

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月22日(22.02.2018)



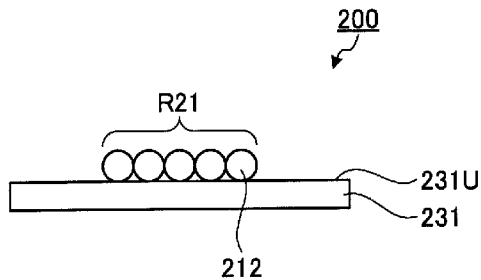
(10) 国際公開番号

WO 2018/034215 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *B42D 25/373* (2014.01)
B42D 25/364 (2014.01) *B42D 25/40* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028969
- (22) 国際出願日: 2017年8月9日(09.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-161463 2016年8月19日(19.08.2016) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 矢賀部 裕 (YAKABE, Hiroshi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: DISPLAY MEDIUM FOR ASSESSMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 識別用表示媒体及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a display medium having a display layer for assessing authenticity, wherein the display layer contains a liquid droplet-cured product including a resin having cholesteric regularity. The liquid droplet-cured product preferably includes a cured product of a material containing a cholesteric liquid crystal compound. The display layer is preferably a cured product of a paint containing the liquid droplet-cured product. The display layer may contain, as the liquid droplet-cured product, a plurality of types of liquid droplet-cured products exhibiting different color tones. The display layer may further contain metal particles.

(57) 要約: 真正性識別用の表示層を備える表示媒体であって、前記表示層が、液滴硬化物を含み、前記液滴硬化物が、コレステリック規則性を有する樹脂を含む、表示媒体。前記液滴硬化物は、好ましくはコレステリック液晶化合物を含む材料の硬化物を含む。前記表示層は、好ましくは前記液滴硬化物を含む塗料の硬化物である。前記表示層が、前記液滴硬化物として、異なる色調を呈する複数種類の液滴硬化物を含んでもよい。前記表示層は、金属粒子をさらに含んでもよい。

WO 2018/034215 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 識別用表示媒体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、識別用表示媒体に関し、具体的には、当該表示媒体が付された物品の真贋を判別するための、真正性識別用表示媒体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 真正であることが求められる物品の表面に、物品の偽造防止のために、容易に複製できない表示媒体を付することが一般的に行われている。かかる表示媒体は、容易に複製できないこと、真正なものであるか否かが容易に判別できること等の特性が求められる。

[0003] そのような表示媒体の例として、特定の偏光のみを反射しそれ以外の偏光を透過する表示層を用いた表示媒体が知られている。そのような表示層としては、コレステリック液晶化合物（コレステリック液晶相を呈しうる化合物）を含む材料を硬化させたものが知られている。例えば、基材の表面上に、コレステリック液晶化合物を含む材料の層を形成し、かかる層においてコレステリック液晶化合物を配向させコレステリック液晶相を呈した状態とし、その状態を維持したまま硬化させ、円偏光の選択反射機能（右円偏光及び左円偏光のうち一方の円偏光を透過させ、他方の円偏光の一部又は全部を反射させる機能）を発現するコレステリック樹脂の層としたものが知られている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-174471号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、そのようなコレステリック樹脂の層の形成は、コレステリ

ック液晶化合物の配向、及びその状態を維持したままの硬化といった工程を含むため、製造が困難である。特に、コレステリック液晶化合物は、その液晶相における分子のらせんピッチに応じて様々な色調を呈するが、所望の色調を呈するように配向状態を調整することは、通常の色素を含むインクを用いた印刷による所望の色調の付与に比べると非常に困難である。

[0006] また、コレステリック樹脂として、らせんピッチが異なり複数種類の色調を呈したものを表示媒体の表示領域に配置して模様を描くことが可能であれば、表示媒体の意匠性を高めることが可能となるが、前記の方法においては、そのような模様を描くことは困難である。

[0007] より製造の工程が容易で、意匠的な自由度が高い表示層の形成方法として、特許文献1に記載される、コレステリック樹脂のフレークを用いる方法を採用することが考えられる。具体的には、コレステリック樹脂層を破碎しフレークとし、これを分散媒中に分散させ分散液を調製し、かかる分散液をインクとして用い基材上に印刷を行うことにより、表示層の形成を行いうる。このような方法を採用すると、インクの調製より後の工程については通常の印刷と同等の容易さで表示層を形成することができ、また複数種類の色調を呈するコレステリック樹脂を表示領域に配置することもできる。しかしながら、コレステリック樹脂のフレークには、選択反射機能の発現が不十分となり得るという欠点がある。選択反射機能が不十分であると、真正なものであるか否かの識別の容易性が低下し、且つ、表示層の光沢といった意匠的価値が低減しうる。選択反射機能の低下は、フレークの粒径が小さい場合特に顕著である。一方フレークの粒径を大きくした場合、表示層の表面の質感の滑らかさが低下し、意匠的な自由度が損なわれる。また、コレステリック樹脂のフレークを含む塗料を印刷に用いる際には、フレークが印刷装置の塗料を扱う部材に引っ掛かりやすいという欠点もある。例えば、ドクターブレードを用いた印刷を行う場合、フレークがブレードに引っ掛かり、印刷濃度が漸減する等の不具合が生じうる。このような不具合は、フレークの粒径が大きい場合特に問題となる。

[0008] 従って本発明の目的は、容易に複製できず、真正なものであるか否かが容易に識別でき、製造が容易であり、且つ、意匠的な自由度が高い、真正性識別用表示媒体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は上記課題を解決するため検討した結果、コレステリック樹脂で形成された液滴硬化物を、表示層を構成する材料として使用することにより、当該課題を解決しうることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明によれば、下記〔1〕～〔6〕が提供される。

〔1〕 真正性識別用の表示層を備える表示媒体であって、

前記表示層が、液滴硬化物を含み、

前記液滴硬化物が、コレステリック規則性を有する樹脂を含む、表示媒体

。

〔2〕 前記液滴硬化物が、コレステリック液晶化合物を含む液晶材料の硬化物を含む、〔1〕に記載の表示媒体。

〔3〕 前記表示層が、前記液滴硬化物を含む塗料の硬化物である、〔1〕又は〔2〕に記載の表示媒体。

〔4〕 前記表示層が、前記液滴硬化物として、異なる色調を呈する複数種類の液滴硬化物を含む、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の表示媒体

。

〔5〕 前記表示層が金属粒子をさらに含む、〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の表示媒体。

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の表示媒体の製造方法であって、

分散媒と、前記分散媒中に分散した、コレステリック液晶化合物を含む液晶材料の液滴とを含む分散液を調製する工程、

前記分散液の温度を調節し、それにより前記液滴において前記液晶材料の色調を所望の色調に調整する工程、

前記分散液中において前記液晶材料を前記所望の色調を呈した状態で硬化

させ、それにより液滴硬化物を得る工程、及び
前記液滴硬化物を、基材の面上に設け、表示層を形成する工程
を含む製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の表示媒体は、容易に複製できず、真正なものであるか否かが容易に識別でき、製造が容易であり、且つ、意匠的な自由度が高い、真正性識別用の表示媒体として有用に用いることができる。本発明の製造方法によれば、かかる本発明の表示媒体を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明に用いる液滴硬化物を調製するための装置を概略的に示す側面図である。

[図2]図2は、本発明の表示媒体の一例を概略的に示す縦断面図である。

[図3]図3は、本発明の表示媒体の別の一例を概略的に示す縦断面図である。

[図4]図4は、本発明の表示媒体のさらなる別の一例を概略的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、実施形態及び例示物等を示して本発明について詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。

[0013] [1. 表示媒体の概要]

本発明の表示媒体は、真正性識別用の表示層を備える。表示層は、特定の液滴硬化物を含む。

[0014] [2. 液滴硬化物]

液滴硬化物とは、液滴を硬化させたものである。液滴とは、界面張力によりまとまった形状を有する液体のかたまりである。界面張力は、液滴と、分散媒との界面における界面張力としうる。又は、液滴硬化物としてカプセルを形成する場合は、カプセルのシェルを形成する材料と分散媒との界面にお

ける界面張力が関与してもよい。

[0015] 界面張力によりまとまった形状を有するため、液滴は、球形又は球形に近い形状を有しうる。液滴硬化物は、液滴を、かかる形状を維持した状態で硬化したものとしうる。したがって、液滴硬化物も、球形又は球形に近い形状を有しうる。具体的には、液滴硬化物は、その長径DLと短径DSが、好ましくは $(DL - DS) / DL \leq 0.05$ の関係を満たし、より好ましくは $(DL - DS) / DL \leq 0.01$ の関係を満たす。長径DLとしては、液滴硬化物の顕微鏡観察において、ランダムに選択した100個以上の液滴硬化物像における長径の平均値を採用しうる。また、DL - DSとしては、液滴硬化物の顕微鏡観察において、ランダムに選択した100個以上の液滴硬化物像のそれぞれにおける長径と短径との差の平均値を採用しうる。観察する像の個数の上限は、特に限定されず、正確な数値を得る観点からは多い方が好ましい。但し、測定の便宜の観点から、例えば200個以下としうる。

[0016] 液滴硬化物は、コレステリック規則性を有する樹脂を含む。本願においては、コレステリック規則性を有する樹脂を、単に「コレステリック樹脂」ということがある。

[0017] コレステリック樹脂が「コレステリック規則性を有する」とは、樹脂中の分子が、以下に述べる特定の規則性を有することをいう。層内の分子がコレステリック規則性を有する場合、分子は、樹脂内部のある第一の平面上では分子軸が一定の方向になるよう並ぶ。樹脂内部の、当該第一の平面に重なる次の第二の平面では、分子軸の方向が、第一の平面における分子軸の方向と、少し角度をなしてずれる。当該第二の平面にさらに重なる次の第三の平面では、分子軸の方向が、第二の平面における分子軸の方向から、さらに角度をなしてずれる。このように、重なって配列している平面において、当該平面中の分子軸の角度が順次ずれて（ねじれて）いく。このように分子軸の方向がねじれてゆく構造は光学的にカイラルな構造となる。

[0018] 液滴硬化物は、コレステリック液晶化合物を含む材料の硬化物を含みうる。本願においては、コレステリック液晶化合物を含む材料を、単に「コレス

テリック液晶材料」ということがある。

[0019] [2. 1. 液滴硬化物の調製]

液滴硬化物は、分散媒中に、コレステリック液晶材料を分散相として分散させて、液滴を構成し、これを硬化させることにより調製しうる。分散は、分散媒及びコレステリック液晶材料をミキサー等の装置により混合することにより達成しうる。

[0020] コレステリック液晶材料は多くの場合親油性であるため、液滴の調製に用いる分散媒としては、親水性の媒体を用いる。具体的には、水、又は水及び添加剤を含む水溶液を用いる。かかる添加剤としては、分散性を調整するための既知の任意の物質を用いる。その例としては、ポリエチレン無水マレイン酸ナトリウム、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ゼラチン、クエン酸、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

[0021] 分散相としてのコレステリック液晶材料は、コレステリック液晶化合物を含み、さらにコレステリック液晶化合物を溶解する溶媒を含みうる。コレステリック液晶化合物とは、ある条件下においてコレステリック液晶相を呈しうる化合物をいう。コレステリック液晶化合物は、重合により硬化してコレステリック樹脂となりうる、重合性液晶化合物であることが好ましい。溶媒としては、コレステリック液晶化合物の溶解及び分散媒中での分散に適した物質を適宜選択しうる。溶媒の例としては、シクロペンタノンが挙げられる。

[0022] コレステリック液晶材料は、重合開始剤を含みうる。重合開始剤を含むことにより、重合性のコレステリック液晶化合物を、コレステリック液晶相を呈した状態で重合させ、コレステリック樹脂を容易に形成させることができる。重合開始剤としては、赤外光、可視光、紫外光等の照射により重合を開始させる光重合開始剤が好ましく、特に紫外光により重合を開始させる重合開始剤が好ましい。コレステリック液晶材料が含有しうる、重合性液晶化合物

物、重合開始剤及びその他の物質の具体例は後述する。

[0023] 分散媒中において、液滴中のコレステリック液晶材料の色調を所望の色調に調整し、コレステリック液晶材料をかかるとして所望の色調を呈した状態で硬化させることにより、液滴硬化物を調製しうる。

コレステリック液晶材料の色調の調整は、分散液の温度を調節することにより行いうる。また、コレステリック液晶材料の硬化は、コレステリック液晶材料として紫外線等の光線により硬化しうる材料を採用し、かかる光線を、コレステリック液晶材料が所望の色調を呈した状態で照射することにより行いうる。

[0024] かかる液滴硬化物の調製の例を、図1を参照して説明する。図1は、本発明に用いる液滴硬化物を調製するための装置を概略的に示す側面図である。図1においては、分散媒111、及びその中に分散したコレステリック液晶材料の液滴112を含む分散液は、容器101内に充填されている。容器101は、容器101の近傍の光源103からの光を透過しうる材料からなる。容器101の近傍にはまた、加熱装置102が設けられている。

[0025] この例においては、液滴112を含む分散液を加熱装置102により加熱することにより、液滴112中のコレステリック液晶材料の色調を変化させることができる。具体的には、液滴112に含まれるコレステリック液晶材料は、ある範囲内の温度においてコレステリック液晶相を呈しうる。コレステリック液晶相のらせんピッチは、温度の変化に応じて変化しうる。したがって、分散液をある温度に維持することにより、液滴中のコレステリック液晶相のらせんピッチをある値に保つことができる。コレステリック液晶相を呈したコレステリック液晶材料は、ある波長範囲において、選択反射機能を発現し、その結果、ある色調を呈しうる。色調は、コレステリック液晶相のらせんピッチに応じたものとなる。したがって、分散液をある温度に保つことにより、液滴112を、所望の色調を呈する状態とすることができる。温度と色調との関係は、使用する材料により異なるが、例えば110℃に加熱することにより青色、120℃で加熱することにより緑色、130℃に加熱

することにより赤色といった色調の調整を行う。

[0026] そのように、所望の色調を呈する温度を維持した状態で、光源 103 から液滴 112 に、コレステリック液晶材料を硬化させうる光を照射しうる。かかる照射により、コレステリック液晶材料が硬化してコレステリック樹脂となり、液滴硬化物を調製しうる。照射する光としては、赤外光、可視光、紫外光等の、コレステリック液晶材料の硬化に適したものを適宜選択しうる。

[0027] 光照射の工程は、1 回だけ行ってもよく、複数回に分けて行ってもよい。特に、コレステリック液晶化合物として、重合性液晶化合物 (i w) (後述) を含むものを採用し、これを重合性キラル化合物と共に用い、弱い光照射及びそれに続く加温の工程の組み合わせを 1 回以上行った後に強い光照射を行いコレステリック液晶材料を硬化させることが好ましい。かかる操作により、コレステリック樹脂において分子のらせんピッチに勾配があるものを得ることができ、それにより、銀色の色調を呈する液滴硬化物を得ることができる。かかる処理は、広帯域化処理と呼ばれる。

[0028] [2. 2. コレステリック樹脂カプセル]

好ましい態様において、液滴硬化物は、シェルに内包され、カプセルの形態をとりうる。即ち、かかるカプセルにおいて、コレステリック樹脂は、シェルに内包されたコアとなる。本願においては、コレステリック樹脂のコアを含むカプセルを、単に「コレステリック樹脂カプセル」ということがある。コレステリック樹脂カプセルにおいて、コアは、コレステリック液晶材料の硬化物としうる。

[0029] コレステリック樹脂カプセルは、コレステリック液晶材料を内包する液晶材料カプセルを形成し、これを処理することにより調製しうる。本願においては、硬化後のカプセルとの区別のため、硬化させる前のコレステリック液晶材料を内包するカプセルを「液晶材料カプセル」ということがある。

[0030] [2. 2. 1. 液晶材料カプセル]

液晶材料カプセルは、分散媒中に、コレステリック液晶材料を分散相として分散させ、コレステリック液晶材料と分散媒との界面にシェルを形成する

ことにより調製しうる。

- [0031] カプセルの調製に用いる分散媒としては、親水性の媒体を用いる。その具体例としては、上に述べた液滴の分散媒の例と同じものが挙げられる。カプセルの調製に用いるコレステリック液晶材料を構成する重合性液晶化合物、重合開始剤及びその他の物質の具体例も、上に述べた液滴におけるそれらの具体例と同じものが挙げられる。加えて、カプセルの調製に用いるコレステリック液晶材料は、シェルの形成に用いられる成分を必要に応じて含むうる。
- [0032] シェルの形成方法の具体例としては、界面重合法、in-situ重合法及び相分離法が挙げられる。界面重合法では、分散相及び連続相（分散媒）に存在する単量体を、界面において反応させることによりシェルを形成する。in-situ重合法では、分散相と接触することにより重合し重合体を形成しうる材料を、連続相に添加し反応させることによりシェルを形成する。相分離法では、連続相に存在するシェルの材料が、連続相から相分離する性質を利用し、それを分散相の周辺に局在化させシェルを形成する。
- [0033] シェルの材料としては、採用するシェルの形成方法に適し、且つ安定性の高いカプセルが得られるものを適宜選択しうる。例えば、界面重合法でシェルの形成を行う場合、分散相に添加する単量体として、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物を用い、一方連続層に添加する単量体として、ポリエチレングリコール等のポリオール化合物を用い、これらを界面で反応させうる。かかる反応によりシェルを形成しうる。in-situ重合法でシェルの形成を行う場合、連続相に添加する単量体としては、メラミン、尿素又はこれらの組み合わせと、ホルムアルデヒドとの混合物を用いる。相分離法でシェルの形成を行う場合、連続相に添加するシェルの材料としては、ゼラチン、ポリビニルアルコール等の高分子化合物を用いる。さらに、炭酸ナトリウム等の塩を連続相に添加することにより、相分離を促進しうる。

- [0034] [2. 2. 2. コレステリック樹脂カプセルの調製]

得られた液晶材料カプセルにおいて、コレステリック液晶材料の色調を所望の色調に調整し、コレステリック液晶材料をかかるとして所望の色調を呈した状態で硬化させることにより、コレステリック樹脂カプセルを調製しうる。色調の調整及びコレステリック液晶材料の硬化は、上に述べた、液滴におけるそれらの操作と同じ操作により行いうる。色調の調整及び硬化の工程は、液晶材料カプセルが、分散媒中に分散した状態において行いうる。この分散媒としては、液晶材料カプセルの調製において用いた分散媒をそのまま使用してもよく、分散媒を置換して、異なる分散媒を使用してもよい。

[0035] [2. 3. 液滴硬化物の性質]

液滴硬化物の大きさは、液滴の分散の状態を調節することにより調整しうる。その直径は、特に限定されず、その使用に適する範囲に適宜調整しうる。液滴硬化物の径は、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以下である。液滴硬化物がカプセルの形態をとる場合は、最外層のシェルの外表面における径を、かかる範囲内としうる。

[0036] 液滴硬化物の選択反射帯域（選択反射機能を発現する光の波長帯域）は、所望の意匠的效果が得られるよう適宜調整しうる。

ある態様において、選択反射帯域は、可視波長領域内のある程度狭い帯域としうる。それにより、液滴硬化物に特定の色調を付与し、それによる意匠的效果を得ることができる。一例として、選択反射帯域の半値幅の可視波長領域内の広さが $30\sim 100\ \text{nm}$ であり、且つ選択反射帯域が $600\sim 750\ \text{nm}$ の帯域にピークを有する場合、液滴硬化物に赤色の色調を付与することができる。他の一例として、選択反射帯域の半値幅の可視波長領域内の広さが $30\sim 100\ \text{nm}$ であり、且つ選択反射帯域が $400\sim 495\ \text{nm}$ の帯域にピークを有する場合、液滴硬化物に青色の色調を付与することができる。

別のある態様において、液滴硬化物は、可視波長領域内において、所定以上の広い選択反射帯域を有することが好ましい。具体的には、選択反射帯域

の半値幅の可視波長領域内の広さが、好ましくは30nm以上、より好ましくは50nm以上、さらにより好ましくは100nm超、特に好ましくは可視波長領域の全域としうる。このように広い範囲において選択反射機能を有することにより、銀色の色調を呈することができる。

選択反射帯域の波長及び広さは、コレステリック液晶材料の組成、及び上に述べた色調の調整及び広帯域化処理の条件等を適宜調整することにより調整しうる。

[0037] [3. 表示層]

得られた液滴硬化物を含む分散物は、そのまま、液滴硬化物を含む塗料として用いる。又は、得られた分散物を処理に供することにより、液滴硬化物を含む塗料を調製しうる。かかる処理の例としては、濃縮、分散媒の置換、異なる色調を呈する複数種類の液滴硬化物の混合、任意成分の混合等が挙げられる。かかる任意成分の例としては、液滴硬化物以外の、任意の色調を呈する色素が挙げられる。例えば、銀色の色調を呈する金属粒子を用いる。任意成分の他の例としては、液滴硬化物が基材上に固定されることを促進するバインダー等の成分が挙げられる。

または、得られた分散物から液滴硬化物を分離して取り出し、それを表示層形成のための粉体材料として用いてもよい。

[0038] 表示層の形成の工程の容易さの観点からは、表示層の形成は、液滴硬化物を含む塗料を用いて行うことが好ましい。この場合、表示層は、かかる塗料の硬化物となる。具体的には、液滴硬化物を含む塗料を基材上に塗布し、分散媒を揮発させることにより、基材及びその面上に設けられた表示層を備える表示媒体を製造しうる。

[0039] 表示層の厚みは、特に限定されず、表示層の形成及び表示媒体の使用に適した任意の厚みとしうる。表示層の厚みは、好ましくは2 μ m以上、より好ましくは5 μ m以上であり、好ましくは15 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下である。

[0040] 本発明の表示媒体が基材を備える場合、かかる基材としては、通常、基材

フィルムを用いる。基材フィルムとしては、光学的な積層体の基材として用いるフィルムを、適切に選択して用いる。

[0041] 基材フィルムの材料は、特に限定されず、種々の樹脂を用いる。樹脂の例としては、各種の重合体を含む樹脂が挙げられる。当該重合体としては、脂環式構造含有重合体、セルロースエステル、ポリビニルアルコール、ポリイミド、UV透過アクリル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、エポキシ重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、透明性、低吸湿性、寸法安定性及び軽量性の観点から、脂環式構造含有重合体及びセルロースエステルが好ましく、脂環式構造含有重合体がより好ましい。

[0042] 表示媒体における表示層の配置は、所望の真正性識別能力及び意匠的效果が発現される配置としうる。そのような配置の例を図2～図4を参照して説明する。

[0043] 図2は、本発明の表示媒体の一例を概略的に示す縦断面図である。図2において、表示媒体200は、基材231と、その上面231U上に設けられた表示層R21とを備える。この例において、表示層R21は、液滴硬化物212を含む。液滴硬化物212は、コレステリック樹脂を含むので、表示層R21は円偏光の選択反射機能を有する。そのため、表示層R21に入射した光のうち、右円偏光及び左円偏光のうち一方の円偏光は、その一部又は全部がコレステリック樹脂において反射する。したがって、表示層R21を、右円偏光及び左円偏光の一方のみを透過させる円偏光子を通して観察した場合と、他方のみを透過する円偏光子を通して観察した場合とでは、観察される色調が相違する。かかる相違を有することを確認することにより、表示層R21が、一般的な色素のみを含むものではなく、液滴硬化物を含むものであることを確認することができ、表示媒体が真正なものであることを確認することができる。表示媒体における表示層R21の面の形状は特に限定されず、任意の文字、図形等の形状としうる。かかる形状における色調の相違を確認することにより、表示媒体が真正なものであることを確認すること

ができる。

[0044] 図2に示す例では、表示層R21は、1種類の液滴硬化物212を含むが、本発明の表示媒体はこれには限られず、表示層が複数種類の液滴硬化物を含んでいてもよい。例えば、異なる色調を呈する複数種類の液滴硬化物を混在させて設けることにより、それらの中間色を呈する表示層を構成し得る。また例えば、表示層の面内に複数の領域を規定しうる。この場合において、ある領域にはある色調を呈する液滴硬化物を配置し、別のある領域には別のある色調を呈する液滴硬化物を配置することにより、観察者が複数の色調の領域からなる模様を認識しうる表示層を構成し得る。

[0045] 図3は、本発明の表示媒体の別の一例を概略的に示す縦断面図である。図3において、表示媒体300は、基材231と、その上面231U上に設けられた表示層R31とを備える。この例において、表示層R31は、液滴硬化物212及びそれ以外の粒子313を、これらが混在した態様で含む。かかる粒子313としては、任意の色調及び材料の粒子を用いるが、例えば、アルミニウム等の金属製の、銀色の色調を呈する粒子を用いる。表示層R31を、右円偏光及び左円偏光の一方のみを透過させる円偏光子を通して観察した場合と、他方のみを透過する円偏光子を通して観察した場合とでは、液滴硬化物212による選択反射により、観察される色調が相違する。かかる相違を有することを確認することにより、表示媒体が真正なものであることを確認することができる。

図3に示す例では、表示層R31は、1種類の液滴硬化物212を含むが、本発明の表示媒体はこれには限られず、表示層が複数種類の液滴硬化物を含んでいてもよい。

[0046] 図4は、本発明の表示媒体のさらに別の一例を概略的に示す縦断面図である。図4において、表示媒体400は、基材231と、その上面231U上に設けられた表示層R41及びR42とを備える。この例において、表示層R41は、液滴硬化物212を含み、表示層R42は、それ以外の粒子313を含む。表示層R41及びR42が隣接した別々の領域に配置されること

により、これらによる模様を構成しうる。図4に例示される通り、本発明の表示媒体は、液滴硬化物を含む表示層に加えて、液滴硬化物を含まない表示層を備えてもよい。また、図4に示す例では、表示層R41は、1種類の液滴硬化物212を含むが、本発明の表示媒体はこれには限られず、表示層が複数種類の液滴硬化物を含んでいてもよい。

[0047] 粒子212の色調及び粒子313の色調は、任意に設定することができ、異なる色調であってもよいが、近い色調であってもよい。例えば、粒子212として、広帯域化処理したコレステリック樹脂を有し銀色の色調を呈するものを採用し、一方粒子313としてアルミニウム等の金属製の銀色の色調を呈する粒子を採用した場合、これを通常の観察条件（非偏光が照射される環境において、円偏光子を介さずに観察する条件）において観察した場合には模様が認識できず、円偏光子を通して観察した場合のみ模様が認識できる表示媒体としうる。これにより、表示媒体の存在を知らない観察者が単に観察しただけでは表示媒体の存在を視認することができず、従って偽造防止の機能がより高いという効果を得ることができる。

[0048] 本発明の表示媒体では、表示層が液滴硬化物を含むことにより、様々な有利な効果を奏する。まず、液滴硬化物は、通常の塗料における色素に比べて、容易に複製できず、且つ円偏光子を通して観察することにより容易に識別することができるため、本発明の表示媒体は、容易に複製できず、真正なものであるか否かが容易に識別できる。一方、液滴硬化物を一旦調製しておけば、それを用いて表示媒体を製造すること自体は通常の印刷と同等の容易さで行うことができる。さらに、コレステリック樹脂のフレークといった従来品では、コレステリック樹脂層の端部における乱反射又は散乱が起こり、選択反射機能の発現が不十分となる、表示層の表面の質感の滑らかさが低下する、フレークが印刷装置の塗料を扱う部材に引っ掛かり印刷濃度が漸減する等の不具合が生じ得たが、本発明の表示媒体では、そのような不具合を低減することができる。例えば液滴硬化物を含むインキを、グラビア印刷により印刷することが可能である。フレークを含む従来品のインキをグラビア印刷

チル基であることが好ましい。

Yの組み合わせとして特に好ましいのは、合成しやすさ及び本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、 Y_{1w} と Y_{3w} が $-C(=O)-O-$ であり、 Y_{4w} と Y_{6w} が $-O-C(=O)-$ であり、 Y_{2w} と Y_{5w} が $-O-$ である組み合わせ、あるいは、 $Y_{1w} \sim Y_{3w}$ が $-C(=O)-O-$ であり、 $Y_{4w} \sim Y_{6w}$ が $-O-C(=O)-$ である組み合わせである。

[0053] G_{1w} 及び G_{2w} はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい、炭素数1～20の2価の脂肪族基であり、好ましくは炭素数1～12の2価の脂肪族基である。

G_{1w} 及び G_{2w} の炭素数1～20の2価の脂肪族基としては、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数2～20のアルケニレン基等の鎖状の脂肪族基が好ましい。

本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、エチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0054] G_{1w} 及び G_{2w} の脂肪族基の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基；等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

[0055] また、前記脂肪族基には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NR^{2w}-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^{2w}-$ 、 $-NR^{2w}-$ 、または $-C(=O)-$ が介在していてもよい（ただし、 $-O-$ および $-S-$ がそれぞれ2以上隣接して介在する場合を除く。）。ここで、 R^{2w} は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{2w} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0056] Z_{1w} 及び Z_{2w} はそれぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～10のアルケニル基を表す。

Z_{1w} 及び Z_{2w} の炭素数2～10のアルケニル基の具体例としては、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-$ 、 $CH_3-CH=CH-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-$

、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

[0057] 該アルケニル基の炭素数としては、2～6が好ましい。Z_{1w}及びZ_{2w}のアルケニル基の置換基であるハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

中でも、Z_{1w}及びZ_{2w}としては、本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、又は $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ であることがより好ましい。

[0058] X_{1w}～X_{8w}はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、 $-\text{OR}^{3w}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{3w}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{3w}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{3w}$ 、 $-\text{NR}^{4w}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{3w}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^{3w}\text{R}^{4w}$ 、または $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^{3w}\text{R}^{4w}$ を表す。X_{1w}～X_{8w}が置換基を有するアルキル基である場合の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基を挙げることができる。ここで、R^{3w}及びR^{4w}は、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキル基を表し、アルキル基である場合、当該アルキル基には、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{5w}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^{5w}-$ 、 $-\text{NR}^{5w}-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-$ が介在していてもよい（ただし、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ がそれぞれ2以上隣接して介在する場合を除く。）。ここで、R^{5w}は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。R^{3w}及びR^{4w}が置換基を有するアルキル基である場合の置換基としては、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基を挙げることができる。

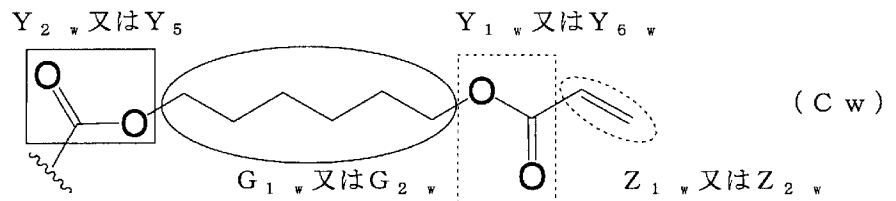
原料の入手しやすさの観点から、(1) X_{1w}～X_{8w}がいずれも水素原子であるか、(2) X_{1w}～X_{5w}及びX_{7w}がいずれも水素原子であり、かつX_{6w}及びX_{8w}が $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、若しくは $-\text{CH}_3$ であるか、(3) X

$X_{1w} \sim X_{5w}$ 、 X_{7w} 及び X_{8w} がいずれも水素原子であり、かつ X_{6w} が $-C(=O)-OR^{3w}$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 若しくはフッ素原子であるか、又は(4) $X_{1w} \sim X_{4w}$ 及び $X_{6w} \sim X_{8w}$ がいずれも水素原子であり、かつ X_{5w} が $-C(=O)-O-R^{3w}$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 若しくはフッ素原子であることが好ましい。

[0059] また、前記式(1w)において、 A_{1w} 及び A_{2w} にそれぞれ結合する、式： $-Y_{2w}-(G_{1w}-Y_{1w})aw-Z_{1w}$ 及び式： $-Y_{5w}-(G_{2w}-Y_{6w})bw-Z_{2w}$ で表される基の具体例としては、以下のものが挙げられる。なお、前記aw及びbwはそれぞれ、 $(G_{1w}-Y_{1w})$ 単位及び $(G_{2w}-Y_{6w})$ 単位の繰り返し数を表し、aw及びbwはそれぞれ独立して、0又は1である。aw、bwとして特に好ましい組み合わせとしては、合成しやすさ及び、本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点からaw及びbwは共に1である。

[0060] aw又はbwが1の凡例、即ち下記式(Cw)で表される構造について以下に言及する。

[0061] [化2]

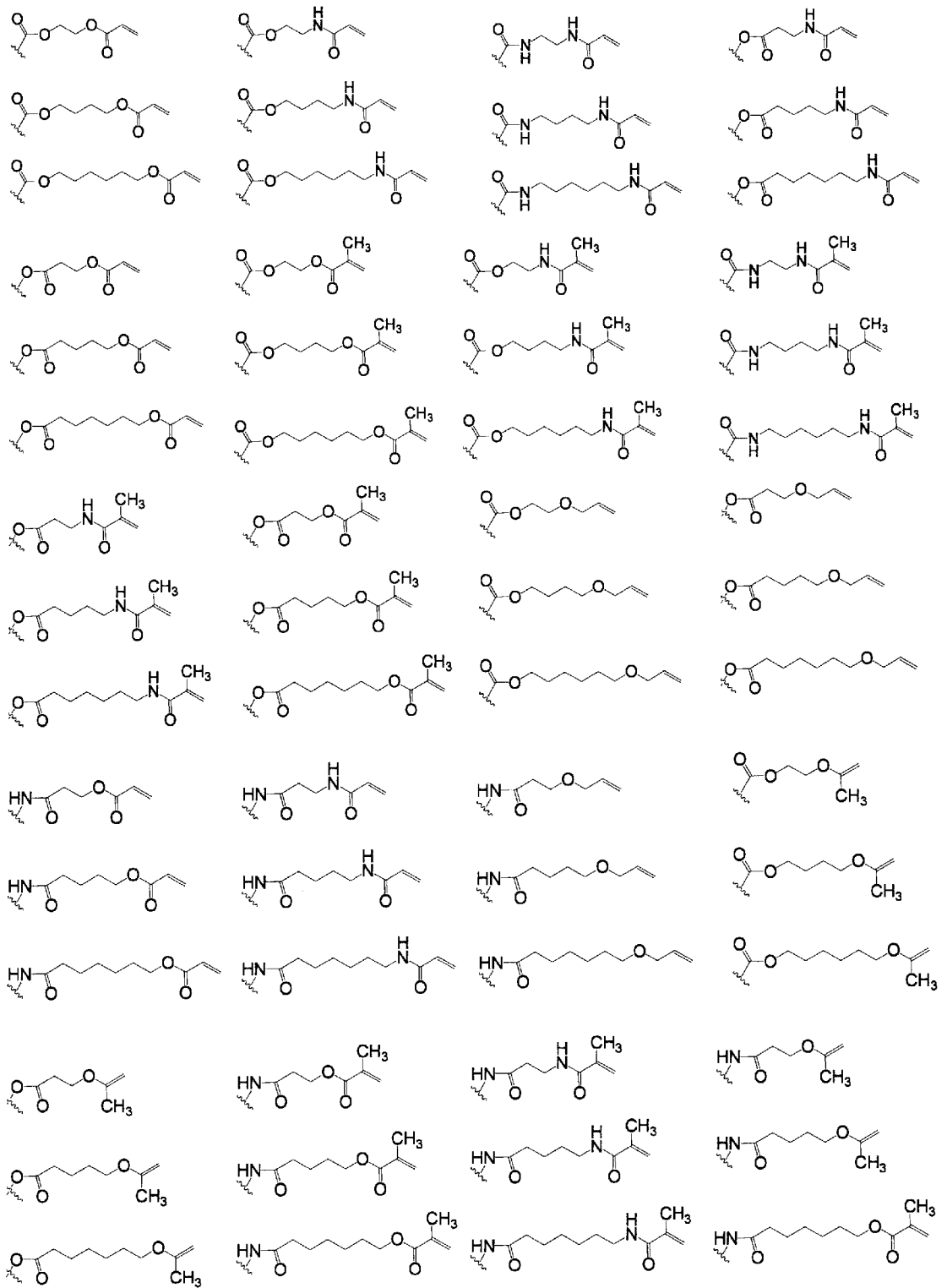


[0062] 式中、 Y_{2w} 又は Y_{5w} は $-C(=O)-O-$ 、 G_{1w} 又は G_{2w} はヘキシレン基、 Y_{1w} 又は Y_{6w} は $-O-C(=O)-$ 、 Z_{1w} 又は Z_{2w} はビニル基に相当する。

更に、その具体例を以下に示す。

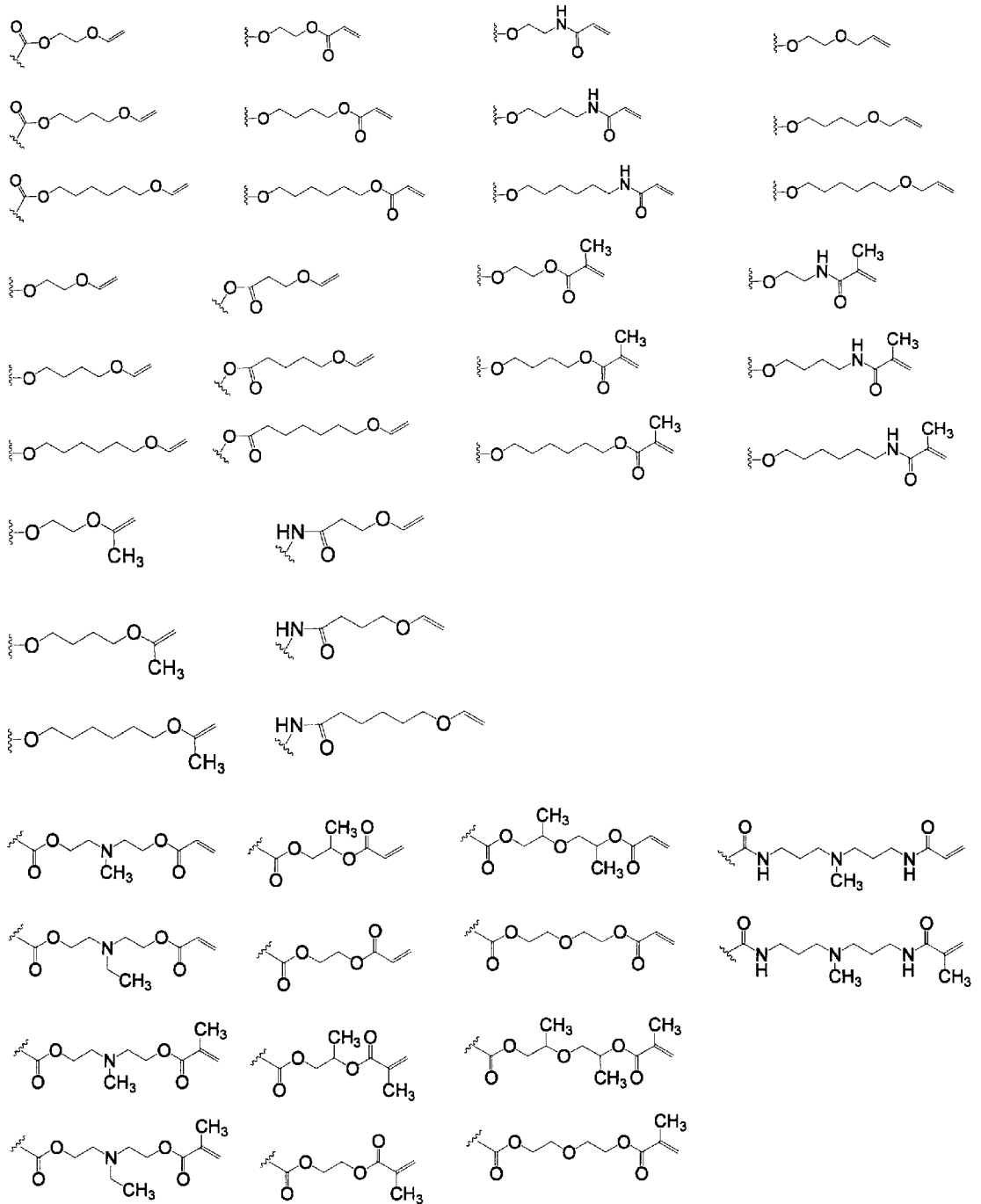
[0063]

[化3]



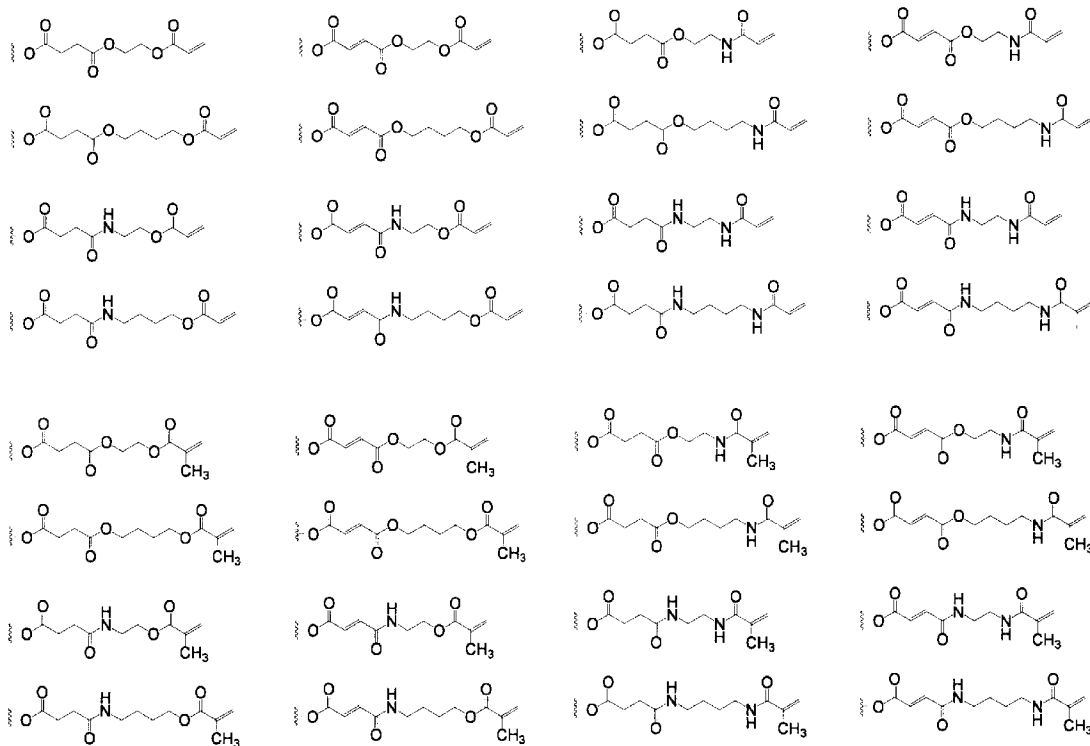
[0064]

[化4]



[0065]

[化5]



[0066] a w又はb w = 0の凡例、即ち下記式 (D w) で表される構造について以下に言及する。

[0067] [化6]

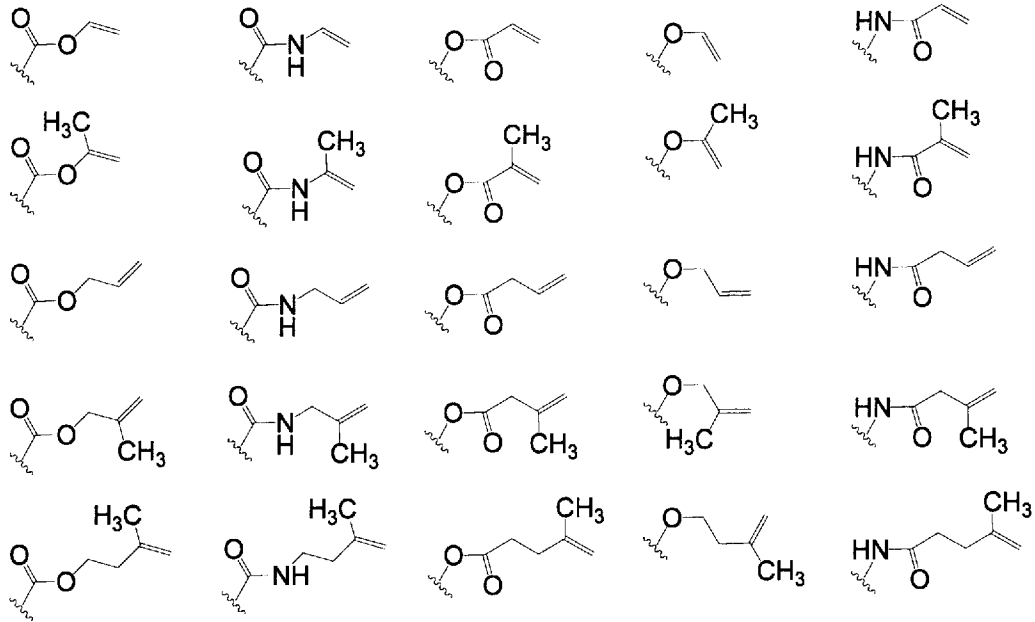


[0068] 式中、Y_{2w}又はY_{5w}は-C(=O)-O-、Z_{1w}又はZ_{2w}はビニル基に相当する。

更に、その具体例を以下に示す。

[0069]

[化7]



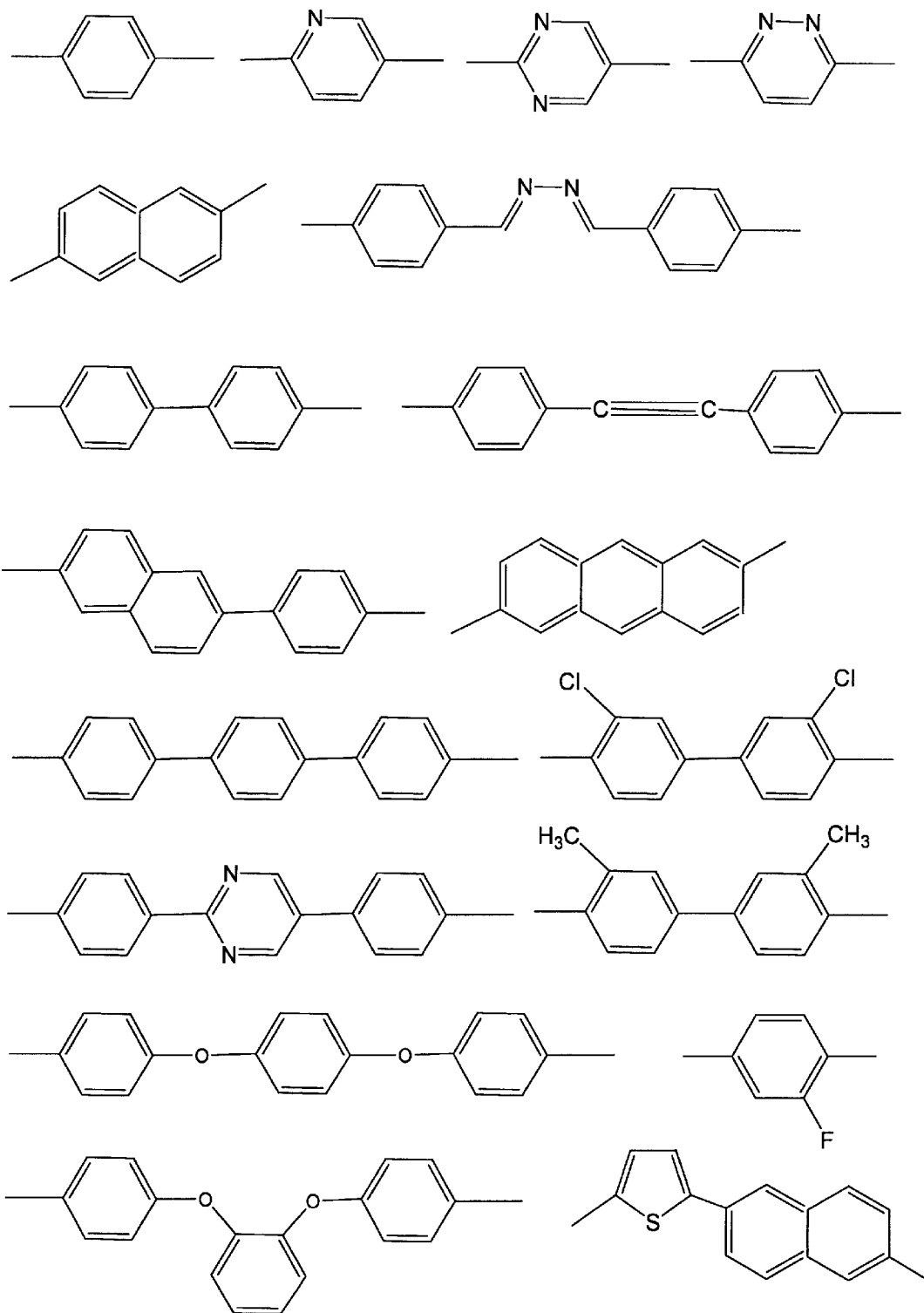
[0070] A_{1w} 及び A_{2w} はそれぞれ独立して、炭素数1～30の2価の有機基Aを表す。有機基Aの炭素数としては6～20が好ましい。 A_{1w} 及び A_{2w} の有機基Aとしては、特に制限されないが、芳香族環を有するものが好ましい。

A_{1w} 及び A_{2w} の具体例としては、下記のもものが挙げられる。

A_{1w} 及び A_{2w} の具体例として挙げた有機基は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、 $-C(=O)-OR$ 基；等が挙げられる。ここでRは、炭素数1～6のアルキル基である。これらの中でも、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基が好ましく、ハロゲン原子としてはフッ素原子が、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

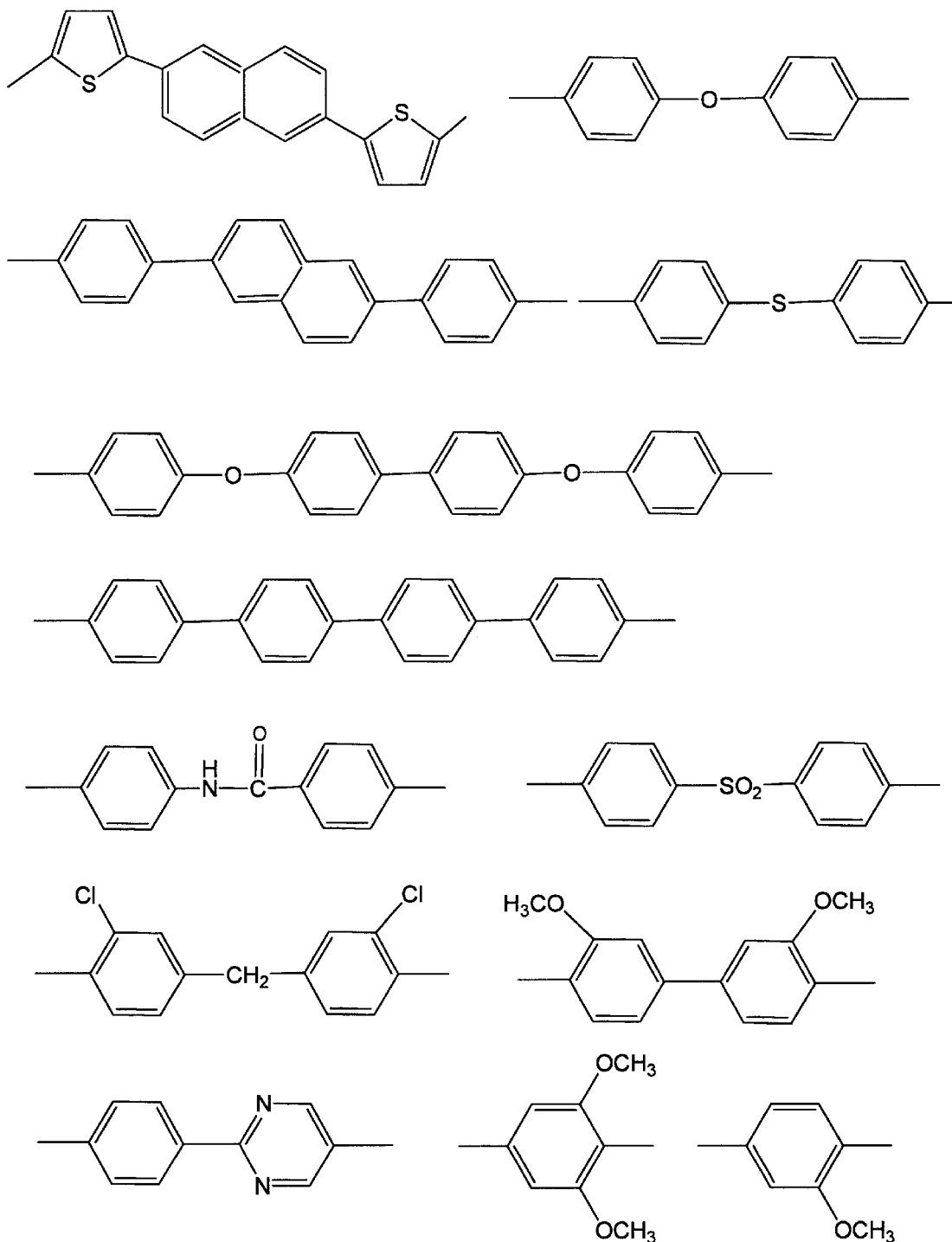
[0071]

[化8]



[0072]

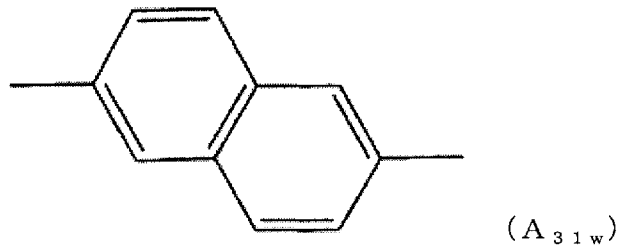
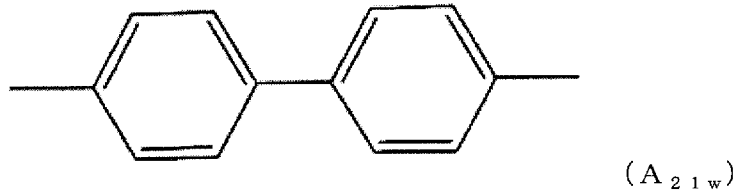
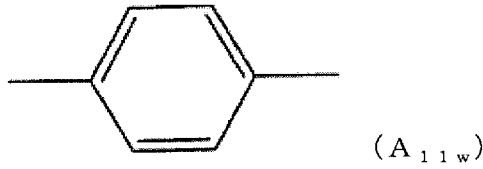
[化9]



[0073] 前記 A_{1w} 及び A_{2w} としては、本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、下記式 (A_{11w})、(A_{21w}) 及び (A_{31w}) に置換基が結合してもよい、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいビフェニレン基、又は置換基を有していてもよいナフチレン基が好ましく

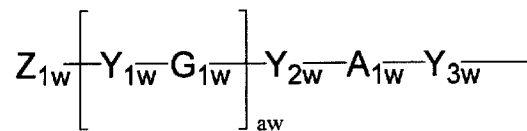
、中でも、下記式 (A_{11w}) に置換基が結合しても良い、置換基を有していてもよいフェニレン基がより好ましい。

[0074] [化10]

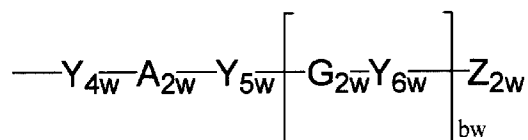


[0075] 本発明において、前記式 (1w) で示される重合性液晶化合物 (iw) において、以下の式で表される2つの基は同一であっても、異なってもよい。

[0076] [化11]



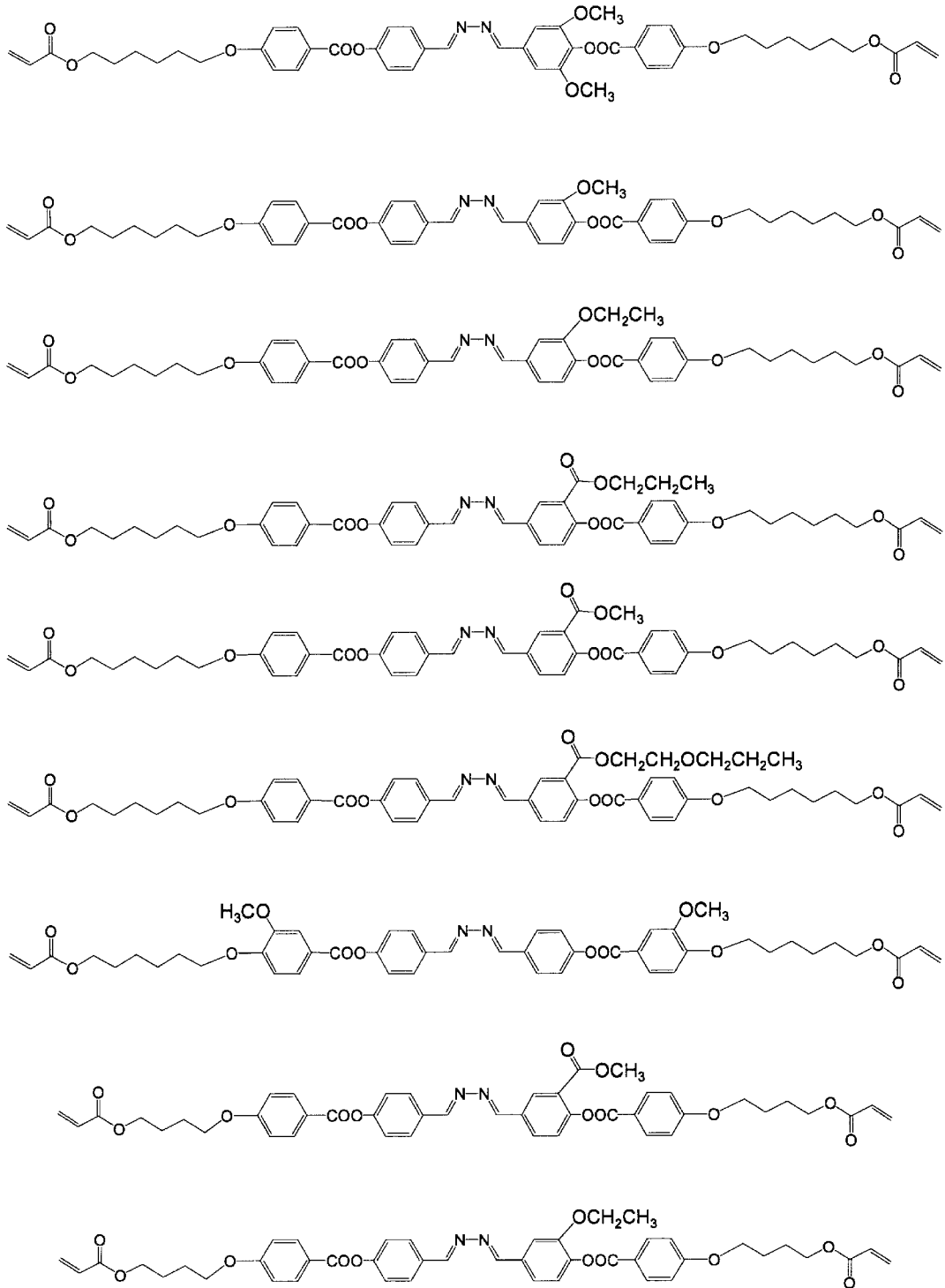
[0077] [化12]



[0078] 前記式 (1w) で表される重合性液晶化合物 (iw) の好ましい具体例と

しては、以下のものが挙げられるが、本発明における重合性液晶化合物（iw）は下記の化合物に限定されるものではない。

[0079] [化13]



[0080] 重合性液晶化合物（iw）は、その Δn 値が好ましくは0.05以上、よ

り好ましくは0.20以上である。このような高い Δn 値を有することにより、高い光学的性能（例えば、選択反射機能）を有する液滴硬化物を与えることができる。 Δn の上限は、特に限定されないが、例えば、0.40、好ましくは0.35とすることができる。

[0081] 重合性液晶化合物(iw)は、WO2009/041512等の文献に記載される既知の方法に基づき製造しうる。

[0082] [4.1.2. 重合性液晶化合物(iw)と組み合わせて用いる重合性液晶化合物]

重合性液晶化合物(iw)は、それ以外の重合性液晶化合物と組み合わせて用いてもよい。重合性液晶化合物(iw)と組み合わせて用いる重合性液晶化合物の例としては、特開平11-130729号公報、特開平8-104870号公報、特開2005-309255号公報、特開2005-263789号公報、特表2002-533742号公報、特開2002-308832号公報、特開2002-265421号公報、特開昭62-070406号公報、及び特開平11-100575号公報に記載されるもの等の既知の重合性液晶化合物が挙げられる。

[0083] 上に述べた、重合性液晶化合物(iw)及びその他の重合性液晶化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。但し、重合性液晶化合物(iw)と、それ以外の重合性液晶化合物を用いる場合、重合性液晶化合物(iw)以外の重合性液晶化合物の含有量は、重合性液晶化合物全量中、50重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましい。

[0084] [4.1.3. 重合性化合物(iiw)]

コレステリック液晶材料が重合性液晶化合物(iw)を含む場合において、コレステリック液晶材料は、重合性液晶化合物以外の重合性化合物を含有し得る。かかる重合性化合物の好ましい例としては、下記式(iiw)で示されるアキラルな化合物が挙げられる。以下において、この化合物を重合性化合物(iiw)という場合がある。

[0085] $Z^{3w}-MG-O(CH_2)_{n_{1w}}-Y^{11w}-Z^{4w}$ (11w)

[0086] 前記式 (11w) において、 Z^{3w} は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1～2個のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、及びシアノ基；からなる群より選択される基を表す。 Z^{3w} が置換基を有するアルキル基である場合の置換基としては、ハロゲン原子を挙げるができる。 Z^{3w} は好ましくはシアノ基である。

MGは、4, 4'-ビフェニレン基、4, 4'-ビスクロヘキシレン基、2, 6-ナフチレン基、及び4, 4'-ベンズアルデヒドアジン基 ($-C_6H_4-CH=N-N=CH-C_6H_4-$, ここで $-C_6H_4-$ はp-フェニレン基) からなる群より選択されるメソゲン基を表す。MGは好ましくは4, 4'-ビフェニレン基である。

n_{1w} は、0～6、好ましくは0～2の整数を表す。

Y^{11w} は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、及び $-CH_2OCO-$ からなる群より選択される基を表す。 Y^{11w} は好ましくは $-OCO-$ である。

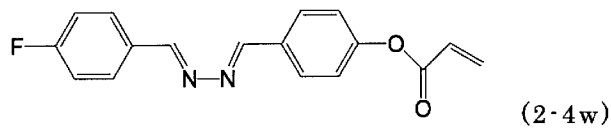
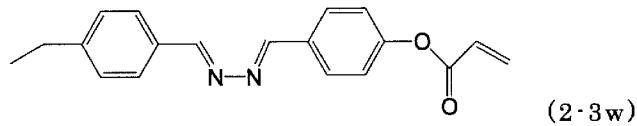
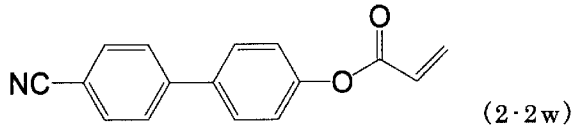
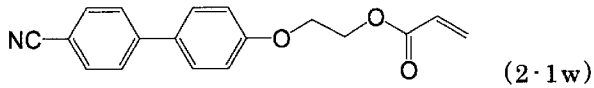
Z^{4w} は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～10のアルケニル基を表す。 Z^{4w} は好ましくは $CH_2=CH-$ である。

[0087] 重合性化合物 (i i w) の Δn は好ましくは0.18以上であり、より好ましくは0.22以上とすることができる。このように高い Δn 値を有することにより、コレステリック液晶材料としての Δn を向上させることができ、広帯域の選択反射機能を有する液滴硬化物を作製することができる。 Δn の上限は、特に限定されないが、例えば、0.35、好ましくは0.30とすることができる。

[0088] 重合性化合物 (i i w) の好ましい例としては、具体的には下記の化合物 (2-1w) ～ (2-4w) を挙げるができる。

[0089]

[化14]



[0090] 重合性化合物 (i i w) の製造方法は、特に限定されず、当該技術分野において知られた方法、例えば特開昭62-70406号公報及び特開平11-100575号公報に記載の方法により合成することができる。

[0091] コレステリック液晶材料が重合性液晶化合物 (i w) 及び重合性化合物 (i i w) を含む場合、(重合性化合物 (i i w) の合計重量) / (重合性液晶化合物 (i w) の合計重量) の重量比は、好ましくは0.05~1、より好ましくは0.1~0.65、さらにより好ましくは0.15~0.45である。前記重量比を0.05以上とすることにより配向均一性を高めることができる。また逆に1以下とすることにより配向均一性を高め、液晶相の安定性を高め、コレステリック液晶材料としての Δn を高い値とし、所望する光学的性能(例えば、選択反射機能)を良好に得ることができる。なお、合計重量とは、1種を用いた場合にはその重量を、2種以上用いた場合には合計の重量を示す。

[0092] コレステリック液晶材料においては、重合性化合物 (i i w) の分子量が600未満、重合性液晶化合物 (i w) の分子量が600以上であることが好ましい。重合性化合物 (i i w) の分子量が600未満であることにより

、それよりも分子量の大きい棒状液晶化合物の隙間に入り込むことができ、配向均一性を向上させることができる。重合性液晶化合物（iw）の分子量は、より好ましくは750～950とすることができる。重合性化合物（iiw）の分子量は、より好ましくは250～450とすることができる。

[0093] [4. 1. 4. 重合性キラル化合物]

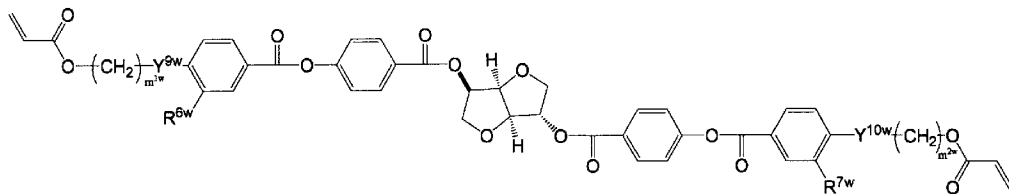
コレステリック液晶材料が重合性液晶化合物（iw）を含む場合において、コレステリック液晶材料は、さらに重合性キラル化合物を含有し得る。重合性キラル化合物としては、分子内にキラルな炭素原子を有し、重合性液晶化合物と重合可能な化合物であって、かつ重合性液晶化合物の配向を乱さないものを適宜選択して用いる。上に述べた重合性液晶化合物（iw）は、重合性キラル化合物と混合することでコレステリック相を発現し得る。

ここで、「重合」とは、通常のコレステリック相の重合反応のほか、架橋反応を含む広い意味での化学反応を意味するものとする。

液晶組成物においては、重合性キラル化合物を一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。

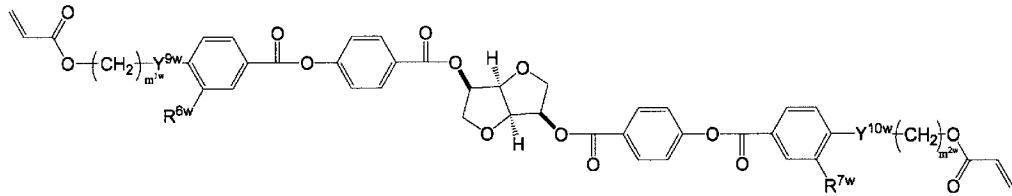
[0094] 重合性キラル化合物の例としては、市販のもの（例えば、BASF社製「LC756」等）に加え、特開平11-193287号公報及び特開2003-137887号公報に記載されているような既知のものが挙げられる。かかるキラル化合物としては、例えば、以下の3つの一般式で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[0095] [化15]

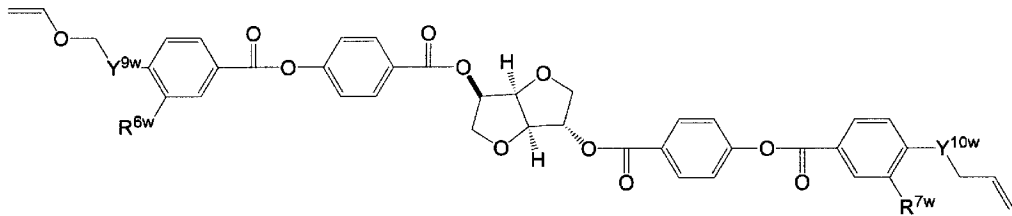


[0096]

[化16]

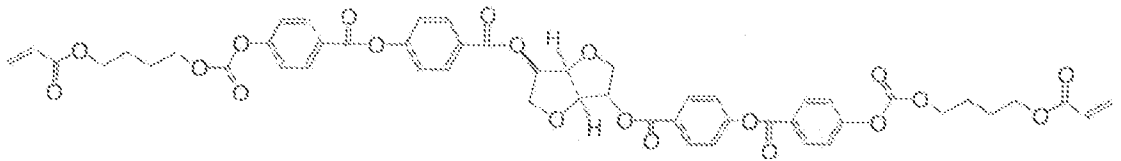


[0097] [化17]

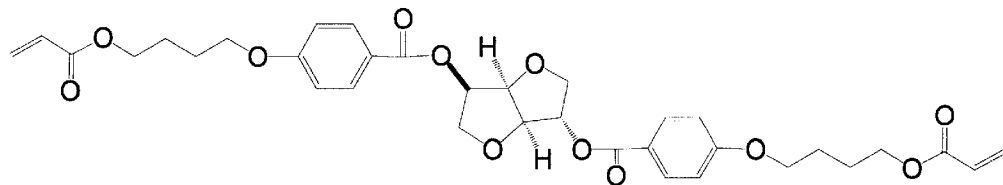


[0098] 上記式中、 R^{6w} 及び R^{7w} としては、例えば、水素原子、メチル基、メトキシ基等が挙げられる。 Y^{9w} 及び Y^{10w} としては、例えば、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 等が挙げられる。また、 m^{1w} 、 m^{2w} はそれぞれ独立して、2、4又は6である。これらの一般式で表される化合物の具体例としては、下記に示される化合物が挙げられる。

[0099] [化18]



[0100] [化19]



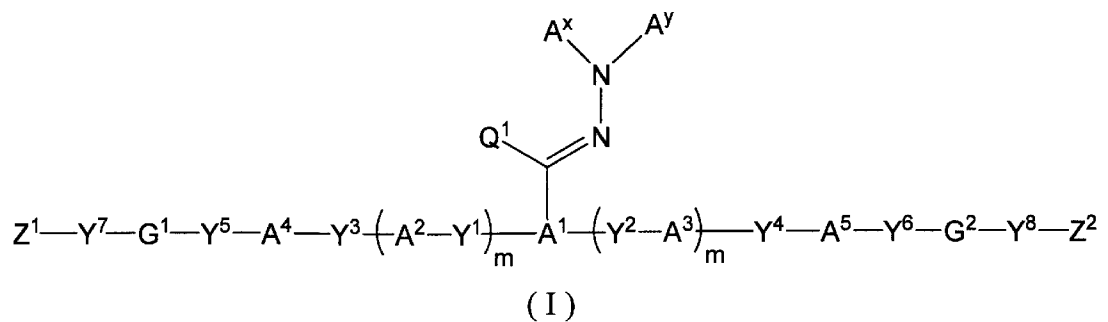
[0101] コレステリック液晶材料が重合性液晶化合物 (iw) と重合性キラル化合物とを含む場合、重合性キラル化合物の配合割合は、重合性液晶化合物 (iw) 100重量部に対し、通常、0.1~100重量、好ましくは0.5~

10重量部である。

[0102] [4. 2. 化合物 (i)]

化合物 (i) は、下記式 (I) で表される、液晶性を示す化合物である。

[0103] [化20]



[0104] 前記式 (I) において、 $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立して、化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NR^1-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^1-$ 、 $-O-C(=O)-NR^1-$ 、 $-NR^1-C(=O)-O-$ 、 $-NR^1-C(=O)-NR^1-$ 、 $-O-NR^1-$ 、又は、 $-NR^1-O-$ を表す。

[0105] ここで、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1~6 のアルキル基を表す。

R^1 の炭素数 1~6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基が挙げられる。

R^1 としては、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基が好ましい。

[0106] 化合物 (i) においては、 $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立して、化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、又は、 $-O-C(=O)-O-$ であることが好ましい。

[0107] 前記式 (I) において、 G^1 及び G^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい、炭素数 1~20 の二価の脂肪族基を表す。

炭素数 1~20 の二価の脂肪族基としては、例えば、炭素数 1~20 のアルキレン基、炭素数 2~20 のアルケニレン基等の鎖状構造を有する二価の脂肪族基；炭素数 3~20 のシクロアルカンジイル基、炭素数 4~20 のシ

クロアルケンジイル基、炭素数10～30の二価の脂環式縮合環基等の二価の脂肪族基；が挙げられる。

[0108] G^1 及び G^2 の二価の脂肪族基の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；が挙げられる。なかでも、フッ素原子、メトキシ基及びエトキシ基が好ましい。

[0109] また、前記脂肪族基には、1つの脂肪族基当たり1以上の $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NR^2-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^2-$ 、 $-NR^2-$ 、又は、 $-C(=O)-$ が介在していてもよい。ただし、 $-O-$ 又は $-S-$ がそれぞれ2以上隣接して介在する場合を除く。ここで、 R^2 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

前記脂肪族基に介在する基としては、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ が好ましい。

[0110] これらの基が介在する脂肪族基の具体例としては、例えば、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-O-C(=O)-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-C(=O)-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-NR^2-C(=O)-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-C(=O)-NR^2-CH_2-$ 、 $-CH_2-NR^2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(=O)-CH_2-$ が挙げられる。

[0111] これらの中でも、本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、 G^1 及び G^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数2～20のアルケニレン基等の鎖状構造を有する二価の脂肪族基が好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチ

レン基 $[-(CH_2)_{10}-]$ 等の、炭素数 1~12 のアルキレン基がより好ましく、テトラメチレン基 $[-(CH_2)_4-]$ 、ヘキサメチレン基 $[-(CH_2)_6-]$ 、オクタメチレン基 $[-(CH_2)_8-]$ 、及び、デカメチレン基 $[-(CH_2)_{10}-]$ が特に好ましい。

[0112] 前記式 (1) において、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2~10 のアルケニル基を表す。

該アルケニル基の炭素数としては、2~6 が好ましい。 Z^1 及び Z^2 のアルケニル基の置換基であるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0113] Z^1 及び Z^2 の炭素数 2~10 のアルケニル基の具体例としては、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-$ 、 $CH_3-CH=CH-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-$ 、 $(CH_3)_2C=CH-CH_2-$ 、 $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-$ 、 $CH_2=C(Cl)-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-CH_2-$ 、 $CH_3-CH=CH-CH_2-$ が挙げられる。

[0114] なかでも、本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、 Z^1 及び Z^2 としては、それぞれ独立して、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=C(Cl)-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-CH_2-$ 、又は、 $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-$ が好ましく、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、又は、 $CH_2=C(Cl)-$ がより好ましく、 $CH_2=CH-$ が特に好ましい。

[0115] 前記式 (1) において、 A^x は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数 2~30 の有機基を表す。「芳香環」は、H u c k e l 則に従う広義の芳香族性を有する環状構造、すなわち、 π 電子を $(4n+2)$ 個有する環状共役構造、及びチオフェン、フラン、ベンゾチアゾール等に代表される、硫黄、酸素、窒素等のヘテロ原子の孤立電子対が π 電子系に参与して芳香族性を示す環状構造を意味する。

- [0116] A^x の、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基は、芳香環を複数個有するものであってもよく、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環の両方を有するものであってもよい。
- [0117] 前記芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。前記芳香族複素環としては、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環等の単環の芳香族複素環；ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、フタラジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、チアゾロピリジン環、オキサゾロピリジン環、チアゾロピラジン環、オキサゾロピラジン環、チアゾロピリダジン環、オキサゾロピリダジン環、チアゾロピリミジン環、オキサゾロピリミジン環等の縮合環の芳香族複素環；が挙げられる。
- [0118] A^x が有する芳香環は置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；シアノ基；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素数2～6のアルケニル基；トリフルオロメチル基等の炭素数1～6のハロゲン化アルキル基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ニトロ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基； $-C(=O)-R^5$ ； $-C(=O)-OR^5$ ； $-SO_2R^6$ ；等が挙げられる。ここで、 R^5 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、又は、炭素数3～12のシクロアルキル基を表し、 R^6 は後述する R^4 と同様の、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、又は、4-メチルフェニル基を表す。
- [0119] また、 A^x が有する芳香環は、同一又は相異なる置換基を複数有していてもよく、隣り合った二つの置換基が一緒になって結合して環を形成していても

よい。形成される環は単環であってもよく、縮合多環であってもよく、不飽和環であってもよく、飽和環であってもよい。

さらに、 $A \times$ の炭素数2～30の有機基の「炭素数」は、置換基の炭素原子を含まない有機基全体の総炭素数を意味する（後述する $A \times$ にて同じである。）。

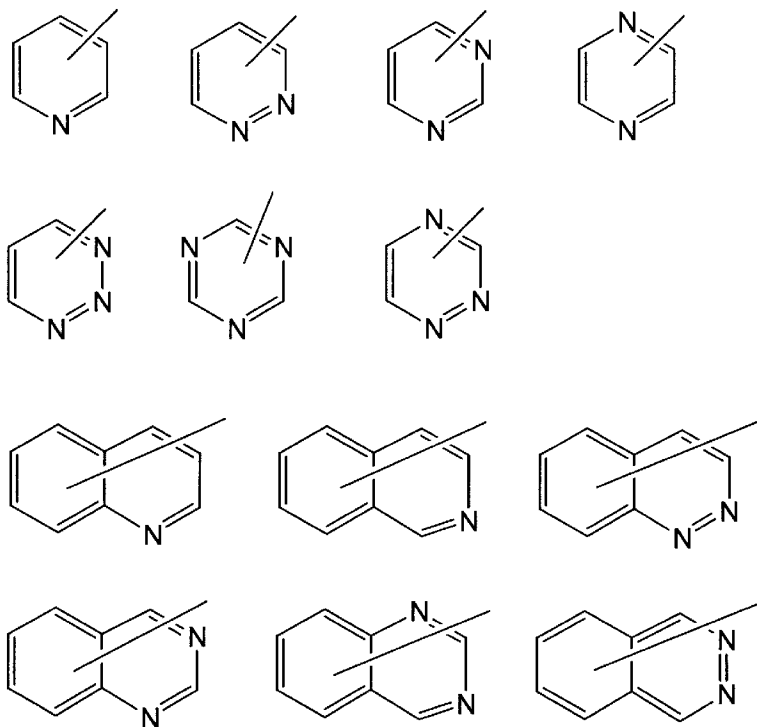
[0120] $A \times$ の、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基としては、例えば、ベンゼン環基、ナフタレン環基、アントラセン環基等の芳香族炭化水素環基；ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ピリジン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、ピラゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、キノリン環基、フタラジン環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾピラゾール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、チアゾロピリジン環基、オキサゾロピリジン環基、チアゾロピラジン環基、オキサゾロピラジン環基、チアゾロピリダジン環基、オキサゾロピリダジン環基、チアゾロピリミジン環基、オキサゾロピリミジン環基等の芳香族複素環基；芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む基；芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数3～30のアルキル基；芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数4～30のアルケニル基；芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数4～30のアルキニル基；が挙げられる。

[0121] $A \times$ の好ましい具体例を以下に示す。但し、 $A \times$ は以下に示すものに限定されるものではない。なお、下記式中、「—」は環の任意の位置からのびる結合手を表す（以下にて同じである。）。

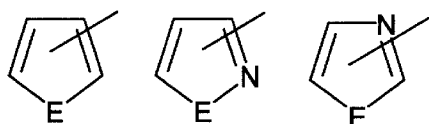
[0122] (1) 芳香族炭化水素環基

[0123]

[化23]

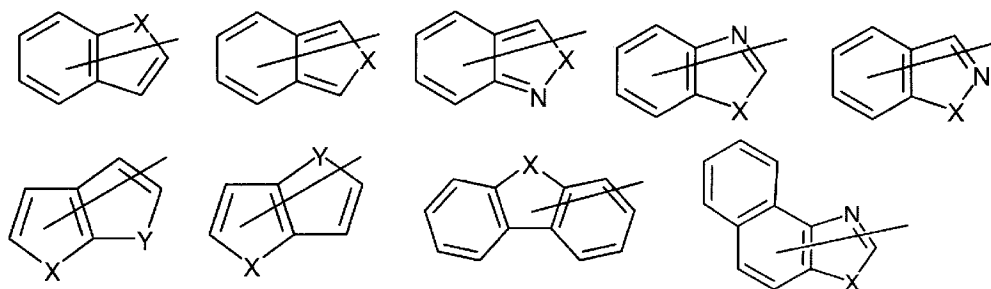


[0127] [化24]



[0128] 上記式中、Eは、 NR^{6a} 、酸素原子又は硫黄原子を表す。ここで、 R^{6a} は、水素原子；又は、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基を表す。

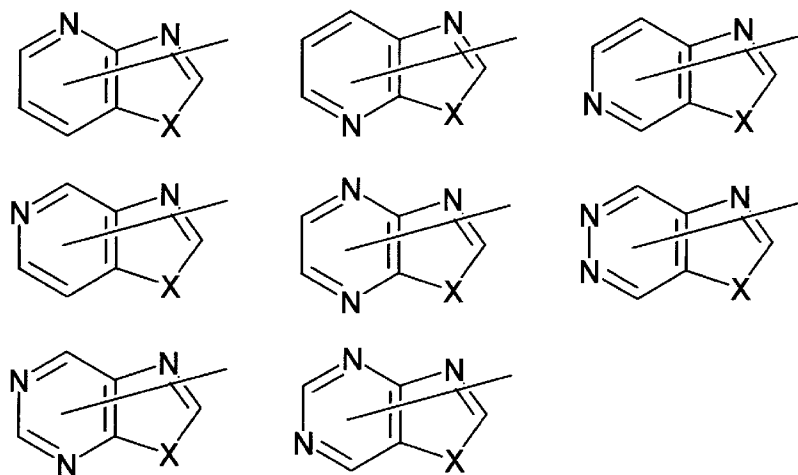
[0129] [化25]



[0130] 上記式中、X及びYは、それぞれ独立して、 NR^7 、酸素原子、硫黄原子、

—SO—、又は、—SO₂—を表す（ただし、酸素原子、硫黄原子、—SO—、—SO₂—が、それぞれ隣接する場合を除く。）。R⁷は、前記R^{6a}と同様の、水素原子；又は、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基を表す。

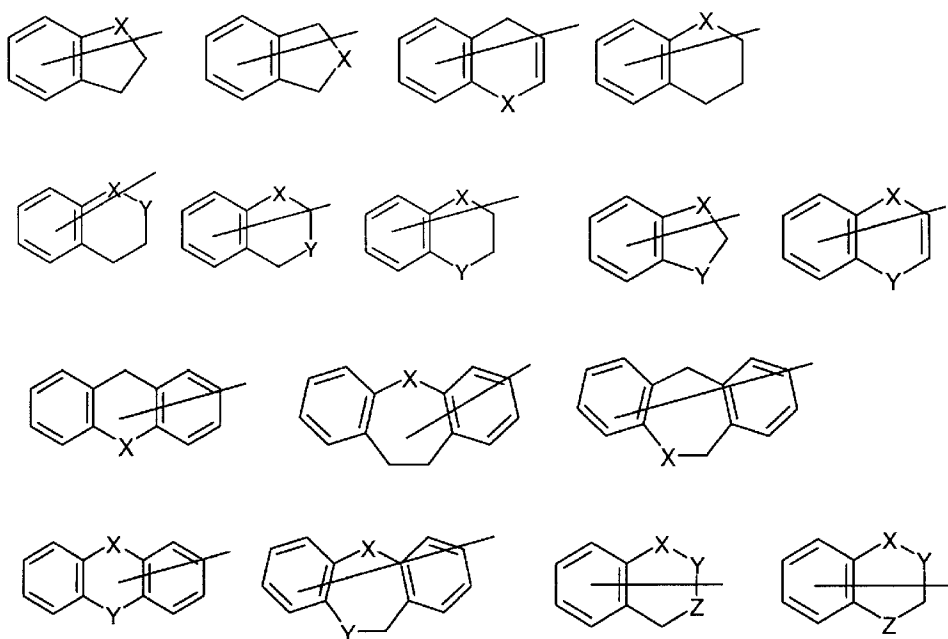
[0131] [化26]



[0132] （上記式中、Xは前記と同じ意味を表す。）

[0133] （3）芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む基

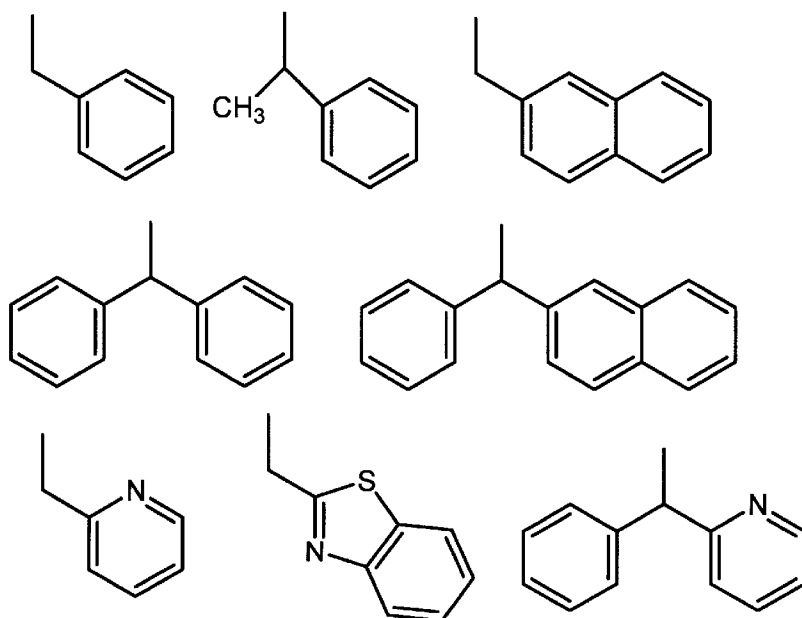
[0134] [化27]



[0135] (上記式中、X、及びYは、それぞれ独立して、前記と同じ意味を表す。
また、上記式中、Zは、NR⁷、酸素原子、硫黄原子、-SO-、又は、-SO₂-を表す(ただし、酸素原子、硫黄原子、-SO-、-SO₂-が、それぞれ隣接する場合を除く。))

[0136] (4) 芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、アルキル基

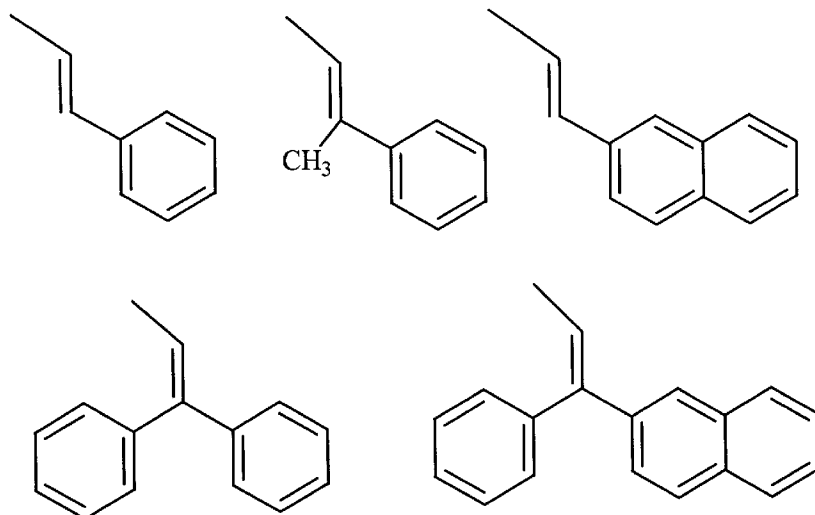
[0137] [化28]



[0138] (5) 芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、アルケニル基

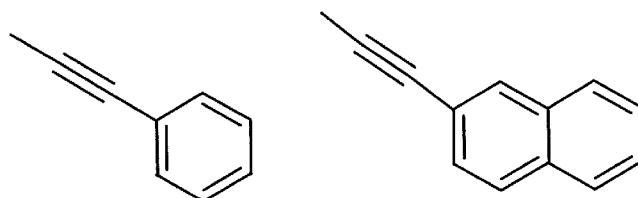
[0139]

[化29]



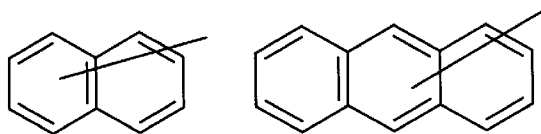
[0140] (6) 芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、アルキニル基

[0141] [化30]



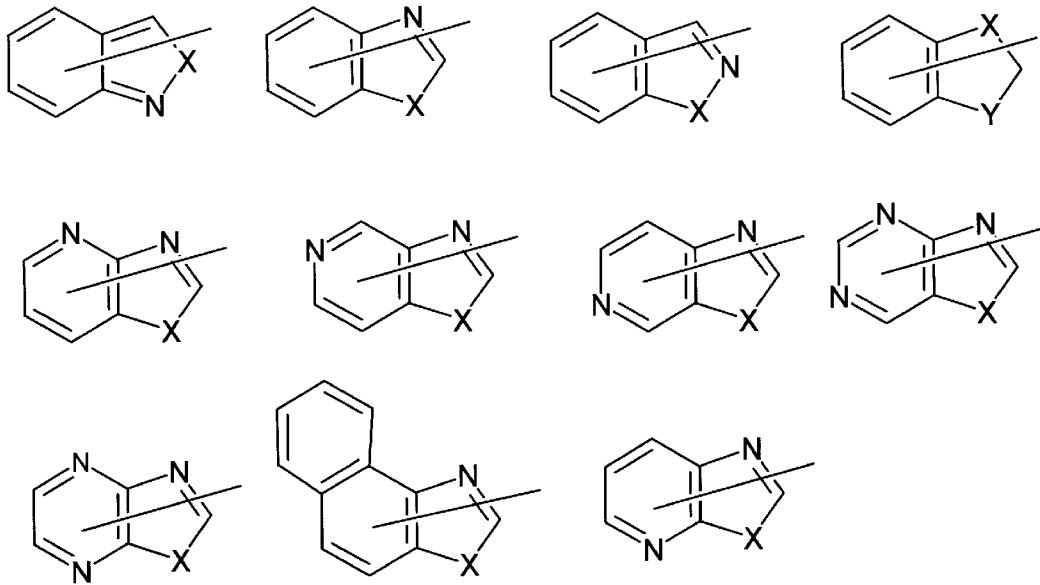
[0142] 上記したA×の中でも、炭素数6～30の芳香族炭化水素環基、炭素数4～30の芳香族複素環基、又は、芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む炭素数4～30の基であることが好ましく、下記に示すいずれかの基であることがより好ましい。

[0143] [化31]



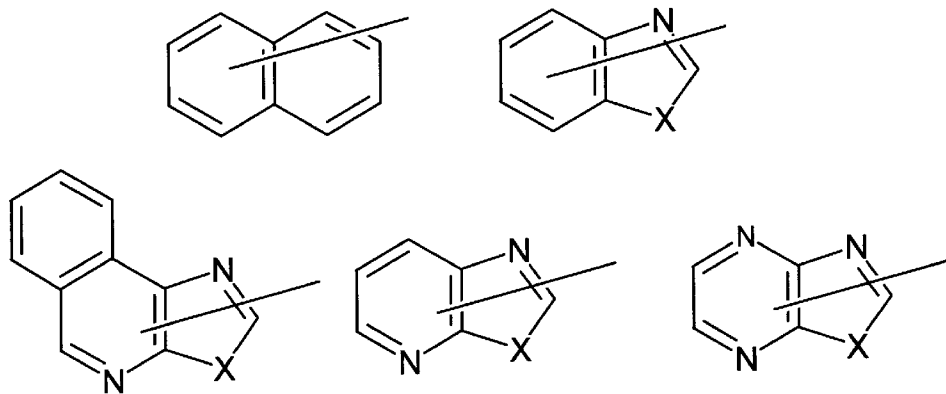
[0144]

[化32]



[0145] さらに、A^xは、下記に示すいずれかの基であることが更に好ましい。

[0146] [化33]



[0147] A^xが有する環は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；シアノ基；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素数2～6のアルケニル基；トリフルオロメチル基等の炭素数1～6のハロゲン化アルキル基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ニトロ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；-C(=O)-R⁸；-C(=O)-OR⁸；-SO₂R⁶；が挙げられる。ここでR⁸は、メチル基、エチル基等

の炭素数 1～6 のアルキル基；又は、フェニル基等の炭素数 6～14 のアール基；を表す。なかでも、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～6 のアルキル基、及び炭素数 1～6 のアルコキシ基が好ましい。

[0148] A^xが有する環は、同一又は相異なる置換基を複数有していてもよく、隣り合った二つの置換基が一緒になって結合して環を形成していてもよい。形成される環は、単環であってもよく、縮合多環であってもよい。

A^xの炭素数 2～30 の有機基の「炭素数」は、置換基の炭素原子を含まない有機基全体の総炭素数を意味する（後述する A^yにて同じである。）。

[0149] 前記式 (1) において、A^yは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～20 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 3～12 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～20 のアルキニル基、 $-C(=O)-R^3$ 、 $-SO_2-R^4$ 、 $-C(=S)NH-R^9$ 、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数 2～30 の有機基を表す。ここで、R³は、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～20 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 3～12 のシクロアルキル基、又は、炭素数 5～12 の芳香族炭化水素環基を表す。R⁴は、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、フェニル基、又は、4-メチルフェニル基を表す。R⁹は、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2～20 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 3～12 のシクロアルキル基、又は、置換基を有していてもよい炭素数 5～20 の芳香族基を表す。

[0150] A^yの、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基の炭素数 1～20 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、1-メチルペンチル基、1-エチルペンチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、

n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基が挙げられる。置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基の炭素数は、1~12であることが好ましく、4~10であることが更に好ましい。

[0151] A^νの、置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルケニル基の炭素数2~20のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基が挙げられる。置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルケニル基の炭素数は、2~12であることが好ましい。

[0152] A^νの、置換基を有していてもよい炭素数3~12のシクロアルキル基の炭素数3~12のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基が挙げられる。

[0153] A^νの、置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルキニル基の炭素数2~20のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、2-プロピニル基（プロパルギル基）、ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチニル基、2-ペンチニル基、ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、2-オクチニル基、ノナニル基、デカニル基、7-デカニル基が挙げられる。

[0154] A^νの、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、及び置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルケニル基の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；シアノ基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキ

シ基等の炭素数 1～20 のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基等の、炭素数 1～12 のアルコキシ基で置換された炭素数 1～12 のアルコキシ基；ニトロ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3～8 のシクロアルキル基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数 3～8 のシクロアルキルオキシ基；テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロピラニル基、ジオキサソラニル基、ジオキサニル基等の炭素数 2～12 の環状エーテル基；フェノキシ基、ナフトキシ基等の炭素数 6～14 のアリールオキシ基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 等の、少なくとも 1 個がフッ素原子で置換された炭素数 1～12 のフルオロアルコキシ基；ベンゾフリル基；ベンゾピラニル基；ベンゾジオキサソリル基；ベンゾジオキサニル基； $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{7a}$ ； $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{7a}$ ； $-\text{SO}_2\text{R}^{8a}$ ； $-\text{SR}^{10}$ ； $-\text{SR}^{10}$ で置換された炭素数 1～12 のアルコキシ基；水酸基；が挙げられる。ここで、 R^{7a} 及び R^{10} は、それぞれ独立して、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、又は、炭素数 6～12 の芳香族炭化水素環基を表す。 R^{8a} は、前記 R^4 と同様の、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、フェニル基、又は、4-メチルフェニル基を表す。

[0155] A^y の、置換基を有していてもよい炭素数 3～12 のシクロアルキル基の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；シアノ基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1～6 のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数 1～6 のアルコキシ基；ニトロ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3～8 のシクロアルキル基； $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{7a}$ ； $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{7a}$ ； $-\text{SO}_2\text{R}^{8a}$ ；水酸基；が挙げられる。ここで R^{7a} 及び R^{8a} は、前記と同じ意味を表す。

[0156] A^y の、置換基を有していてもよい炭素数 2～20 のアルキニル基の置換基

としては、例えば、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、及び、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基の置換基と同様な置換基が挙げられる。

[0157] A^y の、 $-C(=O)-R^3$ で表される基において、 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、又は、炭素数5～12の芳香族炭化水素環基を表す。これらの具体例は、前記 A^y の、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基、及び、置換基を有していてもよい炭素数3～12のシクロアルキル基；並びに、前記 A^x で説明した芳香族炭化水素環基のうち炭素数が5～12のもの例として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0158] A^y の、 $-SO_2-R^4$ で表される基において、 R^4 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、又は、4-メチルフェニル基を表す。 R^4 の、炭素数1～20のアルキル基、及び炭素数2～20のアルケニル基の具体例は、前記 A^y の、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基の例として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0159] A^y の、 $-C(=S)NH-R^9$ で表される基において、 R^9 は、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、又は、置換基を有していてもよい炭素数5～20の芳香族基を表す。これらの具体例は、前記 A^y の、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3～12のシクロアルキル基；並びに、前記 A^x で説明した芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基等の芳香族基のうち炭素数が5～20のもの例として挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0160] A^yの、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基としては、前記A^xで説明したのと同様のものが挙げられる。

[0161] これらの中でも、A^yとしては、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基、 $-C(=O)-R^3$ 、 $-SO_2-R^4$ 、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基で表される基が好ましい。さらに、A^yとしては、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよい炭素数3～9の芳香族複素環基、置換基を有していてもよく芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む炭素数3～9の基、 $-C(=O)-R^3$ 、 $-SO_2-R^4$ で表される基が更に好ましい。ここで、R³、R⁴は前記と同じ意味を表す。

[0162] A^yの、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基で置換された炭素数1～12のアルコキシ基、フェニル基、シクロヘキシル基、炭素数2～12の環状エーテル基、炭素数6～14のアリーロキシ基、水酸基、ベンゾジオキサニル基、フェニルスルホニル基、4-メチルフェニルスルホニル基、ベンゾイル基、 $-SR^{10}$ が好ましい。ここで、R¹⁰は前記と同じ意味を表す。

[0163] A^yの、置換基を有していてもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、置

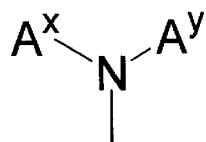
置換基を有してもよい炭素数 6～12 の芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい炭素数 3～9 の芳香族複素環基、置換基を有してもよく芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む炭素数 3～9 の基の置換基としては、フッ素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、シアノ基が好ましい。

[0164] また、 A^x と A^y は、一緒になって、環を形成していてもよい。かかる環としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数 4～30 の不飽和複素環、炭素数 6～30 の不飽和炭素環が挙げられる。

[0165] 前記炭素数 4～30 の不飽和複素環、及び、炭素数 6～30 の不飽和炭素環は、特に制約はなく、芳香族性を有していても有していなくてもよい。

A^x と A^y が一緒になって形成される環としては、例えば、下記に示す環が挙げられる。なお、下記に示す環は、式(1)中の

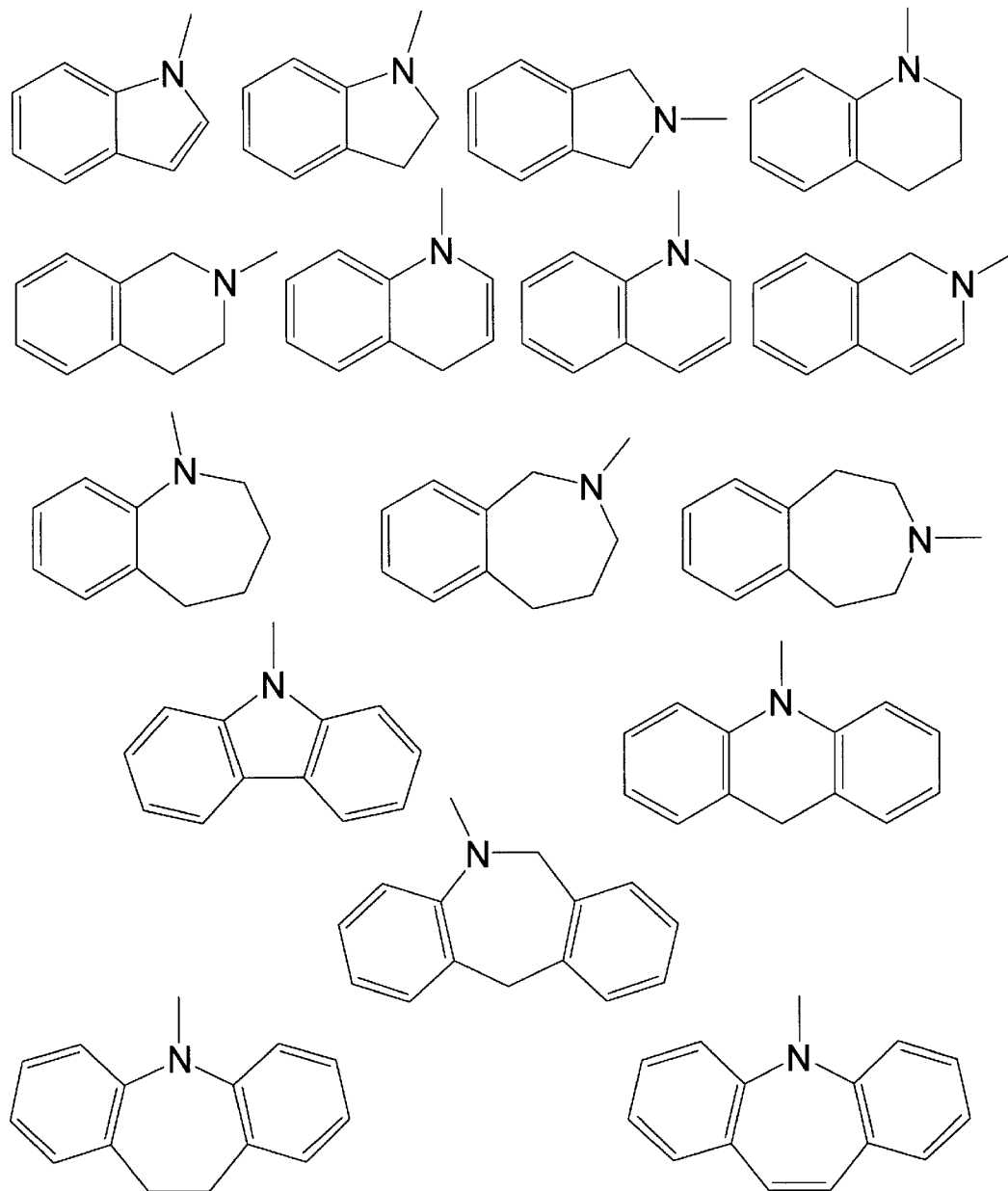
[0166] [化34]



[0167] として表される部分を示すものである。

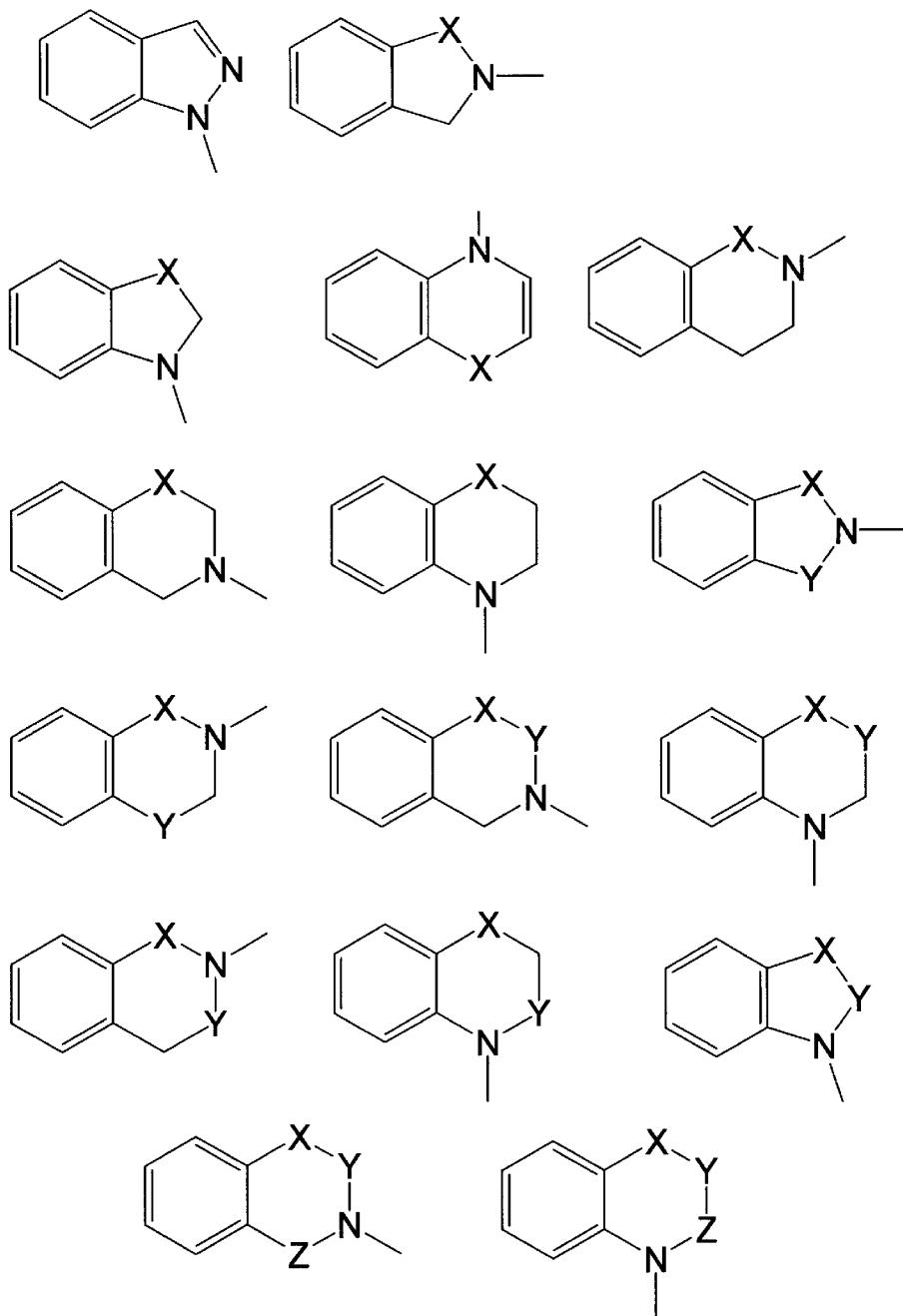
[0168]

[化35]



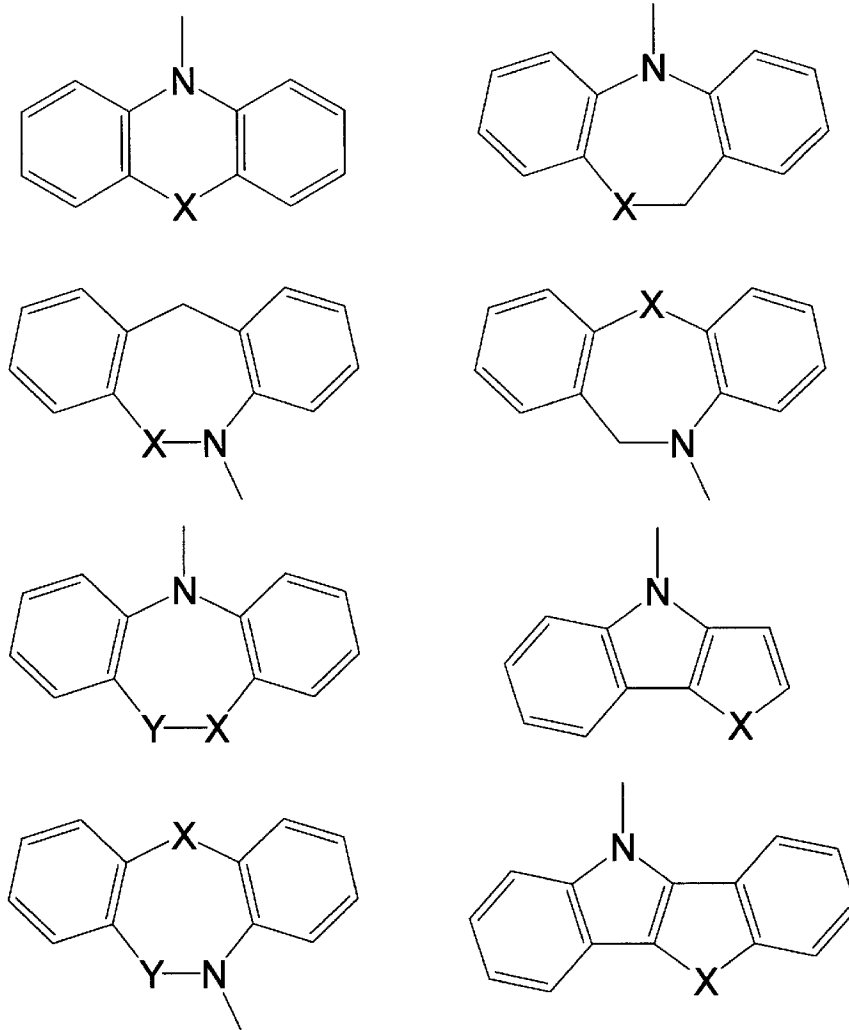
[0169]

[化36]



[0170]

[化37]



[0171] (式中、X、Y、Zは、前記と同じ意味を表す。)

また、これらの環は置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、 A^x が有する芳香環の置換基として説明したのと同様のものが挙げられる。

[0172] A^x と A^y に含まれる π 電子の総数は、本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、4以上24以下であるのが好ましく、6以上20以下であるのがより好ましく、6以上18以下であるのが更により好ましい。

[0173] A^x と A^y の好ましい組み合わせとしては、下記の組み合わせ(α)及び組み合わせ(β)が挙げられる。

(α) A^x が炭素数4~30の、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、又は、芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む基であり、 A^y が水素原

子、炭素数3～8のシクロアルキル基、（ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、若しくは炭素数3～8のシクロアルキル基）を置換基として有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素環基、（ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基）を置換基として有していてもよい炭素数3～9の芳香族複素環基、（ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基）を置換基として有していてもよく芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む炭素数3～9の基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルケニル基、又は、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基であり、当該置換基が、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基で置換された炭素数1～12のアルコキシ基、フェニル基、シクロヘキシル基、炭素数2～12の環状エーテル基、炭素数6～14のアリールオキシ基、水酸基、ベンゾジオキサニル基、ベンゼンスルホニル基、ベンゾイル基及び $-SR^{10}$ のいずれかである組み合わせ。

（ β ） A^x と A^y が一緒になって不飽和複素環又は不飽和炭素環を形成している組み合わせ。

ここで、 R^{10} は前記と同じ意味を表す。

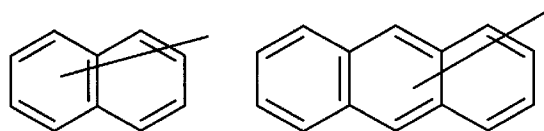
[0174] A^x と A^y のより好ましい組み合わせとしては、下記の組み合わせ（ γ ）が挙げられる。

（ γ ） A^x が下記構造を有する基のいずれかであり、 A^y が水素原子、炭素数3～8のシクロアルキル基、（ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、若しくは炭素数3～8のシクロアルキル基）を置換基として有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素環基、（ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基）を置換基として有していてもよい炭素数3～9の芳香族複素環基、（ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6

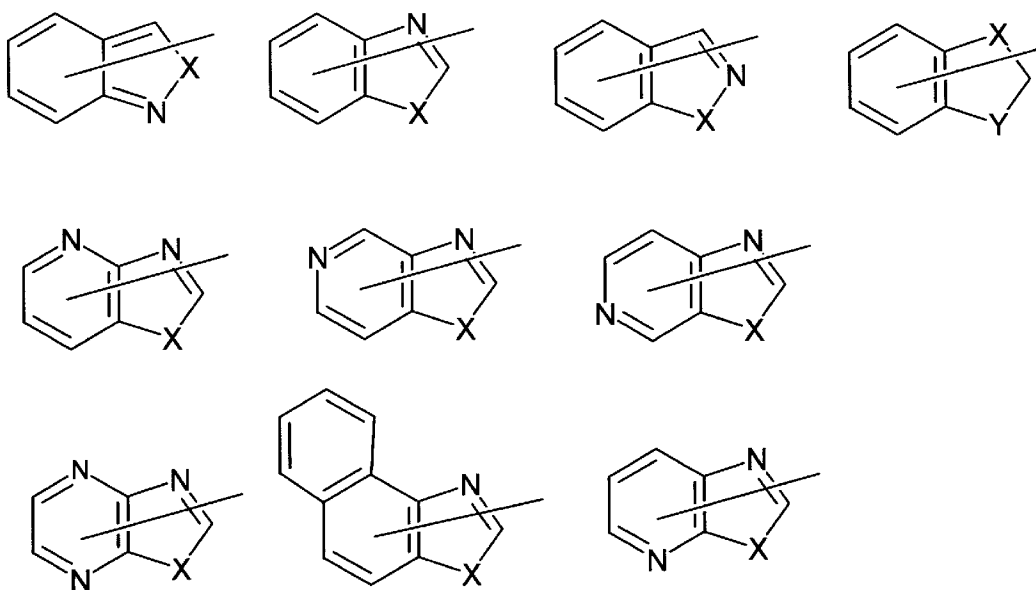
のアルコキシ基、シアノ基)を置換基として有していてもよく芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む炭素数3~9の基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルケニル基、又は、置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルキニル基であり、当該置換基が、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~12のアルコキシ基で置換された炭素数1~12のアルコキシ基、フェニル基、シクロヘキシル基、炭素数2~12の環状エーテル基、炭素数6~14のアリールオキシ基、水酸基、ベンゾジオキサニル基、ベンゼンスルホニル基、ベンゾイル基、 $-SR^{10}$ のいずれかである組み合わせ。

ここで、 R^{10} は前記と同じ意味を表す。

[0175] [化38]



[0176] [化39]



[0177] (式中、X、Yは、前記と同じ意味を表す。)

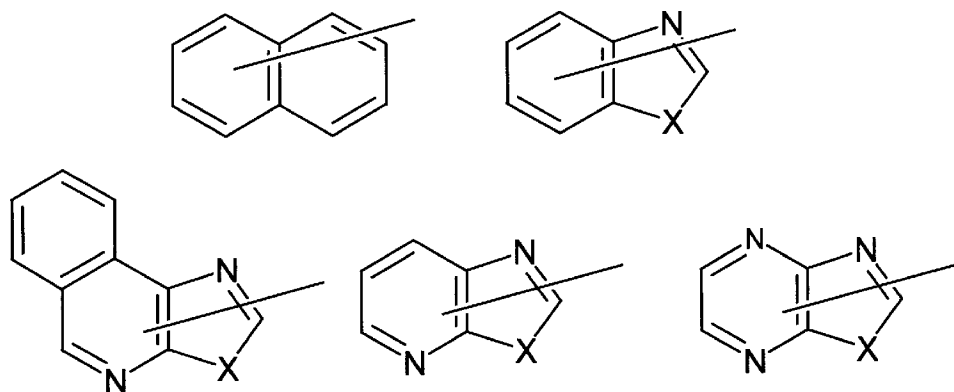
A^x と A^y の特に好ましい組み合わせとしては、下記の組み合わせ(δ)が

挙げられる。

(δ) A^xが下記構造を有する基のいずれかであり、A^yが水素原子、炭素数3～8のシクロアルキル基、(ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、若しくは炭素数3～8のシクロアルキル基)を置換基として有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素環基、(ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基)を置換基として有していてもよい炭素数3～9の芳香族複素環基、(ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基)を置換基として有していてもよく芳香族炭化水素環及び複素環の組み合わせを含む炭素数3～9の基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルケニル基、又は、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基であり、当該置換基が、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～12のアルコキシ基で置換された炭素数1～12のアルコキシ基、フェニル基、シクロヘキシル基、炭素数2～12の環状エーテル基、炭素数6～14のアリールオキシ基、水酸基、ベンゾジオキサニル基、ベンゼンスルホニル基、ベンゾイル基、及び、-SR¹⁰のいずれかである組み合わせ。

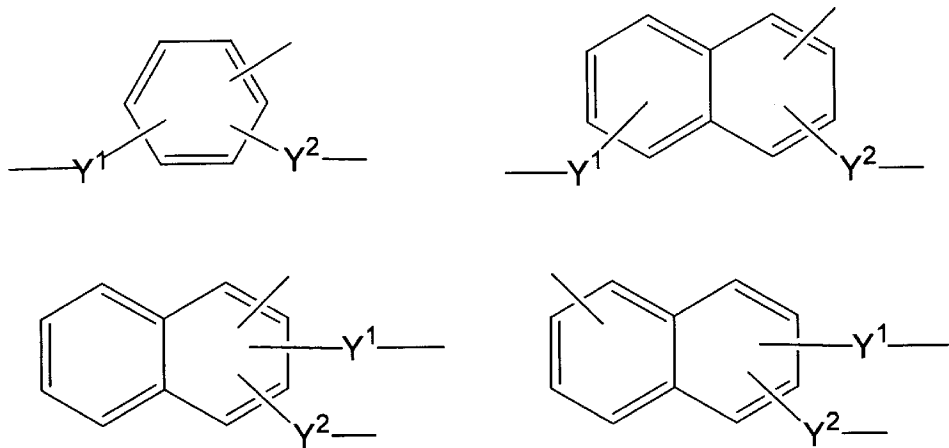
下記式中、Xは前記と同じ意味を表す。ここで、R¹⁰は前記と同じ意味を表す。

[0178] [化40]



[0179] 前記式(1)において、A¹は、置換基を有していてもよい三価の芳香族基を表す。三価の芳香族基としては、三価の炭素環式芳香族基であってもよく、三価の複素環式芳香族基であってもよい。本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、三価の炭素環式芳香族基が好ましく、三価のベンゼン環基又は三価のナフタレン環基がより好ましく、下記式に示す三価のベンゼン環基又は三価のナフタレン環基がさらに好ましい。なお、下記式においては、結合状態をより明確にすべく、置換基Y¹、Y²を便宜上記載している(Y¹、Y²は、前記と同じ意味を表す。以下にて同じ。)

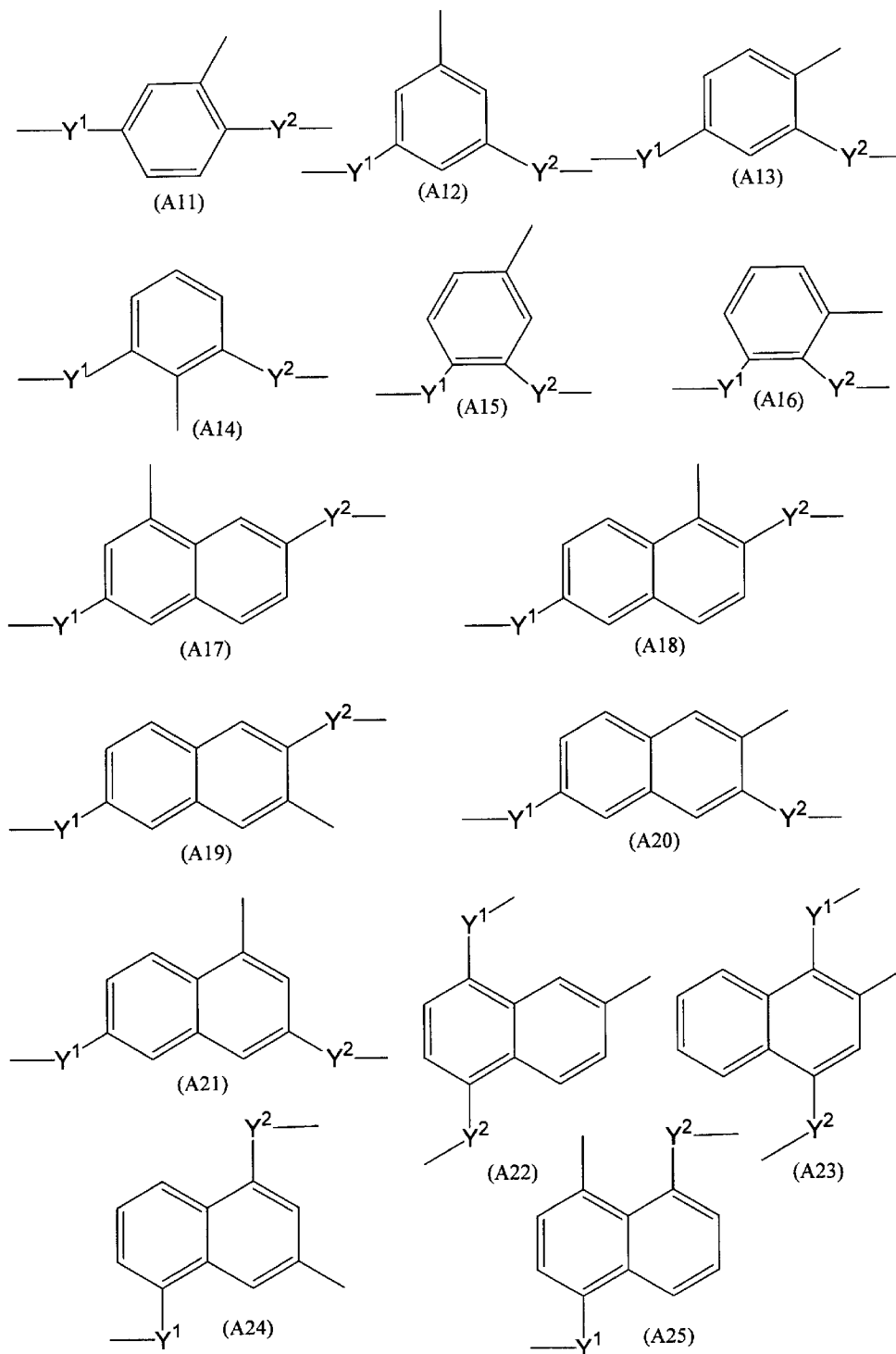
[0180] [化41]



[0181] これらの中でも、A¹としては、下記に示す式(A11)～(A25)で表される基がより好ましく、式(A11)、(A13)、(A15)、(A19)、(A23)で表される基がさらに好ましく、式(A11)、(A23)で表される基が特に好ましい。

[0182]

[化42]



[0183] A¹の、三価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、前記A×の芳香環の置換基として説明したのと同様のものが挙げられる。A¹としては、置換基を有さないものが好ましい。

[0184] 前記式(1)において、 A^2 及び A^3 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数3～30の二価の脂環式炭化水素基を表す。炭素数3～30の二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、炭素数3～30のシクロアルカンジイル基、炭素数10～30の二価の脂環式縮合環基が挙げられる。

[0185] 炭素数3～30のシクロアルカンジイル基としては、例えば、シクロプロパンジイル基；シクロブタン-1, 2-ジイル基、シクロブタン-1, 3-ジイル基等のシクロブタンジイル基；シクロペンタン-1, 2-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基等のシクロペンタンジイル基；シクロヘキサン-1, 2-ジイル基、シクロヘキサン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基等のシクロヘキサンジイル基；シクロヘプタン-1, 2-ジイル基、シクロヘプタン-1, 3-ジイル基、シクロヘプタン-1, 4-ジイル基等のシクロヘプタンジイル基；シクロオクタン-1, 2-ジイル基、シクロオクタン-1, 3-ジイル基、シクロオクタン-1, 4-ジイル基、シクロオクタン-1, 5-ジイル基等のシクロオクタンジイル基；シクロデカン-1, 2-ジイル基、シクロデカン-1, 3-ジイル基、シクロデカン-1, 4-ジイル基、シクロデカン-1, 5-ジイル基等のシクロデカンジイル基；シクロドデカン-1, 2-ジイル基、シクロドデカン-1, 3-ジイル基、シクロドデカン-1, 4-ジイル基、シクロドデカン-1, 5-ジイル基等のシクロドデカンジイル基；シクロテトラデカン-1, 2-ジイル基、シクロテトラデカン-1, 3-ジイル基、シクロテトラデカン-1, 4-ジイル基、シクロテトラデカン-1, 5-ジイル基、シクロテトラデカン-1, 7-ジイル基等のシクロテトラデカンジイル基；シクロエイコサン-1, 2-ジイル基、シクロエイコサン-1, 10-ジイル基等のシクロエイコサンジイル基；が挙げられる。

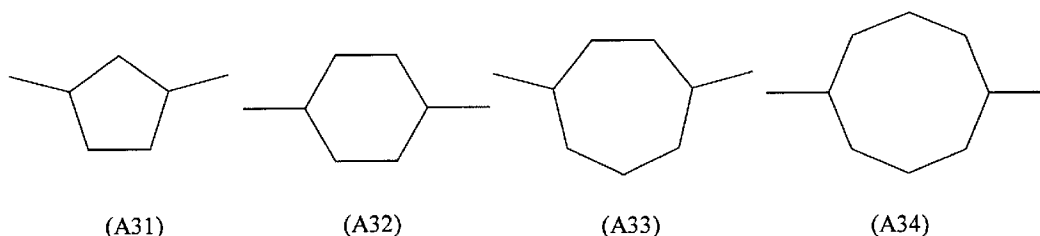
[0186] 炭素数10～30の二価の脂環式縮合環基としては、例えば、デカリン-2, 5-ジイル基、デカリン-2, 7-ジイル基等のデカリンジイル基；アダマンタン-1, 2-ジイル基、アダマンタン-1, 3-ジイル基等のアダマ

ンタンジイル基；ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 3-ジイル基、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 5-ジイル基、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 6-ジイル基等のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンジイル基；が挙げられる。

[0187] これらの二価の脂環式炭化水素基は、任意の位置に置換基を有していてもよい。置換基としては、前記A^xの芳香環の置換基として説明したものと同様のものが挙げられる。

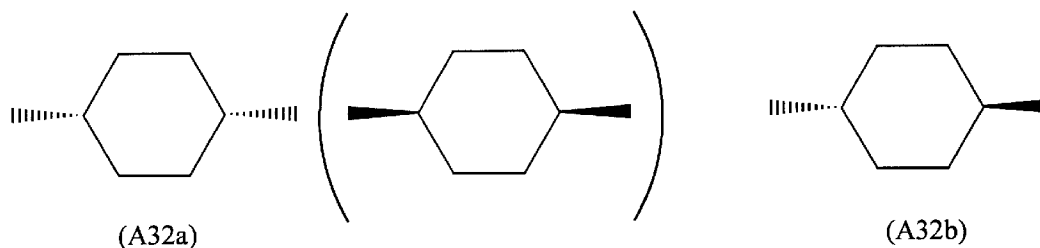
[0188] これらの中でも、A²及びA³としては、炭素数3～12の二価の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数3～12のシクロアルカンジイル基がより好ましく、下記式(A31)～(A34)で表される基がさらに好ましく、下記式(A32)で表される基が特に好ましい。

[0189] [化43]



[0190] 前記炭素数3～30の二価の脂環式炭化水素基は、Y¹及びY³（又はY²及びY⁴）と結合する炭素原子の立体配置の相違に基づく、シス型及びトランス型の立体異性体が存在しうる。例えば、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基の場合には、下記に示すように、シス型の異性体(A32a)とトランス型の異性体(A32b)が存在し得る。

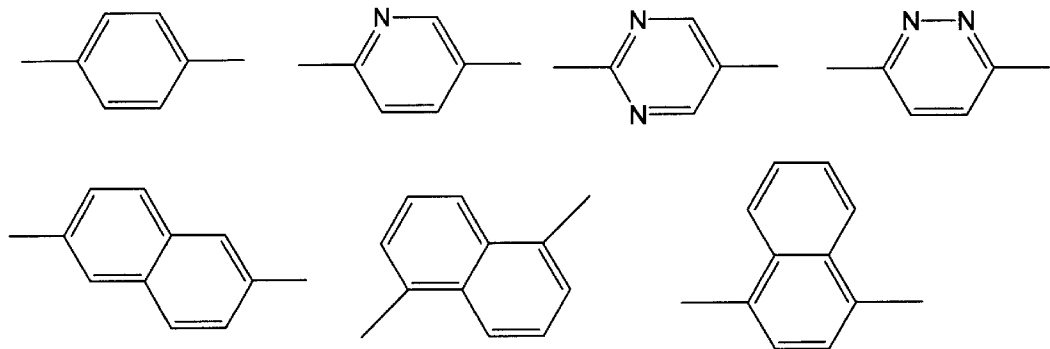
[0191] [化44]



[0192] 前記炭素数3～30の二価の脂環式炭化水素基は、シス型であってもよく、トランス型であってもよく、シス型及びトランス型の異性体混合物であってもよい。中でも、配向性が良好であることから、トランス型あるいはシス型であるのが好ましく、トランス型がより好ましい。

[0193] 前記式(1)において、 A^4 及び A^5 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい、炭素数6～30の二価の芳香族基を表す。 A^4 及び A^5 の芳香族基は、単環のものであっても、多環のものであってもよい。 A^4 及び A^5 の好ましい具体例としては、下記のもの挙げられる。

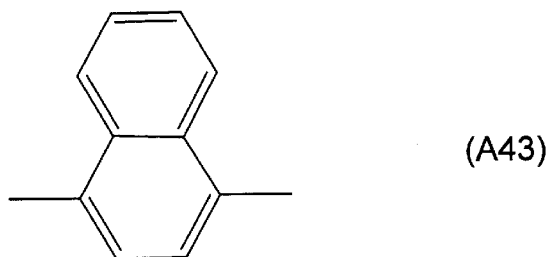
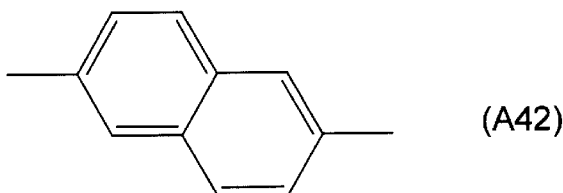
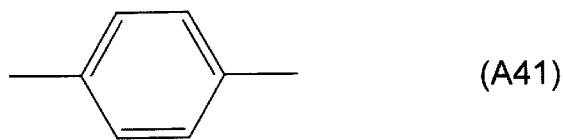
[0194] [化45]



[0195] 上記 A^4 及び A^5 の二価の芳香族基は、任意の位置に置換基を有していてもよい。当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、 $-C(=O)-OR^{8b}$ 基；が挙げられる。ここで R^{8b} は、炭素数1～6のアルキル基である。なかでも、置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基が好ましい。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子がより好ましく、炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0196] これらの中でも、本発明の所望の効果をより良好に発現させる観点から、 A^4 及び A^5 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい、下記式(A41)、(A42)又は(A43)で表される基がより好ましく、置換基を有していてもよい式(A41)で表される基が特に好ましい。

[0197] [化46]



[0198] 前記式(1)において、Q¹は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を示す。置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、前記A^νで説明した置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基のうち、炭素数が1～6のものが挙げられる。これらの中でも、Q¹は、水素原子及び炭素数1～6のアルキル基が好ましく、水素原子及びメチル基がより好ましい。

[0199] 前記式(1)において、mは、それぞれ独立に、0又は1を表す。中でも、mは好ましくは1である。

[0200] 化合物(i)は、例えば、国際公開第2012/147904号に記載される、ヒドラジン化合物とカルボニル化合物との反応により製造しうる。

[0201] [4. 3. 光重合開始剤]

コレステリック液晶材料は、重合反応を効率的に行う観点から、光重合開始剤を含有しうる。

[0202] 光重合開始剤としては、共に用いる重合性液晶化合物に存在する重合性基の種類に応じて適宜なものを選択して使用しうる。例えば、重合性基が、ラ

ジカル重合性であればラジカル重合開始剤を、アニオン重合性の基であればアニオン重合開始剤を、カチオン重合性の基であればカチオン重合開始剤を、それぞれ使用しうる。

[0203] 当該光重合開始剤としては、紫外線又は可視光線によってラジカル又は酸を発生させる既知の化合物が使用できる。具体的には、ベンゾイン、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン、ピアセチル、アセトフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンジルイソブチルエーテル、テトラメチルチウラムモノ(ジ)スルフィド、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、メチルベンゾイルフォーマート、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、 β -アイオノン、 β -ブロモスチレン、ジアゾアミノベンゼン、 α -アミルシンナミックアルデヒド、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-クロロベンゾフェノン、pp'-ジクロロベンゾフェノン、pp'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-プロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ジフェニルスルフィド、ビス(2, 6-メトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、アントラセンベンゾフェノン、 α -クロロアントラキノン、ジフェニルジスルフィド、ヘキサクロルブタジエン、ペン

タクロルブタジエン、オクタクロロブテン、1-クロルメチルナフタレン、1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(*o*-ベンゾイルオキシム)]や1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン1-(*o*-アセチルオキシム)などのカルバゾールオキシム化合物、(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、3-メチル-2-ブチニルテトラメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-(*p*-フェニルチオフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。また、所望する物性に依じて2種以上の化合物を混合することができ、必要に応じて既知の光増感剤や重合促進剤としての三級アミン化合物を添加して硬化性をコントロールすることもできる。

[0204] 光ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、チバスペシャルティーケミカルズ社製の商品名 I r g a c u r e 9 0 7、商品名 I r g a c u r e 1 8 4、商品名 I r g a c u r e 3 6 9、商品名 I r g a c u r e 6 5 1 及び商品名 I r g a c u r e O X E 0 2 等が挙げられる。

[0205] 前記アニオン重合開始剤としては、例えば、アルキルリチウム化合物；ビフェニル、ナフタレン、ピレン等の、モノリチウム塩又はモノナトリウム塩；ジリチウム塩やトリリチウム塩等の多官能性開始剤；等が挙げられる。

[0206] また、前記カチオン重合開始剤としては、例えば、硫酸、リン酸、過塩素酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のプロトン酸；三フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズのようなルイス酸；芳香族オニウム塩又は芳香族オニウム塩と、還元剤との併用系；が挙げられる。

これらの重合開始剤は一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0207] また、前記重合性液晶化合物、及び必要に応じて用いられる他の共重合可能な単量体等との(共)重合を行うために、コレステリック液晶材料は、必要に応じて、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤等の機能性化合物を含有しうる。

[0208] コレステリック液晶材料における光重合開始剤の配合割合は、コレステリック液晶化合物100重量部に対して、通常0.03～7重量部である。

[0209] [4.4. コレステリック液晶材料の他の成分]

コレステリック液晶材料は、表面張力を調整するために、界面活性剤を含有しうる。当該界面活性剤としては、特に限定はないが、通常、ノニオン系界面活性剤が好ましい。当該ノニオン系界面活性剤としては、市販品を用いる。例えば、分子量が数千程度のオリゴマーであるノニオン系界面活性剤、例えば、セイミケミカル（株）製KH-40等が挙げられる。コレステリック液晶材料がコレステリック液晶化合物及び界面活性剤を含有する場合において、界面活性剤の配合割合は、コレステリック液晶化合物100重量部に対し、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～2重量部である。

[0210] コレステリック液晶材料は、上記成分の他、金属、金属錯体、染料、顔料、蛍光材料、燐光材料、レベリング剤、チキソ剤、ゲル化剤、多糖類、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗酸化剤、イオン交換樹脂、酸化チタン等の金属酸化物などの任意の添加剤を含有しうる。

実施例

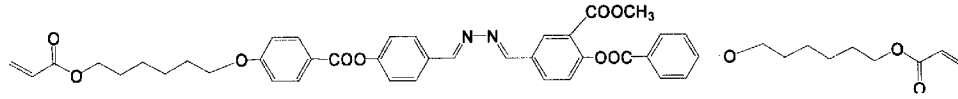
[0211] [実施例1]

(1-1. コレステリック液晶材料の調製)

下記式(1)に示す重合性液晶化合物(国際公開第2009/41512号に記載の方法にて製造)100部と、重合性キラル化合物(BASF社製「LC756」)6部と、光重合開始剤(BASF社製「イルガキュア379G」)4部と、界面活性剤(DIC社製「メガファック F470」)0.2部と、溶媒としてシクロペンタノン150部とを混合して、コレステリック液晶材料を得た。

[0212]

[化47]



(1)

[0213] (1-2. コレスティック樹脂カプセル)

5 wt %ゼラチン（商品名「ゼラチンNEWシルバー顆粒」、中部物産貿易社製）水溶液80 gに、界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）0.08 gを添加し、分散媒を調製した。これに、(1-1)で得たコレスティック液晶材料1 gを添加し、混合物とした。混合物を、ミキサー（商品名「ポリトロンホモジナイザー PT10-35GT」、セントラル科学貿易社製）により、50℃において、500 rpmにて10分間攪拌した。攪拌終了後、温度を上げるために、エチレングリコール152 gを加え、混合物を120℃に加熱したところ、混合物中の粒子が緑色に呈色した。

混合物に、1000 mJ/cm²の紫外線を照射し、粒子中のコレスティック液晶材料を硬化させた。これにより、混合物中に、コレスティック樹脂カプセルを形成した。

混合物を濾過することにより、混合物中のコレスティック樹脂カプセルを濾取した。濾取したコレスティック樹脂カプセルを80℃で乾燥させた。これにより、数平均粒子径4 μmのコレスティック樹脂カプセルを得た。得られたコレスティック樹脂カプセルの選択反射帯域は520~600 nm、選択反射帯域の半値幅は80 nmであった。

[0214] (1-3. 表示媒体)

脂環式構造含有重合体を含む樹脂フィルム（商品名「ゼオノアフィルム ZF16-100」、日本ゼオン株式会社製、厚さ100 μm）の一方の表面に、コロナ処理を施し、印刷対象のフィルムを調製した。

(1-2)で得たコレスティック樹脂カプセルを、透明インキ（東洋インキ株式会社製、商品名「アクワ@VCM レジウサー」）に添加し、カプセル含有インキを調製した。カプセル含有インキ中のコレスティック樹脂カプセル

セルの割合は20重量%とした。

100線の版を備えるグラビア印刷機を用意した。カプセル含有インキをグラビア印刷機に充填し、1時間空運転を行った。「空運転」とは、印刷対象のフィルムを供給しない状態で、グラビア印刷機を稼働させ印刷の操作を行うことを意味する。よって、インキは版に着いた状態である。

空運転時間経過後、印刷対象のフィルムをグラビア印刷機に供給し、カプセル含有インキによる印刷を行った。かかる印刷により、フィルムの表面に、コレステリック樹脂カプセルを含む、幅200mm、厚さ10 μ mの帯状の表示層を形成した。これにより、フィルム及び表示層を含む表示媒体を得た。

表示層は、白色の蛍光灯の照明下で観察した際、緑色の色調を有する層であった。得られた表示層の中央部の100mm \times 100mmの矩形の領域を、ルーペを通した目視にて観察した。その結果、版のつまりによる印刷の不具合は見出されなかった。

さらに、表示層について、右円偏光板を介した観察及び左円偏光板を介した観察を行った。右円偏光板としてはMCPR-4 (MeCan社製)、左円偏光板としてはMCPL-4 (MeCan社製)を用いた(以下において同じ)。その結果、右円偏光板を介した観察では、表示層は黒色の層として観察され、左円偏光板を介した観察では、表示層は緑色の層として観察された。

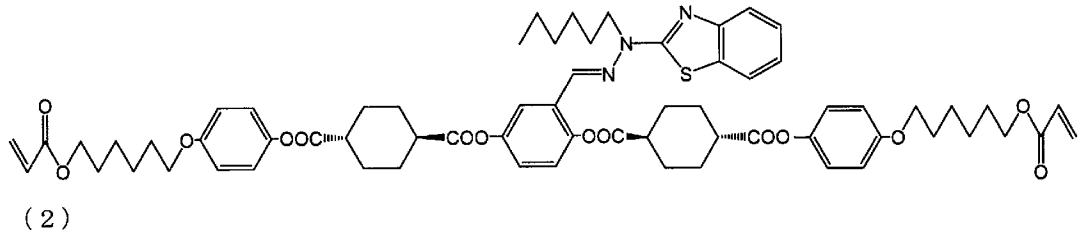
[0215] [実施例2]

(2-1. コレステリック液晶材料の調製)

下記式(2)に示す重合性液晶化合物(屈折率異方性 $\Delta n = 0.07$ 、液晶相から等方性相への相転移温度が200 $^{\circ}$ C以上、結晶相から液晶相への相転移温度が102 $^{\circ}$ C)1部と、カイラル剤(BASF社製「LC756」)0.13部と、光重合開始剤(BASF社製「イルガキュア379」)0.035部と、界面活性剤(AGCセイケミカル社製「s242」)0.0013部と、溶媒としてシクロペンタノン1.5部とを混合して、液晶性組成

物を得た。

[0216] [化48]



[0217] (2-2. コレステリック樹脂カプセル)

5 wt %ゼラチン（商品名「ゼラチンNEWシルバー顆粒」、中部物産貿易社製）水溶液80 gに、界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）0.08 gを添加し、分散媒を調製した。これに、(2-1)で得たコレステリック液晶材料1 gを添加し、混合物とした。混合物を、ミキサー（商品名「ポリトロンホモジナイザー PT10-35GT」、セントラル科学貿易社製）により、50℃において、500 rpmにて10分間攪拌した。攪拌終了後、混合物を85℃に加熱したところ、混合物中の粒子が緑色に呈色した。

混合物に、1000 mJ/cm²の紫外線を照射し、粒子中のコレステリック液晶材料を硬化させた。これにより、混合物中に、コレステリック樹脂カプセルを形成した。

混合物を濾過することにより、混合物中のコレステリック樹脂カプセルを濾取した。濾取したコレステリック樹脂カプセルを80℃で乾燥させた。これにより、数平均粒子径4 μmのコレステリック樹脂カプセルを得た。得られたコレステリック樹脂カプセルの選択反射帯域は540~580 nm、選択反射帯域の半値幅は40 nmであった。

[0218] (2-3. 表示媒体)

以下の変更点の他は、実施例1の(1-3)と同じ操作により、表示媒体を得て評価した。

・実施例1の(1-2)で得たコレステリック樹脂カプセルに代えて、(

2-2) で得たコレステリック樹脂カプセルを用いた。

得られた表示媒体の表示層は、白色の蛍光灯の照明下で観察した際、緑色の色調を有する層であった。版のつまりによる印刷の不具合は見出されなかった。右円偏光板を介した観察では、表示層は黒色の層として観察され、左円偏光板を介した観察では、表示層は緑色の層として観察された。

[0219] 〔実施例3〕

以下の変更点の他は、実施例1と同じ操作により、コレステリック樹脂カプセル及び表示媒体を得て評価した。

・実施例1の(1-2)において、5wt%ゼラチン水溶液80gに代えて、ポリビニルアルコール(商品名「PVA 363170、ALDRICH製)10wt%水溶液80gを用いた。また、エチレングリコールの添加量を144gに変更した。

得られたコレステリック樹脂カプセルの数平均粒子径は5 μ mであった。得られたコレステリック樹脂カプセルの選択反射帯域は520~600nm、選択反射帯域の半値幅は80nmであった。

得られた表示媒体の表示層は、白色の蛍光灯の照明下で観察した際、緑色の色調を有する層であった。版のつまりによる印刷の不具合は見出されなかった。右円偏光板を介した観察では、表示層は黒色の層として観察され、左円偏光板を介した観察では、表示層は緑色の層として観察された。

[0220] 〔実施例4〕

(4-1. コレステリック樹脂カプセル)

ポリビニルアルコール(商品名「PVA 363170、ALDRICH製)10wt%水溶液80gに、界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)0.08gを添加し、分散媒を調製した。これに、実施例1の(1-1)で得たコレステリック液晶材料1gを添加し、混合物とした。混合物を、ミキサー(商品名「ポリトロンホモジナイザー PT10-35GT」、セントラル科学貿易社製)により、50℃において、500rpmにて10分間攪拌した。攪拌終了後、混合物を100℃に加熱し、100mJ

／ cm^2 の紫外線を照射した。その後、エチレングリコール152gを加え、混合物を120℃に加熱し、1000mJ／ cm^2 の紫外線を照射し、粒子中のコレステリック液晶材料を硬化させた。これにより、混合物中に、コレステリック樹脂カプセルを形成した。

混合物を濾過することにより、混合物中のコレステリック樹脂カプセルを濾取した。濾取したコレステリック樹脂カプセルを80℃で乾燥させた。これにより、数平均粒子径5 μm のコレステリック樹脂カプセルを得た。得られたコレステリック樹脂カプセルの選択反射帯域は400～800nm、選択反射帯域の半値幅は400nmであった。

[0221] (4-2. 表示媒体)

以下の変更点の他は、実施例1の(1-3)と同じ操作により、表示媒体を得て評価した。

・実施例1の(1-2)で得たコレステリック樹脂カプセルに代えて、(4-1)で得たコレステリック樹脂カプセルを用いた。

得られた表示媒体の表示層は、白色の蛍光灯の照明下で観察した際、銀色の色調を有する層であった。版のつまりによる印刷の不具合は見出されなかった。右円偏光板を介した観察では、表示層は黒色の層として観察され、左円偏光板を介した観察では、表示層は銀色の層として観察された。

[0222] [実施例5]

(5-1. コレステリック樹脂カプセル)

以下の変更点の他は、実施例2の(2-1)～(2-2)と同じ操作により、コレステリック樹脂カプセルを得た。

・実施例2の(2-2)において、5wt%ゼラチン水溶液80gに代えて、ポリビニルアルコール(商品名「PVA 363170、ALDRICH製)10wt%水溶液80gを用いた。

得られたコレステリック樹脂カプセルの数平均粒子径は5 μm であった。得られたコレステリック樹脂カプセルの選択反射帯域は540～580nm、選択反射帯域の半値幅は40nmであった。

[0223] (5-2. 表示媒体)

以下の変更点の他は、実施例1の(1-3)と同じ操作により、表示媒体を得て評価した。

・実施例1の(1-2)で得たコレステリック樹脂カプセルに代えて、(5-1)で得たコレステリック樹脂カプセルを用いた。

得られた表示媒体の表示層は、白色の蛍光灯の照明下で観察した際、緑色の色調を有する層であった。版のつまりによる印刷の不具合は見出されなかった。右円偏光板を介した観察では、表示層は黒色の層として観察され、左円偏光板を介した観察では、表示層は緑色の層として観察された。

[0224] [実施例6]

脂環式構造含有重合体を含む樹脂フィルム(商品名「ゼオノアフィルムZF16-100」、日本ゼオン株式会社製、厚さ100 μ m)の一方の表面に、コロナ処理を施し、印刷対象のフィルムを調製した。

実施例4の(4-1)で得たコレステリック樹脂カプセルを、透明インキ(東洋インキ株式会社製、商品名「アクワ@VCM レジウサー」)に添加し、カプセル含有インキを調製した。カプセル含有インキ中のコレステリック樹脂カプセルの割合は40重量%とした。得られたコレステリック樹脂カプセルの選択反射帯域は400~800nm、選択反射帯域の半値幅は400nmであった。

100線の版を備えるグラビア印刷機を用意した。カプセル含有インキをグラビア印刷機に充填し、印刷対象のフィルムをグラビア印刷機に供給し、カプセル含有インキによる印刷を行った。かかる印刷により、フィルムの表面に、コレステリック樹脂カプセルを含む、幅100mm、厚さ10 μ mの帯状の表示層(A)を形成した。

帯状の表示層(A)の両側部に、インクジェット印刷にて、金属粒子を含む表示層(B)を形成した。表示層(B)形成用のインクとしては、商品名「Drycure AG-JB 0420B」(c-ink社製)を用いた。これにより、フィルム並びに表示層(A)及び表示層(B)を含む表示媒

体を得た。

表示層（A）及び（B）は、白色の蛍光灯の照明下で観察した際、いずれも銀色の色調を有する層であった。

さらに、表示層について、右円偏光板を介した観察及び左円偏光板を介した観察を行った。その結果、右円偏光板を介した観察では、表示層（A）は黒色の層として観察され、表示層（B）は銀色の層として観察された。左円偏光板を介した観察では、表示層（A）及び表示層（B）はいずれも銀色の層として観察された。

[0225] 〔実施例7〕

実施例5の（5-1）で得たコレステリック樹脂カプセルを透明インキ（東洋インキ株式会社製、商品名「アクワ@VCM レジウサー」）に添加し、カプセル含有インキを調製した。カプセル含有インキ中のコレステリック樹脂カプセルの割合は40重量%とした。

得られたカプセル含有インキを用いて、実施例6で得た表示媒体の表示層（A）及び（B）の上に、スクリーン印刷で「zeon」の文字を印刷し、文字の形状を有する表示層（C）を形成した。これにより、表示層（A）及び（B）、並びにこれらの一部を覆う表示層（C）を有する、表示媒体を得た。

表示層（A）及び（B）は、白色の蛍光灯の照明下で観察した際、いずれも銀色の色調を有する層であった。表示層（C）は、白色の蛍光灯の照明下で観察した、際緑色の色調を有する層であった。

さらに、表示層について、右円偏光板を介した観察及び左円偏光板を介した観察を行った。その結果、右円偏光板を介した観察では、表示層（A）は黒色の層として観察され、表示層（B）は銀色の層として観察され、表示層（C）は黒色の層として観察された。左円偏光板を介した観察では、表示層（A）及び表示層（B）はいずれも銀色の層として観察され、表示層（C）は緑色の層として観察された。

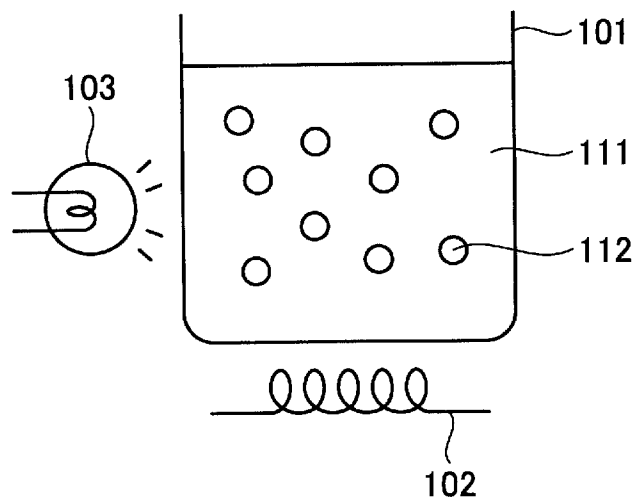
符号の説明

- [0226] 1 0 1 : 容器
1 0 2 : 加熱装置
1 0 3 : 光源
1 1 1 : 分散媒
1 1 2 : 液滴
2 0 0 : 表示媒体
2 1 2 : 液滴硬化物
2 3 1 : 基材
2 3 1 U : 基材の上面
3 0 0 : 表示媒体
3 1 3 : 液滴硬化物以外の粒子
4 0 0 : 表示媒体
R 2 1 : 表示層
R 3 1 : 表示層
R 4 1 : 表示層
R 4 2 : 表示層

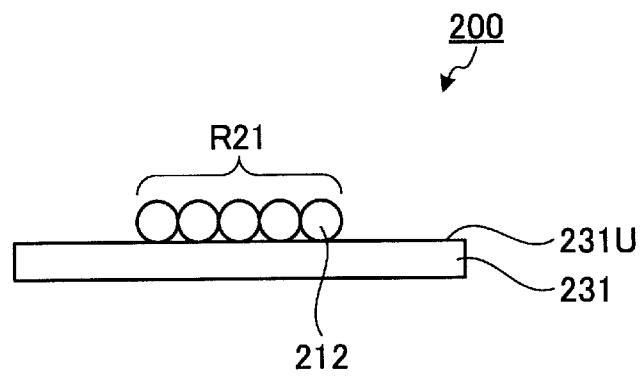
請求の範囲

- [請求項1] 真正性識別用の表示層を備える表示媒体であって、
前記表示層が、液滴硬化物を含み、
前記液滴硬化物が、コレステリック規則性を有する樹脂を含む、表示媒体。
- [請求項2] 前記液滴硬化物が、コレステリック液晶化合物を含む液晶材料の硬化物を含む、請求項1に記載の表示媒体。
- [請求項3] 前記表示層が、前記液滴硬化物を含む塗料の硬化物である、請求項1又は2に記載の表示媒体。
- [請求項4] 前記表示層が、前記液滴硬化物として、異なる色調を呈する複数種類の液滴硬化物を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の表示媒体。
- [請求項5] 前記表示層が金属粒子をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の表示媒体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の表示媒体の製造方法であって、
分散媒と、前記分散媒中に分散した、コレステリック液晶化合物を含む液晶材料の液滴とを含む分散液を調製する工程、
前記分散液の温度を調節し、それにより前記液滴において前記液晶材料の色調を所望の色調に調整する工程、
前記分散液中において前記液晶材料を前記所望の色調を呈した状態で硬化させ、それにより液滴硬化物を得る工程、及び
前記液滴硬化物を、基材の面上に設け、表示層を形成する工程を含む製造方法。

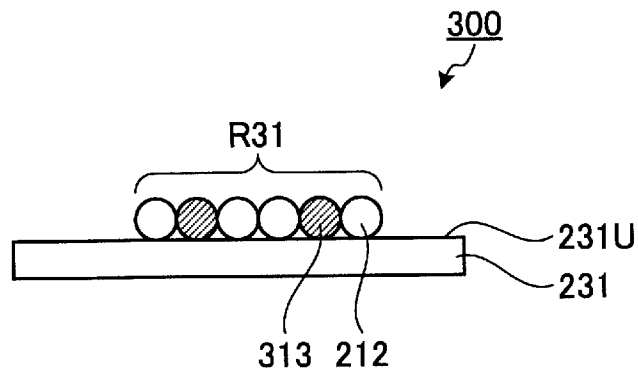
[図1]



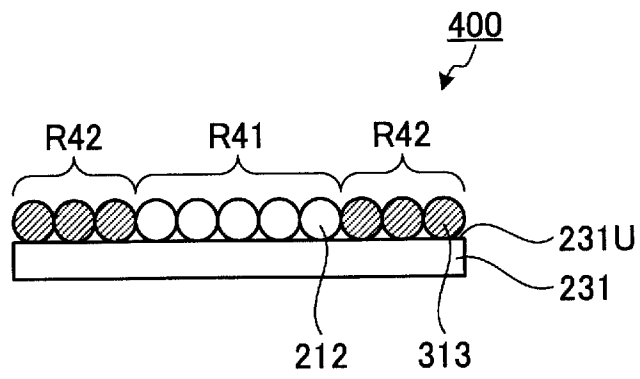
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/30(2006.01)i, B42D25/364(2014.01)i, B42D25/373(2014.01)i, B42D25/40(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/30, B42D15/02, B42D25/00-25/485, G09F1/00-5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-141117 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0001], [0027], [0032] to [0033], [0036] to [0046] (Family: none)	1-4, 6 4, 5
X Y	JP 2003-026707 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 January 2003 (29.01.2003), paragraphs [0001], [0024], [0032], [0034], [0050] to [0073] (Family: none)	1-3, 5-6 4, 5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 October 2017 (24.10.17)	Date of mailing of the international search report 07 November 2017 (07.11.17)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-201222 A (Merck Patent GmbH), 19 July 2002 (19.07.2002), paragraphs [0001], [0041] to [0042], [0044], [0191] to [0193], [0196] to [0210] & US 2002/0055555 A1 paragraphs [0001], [0041] to [0042], [0044], [0162] to [0164], [0167] to [0180] & EP 1201726 A2	1-5 4,5 6
A	WO 2016/002765 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 January 2016 (07.01.2016), paragraphs [0001], [0015] to [0038] & US 2017/0157972 A1 paragraphs [0001], [0034] to [0069] & EP 3163335 A1 & CN 106461847 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B42D25/364(2014.01)i, B42D25/373(2014.01)i, B42D25/40(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30, B42D15/02, B42D25/00-25/485, G09F1/00-5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-141117 A（凸版印刷株式会社）2007.06.07 段落 [0001], [0027], [0032] - [0033], [0036] - [0046]（ファミリーなし）	1-4, 6 4, 5
X Y	JP 2003-026707 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.01.29 段落 [0001], [0024], [0032], [0034], [0050] - [0073]（ファミリーなし）	1-3, 5-6 4, 5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.10.2017

国際調査報告の発送日

07.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣田 健介

20

7860

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2002-201222 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2002.07.19 段落 [0001], [0041] - [0042], [0044], [01 91] - [0193], [0196] - [0210] & US 2002/0055555 A1 (段落 [0001], [0041] - [004 2], [0044], [0162] - [0164], [0167] - [0 180] 参照。) & EP 1201726 A2	1-5 4, 5 6
A	WO 2016/002765 A1 (日本ゼオン株式会社) 2016.01.07 段落 [0001], [0015] - [0038] & US 2017/0157972 A1 (段落 [0001], [0034] - [006 9] 参照。) & EP 3163335 A1 & CN 106461847 A	1-6