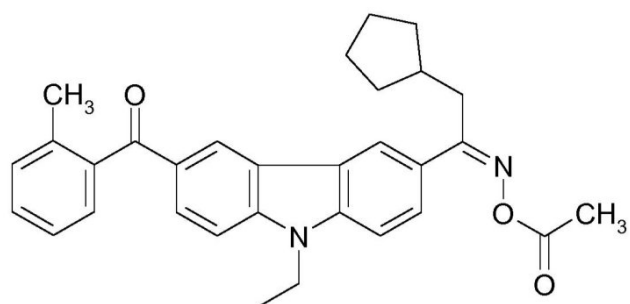
から選択されるカルバゾールオキシムエステル光開始剤である。

【0099】

さらに好ましいのは、以下の式CO-19～CO-26、

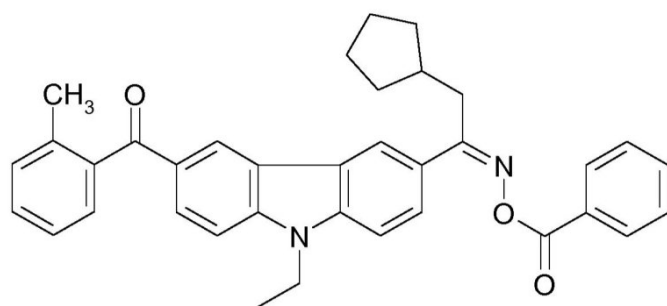
50

【化 1 6】



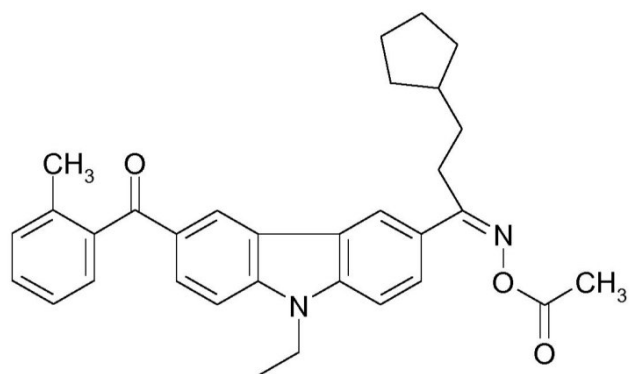
CO-19

10



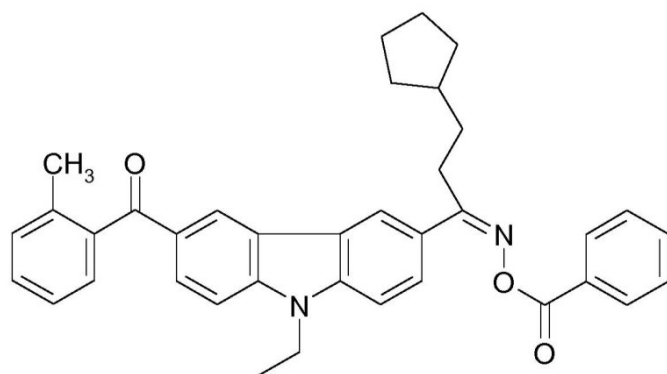
CO-20

20



CO-21

30

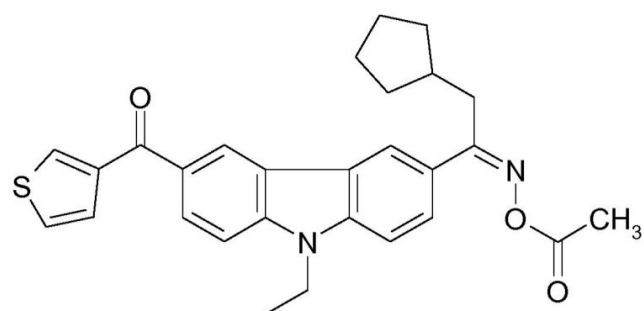


CO-22

40

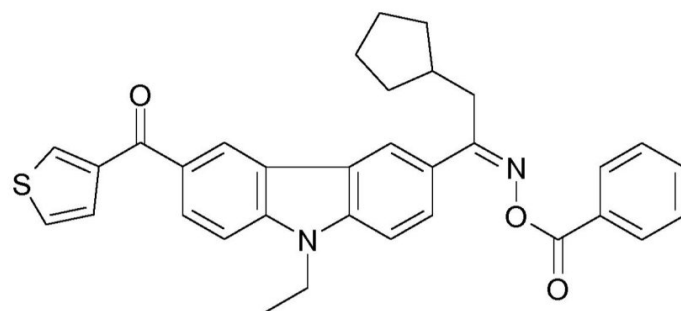
50

【化 17】



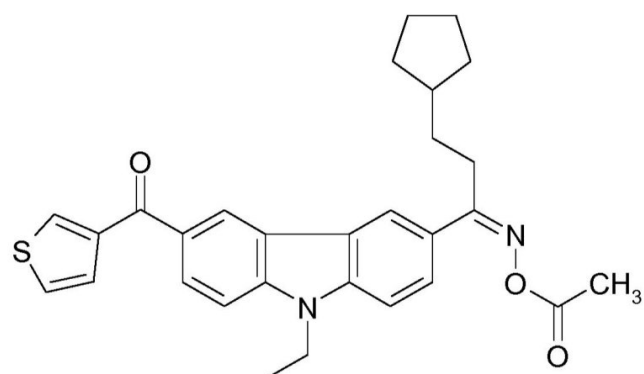
CO-23

10



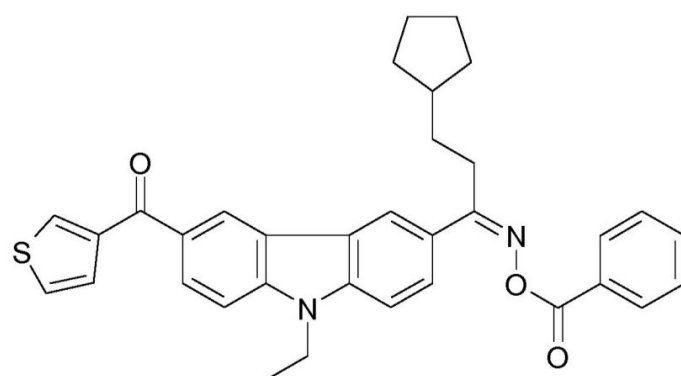
CO-24

20



CO-25

30



CO-26

40

から選択されるカルバゾールオキシムエステル光開始剤である。

【0100】

式CO-1およびその従属式で表される化合物は、当業者に知られており、かつ化学の標準的な著作物に、例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Thieme-Verlag, Stuttgartなどに記載のプロセスに類似して調製され得る。好ましくは、式CO-1およびその従属式で表される化合物は、J. Appl. Polym. Sci. 2012, 123, /25-731においてNieらによって開示されたプロセスに類似して調製され得る。

【0101】

50

好ましくは、重合性 LC 材料全体における式 CO-1 で表されるカルバゾールオキシムエステル光開始剤の最少量は、0.5 重量%より多い、とくに 1 重量%より多い、最も好ましくは 1.5 重量%より多い。

【0102】

好ましくは、式 CO-1 で表されるカルバゾールオキシムエステル光開始剤の最多量は、重合性 LC 材料全体のうち、好ましくは 10 重量%より少ない、極めて好ましくは 8 重量%より少ない、とくに 6 重量%より少ない。

【0103】

好ましくは、少なくとも 1 種の二反応性または多反応性のメソゲン化合物は、式 DRMP¹-Sp¹-MG-Sp²-P² DRMP

から選択され、式中

【0104】

P¹および P²は、互いに独立して、重合性基を表し、

Sp¹および Sp²は、互いに独立して、スペーサー基または単結合を表し、および

MGは、棒状のメソゲン基であり、これは、好ましくは式 MG

- (A¹-Z¹)_n-A²- MG

から選択され、式中

【0105】

A¹および A²は、複数存在する場合、相互に独立して、芳香族基または脂環式基を表し、これらは、N、Oおよび S から選択される 1 以上のヘテロ原子を任意に含有していてもよく、および L¹によって任意に単置換または多置換されていてよく、

【0106】

L¹は、P-Sp-、F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰⁰R⁰⁰⁰、-C(=O)OR⁰⁰、-C(=O)R⁰⁰、-NR⁰⁰R⁰⁰⁰、-OH、-SF₅、1~12 個の、好ましくは 1~6 個の C 原子をもつ任意に置換されていてよいシリル、アリアル、またはヘテロアリアル、および 1~12 個の、好ましくは 1~6 個の C 原子をもつ直鎖または分枝のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシであり、ここで 1 以上の H 原子は、F または Cl によって任意に置き換えられていてもよく、

【0107】

R⁰⁰および R⁰⁰⁰は、互いに独立して、H、または 1~12 個の C 原子をもつアルキルを表し、

Z¹は、複数存在する場合、相互に独立して、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-S-CO-、-CO-S-、-O-COO-、-CO-NR⁰⁰-、-NR⁰⁰-CO-、-NR⁰⁰-CO-NR⁰⁰⁰、-NR⁰⁰-CO-O-、-O-CO-NR⁰⁰-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)_{n1}、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰⁰-、-CY¹=CY²-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-または単結合を表し、

【0108】

Y¹および Y²は、互いに独立して、H、F、Cl または CN を表し、

n は、1、2、3 または 4、好ましくは 1 または 2、最も好ましくは 2 であり、

n₁ は、1 から 10 までの整数、好ましくは 1、2、3 または 4 である。

【0109】

好ましい基 A¹および A²は、限定せずに、フラン、ピロール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、フェニレン、シクロヘキシレン、ビスシクロオクチレン、シクロヘキセニレン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、アズレン、インダン、フルオレン、ナフタレン、テトラヒドロナフタレン、アントラセン、フェナン

10

20

30

40

50

トレンおよびジチエノチオフェンを包含し、これらのすべては、非置換であるか、または上に定義されるとおりの1、2、3、または4個の基Lによって置換されている。

【0110】

とくに好ましい基A¹およびA²は、1,4-フェニレン、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、チオフェン-2,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン2,6-ジイル、インダン-2,5-ジイル、ビシクロオクチレンまたは1,4-シクロヘキシレンから選択され、ここで1個または2個の非隣接のCH₂は、Oおよび/またはSによって任意に置き換えられていてもよく、ここでこれらの基は、非置換であるか、または上に定義したとおりの1、2、3、または4個の基Lによって置換されている。

10

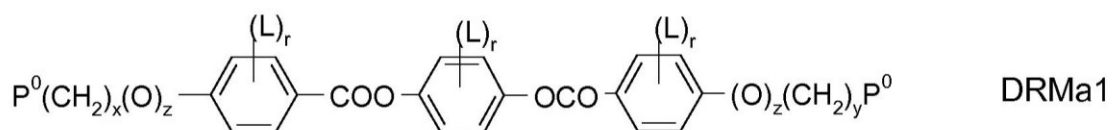
【0111】

とくに好ましい基Z¹は、各存在において、互いに独立して、好ましくは-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=CH-COO-または単結合から選択される。

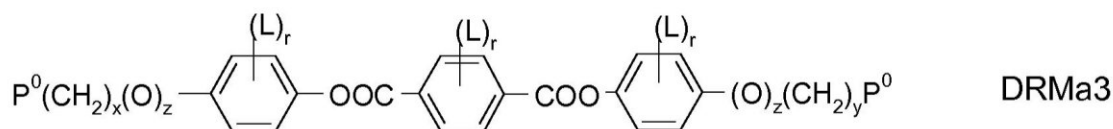
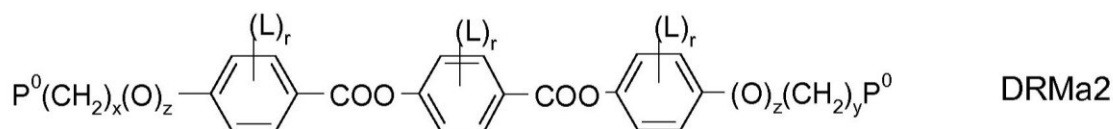
【0112】

式DRMで表される極めて好ましい二反応性メソゲン化合物は、以下の式：

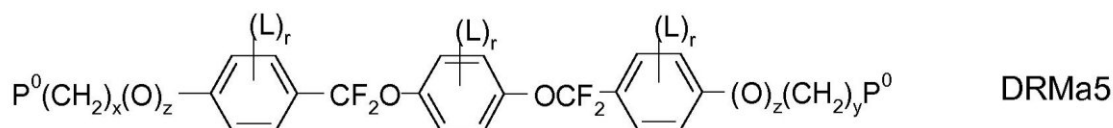
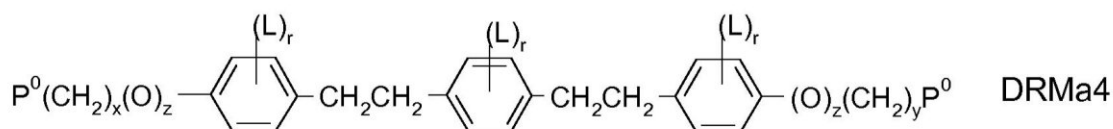
【化18】



20

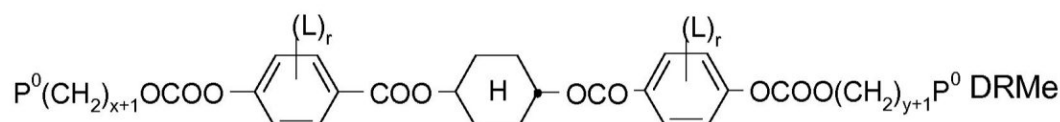
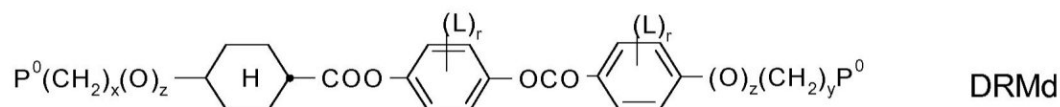
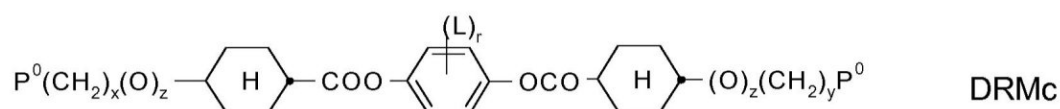
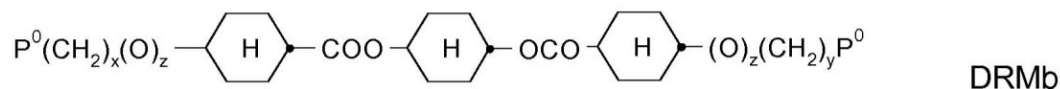
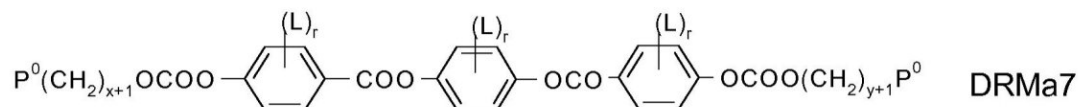
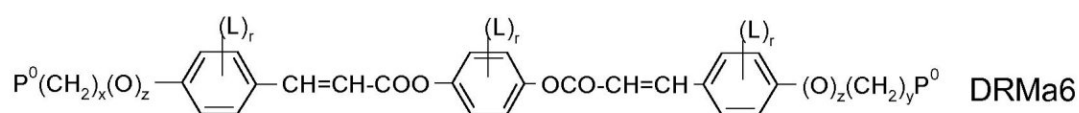


30



40

【化 1 9】



【0 1 1 3】

から選択され、式中

P^0 は、複数存在する場合、相互に独立して、重合性基、好ましくはアクリル基、メタアクリル基、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、ヘプタジエン基、ビニルオキシ基、プロペニルエーテル基またはスチレン基であり、

【0 1 1 4】

L は、各々が同一の存在であるかまたは異なって存在するとき、式 D R M において L^1 に与えられる意味の 1 つを有し、および好ましくは、複数存在する場合、相互に独立して、F、Cl、CN または 1 ~ 5 個の C 原子をもつ任意にハロゲン化されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシから選択され、

【0 1 1 5】

r は、0、1、2、3 または 4 であり、

x および y は、互いに独立して、0 であるか、または同一のまたは異なる 1 から 12 までの整数であり、

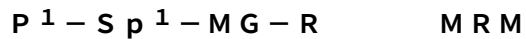
z は各々、および独立して、0 または 1 であるが、隣接する x または y が 0 のとき、 z は 0 である。

【0 1 1 6】

殊のほか好ましいのは、式 D R M a 1、D R M a 2 および D R M a 3 で表される化合物、とりわけ式 D R M a 1 で表される化合物である。

【0 1 1 7】

好ましくは、重合性 LC 材料は加えて、少なくとも 1 種の単反応性メソゲン化合物を含み、前記化合物は、好ましくは、式 MRM



から選択され、

【0118】

式中 P^1 、 Sp^1 および MG は、式 DRM に与えられる意味を有し、

R は、F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^X R^Y$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)OR^X$ 、 $-C(=O)R^Y$ 、 $-NR^X R^Y$ 、 $-OH$ 、 $-SF_5$ 、任意に置換されていてもよいシリル、1～12 個の、好ましくは 1～6 個の C 原子をもつ直鎖または分枝のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコシカルボニルオキシであり、ここで 1 以上の H 原子は、F または Cl によって任意に置き換えられていてもよく、

【0119】

X は、ハロゲン、好ましくは F または Cl であり、および

R^X および R^Y は、互いに独立して、H、または 1～12 個の C 原子をもつアルキルである。

好ましくは、式 MRM で表される単反応性メソゲン化合物は、以下の式から選択される。

【0120】

10

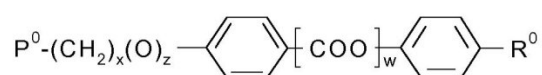
20

30

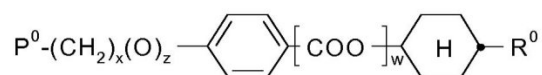
40

50

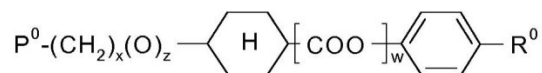
【化 2 0】



MRM1

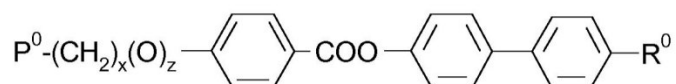


MRM2

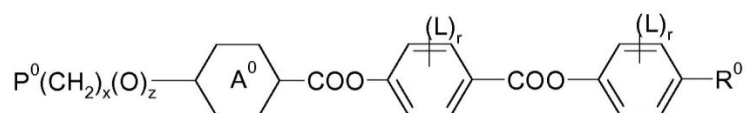


MRM3

10

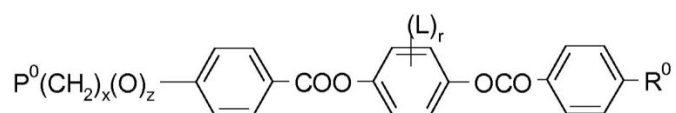


MRM4

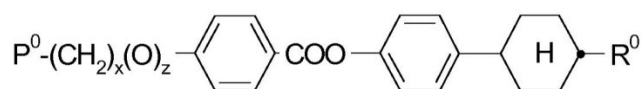


MRM5

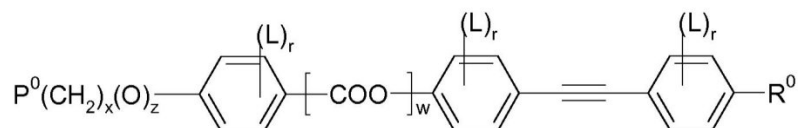
20



MRM6

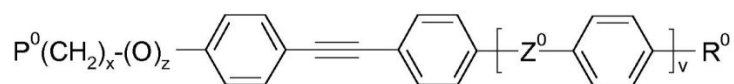


MRM7

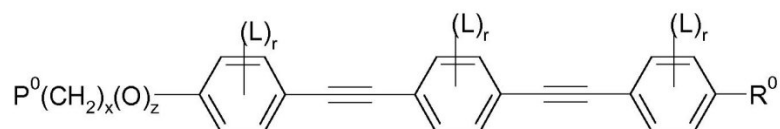


MRM8

30



MRM9

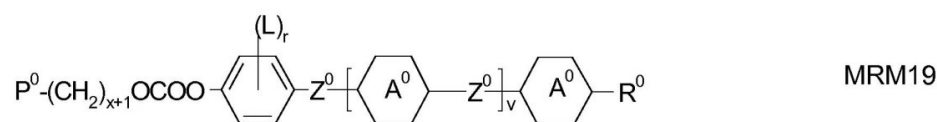
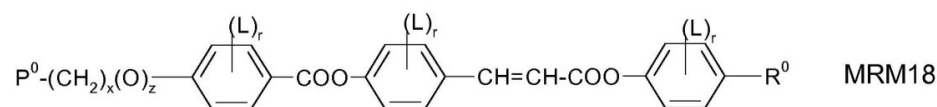
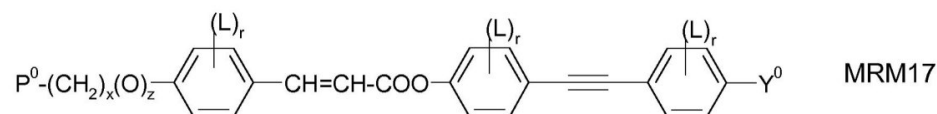
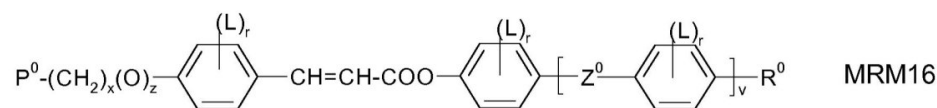
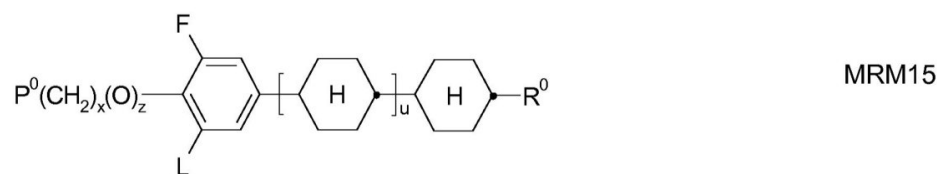
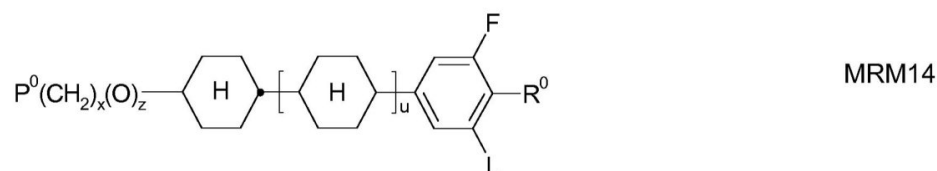
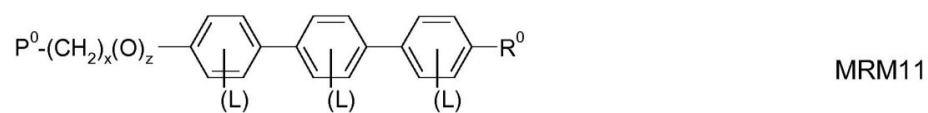


MRM10

40

【 0 1 2 1】

【化 2 1】



【 0 1 2 2 】

10

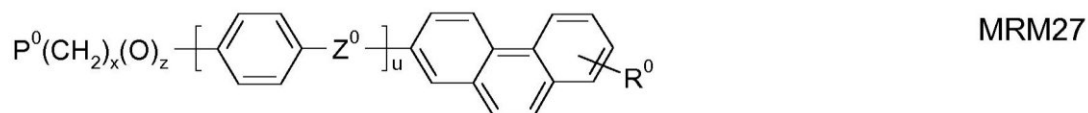
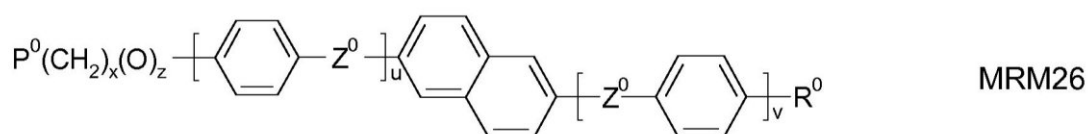
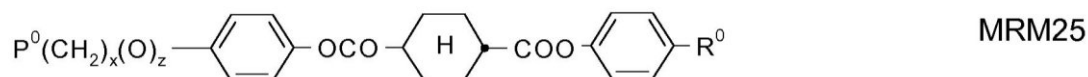
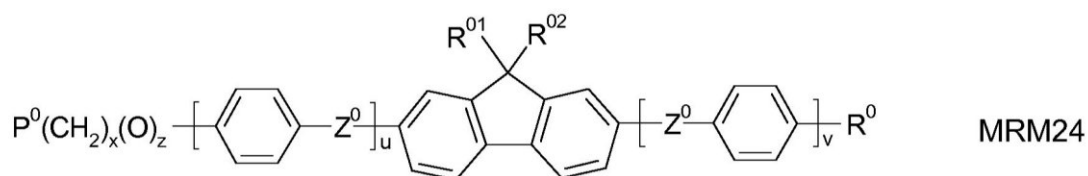
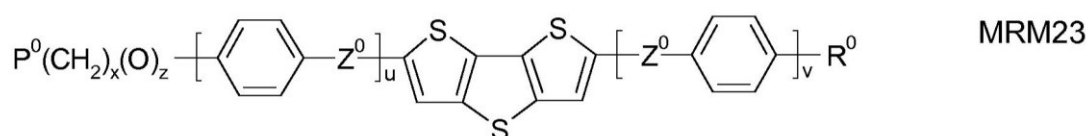
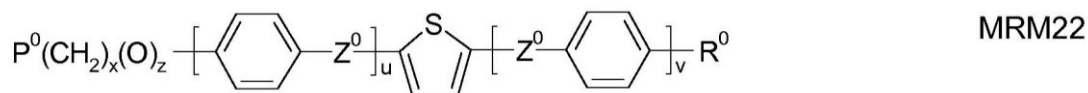
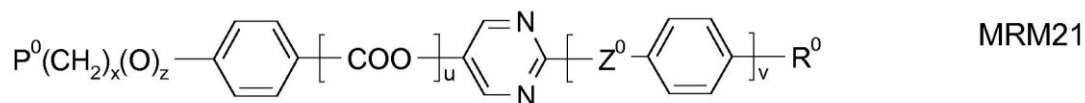
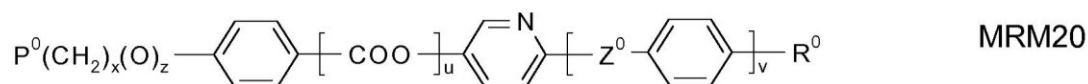
20

30

40

50

【化 2 2】



式中

P^0 、 L 、 r 、 x 、 y および z は、式 D R M a - 1 ~ 式 D R M e において定義されたとおりであり、

【 0 1 2 3 】

R^0 は、1 個以上、好ましくは 1 ~ 15 個の C 原子をもつアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルキルカルボニル、アルコシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコシカルボニルオキシであるか、または Y^0 を表し、

【 0 1 2 4 】

Y^0 は、F、Cl、CN、NO₂、OCH₃、OCN、SCN、SF₅、または 1 ~ 4 個の C 原子をもつモノー、オリゴーまたはポリフッ素化アルキルまたはアルコキシであり、

Z^0 は、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-

10

20

30

40

50

$\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、または単結合であり、 A^0 は、複数存在する場合、相互に独立して、非置換であるか、または1、2、3または4個の基Lで置換された1,4-フェニレン、またはトランス-1,4-シクロヘキシレンであり、

【0125】

uおよびvは、互いに独立して、0、1または2であり、

wは、0または1であり、

およびここで、ベンゼン環およびナフタレン環は、加えて、1以上の同一であるかまたは異なっている基Lで置換され得る。

【0126】

さらに好ましくは、式MRM1、MRM2、MRM3、MRM4、MRM5、MRM6、MRM7、MRM9およびMRM10で表される化合物、殊のほか式MRM1、MRM4、MRM6、およびMRM7で表される化合物、およびとりわけ式MRM1およびMRM7で表される化合物である。

【0127】

式RM、DRM、MRM、およびその下位式で表される化合物は、当業者に知られているプロセスと類似して調製され得、例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Thieme-Verlag, Stuttgartにおいてなど、有機化学の標準的な著作物において記載され得る。

【0128】

本発明に従う重合性液晶材料全体における、該単反応性、二反応性または多反応性液晶化合物の割合は、好ましくは30から99.9重量%までの範囲にある、より好ましくは40から99.9重量%までの範囲にある、なおより好ましくは50から99.9重量%までの範囲にある。

【0129】

好ましい態様において、本発明に従う重合性液晶材料全体における、二反応性または多反応性の重合性メソゲン化合物の割合は、5から99重量%までの範囲にある、より好ましくは10から97重量%までの範囲にある、およびなおより好ましくは15から95重量%までの範囲にある。

【0130】

別の好ましい態様において、本発明に従う重合性液晶材料全体における、単反応性重合性メソゲン化合物の割合は、存在する場合、好ましくは5から80重量%までの範囲にある、より好ましくは10から75重量%までの範囲にある、なおより好ましくは15から70重量%までの範囲にある。

【0131】

別の好ましい態様において、本発明に従う重合性液晶材料全体における、多反応性の重合性メソゲン化合物の割合は、存在する場合、好ましくは1から30重量%までの範囲、より好ましくは2から20重量%までの範囲、およびなおより好ましくは3から10重量%までの範囲である。

【0132】

別の好ましい態様において、重合性LC材料は、2個より多い重合性基を有する重合性メソゲン化合物を含有しない。

別の好ましい態様において、重合性LC材料は、2個より少ない重合性基を有する重合性メソゲン化合物を含有しない。

別の好ましい態様において、重合性LC材料は、アキラル材料である、すなわち、いずれのキラル重合性メソゲン化合物をも、他のキラル化合物をも含有しない。

【0133】

さらに好ましい態様において、重合性LC材料は、少なくとも1種の単反応性メソゲン化合物（好ましくは、式MRM-1から選択される）、少なくとも1種の二反応性メソゲン化合物（好ましくは、式DRMa-1から選択される）、および少なくとも1種の式C

10

20

30

40

50

Ｏ－１で表される化合物を含む。

【０１３４】

さらに好ましい態様において、重合性ＬＣ材料は、少なくとも１種の単反応性メソゲン化合物（好ましくは、式ＭＲＭ－７から選択される）、少なくとも１種の二反応性メソゲン化合物（好ましくは、式ＤＲＭａ－１から選択される）、および少なくとも１種の式ＣＯ－１で表される化合物を含む。

【０１３５】

さらに好ましい態様において、重合性ＬＣ材料は、少なくとも２種の単反応性メソゲン化合物（好ましくは、式ＭＲＭ－１および／または式ＭＲＭ－７から選択される）、少なくとも１種の二反応性メソゲン化合物（好ましくは、式ＤＲＭａ－１から選択される）、および少なくとも１種の式ＣＯ－１で表される化合物を含む。

10

【０１３６】

さらに好ましい態様において、重合性ＬＣ材料は、少なくとも２種の単反応性メソゲン化合物（好ましくは、式ＭＲＭ－１および／または式ＭＲＭ－７から選択される）、少なくとも２種の二反応性メソゲン化合物（好ましくは、式ＤＲＭａ－１から選択される）、および少なくとも１種の式ＣＯ－１で表される化合物を含む。

【０１３７】

さらに好ましい態様において、重合性ＬＣ材料は、少なくとも２種の二反応性メソゲン化合物（好ましくは、式ＤＲＭａ－１から選択される）、および少なくとも１種の式ＣＯ－１で表される化合物を含む。

20

【０１３８】

さらに好ましい態様において、重合性ＬＣ材料は、さらなる重合開始剤、抗酸化剤、界面活性剤、安定剤、触媒、増感剤、阻害剤、連鎖移動剤、共反応性モノマー、反応性シンナー、界面活性化合物、潤滑剤、湿滑剤、分散剤、疎水化剤、接着剤、流動性改善剤、脱泡または消泡剤、脱気剤(deaerators)、希釈剤、反応性希釈剤、助剤、着色料、染料、色素およびナノ粒子からなる群から選択される１以上の添加剤を任意に含む。

【０１３９】

別の好ましい態様において、重合性ＬＣ材料は、重合性非メソゲン化合物（反応性シンナー）から選択される１種以上の添加剤を任意に含む。重合性ＬＣ材料中のこれらの添加剤の量は、好ましくは０から３０％まで、極めて好ましくは０から２５％までである。

30

【０１４０】

使用される反応性シンナーは、反応性シンナーとしての実際の意味において参照される物質のみならず、１種以上の補足的な(complementary)反応性単位または重合性基Ｐ、例えば、ヒドロキシル基、チオール基、またはアミノ基を含有する、上ですでに述べた助剤化合物もまたある。前記基を介して、液晶化合物の重合性単位との反応が起こり得る。

【０１４１】

通常光重合することができる物質は、例えば、少なくとも１個のオレフィン性二重結合を含有する単官能性の、二官能性の、および多官能性の化合物を包含する。それらの例は、カルボン酸の、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸のビニルエステル、およびジカルボン酸の、例えばスクシン酸、アジピン酸、アリルエーテルおよびビニルエーテルのビニルエステル、および単官能性アルコールの、例えばラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、およびステアリルアルコールのメタアクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル、および二官能性アルコール、例えばエチレングリコールおよび１、４－ブタンジオールのジアリルエーテルおよびジビニルエーテルである。

40

【０１４２】

例えば、多官能性アルコールのメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル、とりわけヒドロキシル基の他に、さらなる官能基を含有しないか、またはせいぜいエーテル基しか含有しないものもまた好適である。かかるアルコールの例は、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらのより高度に縮合された代表物（例えば、ジエチレン

50

グリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等)、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、エトキシ化およびプロポキシ化ビスフェノールなどのアルコキシ化フェノール性化合物、シクロヘキサンジメタノールなどの二官能性アルコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタンエリトリール、ソルビトール、マンニトール、および対応するアルコキシ化アルコール、とりわけエトキシ化およびプロポキシ化アルコールなどの三官能性および多官能性アルコールである。

【0143】

他の好適な反応性シンナーは、ポリエステロールの(メタ)アクリル酸エステルである、ポリエステル(メタ)アクリラートである。

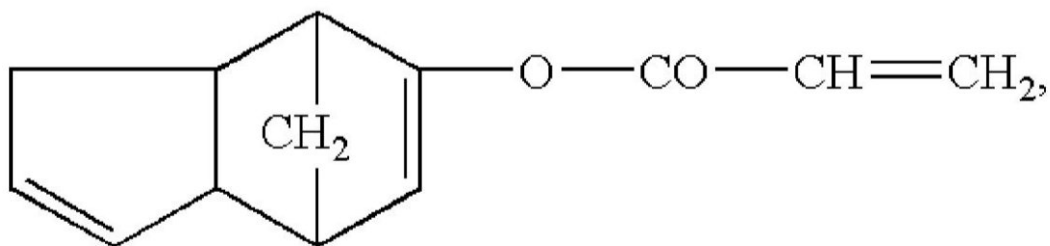
【0144】

好適なポリエステルのは、ポリオール、好ましくはジオールを使用して、ポリカルボン酸、好ましくはジカルボン酸のエステル化によって調製され得るポリエステルである。ヒドロキシルを含有する、かかるポリエステルのための出発材料は、当業者に知られている。採用され得るジカルボン酸は、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、o-フタル酸、およびそれらの異性体および水素化生成物、および該酸のエステル化可能な(esterifiable)およびエステル交換可能な(transesterifiable)誘導体、例えば無水物およびジアルキルエステルである。好適なポリオールは、上述のアルコール、好ましくは、エチレングリコール、1,2-および、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、およびエチレングリコールおよびプロピレングリコールタイプのポリグリコールである。

【0145】

好適な反応性シンナーは、さらにまた、1,4-ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、以下の式

【化23】



アルコキシル化されたアルコール、とりわけエトキシル化およびプロポキシル化されたアルコールを包含する。

【0148】

さらにまた、その群はまた、例えば、アルコキシル化されたフェノール性化合物、例えば、エトキシル化およびプロポキシル化されたビスフェノールも包含する。

これらの反応性シンナーはさらにまた、例えば、エポキシドまたはウレタン（メタ）アクリラートであってもよい。

【0149】

エポキシド（メタ）アクリラートは、例えば、エポキシ化オレフィンまたはポリーまたはジグリシジルエーテル（ビスフェノールAジグリシジルエーテルなど）と、（メタ）アクリル酸との、当業者に知られている反応によって得られ得るとおりのものである。

【0150】

ウレタン（メタ）アクリラートはとりわけ、ヒドロキシルアルキル（メタ）アクリラートと、ポリーまたはジイソシアナートとの、当業者に知られている同様の反応の生成物である。

かかるエポキシドおよびウレタン（メタ）アクリラートは、「混合形態」として上に列挙される化合物の中に包含されている。

【0151】

反応性シンナーが使用される場合、それらの量および特性は、一方で、満足する所望の効果、例えば本発明に従う組成物の所望の色は達成されるが、しかし他方で、液晶組成物の相挙動は過剰に損なわない仕方で、夫々の条件に合致されなければならない。小さい(low-)交差架橋の（大きい(high-)交差架橋の）液晶組成物は、例えば、1分子あたりの反応性単位数が相対的に小さい(low)（大きい(high)）対応する反応性シンナーを使用して、調製され得る。

【0152】

希釈剤の群は、例えば、C1～C4-アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノールおよび、とりわけ、C5～C12-アルコールのn-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノールおよびn-ドデカノール、およびそれらの異性体、グリコール、例えば1,2-エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,2-、2,3-および1,4-ブチレングリコール、ジ-およびトリエチレングリコールおよびジ-およびトリプロピレングリコール、エーテル、例えばメチルtert-ブチルエーテル、1,2-エチレングリコールモノ-およびジメチルエーテル、1,2-エチレングリコールモノ-およびジエチルエーテル、3-メトキシプロパノール、3-イソプロポキシプロパノール、テトラヒドロフランおよびジオキサン、ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびジアセトンアルコール（4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン）、C1～C5のアルキルエステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルおよび酢酸アミル、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、石油エーテル、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン、デカリン、ジメチルナフタレン、揮発油、Shellsol（登録商標）およびSolvesso（登録商標）鉱油、例えばガソリン、ケロシン、ディーゼル油および加熱油のみならず、天然油、例えばオリーブ油、大豆油、菜種油、亜麻仁油およびひまわり油のもまた包含する。

【0153】

本発明に従う組成物においてこれらの希釈剤の混合物を使用することもまた、当然あり得ることである。

【0154】

少なくとも部分的に混和性がある限り、これらの希釈剤はまた、水とも混合され得る。ここで好適な希釈剤の例は、C1～C4-アルコール、例えばメタノール、エタノール、

10

20

30

40

50

n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールおよびsec-ブタノールの、グリコール、例えば1,2-エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,2-、2,3-および1,4-ブチレングリコール、ジ-およびトリエチレングリコール、およびジ-およびトリプロピレングリコール、エーテル、例えばテトラヒドロフランおよびジオキサン、ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトンおよびジアセトンアルコール（4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン）、およびC1~C4-アルキルエステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルおよび酢酸ブチルである。

【0155】

希釈剤は、重合性LC材料の総重量に基づいて、約0から10.0重量%まで、好ましくは約0から5.0重量%までの割合で任意に採用される。

【0156】

泡止めおよび脱気剤(c1))、潤滑および流動助剤(lubricants and flow auxiliaries)(c2))、熱硬化または放射線硬化助剤(c3))、基体湿潤助剤(c4))、湿潤および分散助剤(c5))、疎水化剤(c6))、接着促進剤(c7))および傷耐性を促進するための助剤(c8))は、それらの作用の点で厳密には相互に区切られ得るものではない。

【0157】

例えば、潤滑および流動助剤はまた、しばしば、泡止めおよび／または脱気剤としても、および／または傷耐性を改善するための助剤としても作用する。放射線硬化助剤はまた、潤滑および流動助剤および／または脱気剤としても、および／または基体湿潤助剤としても作用し得る。個々のケースにおいて、これらの助剤のいくつかもまた、接着促進剤(c8))の機能を果たし得る。

【0158】

上で言われているものに対応して、ある添加剤はしたがって、下に記載の群c1)~c8)の多数に分類され得る。

【0159】

群c1)における泡止めは、シリコンなしのおよびシリコン含有のポリマーを包含する。シリコン含有のポリマーは、例えば、改変されていないかまたは改変されているポリジアルキルシロキサンまたは分枝のコポリマー、ポリジアルキルシロキサン単位およびポリエーテル単位を含む 型またはブロックコポリマーであり、後者は、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドから得られる。

【0160】

泡止めの作用は、泡の形成を妨げること、またはすでに形成された泡を破壊することに本質的に基づく。泡止めは、脱気されるはずの媒体、例えば本発明に従う組成物において、より大きいバブルを与えるために細かく分割された気体または空気バブルの癒着を促進することによって、本質的に働くものであって、それゆえ気体の(空気の)漏れ出しを加速させる。泡止めはまた、度々脱気剤としても採用され得るから(逆の場合も同じ)、これらの添加剤は、群c1)の下でともに包含されている。

【0161】

泡止めの作用は、泡の形成を妨げること、またはすでに形成された泡を破壊することに本質的に基づく。泡止めは、脱気されるはずの媒体、例えば本発明に従う組成物において、より大きいバブルを与えるために細かく分割された気体または空気バブルの癒着を促進することによって、本質的に働くものであって、それゆえ気体の(空気の)漏れ出しを加速させる。泡止めはまた、度々脱気剤としても採用され得るから(逆の場合も同じ)、これらの添加剤は、群c1)の下でともに包含されている。

【0162】

かかる助剤は、例えば、TEGO(登録商標)Foamex 800、TEGO(登録商標)Foamex 805、TEGO(登録商標)Foamex 810、TEGO(登録商標)Foamex 815、TEGO(登録商標)Foamex 825、TEGO(登録商標)Foamex 835、TEGO(登録商標)Foamex

10

20

30

40

50

840、TEGO（登録商標）Foamex 842、TEGO（登録商標）Foamex 1435、TEGO（登録商標）Foamex 1488、TEGO（登録商標）Foamex 1495、TEGO（登録商標）Foamex 3062、TEGO（登録商標）Foamex 7447、TEGO（登録商標）Foamex 8020、Tego（登録商標）Foamex N、TEGO（登録商標）Foamex K 3、TEGO（登録商標）Antiform 2-18、TEGO（登録商標）Antiform 2-18、TEGO（登録商標）Antiform 2-57、TEGO（登録商標）Antiform 2-80、TEGO（登録商標）Antiform 2-82、TEGO（登録商標）Antiform 2-89、TEGO（登録商標）Antiform 2-92、TEGO（登録商標）Antiform 14、TEGO（登録商標）Antiform 28、TEGO（登録商標）Antiform 81、TEGO（登録商標）Antiform D 90、TEGO（登録商標）Antiform 93、TEGO（登録商標）Antiform 200、TEGO（登録商標）Antiform 201、TEGO（登録商標）Antiform 202、TEGO（登録商標）Antiform 793、TEGO（登録商標）Antiform 1488、TEGO（登録商標）Antiform 3062、TEGOPREN（登録商標）5803、TEGOPREN（登録商標）5852、TEGOPREN（登録商標）5863、TEGOPREN（登録商標）7008、TEGO（登録商標）Antiform 1-60、TEGO（登録商標）Antiform 1-62、TEGO（登録商標）Antiform 1-85、TEGO（登録商標）Antiform 2-67、TEGO（登録商標）Antiform WM 20、TEGO（登録商標）Antiform 50、TEGO（登録商標）Antiform 105、TEGO（登録商標）Antiform 730、TEGO（登録商標）Antiform MR 1015、TEGO（登録商標）Antiform MR 1016、TEGO（登録商標）Antiform 1435、TEGO（登録商標）Antiform N、TEGO（登録商標）Antiform KS 6、TEGO（登録商標）Antiform KS 10、TEGO（登録商標）Antiform KS 53、TEGO（登録商標）Antiform KS 95、TEGO（登録商標）Antiform KS 100、TEGO（登録商標）Antiform KE 600、TEGO（登録商標）Antiform KS 911、TEGO（登録商標）Antiform MR 1000、TEGO（登録商標）Antiform KS 1100、Tego（登録商標）Airex 900、Tego（登録商標）Airex 910、Tego（登録商標）Airex 931、Tego（登録商標）Airex 935、Tego（登録商標）Airex 936、Tego（登録商標）Airex 960、Tego（登録商標）Airex 970、Tego（登録商標）Airex 980およびTego（登録商標）Airex 985としてTegoから、およびBYK（登録商標）-011、BYK（登録商標）-019、BYK（登録商標）-020、BYK（登録商標）-021、BYK（登録商標）-022、BYK（登録商標）-023、BYK（登録商標）-024、BYK（登録商標）-025、BYK（登録商標）-027、BYK（登録商標）-031、BYK（登録商標）-032、BYK（登録商標）-033、BYK（登録商標）-034、BYK（登録商標）-035、BYK（登録商標）-036、BYK（登録商標）-037、BYK（登録商標）-045、BYK（登録商標）-051、BYK（登録商標）-052、BYK（登録商標）-053、BYK（登録商標）-055、BYK（登録商標）-057、BYK（登録商標）-065、BYK（登録商標）-066、BYK（登録商標）-070、BYK（登録商標）-080、BYK（登録商標）-088、BYK（登録商標）-141およびBYK（登録商標）-A 530としてBYKから市販されている。

【0163】

群c 1)における助剤は、重合性LC材料の総重量に基づいて、約0から3.0重量%まで、好ましくは約0から2.0%まで、の割合で任意に採用される。

【0164】

群c 2)において、潤滑および流動助剤は典型的には、シリコンなしのポリマーのみならずシリコン含有のポリマー、例えばポリアクリレートまたは改変体、低分子重量ポリジアルキルシロキサンもまた包含する。改変は、幅広い様々な有機ラジカルによって置き換えられたアルキル基のいくつかに存在する。これらの有機ラジカルは、例えば、ポリエーテルラジカル、ポリエステルラジカル、または長鎖（フッ素化）アルキルラジカルでもあり、前者は最も頻繁に使用される。

【0165】

ポリエーテルラジカルは、対応して改変されたポリシロキサンにおいて、通常、エチレンオキシド単位および／またはプロピレンオキシド単位から構成される。一般に、改変されたポリシロキサン中これらのアルキレンオキシド単位の割合が高ければ高いほど、その結果生じる生成物はより親水性である。

【0166】

かかる助剤は、例えば、TEGO（登録商標）Glide 100、TEGO（登録商標）Glide ZG 400、TEGO（登録商標）Glide 406、TEGO（登録商標）Glide 410、TEGO（登録商標）Glide 411、TEGO（登録商標）Glide 415、TEGO（登録商標）Glide 420、TEGO（登録商標）Glide 435、TEGO（登録商標）Glide 440、TEGO（登録商標）Glide 450、TEGO（登録商標）Glide A 115、TEGO（登録商標）Glide B 1484（泡止めおよび脱気剤としても使用され得る）、TEGO（登録商標）Flow ATF、TEGO（登録商標）Flow 300、TEGO（登録商標）Flow 460、TEGO（登録商標）Flow 425およびTEGO（登録商標）Flow ZFS 460としてTEGOから市販されている。好適な放射線硬化性の潤滑および流動助剤は、これらはまた傷耐性を改善させるためにも使用され得るが、TEGO（登録商標）Rad 2100、TEGO（登録商標）Rad 2200、TEGO（登録商標）Rad 2500、TEGO（登録商標）Rad 2600およびTEGO（登録商標）Rad 2700という製品である。これらは同様にTEGOから得られる。

10

【0167】

かかる助剤はまた、例えば、BYK（登録商標）-300 BYK（登録商標）-306、BYK（登録商標）-307、BYK（登録商標）-310、BYK（登録商標）-320、BYK（登録商標）-333、BYK（登録商標）-341、Byk（登録商標）354、Byk（登録商標）361、Byk（登録商標）361N、BYK（登録商標）388として、BYKからも入手可能である。

【0168】

かかる助剤はまた、例えば、FC4430（登録商標）として3Mからも入手可能である。

20

かかる助剤はまた、例えば、FluorN（登録商標）561またはFluorN（登録商標）562としてCytonixからも入手可能である。

かかる助剤はまた、例えば、Tivida（登録商標）FL2300およびTivida（登録商標）FL2500としてCytonixからも入手可能である。

【0169】

群c2）における助剤は、重合性LC材料の総重量に基づいて、約0から3.0重量%まで、好ましくは約0から2.0%まで、の割合で任意に採用される。

【0170】

群c3）における放射線硬化助剤はとりわけ、例えばアクリラート基の構成要素である末端二重結合を有するポリシロキサンを包含する。かかる助剤は、化学線または例えば電子放射線によって交差架橋され得る。これらの助剤は一般に、多数の特性とともに組み合わせられる。交差架橋されていない状態において、それらは、泡止め、脱気剤、潤滑剤および流動助剤および／または基体湿潤助剤として作用し得る一方、交差架橋されている状態において、それらは、とりわけ、傷耐性を、例えば本発明に従う組成物を使用して生産され得るコーティングまたは膜の傷耐性を、増大させる。光学特性の改善、例えば詳細にはそれらのコーティングまたは膜の前記改善は、本質的には、泡止め、脱気剤および／または潤滑および流動助剤としてのこれら助剤の作用の結果として見なされる（交差架橋していない状態において）。

30

【0171】

好適な放射線硬化助剤の例は、TEGOから入手可能なTEGO（登録商標）Rad 2100、TEGO（登録商標）Rad 2200、TEGO（登録商標）Rad 2500、TEGO（登録商標）Rad 2600およびTEGO（登録商標）Rad 2700という製品、およびBYKから入手可能なBYK（登録商標）-371という製品である。

40

【0172】

群c3）における熱硬化助剤は、例えば、一級OH基を含有するが、これらは、例えばバインダーの、イソシナート基と反応することができる。使用され得る熱硬化助剤の例は、BYKから入手可能なBYK（登録商標）-370、BYK（登録商標）-373およびBYK（登録商標）-375という製品である。

【0173】

群c3）における助剤は、重合性LC材料の総重量に基づいて、約0から5.0重量%

50

まで、好ましくは約0から3.0重量%までの割合で任意に採用される。

【0174】

群c4)における基体湿潤助剤はとりわけ、プリントまたはコーティングされるはずの基体の湿潤度を、例えば、プリントインクまたはコーティング組成物、例えば本発明に従う組成物によって、増大させるのに役立つ。かかるプリントインクまたはコーティング組成物の潤滑および流動挙動にける、一般に付随する改善は、完成された（例えば交差架橋された）プリントまたはコーティングの外観に対してある効果を有する。

【0175】

幅広いかかる助剤は、例えば、TEGO（登録商標）Wet KL 245、TEGO（登録商標）Wet 250、TEGO（登録商標）Wet 260およびTEGO（登録商標）Wet ZFS 453としてTEGOから、およびBYK（登録商標）-306、BYK（登録商標）-307、BYK（登録商標）-310、BYK（登録商標）-333、BYK（登録商標）-344、BYK（登録商標）-345、BYK（登録商標）-346およびByk（登録商標）-348としてBYKから、市販されている。

群c4)における助剤は、液晶組成物の総重量に基づいて、約0から3.0重量%まで、好ましくは約0から1.5重量%までの割合で任意に採用される。

【0176】

群c5)における湿潤および分散の助剤はとりわけ、色素の充満および浮遊および沈降を妨げるのに役立ち、したがって、必要ならば、有色素(pigmented)組成物においてとりわけ好適である。

これらの助剤は、これらの添加剤を含有する色素粒子の静電反発および／または立体障害を本質的に通して、色素分散を安定化させ、ここで後者のケースにおいて、助剤とその周囲の媒体（例えばバインダー）との相互作用が、主要な役割を果たす。

【0177】

かかる湿潤および分散の助剤を使用することは、例えばプリントインクまたはペイントの技術領域において、一般的に実践されることであるから、それらが使用される場合、このタイプの好適な助剤を選択することは、一般に、何の困難性もなく当業者に提起される。

【0178】

かかる湿潤および分散の助剤は、TEGO（登録商標）Dispers 610、TEGO（登録商標）Dispers 610 S、TEGO（登録商標）Dispers 630、TEGO（登録商標）Dispers 700、TEGO（登録商標）Dispers 705、TEGO（登録商標）Dispers 710、TEGO（登録商標）Dispers 720 W、TEGO（登録商標）Dispers 725 W、TEGO（登録商標）Dispers 730 W、TEGO（登録商標）Dispers 735 WおよびTEGO（登録商標）Dispers 740 WとしてTEGOから、およびDisperbyk（登録商標）、Disperbyk（登録商標）-107、Disperbyk（登録商標）-108、Disperbyk（登録商標）-110、Disperbyk（登録商標）-111、Disperbyk（登録商標）-115、Disperbyk（登録商標）-130、Disperbyk（登録商標）-160、Disperbyk（登録商標）-161、Disperbyk（登録商標）-162、Disperbyk（登録商標）-163、Disperbyk（登録商標）-164、Disperbyk（登録商標）-165、Disperbyk（登録商標）-166、Disperbyk（登録商標）-167、Disperbyk（登録商標）-170、Disperbyk（登録商標）-174、Disperbyk（登録商標）-180、Disperbyk（登録商標）-181、Disperbyk（登録商標）-182、Disperbyk（登録商標）-183、Disperbyk（登録商標）-184、Disperbyk（登録商標）-185、Disperbyk（登録商標）-190、Anti-Terra（登録商標）-U、Anti-Terra（登録商標）-U 80、Anti-Terra（登録商標）-P、Anti-Terra（登録商標）-203、Anti-Terra（登録商標）-204、Anti-Terra（登録商標）-206、BYK（登録商標）-151、BYK（登録商標）-154、BYK（登録商標）-155、BYK（登録商標）-P 104 S、BYK（登録商標）-P 105、Lactimon（登録商標）、Lactimon（登録商標）-WSおよびBykumen（登録商標）としてBYKから、市販されている。

【0179】

群c5)における助剤の量は、助剤の平均分子量に基づき使用され得る。したがって、いずれのケースにおいても、予備実験は得策ではあるが、これは当業者によってたやすく成し遂げられ得る。

【0180】

群c 6)における疎水化剤は、例えば本発明に従う組成物を使用して、生産されるプリントまたはコーティングに対し撥水特性を与えるために使用され得る。これは、水の吸収による膨張、ひいては、例えばかかるプリントまたはコーティングの光学特性における変化を妨げるか、または少なくとも大きく抑圧する。加えて、組成物が、例えば、オフセットプリンティングにおけるプリントインクとして使用されるとき、水の吸収は、それによって妨げられ得るか、または少なくとも大きく低減され得る。

【0181】

かかる疎水化剤は、例えば、Tego (登録商標) Phobe WF、Tego (登録商標) Phobe 1000、Tego (登録商標) Phobe 1000 S、Tego (登録商標) Phobe 1010、Tego (登録商標) Phobe 1030、Tego (登録商標) Phobe 1010、Tego (登録商標) Phobe 1010、Tego (登録商標) Phobe 1030、Tego (登録商標) Phobe 1040、Tego (登録商標) Phobe 1050、Tego (登録商標) Phobe 1200、Tego (登録商標) Phobe 1300、Tego (登録商標) Phobe 1310およびTego (登録商標) Phobe 1400としてTegoから市販されている。

【0182】

群c 6)における助剤は、重合性LC材料の総重量に基づいて、約0から5.0重量%まで、好ましくは約0から3.0重量%までの割合で任意に採用される。

【0183】

さらに、群c 7)における接着促進剤は、接触における2つの境界面の接着を改善させるのに役立つ。これから直接的に明白であるのは、本質的に、効果的であるわずかな接着促進剤しか、一方のまたは他方のまたは両方の境界面に位置していないことである。例えば、液状またはペースト状のプリントインク、コーティング組成物またはペイントを固体基体へ適用すること望ましい場合、このことは一般に、接着促進剤が、後者へ直接加えられなければならないか、または基体が、接着促進剤で予め処置されなければならないこと（またプライミングとしても知られている）を意味する、すなわち、この基体は、改変された化学的および／または物理的表面特性が与えられる。

【0184】

基体が先に、プライマーでプライム処理され(primed)ている場合、これは、接触における境界面が、一方はプライマーのそれで、他方はプリントインクまたはコーティング組成物またはペイントのそれであることを意味する。このケースにおいて、基体とプライマーとの間の接着特性のみならず、基体とプリントインクまたはコーティング組成物またはペイントとの間の接着特性もまた、基体上の多層構造全体の接着において一役を担っている。

【0185】

述べられ得るより広範な意味における接着促進剤はまた、群c 4)の下ですでに列挙される基体湿潤助剤でもあるが、これらは一般に、同じ接着促進容量を有さない。

基体の、および例えばそれらのプリントまたはコーティングのために意図される、プリントインク、コーティング組成物およびペイントの、幅広く変動する物理的および化学的性質の観点から、接着促進システムの多様性は、驚くべきことではない。

【0186】

シランをベースとした接着促進剤は、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、およびビニルトリメトキシシランである。これらのおよび他のシランは、Huelsから、例えばDYNASIL AN (登録商標) の商品名で市販されている。

【0187】

かかる添加剤の製造者からの対応する技術情報は、一般に使用されるべきであり、または当業者は、対応する予備実験を通して、たやすいやり方でこの情報を得られ得る。

【0188】

しかしながら、これらの添加剤が、群c7)からの助剤として、本発明に従う重合性LC材料へ加えられることになっている場合、それらの割合は、重合性LC材料の総重量に基づいて、約0から5.0重量%までに対応する。添加剤の量およびアイデンティティ(the amount and identity)が、各々独立したケースにおいて、基体のおよびプリント／コーティング組成物の性質によって決定されるので、これらの濃度データは、単に手引きとしても役立つ。対応する技術情報は通常、このケースのためのかかる添加剤の製造者から入手可能であるか、または対応する予備実験を通じた当業者によるたやすいやり方で決定され得る。

10

【0189】

群c8)における傷耐性を改善させるための助剤は、例えば、上述の生成物TEGO(登録商標)Rad 2100、TEGO(登録商標)Rad 2200、TEGO(登録商標)Rad 2500、TEGO(登録商標)Rad 2600およびTEGO(登録商標)Rad 2700を包含し、これらはTegoから入手可能である。

【0190】

これらの助剤について、群c3)に与えられる量データは、同様に好適である、すなわち、これらの添加剤は、液晶組成物の総重量に基づいて、約0から5.0重量%まで、好ましくは約0から3.0重量%までの割合で任意に採用される。

20

【0191】

光、熱および／またはさらに酸化に対する安定剤の、述べられ得る例は、以下：

2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、線状または分枝の側鎖を有するノニルフェノール(例えば2,6-ジノニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデク-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデク-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデク-1'-イル)フェノールのノニフェノールおよびこれら化合物の混合物)などのアルキル化物フェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノールおよび2,6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノールなどのアルキルチオメチルフェノール、

30

【0192】

2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアラートおよびビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジパートなどの、ヒドロキノンおよびアルキル化ヒドロキノン、

40

【0193】

α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロールおよびこれら化合物の混合物などのトコフェロール、およびトコフェリルアセタート、スクシナート、ニコチナートおよびポリオキシエチレンスクシナート(「トコフェルソラート」)などのトコフェロール誘導体、

50

【0194】

2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-sec-アミルフェノール)および4, 4'-ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィドなどの、ヒドロキシ化ジフェニルチオエーテル、

【0195】

2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(α -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(α , α -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、1, 1'-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1'-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコール-ビス[3, 3'-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチラート]-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン-ビス[2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタラート、1, 1'-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタンおよび1, 1, 5, 5-テトラキス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタンなどの、アルキリデンビスフェノール、

【0196】

3, 5, 3', 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセタート、トリデシル4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルメルカプトアセタート-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン-ビス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタラート-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィドおよびイソオクチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセタートなどの、O-、N-およびS-ベンジル化合物、

【0197】

1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 4-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼンおよび2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フェノールなどの、芳香族ヒドロキシベンジル化合物、

【0198】

2, 4-ビス(オクチルメルカプト)-6-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(

10

20

30

40

50

3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 2, 3-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌラート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌラート、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジシクロヘキシル4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌラートおよび1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌラートなどの、トリアジン化合物、

【0199】

ジメチル2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、ジエチル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、ジオクタデシル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナートおよびジオクタデシル5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホナートなどの、ベンジルホスホナート、

【0200】

4-ヒドロキシラウロイルアニリド、4-ヒドロキステアロイルアニリドおよびオクチルN-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバマートなどの、アシルアミノフェロール、

【0201】

例えば、メタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール-トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌラート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパンおよび4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2.2.2]-オクタンなどの、モノヒドロまたはポリヒドロアルコールのプロピオン酸および酢酸エステル、

【0202】

N, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレンジアミンおよびN, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジンなどの、アミン誘導体に基づくプロピオンアミド、

【0203】

アスコルビルパルミタート、ラウラートおよびステアラート、およびアスコルビルスルファートおよびホスファートなどの、アスコルビン酸(ビタミンC)およびアスコルビン酸誘導体、

【0204】

N, N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシルp-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニルp-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニ

10

20

30

40

50

レンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、4-(p-トルエンスルファモイル)ジフェニルアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-(4-tert-オクチルフェニル)-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、p,p'-ジ-tert-オクチルジフェニルアミンなどのオクチル置換ジフェニルアミン、4-n-ブチルアミノフェノール、4-ブチルアミノフェノール、4-ノナノイルアミノフェノール、4-ドデカノイルアミノフェノール、4-オクタデカノイルアミノフェノール-ビス[4-メトキシフェニル]アミン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、2,4-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラメチル4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,2-ビス[(2-メチルフェニル)アミノ]エタン、1,2-ビス(フェニルアミノ)プロパン、(o-トリル)ビグアニド-ビス[4-(1',3'-ジメチルブチル)フェニル]アミン、tert-オクチル-置換N-フェニル-1-ナフチルアミン、モノ-およびジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化イソプロピル/イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノ-およびジアルキル化tert-ブチルジフェニルアミンの混合物、2,3-ジヒドロ-3,3-ジメチル-4H-1,4-ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノ-およびジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルフェノチアジンの混合物、モノ-およびジアルキル化tert-オクチルフェノチアジンの混合物、N-アリルフェノチアジン、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,4-ジアミノブタ-2-エン、N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサメチレンジアミンビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバカート、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オンおよび2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オールなどの、アミン化合物に基づく抗酸化剤、

【0205】

トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリトリールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ジイソデシロキシペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリス(tert-ブチルフェニル))ペンタエリトリールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、6-イソオクチルオキシ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12H-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン-ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、およびビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイトなどの、ホスフィン、ホスファイトおよびホスホナイト、

【0206】

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

-5'- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2- (3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (3'-sec-ブチル-5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (3, 5'-ビス- (α, α-ジメチルベンジル) -2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'- (2-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) -5-クロロベンゾトリアゾールと、2- (3'-tert-ブチル-5'- [2- (2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] -2'-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾールと、2- (3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'- (2-メトキシカルボニルエチル) フェニル) -5-クロロベンゾトリアゾールと、2- (3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'- (2-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾールと、2- (3'-tert-ブチル-5'- [2- (2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] -2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾールと、2- (3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'- (2-イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾールとの混合物、2, 2'-メチレンビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6-ベンゾトリアゾール-2-イルフェノール] ; ポリエチレングリコール300をもつ2- [3'-tert-ブチル-5'- (2-メトキシカルボニルエチル) -2'-ヒドロキシフェニル] -2H-ベンゾトリアゾールの完全エステル化の生成物、などの2- (2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール;

【0207】

3, 3'-チオジプロピオン酸のエステル、例えば、ラウリルエステル、ステアリルエステル、ミリスチルエステルおよびトリデシルエステル、メルカプトベンズイミダゾールおよび2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチル亜鉛ジチオカルバマート、ジオクタデシルジスルフィドおよびペンタエリトリールテトラキス (β-ドデシルメルカプト) プロピオナートなどの、硫黄含有ペルオキシドスキャベンジャーおよび硫黄含有抗酸化剤、

【0208】

2-ヒドロキシベンゾフェノン、たとえば、4-ヒドロキシ誘導体、4-メトキシ誘導体、4-オクチルオキシ誘導体、4-デシクロキシ誘導体、4-ドデシルオキシ誘導体、4-ベンジルオキシ誘導体、4, 2', 4'-トリヒドロキシ誘導体および2'-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ誘導体など、

【0209】

4-tert-ブチルフェニルサリチラート、フェニルサリチラート、オクチルフェニルサリチラート、ジベンゾイルレゾルシノール-ビス (4-tert-ブチルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアートおよび2-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアートなどの、非置換および置換の安息香酸のエステル、

【0210】

エチルα-シアノ-β, β-ジフェニルアクリラート、イソオクチルα-シアノ-β, β-ジフェニルアクリラート、メチルα-メトキシカルボニルシンナマート、メチルα-シアノ-β-メチル-p-メトキシシンナマート、ブチル-α-シアノ-β-メチル-p-

10

20

30

40

50

メトキシシンナマートおよびメチル- α -メトキシカルボニル-p-メトキシシンナマートなどの、アクリラート、

【0211】

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバカート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)スクシナート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)セバカート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバカート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-n-ブチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロナート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル4-ヒドロキシピペリジンとスクシン酸との縮合生成物、

10

【0212】

N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ1, 3, 5-トリアジン-2-リス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ニトリロトリアセタートとの縮合生成物、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、1, 1'-(1, 2-エチレン)ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル)マロナート、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン-ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバカート-ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)スクシナート、

20

【0213】

N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサメチレンジアミンと4-モルフォリノ-2, 6-ジクロロ1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ビス(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)ピロリジン-2, 5-ジオン、

30

【0214】

4-ヘキサデシルオキシ-および4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの混合物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシルアミノ-2, 6-ジクロロ1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンと2, 4, 6-トリクロロ1, 3, 5-トリアジンとの縮合生成物、4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-n-ドデシルスクシンイミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)-n-ドデシルスクシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4.5]デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル2-シクロウンデシル1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4.5]デカンおよびエピクロヒドリン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとテトラメチロールアセチレンジウレアとの縮合生成物、およびポリ(メトキシプロピル-3-オキシ)-[4(2, 2, 6, 6-テトラメチル)ピ

40

50

ペリジンイル]ーシロキサンの、立体的に嵩高いアミン、

【0215】

4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブトキシオキサニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブトキシオキサニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサラミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エトキサニリドおよびこれと2-エトキシ-2'-エチル-5, 4'-ジ-tert-ブトキシオキサニリドとの混合物、およびオルト、パラメトキシ-ニ置換オキサニリドの混合物、およびオルトおよびパラエトキシ-ニ置換オキサニリドなどの、オキサニリド、ならびに

【0216】

2, 4, 6-トリス-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-トリデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニル1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンおよび2-(2-ヒドロキシフェニル)-4-(4-メトキシフェニル)-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジンなどの、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、である。

【0217】

別の好ましい態様において、重合性LC材料は、1種以上の特定の抗酸化剤添加剤を含み、これは好ましくは、Ciba、SwitzerlandからのIrganox（登録商標）シリーズ、例として市販の抗酸化剤Irganox（登録商標）1076およびIrganox（登録商標）1010から選択される。

【0218】

別の好ましい態様において、重合性LC材料は、1種以上の、より好ましくは2種以上の光開始剤の組み合わせを含む。典型的には、式CO-1で表される1以上の化合物とともに利用され得る追加のラジカル光開始剤は、例えば、市販のIrgacure（登録商標）またはDarocure（登録商標）(Ciba AG)のシリーズ、とくにIrgacure 127、Irgacure 184、Irgacure 369、Irgacure 651、Irgacure 817、Irgacure 907、Irgacure 1300、Irgacure、Irgacure 2022、Irgacure 2100、Irgacure 2959、またはDarcure TPOから選択される。

【0219】

重合性LC材料における重合開始剤（単数または複数）全体の濃度は、好ましくは0。

1 から 10 % まで、極めて好ましくは 0.5 から 8 % まで、より好ましくは 2 から 6 % までである。

【0220】

好ましくは、重合性 LC 材料は、式 CO-1 で表される 1 種以上の化合物の他に、

- a) 1 種以上の二反応性または多反応性の重合性メソゲン化合物、
- b) 任意に 1 種以上の単反応性重合性メソゲン化合物、
- c) 任意に 1 種以上の抗酸化剤添加剤、
- d) 任意に 1 種以上の接着促進剤、
- e) 任意に 1 種以上の界面活性剤、
- f) 任意に 1 種以上の安定剤、
- g) 任意に 1 種以上の単反応性、二反応性または多反応性の重合性非メソゲン化合物、
- h) 光重合を開始させるために使用される波長で最大吸収を示す 1 種以上の染料、
- i) 任意に 1 種以上の連鎖移動剤、
- j) 任意に 1 種以上の安定剤、
- k) 任意に 1 種以上の潤滑および流動助剤、および
- l) 任意に 1 種以上の希釈剤

を含む。

【0221】

より好ましくは、重合性 LC 材料は、

- a) 式 CO-1 で表される 1 種以上の光開始剤（好ましくは式 CO-19～22 で表される化合物、より好ましくは式 CO-19 で表される化合物から選択される）を、好ましくは 0.1～10 重量%の、極めて好ましくは 0.5～8 重量%の量で、

【0222】

- b) 1 種以上の、好ましくは 2 種以上の単反応性重合性メソゲン化合物（好ましくは式 MRM-1 および／または式 MRM-7 で表される化合物から選択される）を、10～95 重量%、極めて好ましくは 25～85 重量%の量で、

【0223】

- c) 任意に 1 種以上の、好ましくは 2 種以上の二反応性重合性メソゲン化合物（好ましくは式 DRMa-1 で表される化合物から選択される）を、仮に存在する場合、好ましくは 10～95 重量%、極めて好ましくは 15～75 重量%の量で、

【0224】

- d) 任意に 1 種以上の抗酸化性の添加剤（好ましくは非置換および置換の安息香酸のエステル、とりわけ Irganox（登録商標）1076 から選択される）を、存在する場合、好ましくは 0.01～2 重量%、極めて好ましくは 0.05～1 重量%の量で、

【0225】

- e) 任意に 1 種以上の潤滑および流動助剤（好ましくは BYK（登録商標）388、FC 4430 および／または Fluor N 562 から選択される）を、存在する場合、好ましくは 0.1～5 重量%、極めて好ましくは、0.2～3 重量%の量で、ならびに

【0226】

- f) 任意に 1 種以上の希釈剤（好ましくは n-ドデカノールから選択される）を、存在する場合、好ましくは 0.1～5 重量%、極めて好ましくは、0.2～3 重量%の量で、含む。

【0227】

本発明はさらに、

- 基体上に、以上以下に記載されるとおりの重合性 LC 材料の層を提供すること、
- 重合性 LC 材料を光重合化によって重合化すること、および
- 任意に、重合された LC 材料を基体から取り除くこと、および／または任意に、別の基体上にそれを提供すること

によって、ポリマー膜を調製する方法に関する。

重合性 LC 材料を好適な溶媒に溶解することもまた、可能である。

【0228】

別の好ましい態様において、重合性LC材料は、1種以上の溶媒を含み、これらは好ましくは、有機溶媒から選択される。溶媒は、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトンまたはシクロヘキサノンなどのケトン；メチル、エチルまたはブチルアセタートまたはメチルアセトアセタートなどのアセタート；メタノール、エタノールまたはイソプロピルアルコールなどのアルコール；トルエンまたはキシレンなどの芳香族溶媒；シクロペンタンまたはシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ジメチルまたはトリクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；PGMEA（プロピルグリコールモノメチルエーテルアセタート）などのグリコールまたはそれらのエステル、 γ -ブチrolactonから選択される。上の溶媒の二成分、三成分、またはより高度な混合物を使用することもまた可能である。

10

【0229】

重合性LC材料が、1種以上の溶媒を含有するケースにおいて、溶媒（単数または複数）中の、RMを包含するすべての固体の総濃度は、好ましくは10から60%までである。

次いで、この溶液は、基体上に、例えばスピンコーティング、プリンティング、または他の知られている技術によって、コーティングまたはプリントされ、および溶媒は、重合前に溶媒中は留去される。ほとんどのケースにおいて、溶媒の蒸発を容易にするために、混合物を加熱することが好適である。

【0230】

重合性LC材料は、スピンコーティング、バーコーティングまたはブレードコーティングなどの従来のコーティング技術によって、基体上に適用され得る。これはまた、専門家に知られている従来の印刷技術、例えばスクリーン印刷、オフセット印刷、リールトゥリール印刷、レタープレス印刷、グラビア印刷、ロトグラビア印刷、フレキシグラフィック印刷、凹版印刷、パッド印刷、ヒートシール印刷、インクジェット印刷、またはスタンプまたはプリント版を用いる印刷などによってもまた、基体上に適用され得る。

20

【0231】

好適な基体材料および基体は、専門家に知られており、および例えばガラスまたはプラスチックなどの光学膜産業で使用されている従来の基体に関する文献に記載されている。重合化に特に好適かつ好ましい基体は、ポリエチレンテレフタラート（PET）またはポリエチレンナフタラート（PEN）などのポリエステル、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリカーボナート（PC）、トリアセチルセルロース（TAC）またはシクロオレフィンポリマー（COP）であるか、または一般に知られているカラー(color)フィルター材料、とりわけ、トリアセチルセルロース（TAC）、シクロオレフィンコポリマー（COP）であるか、または一般に知られているカラー(colour)フィルター材料である。

30

【0232】

重合性LC材料は、好ましくは、全層のいたる所で均一配列を呈する。好ましくは、重合性LC材料は、均一のプラナー配列または均一ホメオトロピック配列を呈する。

RM層および基体の表面エネルギーを比較することによって、混合物が、均一のプラナー配列または均一ホメオトロピック配列を採択するであろうかを予測するために、Friedel-Creagh-Kmetz則：

40

$\gamma_{RM} > \gamma_S$ の場合、反応性メソゲン化合物は、ホメオトロピック配列を表示するであろうし、 $\gamma_{RM} < \gamma_S$ の場合、反応性メソゲン化合物は、ホメオトロピック配列を表示するであろう、
が使用され得る。

【0233】

基体の表面エネルギーが、相対的に低いとき、反応性メソゲン間の分子間力は、RM-基体の境界面に掛かる力(the forces across the RM-substrate interface)より強い。したがって、反応性メソゲンは、分子間力を最大にするために、基体（ホメオトロピック配列）に対して垂直に配列する。

【0234】

50

ホメオトロピック配列はまた、両親媒性材料を用いることによっても達成され得る；それらは、重合性LC材料へ直接加えられ得るか、または基体が、ホメオトロピック配向層の形態のこれらの材料で処置され得る。両親媒性材料の極性頭部は、基体へ化学的に結合し、および炭化水素尾部は、基体に対し垂直に向く。両親媒性材料とRMとの間の分子間相互作用は、ホメオトロピック配列を促進する。一般的に使用される両親媒性界面活性剤は、上に記載される。

【0235】

ホメオトロピック配列を促進するために使用される別の方法は、プラスチック基体へコロナ放電処置を適用し、基体表面上にアルコールまたはケトン官能基を生じさせることである。これらの極性基は、RMまたは界面活性剤に存在する極性基と相互作用することで、ホメオトロピック配列を促進し得る。

10

【0236】

基体表面張力が、RMの表面張力より大きいとき、境界面に掛かる力が優勢になる。境界面エネルギーは、反応性メソゲンが、基体と平行に配列するとき、最小になり、それでRMの長軸が、基体と相互作用し得る。プラナー配列が促進され得る一方向は、ポリイミド層で基体をコーティングすること、および次いで配向層をビロード生地で擦ることによる。

【0237】

他の好適なプラナー配向層は、US 5,602,661、US 5,389,698またはUS 6,717,644に記載されるとおり、例えば光配列によって調製される、擦られた(rubbed)ポリイミドまたは配向層など、当該技術分野において知られている。

20

【0238】

一般に、配列技術の総説は、例えば、G. W. Grayによって編集された「Thermotropic Liquid Crystals」、John Wiley & Sons、1987年、75～77頁においてI. Sageによって；および、B. Bahadurによって編集された「Liquid Crystals—Applications and Uses Vol. 3」、World Scientific Publishing、Singapore、1992年、1～63頁においてT. UchidaおよびH. Sekiによって、与えられる。配列材料および技術のさらなる総説は、J. Cognard、Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78、Supplement 1 (1981)、1～77頁によって与えられる。

【0239】

本発明に従うポリマー膜の生産のために、重合性LC材料における重合性化合物は、in-situ光重合化によって重合されるかまたは交差架橋される（1種の化合物が2種以上の重合性基を含有する場合）。

30

【0240】

光重合化は、1ステップで行われ得る。最初のステップで反応しなかった化合物を、2つ目のステップで光重合または交差架橋させることもまた、可能である（「最終硬化」）。

【0241】

好ましい調製方法において、重合性LC材料は、基体上にコーティングされ、続いて、例えばWO 01/20394、GB 2,315,072またはWO 98/04651に記載されるとおり、例えば熱または化学線への曝露によって光重合化される。

40

【0242】

LC材料の光重合化は、好ましくは、これを化学線に曝露することによって達成される。化学線は、UV光、IR光または可視光などの光での照射、X線またはガンマ線での照射、またはイオンまたは電子などの高エネルギー粒子での照射を意味する。好ましくは、重合化は、光照射、とりわけUV光での光照射によって行われる。化学線照射の供給源として、例えば、単一のUVランプまたはUVランプ式が使用され得る。高ランプ力を使用するとき、硬化時間が低減され得る。光照射のための他の可能な供給源は、レーザー、例としてUVレーザー、IRレーザー、または可視光レーザーなどである。

【0243】

硬化時間は、中でも、重合性LC材料の反応性、コーティングされる層の厚さ、重合開

50

始剤のタイプおよびUVランプのパワーに依存する。硬化時間は、好ましくは ≤ 5 分、極めて好ましくは ≤ 3 分、最も好ましくは ≤ 1 分である。大量生産のためには、 ≤ 30 秒の短い硬化時間が好ましい。

【0244】

好適なUV照射力は、好ましくは5から 200 mW cm^{-2} までの範囲にあり、より好ましくは50から 175 mW cm^{-2} までの範囲にあり、最も好ましくは100から 150 mW cm^{-2} までの範囲にある。

【0245】

印加UV照射に関連して、および時間の関数として、好適なUV量は、好ましくは25から 7200 mJ cm^{-2} までの範囲にあり、より好ましくは500から 7200 mJ cm^{-2} までの範囲にあり、最も好ましくは3000から 7200 mJ cm^{-2} までの範囲にある。

10

【0246】

光重合化は、好ましくは、不活性ガス雰囲気下で、好ましくは加熱窒素雰囲気下で実行されるが、空気中での重合化もまた可能である。

光重合化は、好ましくは1から 70°C までの、より好ましくは $5 \sim 50^\circ\text{C}$ の、なおより好ましくは $15 \sim 30^\circ\text{C}$ の温度にて実行される。

【0247】

本発明に従い重合されたLC膜は、プラスチック基体へ、とりわけTAC、COP、およびカラーフィルターへの良好な接着を有する。その結果、それは、もしそうでなければ良好には基体へ接着しかつたであろう後続のLC層のための接着剤またはベースコーティングとして使用され得る。

20

【0248】

本発明に従う重合されたLC膜の好ましい厚さは、膜または最終製品から所望される光学特性によって決定される。例えば、重合されたLC膜が、光学的な層としては主に作用しないが、しかし例として、接着、配向または保護の層としては作用する場合、その厚さは、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、とりわけ $0.5 \mu\text{m}$ 以下、極めて好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。

【0249】

例えば、均一にホメオトロピックまたはプラナー配列された本発明のポリマー膜は、例えばLCD中、リターデーションまたは補償膜として使用されることで、コントラストおよび明るさがより大きい視野角度で改善され得、および色度が低減され得る。それらは、LCD中、または基体間で、通常ガラス基体間で、切り替え可能な液晶セルの外側で使用され得ることで、切り替え可能な液晶セルが形成され、および切り替え可能な液晶媒体（インセル適用）が含有される。

30

【0250】

ポリマー膜の光学的適用のために、それは、好ましくは 0.5 から $10 \mu\text{m}$ まで、極めて好ましくは 0.5 から $5 \mu\text{m}$ まで、とりわけ 0.5 から $3 \mu\text{m}$ までの厚さを有する。

入射ビームの波長（ λ ）の関数としての、ポリマー膜の光学リターデーション（ $\delta(\lambda)$ ）は、以下の式（7）：

40

$$\delta(\lambda) = (2\pi \Delta n \cdot d) / \lambda \quad (7)$$

により与えられ、式中（ Δn ）は、膜の複屈折であり、（ d ）は、膜の厚さであり、および λ は、入射ビームの波長である。

【0251】

スネルの法則(Snellius law)に従うと、入射ビームの方向の関数としての複屈折は、以下

$$\Delta n = \sin \theta / \sin \psi \quad (8)$$

のとおりに定義され、式中 $\sin \theta$ は、膜における入射角または光学軸のティルト角であり、 $\sin \psi$ は、対応する反射角である。

【0252】

これらの法則に基づき、複屈折および結果的に光学リターデーションは、膜の厚さおよ

50

び膜における光学軸のティルト角に依存する（cf. Berekの補償板）。したがって、熟達した専門家は、異なる光学リターデーションまたは異なる複屈折が、ポリマー膜中の液晶分子の配向を調節することによって誘導され得ることに気付く。

【0253】

本発明に従うポリマー膜の複屈折（ Δn ）は、好ましくは0.01から0.30までの範囲にあり、より好ましくは0.01から0.25までの範囲にあり、なおより好ましくは0.01から0.16までの範囲にある。

本発明に従うポリマー膜の厚さの関数としての光学リターデーションは、200 nm未満、好ましくは180 nm未満、なおより好ましくは150 nm未満である。

殊のほかインセル適用に関し、本発明に従うポリマー膜は、高温安定性を呈する。それゆえ、ポリマー膜は、最大300℃まで、好ましくは最大250℃まで、より好ましくは最大230℃までの温度安定性を呈する。

【0254】

本発明のポリマー膜はまた、他の液晶またはRM材料のための配列膜としても使用され得る。例えば、それらは、LCD中で使用されることで、切り替え可能な液晶媒体の配列が誘導または改善され得るか、またはその上にコーティングされる重合性LC材料の後続の層が配列され得る。このようにして、重合されたLC膜のスタックが、調製され得る。

【0255】

総括すると、本発明に従う重合されたLC膜および重合性LC材料は、液晶またはエフェクト顔料の調製のための、液晶ディスプレイまたは投射システムにおける偏光板、補償板、配列層、円偏光板またはカラーフィルター、装飾的画像などの光学素子において、および殊のほか空間的に変化する反射色をもつ反射膜において、例として、身分証明書またはクレジットカードなどの偽造不可能な文書、または紙幣等の、装飾のための多色画像、情報ストレージまたはセキュリティ用途として、有用である。

【0256】

本発明に従う重合されたLC膜は、透過型または反射型のディスプレイにおいて使用され得る。それらは、従来のOLEDディスプレイまたはLCD、とりわけDAP（配列相変形）方式またはVA（垂直配列）方式のLCD、例として、ECB（電気制御複屈折）ディスプレイ、CSH（カラースーパーホメオトロピック）ディスプレイ、VANまたはVAC（垂直配列ネマティックまたはコレステリック）ディスプレイ、MVA（マルチドメイン垂直配列）ディスプレイまたはPVA（パターン化垂直配列）ディスプレイにおいてなどにおいて、ベンド方式ディスプレイまたはハイブリッド型ディスプレイ、例として、OCB（光学補償ベンドセルまたは光学的補償複屈折）ディスプレイ、R-OCB（反射OCB）ディスプレイ、HAN（ハイブリッド配列ネマティック）ディスプレイまたはパイセル（ π セル）ディスプレイなどにおいて、さらにまた、TN（ねじれネマティック）、HTN（高度ねじれネマティック）またはSTN（スーパーねじれネマティック）方式のディスプレイにおいて、またはAMD-TN（アクティブマトリクス駆動TN）ディスプレイにおいて、またはIPS（平面内切り替え）方式のディスプレイ（これはまた、「スーパーTFT」ディスプレイとしても知られている）において、使用され得る。殊のほか好ましいのは、VA、MVA、PVA、OCB、およびパイセルディスプレイである。

【0257】

本発明に従う重合性LC材料およびポリマー膜は、EP 0 829 744、EP 0 887 666 A 2、EP 0 887 692、US 6,046,849、US 6,437,915において、および「Proceedings of the SID 20th International Display Research Conference, 2000」、280頁に記載されるとおり、殊のほか3Dディスプレイに有用である。本発明に従うポリマー膜を含む、このタイプの3Dディスプレイは、本発明の別の目的である。

【0258】

本発明は、以上以下において、好ましい態様を具体的に参照して記載される。様々な変更および改変が、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、ここでなされてもよいものと理解されるべきである。

【0259】

以上以下に述べられる化合物またはそれらの混合物の多くは、市販されている。これらの化合物のすべては、知られているか、または文献（例えば、Houben-Weyl, Method en der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-V erlag, Stuttgartなどの標準的な著作物）に記載されるとおり、それ自体知られている方法によって、正確には、知られておりかつ該反応に好適な反応条件下で、調製され得るかのいずれかである。ここで、それ自体知られているが、ここには述べられていない変形の使用もまた、なされてもよい。

【0260】

本発明の前述の態様に対する変形がなされ得る一方で、なおも本発明の範囲内にあることが、解されるであろう。同じ、均等の、または類似の目的に役立つ代替の特徴は、別段の言及がなされない限り、本明細書に開示される各特徴と置き換えてもよい。それゆえ、別段の言及がなされない限り、開示される各特徴は、包括的な一連の、均等な、または類似する特徴の一例にすぎない。

10

【0261】

本明細書に開示される特徴のすべては、かかる特徴および／またはステップの少なくともいくつか、互いに排他的である組み合わせを除き、いずれの組み合わせでも組み合わせられてもよい。とりわけ、本発明の好ましい特徴は、本発明のすべての側面に適用可能であり、いずれの組み合わせでも使用されてもよい。同様にして、非必須的な組み合わせで記載される特徴は、別々に（組み合わせではなく）使用されてもよい。

20

【0262】

上に記載される特徴の多く、具体的には好ましい態様の多くは、それら自体で独創的であって、本発明のある態様の一部だけに対するものではないことが解されるであろう。目下クレームされるいずれの発明に加えて、またはその代わりに、これらの特徴に対して、独立した保護が求められ得る。

【0263】

これから、本発明が、以下の実施例を参照してより詳細に記載されるであろうが、これらは、説明のためにしか用いられず、本発明の範囲を限定するものではない。下の例は、本発明を限定せず説明するのに役立つ。

【0264】

例

30

利用されるRM

以下の混合物に対して、以下のRMを利用する：

40

50

【表 1】

RM	番号
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	1
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_3\text{H}_7$	2
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$	3
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$	4

10

別段の明示的な言及がない限り、以下の手順を適用する：

【 0 2 6 5 】

20

例 1：

以下のホスト混合物 H-1 を調製する。

【表 2】

化合物	濃度 %-w/w
3	18.87
4	75.50
Irganox(登録商標) 1076	0.08
FluorN 562	0.55
光開始剤	5.00

30

Irganox1076（登録商標）は、市販されている安定剤である（Ciba AG, Basel, Switzerland）。FluorN 562は、市販されている界面活性剤である（Cytonix, USA）。

【 0 2 6 6 】

5.00%の種々の光開始剤（cf. 表 1）を、上に記載のホスト混合物 H-1 のバルク中へドープすることによって、試験混合物を調製する。各場合において、混合物を、25%～30%固体の範囲内で（in the range of 25% to 30% solids）、PGMEAに溶解させる。各混合物を、基体としての原板（raw glass）上に、700rpmで30sec. スピンコーティングする。次いで、コーティングされた膜を、80℃の高温にて1分間アニールし、および250～450nmのオムニキュア（Omnicure）において、N₂雰囲気下（60sec.、80mW）で夫々硬化する。

40

【 0 2 6 7 】

硬化された各膜のリターデーションを測定するために、Carys-eclipse偏光解析器を使用する。リターデーションを、550nmの波長をもつ光源を使用して、0°の角度にて解析する。次いで各膜を、総時間1h、230℃にてオープン中に置く。1h後、膜をオープンから取り出し、およびリターデーションプロファイルを再度記録する前に室温まで冷却する。耐久性ΔR₀ [%] を、オープン試験の前および後のR₀における差によって

50

定量化する。各混合物の3つの膜を、誤った結果を指摘しかつ最小限にするため、各実験の間、同一の条件で生産し処置する。結果を以下の表1に総括する：

【0268】

表1：耐久性データ

【表3】

番号	混合物	0h R ₀	1h R ₀	ΔR ₀ [%]	ΔR _{0 av.} [%]
CM 1.1	H-1 + Irgacure 819*	333.14	286.38	14.04	14.24
		330.31	282.61	14.44	
		317.44	272.23	14.24	
CM 1.2	H-1 + Darocure TPO*	341.12	288.98	15.28	14.58
		334.34	286.20	14.40	
		324.06	278.54	14.05	
CM 1.3	H-1 + Irgacure 651*	337.42	284.29	15.75	16.02
		326.99	272.37	16.70	
		312.79	264.00	15.60	
CM 1.4	H-1 + Irgacure Oxe02*	349.24	302.02	13.52	12.96
		340.90	299.18	12.24	
		339.78	295.15	13.13	
M1	H-1 + CO-21**	342.68	308.43	9.99	9.30
		330.41	297.20	10.05	
		310.03	285.72	7.84	

【0269】

* Ciba, Switzerlandからの市販の光開始剤との比較例。

** 本発明に従う式CO-21で表される化合物は、TR-PBG-304として、Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., Ltd, Chinaから市販されているものである。

【0270】

すべてのポリマー膜は、交差された偏光板間で検査されている間、均一のプラナー配列を呈する。比較例CM1.1～CM1.4とは対照的に、本発明に従う例M1は、著しく増大した耐久性を示す。

【0271】

例2：

5.00%の種々の光開始剤（cf. 表2）を、上に記載のホスト混合物H-1のバルク中へドープすることによって、試験混合物を調製する。各場合において、混合物を、25%～30%個体の範囲内で、PGMEAに溶解させる。各混合物を、基体としての原板上に、1000rpmで30sec. スピンコーティングする。次いで、コーティングされた膜を、80℃の高温にて1分間アニールし、および250～450nmのオムニキュアにおいて、N₂雰囲気下（8sec.、150mW）で夫々硬化する。

【0272】

硬化された各膜のリターデーションを測定するために、Carys-eclipse偏光解析器を使用する。リターデーションを、550nmの波長をもつ光源を使用して、0°の角度にて解析する。次いで各膜を、総時間1h、230℃にてオープン中に置く。1h後、膜をオープンから取り出し、およびリターデーションプロファイルを再度記録する前に室温まで冷却する。耐久性ΔR₀ [%] を、オープン試験の前および後のR₀における差によって定量化する。各混合物の3つの膜を、誤った結果を指摘しかつ最小限にするため、各実験の間、同一の条件で生産し処置する。結果を以下の表2に総括する：

【0273】

表 2：耐久性データ

【表 4】

番号	混合物	0h R ₀	1h R ₀	ΔR ₀ [%]	ΔR _{0 av.} [%]
CM 2.1	H-1 + Irgacure Oxe02*	151,83	127,19	16,23	
		151,78	126,82	16,44	16,37
		151,72	126,79	16,43	
CM 2.2	H-1 + Adeka N1919T**	156,24	-	-	
		155,79	128,60	17,45	17,28
		155,82	129,16	17,11	
M 2.1	H-1 + CO-21***	150,13	-	-	
		142,77	120,93	15,30	15,40
		150,50	127,18	15,50	
M 2.2	H-1 + CO-25***	151,02	127,78	15,39	
		151,49	127,63	15,75	15,39
		155,11	131,79	15,03	

10

【0274】

20

* Ciba, Switzerlandから入手可能なOxe02での比較例。

** Adeka, Japanから入手可能なN1919Tでの比較例。

*** 本発明に従う式CO-21およびCO-25で表される化合物は、TR-PBG-304およびTR-PBG-314として夫々、Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., Ltd, Chinaから市販されているものである。

【0275】

すべてのポリマー膜は、交差された偏光板間で検査されている間、均一のプラナー配列を呈する。比較例CM2.1およびCM2.2とは対照的に、本発明に従う例M2.1およびM2.2はすべて、著しく増大した耐久性を示す。

【0276】

30

例3

以下の混合物H-2を調製する。

【表 5】

化合物	濃度 %-w/w
1	18.66
2	32.66
3	20.99
4	20.99
Irganox(登録商標) 1076	0.08
n-ドデカノール	1.02
光開始剤	5.60

40

【0277】

Irganox1076(登録商標)は、市販されている安定剤である(Ciba, Basel, Switzerland)。

50

５．６０％の種々の光開始剤（cf. 表３）を、上に記載のホスト混合物Ｈ－２のバルク中へドープすることによって、試験混合物を調製する。各場合において、混合物を、２５％～３０％固体の範囲内で、メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン／シクロヘキサノン（１：１：１）に溶解させる。各混合物を、基体としての原板上に、２０００rpmで３０sec. スピンコーティングする。次いで、コーティングされた膜を、５０℃の高温にて１分間アニールし、および２５０～４５０nmのオムニキュアにおいて、 N_2 雰囲気下（１．８s、１５０mW）で夫々硬化する。

【０２７８】

各膜を、感圧性接着剤へ積層し、全膜がＣＯＰ／ポリマー膜／感圧性接着剤となるように開放面を残し、これら膜を耐久性実験に供する。

【０２７９】

硬化された各膜のリターデーション（ R_{40} ）を測定するために、Carys-eclipse偏光解析器を使用する。 R_{40} を、０°の角度にて５５０nmの波長をもつ光源を使用して解析する。次いで各膜を、総時間２４h、８５℃にてオープン中に置く。２４h後、膜をオープンから取り出し、およびリターデーションプロファイルを再度記録する前に室温まで冷却する。耐久性 ΔR_0 [%] を、オープン試験の前および後の R_{40} における差によって定量化する。結果を以下の表３に総括する：

【０２８０】

表３：耐久性データ

【表６】

番号	混合物	0h R_{40}	1h R_{40}	ΔR_{40} [%]
CM 3.1	H-1 + Irgacure 651*	24.17	19.71	18.45
CM 3.2	H-1 + Irgacure Oxe02*	25.26	22.07	12.63
M 3.1	H-1 + CO-25**	25.28	23.60	6.65

【０２８１】

* Ciba, Switzerlandからの市販の光開始剤での比較例。

** 本発明に従う式ＣＯ－２５で表される化合物は、TR-PBG-314として、Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., Ltd, Chinaから市販されているものである。

【０２８２】

すべてのポリマー膜は、交差された偏光板間で検査されている間、均一のプラナー配列を呈する。CM 3. １～CM 3. ２の比較例とは対照的に、本発明に従う例M 3. １は、著しく増大した耐久性を示す。

【０２８３】

例 4

以下の混合物Ｈ－３を調製する。

10

20

30

40

50

【表 7】

化合物	濃度 %-w/w
1	18.72
2	27.75
3	37.70
4	9.40
Irganox 1076	0.08
BYK-388	0.25
FC-4430	0.50
光開始剤	5.60

10

【0284】

Irganox1076は、市販の安定剤である（Ciba, Basel, Switzerland）。BYK 388は、市販のレベリング剤である（BYK, Germany）。FC-4430は、3M, USAから入手可能なフッ素界面活性剤である。

【0285】

20

5.60%の種々の光開始剤（cf. 表4）を、上に記載のホスト混合物H-3のバルク中へドープすることによって、試験混合物を調製する。各場合において、混合物を、25%～30%固体の範囲内で、メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン／シクロヘキサノン（1：1：1）に溶解させる。各混合物を、基体としての原板上に、1000rpmで30sec. スピンコーティングする。次いで、コーティングされた膜を、50℃の高温にて1分間アニールし、および365nmのフィルターオムニキュアランプにおいて、N₂雰囲気下（60s、80mW）で夫々硬化する。

【0286】

硬化された各膜のリターデーション（R₄₀）を測定するために、Carys-eclipse偏光解析器を使用する。R₄₀を、40°の角度にて550nmの波長をもつ光源を使用して分析する。次いで各膜を、総時間1h、230℃にてオープン中に置く。1h後、膜をオープンから取り出し、およびリターデーションプロファイルを再度記録する前に室温まで冷却する。耐久性ΔR₀ [%] を、オープン試験の前および後のR₄₀における差によって定量化する。

30

【0287】

結果を以下の表4に総括する：

表4：耐久性データ

【表 8】

番号	混合物	0h R ₄₀	1h R ₄₀	ΔR ₄₀ [%]
CM 4.1	H-1 + Irgacure 907*	44.71	36.13	19.19
CM 4.2	H-1 + Irgacure Oxe02*	42.88	37.77	11.91
M 4.1	H-1 + CO-25**	40.92	36.59	10.58

40

【0288】

50

* Ciba, Switzerlandからの市販の光開始剤での比較例。

*** 本発明に従う式CO-25で表される化合物は、TR-PBG-314として、Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., Ltd, Chinaから市販されているものである。
【0289】

すべてのポリマー膜は、交差された偏光板間で検査されている間、均一のプラナー配列を呈する。CM4.1およびCM4.2の比較例とは対照的に、本発明に従う例M4.1は、著しく増大した耐久性を示す。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 マルケイ, ステフェン
イギリス国 サウサンプトン エスオー17 1エヌエヌ、ハイフィールド ロード 103エー
- (72)発明者 ガーディナー, イアン
イギリス国 チャンドラーズ フォード エスオー53 1エスイー、ヴァンプラ ウェイ 8
- 審査官 長岡 真
- (56)参考文献 国際公開第2010/095680 (WO, A1)
特開2008-225180 (JP, A)
特開2014-174321 (JP, A)
国際公開第2016/143883 (WO, A1)
特開2008-266550 (JP, A)
特開2009-029929 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 2/00-301/00
CAplus/REGISTRY (STN)