

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5954840号  
(P5954840)

(45) 発行日 平成28年7月20日 (2016. 7. 20)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016. 6. 24)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>C08J 7/00 (2006.01)</b>	C08J 7/00	302
<b>C09K 19/38 (2006.01)</b>	C08J 7/00	CFD
<b>C09K 19/42 (2006.01)</b>	C09K 19/38	
<b>C09K 19/54 (2006.01)</b>	C09K 19/42	
	C09K 19/54	B
請求項の数 20 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-542508 (P2013-542508)	(73) 特許権者	311007051
(86) (22) 出願日	平成23年12月6日 (2011. 12. 6)		シクパ ホルディング ソシエテ アノニ ム
(65) 公表番号	特表2014-501817 (P2014-501817A)		SICPA HOLDING SA
(43) 公表日	平成26年1月23日 (2014. 1. 23)		スイス国 プリイ アヴニュ ドゥ フロ リッサン 41
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/071936		Avenue de Florissan t 41, CH-1008 Prilly , Switzerland
(87) 国際公開番号	W02012/076534	(74) 代理人	100107456
(87) 国際公開日	平成24年6月14日 (2012. 6. 14)		弁理士 池田 成人
審査請求日	平成26年11月17日 (2014. 11. 17)	(74) 代理人	100162352
(31) 優先権主張番号	PCT/EP2010/069038		弁理士 酒巻 順一郎
(32) 優先日	平成22年12月7日 (2010. 12. 7)	(74) 代理人	100123995
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 野田 雅一
(31) 優先権主張番号	61/420, 580		
(32) 優先日	平成22年12月7日 (2010. 12. 7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 キラル液晶前駆体をベースとするコンボジットマーキング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化キラル液晶前駆体組成物を含むマーキングまたは層をその上に持つ基材であって、前記キラル液晶前駆体組成物は少なくとも一つの塩を含み、前記少なくとも一つの塩は、前記少なくとも一つの塩を含まない硬化前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置と比較して前記硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更し、且つ

一つ以上の重合可能なモノマーから製造される変性樹脂が、基材の一つ以上の領域において、前記基材と前記マーキングまたは前記層との間に、前記マーキングまたは前記層と接触して配置されており、

前記キラル液晶前駆体組成物が、前記変性樹脂を保持する一つ以上の領域の少なくとも一部をカバーし、且つ前記変性樹脂を保持しない基材表面の少なくとも一つの領域もカバーするように適用されており、

ここで、前記変性樹脂は、前記基材の一つ以上の前記領域で、前記少なくとも一つの塩を含む硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する、ことを特徴とする、基材。

【請求項 2】

前記キラル液晶前駆体組成物は、(i)一つ以上のネマチック化合物 A と、(ii)キラル液晶前駆体組成物のコレステリック状態を引き起こすことができる一つ以上のキラルドーパント化合物 B と、をさらに含む、請求項 1 に記載の基材。

## 【請求項 3】

一つ以上のネマチック化合物 A 及び一つ以上のキラルドーパント化合物 B のそれぞれは、少なくとも一つの重合可能な基を含む少なくとも一つの化合物を含む、請求項 2 に記載の基材。

## 【請求項 4】

前記少なくとも一つの重合可能な基は不飽和炭素 - 炭素結合を含む、請求項 3 に記載の基材。

## 【請求項 5】

前記少なくとも一つの重合可能な基は、式： $H_2C = CH - C(O) -$ の基を含む、請求項 4 に記載の基材。

10

## 【請求項 6】

前記少なくとも一つの塩は、金属塩及びアンモニウム塩から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の基材。

## 【請求項 7】

前記少なくとも一つの塩は、過塩素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム及び硝酸ナトリウムの少なくとも一つを含む、請求項 6 に記載の基材。

## 【請求項 8】

前記少なくとも一つの塩は、金属塩を含み、  
前記金属は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択される、請求項 6 に記載の基材。

20

## 【請求項 9】

前記金属は Li 及び Na から選択される、請求項 8 に記載の基材。

## 【請求項 10】

前記変性樹脂を提供するための前記一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、少なくとも二つの不飽和炭素 - 炭素結合を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の基材。

## 【請求項 11】

前記変性樹脂を提供するための前記一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、O、N 及び S から選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の基材。

30

## 【請求項 12】

前記変性樹脂を提供するための前記一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、式： $H_2C = CH - C(O) -$ または $H_2C = C(CH_3) - C(O) -$ の少なくとも一つの基を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の基材。

## 【請求項 13】

前記変性樹脂を提供するための前記一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、ポリエーテルアクリレート、変性ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート、変性ポリエステルアクリレート、六官能性ポリエステルアクリレート、四官能性ポリエステルアクリレート、芳香族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族三官能性ウレタンアクリレート、脂肪族六官能性ウレタンアクリレート、ウレタンモノアクリレート、脂肪族ジアクリレート、ビスフェノール A エポキシアクリレート、変性ビスフェノール A エポキシアクリレート、エポキシアクリレート、変性エポキシアクリレート、アクリルオリゴマー、炭化水素アクリレートオリゴマー、エトキシ化フェノールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジアクリル化ビスフェノール A 誘導体、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエーテルテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパ

40

50

ンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリ及びテトラアクリレートの混合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレートから選択される、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の基材。

【請求項 1 4】

前記変性樹脂は、前記少なくとも一つの塩を含む硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を少なくとも 5 nm だけシフトさせる、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の基材。

【請求項 1 5】

前記変性樹脂は、前記少なくとも一つの塩を含む硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置をより短波長へシフトさせる、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の基材。

10

【請求項 1 6】

前記変性樹脂によりシフトされた前記硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの少なくとも一部は可視範囲にある、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の基材。

【請求項 1 7】

前記変性樹脂を保持する一つ以上の領域の少なくとも一部は、

画像、写真、ロゴ、証印、並びに、一次元バーコード、積層一次元バーコード、二次元バーコード、三次元バーコード及びデータマトリックスの一つ以上から選択されるコードを表すパターン、の少なくとも一つの形態である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の基材。

20

【請求項 1 8】

前記硬化キラル液晶前駆体組成物の少なくとも一部は、

画像、写真、ロゴ、証印、並びに、一次元バーコード、積層一次元バーコード、二次元バーコード、三次元バーコード及びデータマトリックスの一つ以上から選択されるコードを表すパターン、の少なくとも一つの形態である、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の基材。

【請求項 1 9】

基材上にマーキングを提供する方法であって、

( a ) 基材表面の一つ以上の領域の一つ以上の重合可能なモノマーから製造される変性樹脂を保持する基材表面に、変性樹脂を保持している一つ以上の領域の少なくとも一部を組成物が覆い、且つ変性樹脂を保持していない表面の少なくとも一部も覆うように硬化可能なキラル液晶前駆体組成物を適用し、ここで、前記キラル液晶前駆体組成物は、少なくとも一つの塩を含み、前記少なくとも一つの塩は、前記少なくとも一つの塩を含まない硬化前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置と比較して、硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する段階；

30

( b ) 適用した前記前駆体組成物を加熱してキラル液晶状態にする段階；及び

( c ) キラル液晶状態にある前記前駆体組成物を硬化させる段階；

を含み、

40

前記変性樹脂は、それが存在する基材上の一つ以上の領域で、前記少なくとも一つの塩を含む硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置をシフトする方法。

【請求項 2 0】

段階 ( b ) は、前記キラル液晶前駆体組成物を 5 5 ~ 1 5 0 の範囲の温度に加熱することを含む、請求項 1 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

1 . 発明の分野

50

本発明は、キラルネマチック(コレステリックともいう)液晶前駆体をベースとする複合(composite)マーキング、特に変性樹脂(modifying resin)がキラル液晶状態にある硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更するマーキングに関する。また本発明は、複合マーキングのついた基材を提供する方法及び、基材上の硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射を変更する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2. 発明の背景の議論

偽造品はもはや一国や一地域の問題ではなく、製造業者だけでなく、消費者にも影響を与える世界的な問題である。偽造品は洋服や時計などの商品で深刻な問題であるが、医薬品に影響を与える場合にはなおさら深刻である。毎年、数千人もが不正医薬品により亡くなっている。偽造は、有効な納税印紙のついていない偽造(不正に販売された、転用されたなど)品を追跡及び追及することが不可能なブラックマーケットが存在するため、タバコ及びアルコールなどの租税徴収にも影響を与えるという点で政府歳入にも波及する。

【0003】

RFIDソリューションや透明インキなどの偽造を不可能にしたり、少なくとも非常に困難に及び/またはコストがかかるようにしたりする、多くの解決策が提案されてきた。

【0004】

最近、偽造防止策が出現して、薬品などの本物の製品を認証し、偽造を防ぐのに使用されている。この技術は光学的可変インキ(optically variable ink)をベースとする。その原理は、マーキングのついたパッケージ、機密書類などを別の角度から見ると光学的可変インキ(視角依存色:viewing-angle dependent color)で作られたマーキングの目に見える色が違うことに基づいている。

【0005】

光学的可変インキは、人によって最もよく認知されるだけでなく、機械の可読性も容易にする。多くの特許がこのセキュリティ製品、その組成物及びその用途について記載している。光学的可変インキの多くのタイプの一例は、コレステリック液晶と呼ばれる化合物の種類である。白色光を当てると、コレステリック液晶構造は、特定の色の光を反射する。これは利用する材料に依存し、通常、視角及び温度で変動する。コレステリック材料それ自体は無色であり、観察された色は、所定の温度で液晶前駆体組成物がとるコレステリック螺旋構造での物理的反射作用の結果である。本明細書中、その開示全体が参照として含まれる、J. L. Ferguson, Molecular Crystals, 第1巻, 293~307頁(1966年)(非特許文献1)を参照されたい。

【0006】

本明細書中、その開示全体が参照として含まれる、欧州特許出願第EP-A-1 381 520号(特許文献1)及び同第EP-A-1 681 586号(特許文献2)は、複屈折マーキング及び、様々な厚さの領域の不均一パターンをもつ液晶層の形態で複屈折マーキングを適用する方法を開示する。適用された液晶コーティングまたは層は、反射された基材上に隠された(秘密の)画像を提供することができ、この画像は非偏光のもとで見ると見えないが、偏光のもとで、または偏光フィルターを使用すると見えるようになっている。

【0007】

本明細書中、その開示全体が参照として含まれる、米国特許第5,678,863号(特許文献3)は、紙またはポリマー領域を含む重要書類を識別するための手段を開示し、前記領域は透明な特徴と半透明の特徴とをもつ。液晶材料を前記領域に適用すると、伝播した光と反射した光で見たときに異なる光学的効果を生み出す。液晶材料は室温で液状であるので、グラビア、ローラー、スプレーまたはインキジェット印刷などの印刷プロセスで使用するのに好適とするためには、マイクロカプセルなどの包装手段に封入しなければならない。

【0008】

正しく並んだ(秩序状態の)液晶状態は、キラルドーパントの存在に依存する。キラルドーパントを持たないネマチック液晶は、その複屈折を特徴とする分子配置を示す。ネマチ

10

20

30

40

50

ックポリマーは、本明細書中、その開示全体が参照として含まれる、欧州特許出願第EP-A-0 216 712号(特許文献4)、同第EP-A-0 847 432号(特許文献5)及び米国特許第6,589,445号(特許文献6)より公知である。

【0009】

上述のように、液晶ベースの偽造防止策は、消費者により、また商品及び品物の小売業者及び手順により第一線の認識可能性を提供する。市場で用いられる他の多くの偽造防止策のように、これらの偽造防止策を複製して消費者及び小売業者を欺こうとする誘惑が常にある。上記のことを考慮して、引き続き、液晶前駆体をベースとする液晶ポリマー材料のセキュリティを改善する必要性がある。

【0010】

キラル液晶ポリマーフィルムのセキュリティレベルを強化する一策は、液晶ポリマーフィルム上にパターン、証印、バーコードなどの形態でコードを重ね置くことのように思われる。しかし、偽造者がこのコードを改ざんして、液晶ポリマーフィルム上に手作業で適用するという危険性が常にある。

【0011】

この問題を克服する二つ目の策は、液晶ポリマーフィルムの内部にコードを挿入することである。たとえば、本明細書中、その開示全体が参照として含まれる、米国特許第6,207,240号(特許文献7)は、特定の吸収色を示す吸収型顔料をさらに含む視角依存反射色をもつコレステリック液晶ポリマー(CLCP)の効果的なコーティングについて記載している。記号やテキストなどのマーキングは、レーザー照射によってCLCPコーティング内に作られる。レーザー照射は照射領域のCLCP材料を炭化する。その結果として、CLCPがコーティングされている基材の色、またはCLCP内に取り込まれている吸収顔料の色が照射領域で見えるようになる。しかし、この方法は、材料を炭化し、マーキングを可視化させるために高出力のレーザーが必要である。

【0012】

本明細書中、その開示全体が参照として含まれる、米国特許出願第2006/0257633A1号(特許文献8)に別の策が記載されており、これは液晶ポリマーに適用されるだけでなく、一般的なポリマーにも適用されている。この方法は、ポリマー基材表面の所定領域に浸透性物質を適用する、及び前記浸透性物質が適用されたポリマー基材の表面に超臨界流体を接触させて、浸透性物質をポリマー基材内に浸透させることからなる。この方法により、ポリマー表面の一部を選択的に(部分的に)変性することができるようになる。しかし、大量のアイテムを高速マーキングすることが求められる工業プロセスに関しては、この方法は複雑で実行するには費用がかかる。

【0013】

上記方法の欠点の一つは、選択的且つ制御された方法でキラル液晶ポリマー層を変性すること、及び不可能でないにしても、再現が困難で且つ製造ライン(パスポート、パッケージングなどのアイテムを製造するためのプロセス)と適合もする強固且つ信頼性のあるマーキングまたはコードを作り出す能力がないという点である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】欧州特許出願第EP-A-1 381 520号

【特許文献2】欧州特許出願第EP-A-1 681 586号

【特許文献3】米国特許第5,678,863号

【特許文献4】欧州特許出願第EP-A-0 216 712号

【特許文献5】欧州特許出願第EP-A-0 847 432号

【特許文献6】米国特許第6,589,445号

【特許文献7】米国特許第6,207,240号

【特許文献8】米国特許出願第2006/0257633A1号

【非特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

【非特許文献1】J. L. Fergason, Molecular Crystals, 第1巻, 293~307頁(1966年)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明は、(キラル液晶状態にあるとき)硬化キラル液晶前駆体組成物を含むマーキングまたは層をその基材上にもつ基材を提供する。このキラル液晶前駆体組成物は少なくとも一つの塩を含み、前記少なくとも一つの塩は前記少なくとも一つの塩を含まない(そうでなければ同一の)硬化組成物により示される選択的反射バンドの位置と比較して、(キラル液晶状態にある)硬化組成物により示される選択的反射バンド( $\lambda_{max}$ )の位置を(通常、濃度依存性様式で)変更する。さらに、一つ以上の重合可能なモノマーから製造される変性樹脂を、基材とマーキングまたは層との間に配置して、その一つ以上の領域中のマーキングまたは層と接触させる。この変性樹脂は、一つ以上の領域中の基材上に(キラル液晶状態にあるとき)少なくとも一つの塩を含む硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する。本発明はまた、それ自体で(すなわち、基材の存在なし)変性樹脂により局所的に変性されるマーキングまたは層を提供する。本明細書及び請求の範囲で使用される「変性樹脂(modifying resin)」なる用語は以下の通りであり、ポリアミド樹脂(たとえばCAS No 175893-71-7、CAS No 303013-12-9、CAS No 393802-62-5、CAS No 122380-38-5、CAS No 9003-39-8)、アルキド樹脂(たとえばポリエステルタイプの)及びポリアクリレートなどの水性樹脂(aqueous resin)も挙げられる。

10

20

【 0 0 1 7 】

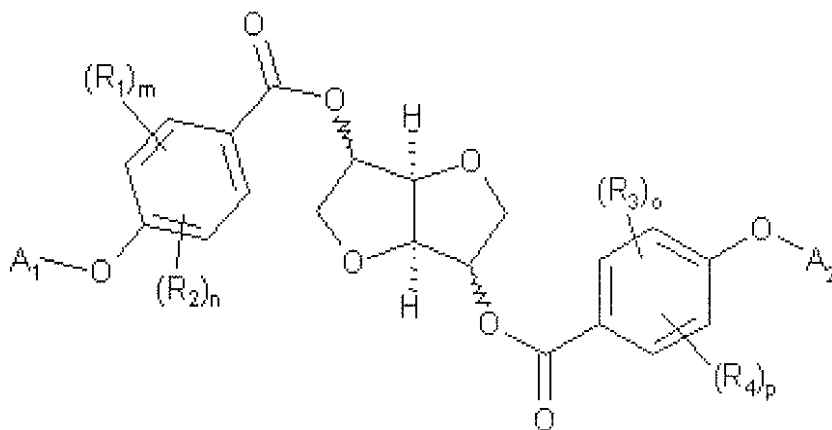
一つの側面において、キラル液晶前駆体組成物は、(i)一つ以上の(たとえば二つ、三つ、四つ、五つ以上、特に少なくとも二つの)異なるネマチック化合物Aと、(ii)加熱すると、キラル液晶前駆体組成物のコレステリック状態を引き起こすことができる一つ以上の(たとえば二つ、三つ、四つ、五つ以上の)異なるキラルドーパント化合物Bとを含むことができる。さらに、一つ以上の前記ネマチック化合物Aと、一つ以上の前記キラルドーパント化合物Bはいずれも、少なくとも一つの重合可能な基を含む少なくとも一つの化合物を含むことができる。たとえば、一つ以上の前記ネマチック化合物Aの全てと、一つ以上の前記キラルドーパント化合物Bの全ては、少なくとも一つの重合可能な基を含むことができる。少なくとも一つの前記重合可能な基は、たとえばフリーラジカル重合に参与することができる基と、特に(好ましくは活性化)不飽和炭素-炭素結合、たとえば式： $H_2C=CH-C(O)-$ の基を含むことができる。

30

【 0 0 1 8 】

本発明の基材及びマーキングの別の側面では、キラル液晶前駆体組成物は、式(I)：

【化1】



(I)

40

{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキル及び $C_1$ - $C_6$

50

アルコキシを表す；

$A_1$  及び  $A_2$  はそれぞれ独立して式 (i) ~ (iii)：

(i)  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

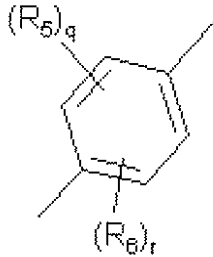
(ii)  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(iii)  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$

の基を表し；

$D_1$  は式：

【化 2】

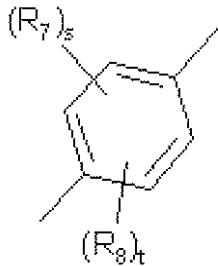


10

の基を表す；

$D_2$  は式：

【化 3】



20

の基を表す；

$m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、及び  $t$  はそれぞれ独立して 0、1 または 2 を表す；

$y$  は 0、1、2、3、4、5、または 6 を表す；

$y$  が 0 に等しいとき、 $z$  は 0 に等しく、及び  $y$  が 1 ~ 6 に等しいとき、 $z$  は 1 に等しい} の少なくとも一つのキラルドーパント化合物 B を含むことができる。

30

【0019】

本発明の基材及びマーキングのさらに別の態様では、(ポリマーが基材上にあるとなかろうとにかかわらず)硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する少なくとも一つの塩(たとえば、一つ、二つ、三つまたはそれ以上の異なる塩)は、金属塩及び(好ましくは四級)アンモニウム塩から選択することができる。たとえば、少なくとも一つの塩は、金属、たとえばアルカリ金属またはアルカリ土類金属(たとえば Li、Na)の少なくとも一つの塩、たとえば過塩素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウムの一つ以上、及び/または一つ以上の(有機置換)アンモニウム塩、たとえばテトラアルキルアンモニウム塩、たとえば過塩素酸テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、及び臭化テトラブチルアンモニウムの一つ以上を含むことができる。

40

【0020】

本発明の基材/マーキングのさらに別の側面では、硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する変性樹脂を提供するための一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、少なくとも二つの不飽和炭素-炭素結合を含むことができるか、及び/または一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、好ましくは O、N 及び S から選択される少なくとも一つのヘテロ原子、特に O 及び/または N を含むことが

50

できる。たとえば、変性樹脂を提供するための一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、式： $H_2C=CH-C(O)$ -または $H_2C=C(CH_3)-C(O)$ -の一つ以上の(たとえば、一つ、二つ、三つ、四つ、五つ、六つ以上の)基を含むことができる。対応するモノマーの非限定的な例としては、ポリエーテルアクリレート、変性ポリエーテルアクリレート(たとえばアミン変性ポリエーテルアクリレート)、ポリエステルアクリレート、変性ポリエステルアクリレート(たとえばアミン変性ポリエステルアクリレート)、六官能性(hexafunctional)ポリエステルアクリレート、四官能性(tetrafunctional)ポリエステルアクリレート、芳香族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族三官能性ウレタンアクリレート、脂肪族六官能性ウレタンアクリレート、ウレタンモノアクリレート、脂肪族ジアクリレート、ビスフェノールAエポキシアクリレート、変性ビスフェノールAエポキシアクリレート、エポキシアクリレート、変性エポキシアクリレート(たとえば脂肪酸変性エポキシアクリレート)、アクリルオリゴマー、炭化水素アクリレートオリゴマー、エトキシ化フェノールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジアクリル化ビスフェノールA誘導体、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエーテルテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ-及びテトラアクリレートの混合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレートが挙げられる。

#### 【0021】

本発明の基材/マーキングの別の側面では、(塩を含有する)硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更するための変性樹脂は、放射線硬化樹脂、たとえばUV-硬化樹脂を含むことができる。本発明において使用することができる別のタイプの樹脂は、水性樹脂、たとえばポリアミド樹脂、たとえばCAS No 175893-71-7、CAS No 303013-12-9、CAS No 393802-62-5、CAS No 122380-38-5、CAS No 9003-39-8である。

#### 【0022】

別の側面において、変性樹脂は、塩を含有する硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を少なくとも約5nmだけシフトすることができるか、及び/または位置を短波長へシフトすることができるか、及び/または選択的反射バンドのシフト位置を可視範囲にすることができる。この点において、本明細書及び請求の範囲で使用される「選択的反射バンドの位置をシフトする」とは、LabSpec Pro装置(Analytical Spectral Devices Inc.、Boulder、コロラド)などのスペクトルの赤外線-近紫外線-可視光線-UV範囲におけるサンプルの反射率を測定する分析スペクトル装置を使用して測定して、 $\lambda_{max}$ をシフトすることを意味する。

#### 【0023】

さらに別の側面では、変性樹脂を保持する基材の一つ以上の領域の少なくとも一つは、一次元バーコード、積層一次元バーコード、二次元バーコード、三次元バーコード及びデータマトリックスの一つ以上から選択されるコードを表す画像、写真、ロゴ、証印並びにパターンの少なくとも一つの形態であることができるか、及び/または硬化キラル液晶前駆体組成物の少なくとも一部は、一次元バーコード、積層一次元バーコード、二次元バーコード、三次元バーコード及びデータマトリックスの一つ以上から選択されるコードを表す画像、写真、ロゴ、証印並びにパターンの少なくとも一つの形態であることができる。

#### 【0024】

さらに別の側面では、本発明の基材は、ラベル、パッケージ、カートリッジ、医薬品、栄養補助食品、食品若しくは飲料を含む容器またはカプセル(たとえばコーヒー、茶、牛乳、チョコレートなど)、紙幣、クレジットカード、切手、タックスラベル、機密書類、パスポート、身分証明書、運転免許証、アクセスカード、列車の切符、イベントチケット、クーポン券、インク転写フィルム、反射フィルム、アルミニウムホイル、及び商品の少

10

20

30

40

50

なくとも一つであるか、またはこれらを含む。本発明に従うマーキングは、たとえば永続的な基材(たとえば先の文章で説明した基材の一つ)に後で移すためのポリエチレンなどの、ポリエチレンテレフタレート(PET)またはポリオレフィンのフィルムまたはシートなどの基材上にも作ることができる。

**【0025】**

本発明はさらに、基材上にマーキングを提供する方法を提供する。本方法は、一つ以上の重合可能なモノマーから製造した変性樹脂を基材の表面の一つ以上の領域に保持する基材表面に、硬化可能なキラル液晶前駆体組成物を適用することを含む。硬化可能なキラル液晶前駆体組成物は、少なくとも一つの塩を含み、前記少なくとも一つの塩は前記少なくとも一つの塩を含まない硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置と比較して、(キラル液晶状態にあるとき)硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する。さらに、変性樹脂は、存在するとき、一つ以上の領域中の基材上の塩を含有する硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更することができる。硬化可能なキラル液晶前駆体組成物は、組成物が変性樹脂を保持する一つ以上の領域の少なくとも一部をカバーし、且つ変性樹脂を保持しない基材表面の少なくとも一つの領域もカバーするように適用される。本方法はさらに、適用したキラル液晶前駆体組成物を加熱して、前記組成物をキラル液晶状態にする；及び(たとえば放射線、たとえばUV照射により)キラル液晶状態にある前記組成物を硬化させることを含む。

10

**【0026】**

本発明の方法の側面において、キラル液晶前駆体組成物は、キラル液晶前駆体組成物を約55 ~ 約150 の温度に加熱して、キラル液晶前駆体組成物をキラル液晶状態にすることができる。

20

**【0027】**

本方法の別の側面では、液晶前駆体組成物は、スプレーコーティング、ナイフコーティング、ローラーコーティング、スクリーンコーティング、カーテンコーティング、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、パッド印刷及びインキジェット印刷(たとえば連続インキジェット印刷、ドロップオンデマンド・インキジェット印刷、バルブジェット印刷)の少なくとも一つにより基材表面に適用することができるか、及び/または一次元バーコード、積層一次元バーコード、二次元バーコード、三次元バーコード及びデータマトリックスの一つ以上から選択されるコードを示している画像、写真、ロゴ、証印及びパターンの少なくとも一つの形態で適用することができる。

30

**【0028】**

さらに別の側面では、変性樹脂は、一次元バーコード、積層一次元バーコード、二次元バーコード、三次元バーコード及びデータマトリックスの一つ以上から選択されるコードを示している画像、写真、ロゴ、証印及びパターンの少なくとも一つの形態で適用することができるか、及び/または連続インキジェット印刷、ドロップオンデマンド・インキジェット印刷、バルブジェット印刷、スプレーコーティング、フレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット、ドライオフセット印刷、凸版印刷、パッド印刷及びスクリーン印刷の少なくとも一つにより基材上に提供することができる。

40

**【0029】**

さらに別の側面では、基材は、ラベル、パッケージング、カートリッジ、医薬品、栄養補助食品、食品若しくは飲料(たとえばコーヒー、茶、ミルク、チョコレートなど)を含む容器またはカプセル、紙幣、クレジットカード、切手、タックスラベル、機密書類、パスポート、身分証明書、運転免許証、アクセスカード、列車の切符、イベントチケット、クーポン券、インク転写フィルム、反射フィルム、アルミニウムホイル、及び商品の少なくとも一つであるか、またはこれを含むことができる。

**【0030】**

別の側面では、変性樹脂は、基材上の(塩を含有する)硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を少なくとも約5nmだけシフトすることができる。

50

## 【0031】

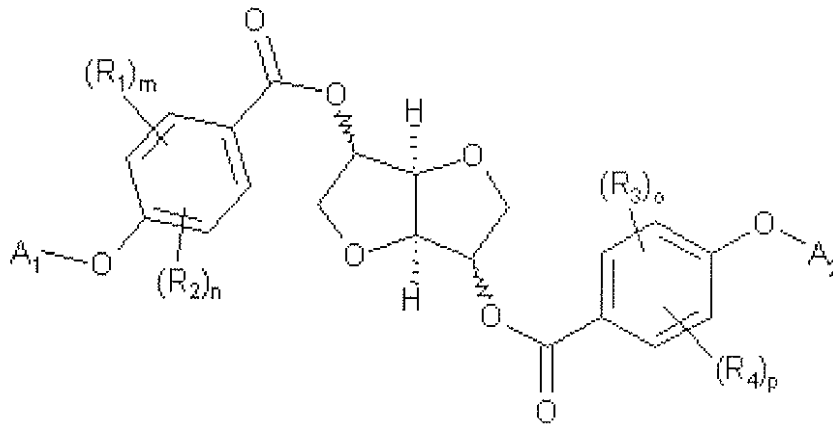
本発明の方法の別の側面では、キラル液晶前駆体組成物は、(i)一つ以上の(たとえば二つ、三つ、四つ、五つ以上、特に少なくとも二つの)異なるネマチック化合物Aと、(ii)加熱すると、キラル液晶前駆体組成物のコレステリック状態を引き起こすことができる一つ以上の(たとえば二つ、三つ、四つ、五つ以上の)異なるキラルドーパント化合物Bとを含むことができる。さらに、一つ以上の前記ネマチック化合物Aと、一つ以上の前記キラルドーパント化合物Bはいずれも、少なくとも一つの重合可能な基を含む少なくとも一つの化合物を含むことができる。たとえば、一つ以上の前記ネマチック化合物Aの全てと、一つ以上の前記キラルドーパント化合物Bの全ては、少なくとも一つの重合可能な基を含むことができる。少なくとも一つの前記重合可能な基は、たとえばフリーラジカル重合に關与することができる基と、特に(好ましくは活性化)不飽和炭素-炭素結合、たとえば式： $H_2C=CH-C(O)-$ の基を含むことができる。

10

## 【0032】

本発明の方法の別の側面では、キラル液晶前駆体組成物は、式(1)：

## 【化4】



20

(I)

{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキル及び $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す；

30

$A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して式(i)~(iii)：

(i)  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

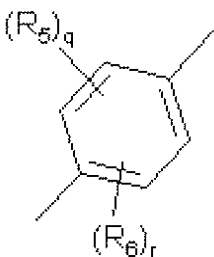
(ii)  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(iii)  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$

の基を表し；

$D_1$ は式：

## 【化5】

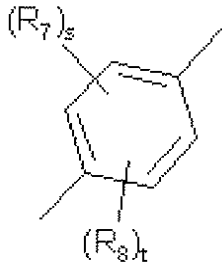


40

の基を表す；

$D_2$ は式：

## 【化6】



の基を表す；

m、n、o、p、q、r、s、及びtはそれぞれ独立して0、1または2を表す；

yは0、1、2、3、4、5、または6を表す；

yが0に等しいとき、zは0に等しく、及びyが1～6に等しいとき、zは1に等しい}の少なくとも一つのキラルドーパント化合物Bを含むことができる。

## 【0033】

本発明の方法のさらに別の側面では、(ポリマーが基材上にあるうとなかろうとにかかわらず)硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する少なくとも一つの塩(たとえば、一つ、二つ、三つまたはそれ以上の異なる塩)は、金属塩及び(好ましくは四級)アンモニウム塩から選択することができる。たとえば、少なくとも一つの塩は、金属、たとえばアルカリ金属またはアルカリ土類金属(たとえばLi、Na)の少なくとも一つの塩、たとえば過塩素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウムの一つ以上、及び/または一つ以上の(有機置換)アンモニウム塩、たとえばテトラアルキルアンモニウム塩、たとえば過塩素酸テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、及び臭化テトラブチルアンモニウムの一つ以上を含むことができる。

## 【0034】

一つの側面において、一つ以上の塩は、金属、たとえばアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属などを含むことができる。たとえば、金属はLi、Naの一つ以上から選択することができる。

## 【0035】

本発明の方法のさらなる側面において、硬化(塩を含有する)キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更するために変性樹脂を提供するための一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、少なくとも二つの不飽和炭素-炭素結合を含むことができるか、及び/またはO、N及びSから選択される少なくとも一つのヘテロ原子、特にO及び/またはNを含むことができる。たとえば、変性樹脂を提供するための一つ以上の重合可能なモノマーの少なくとも一つは、式： $H_2C=CH-C(O)$ -または $H_2C=C(CH_3)-C(O)$ -の一つ以上の基(たとえば、一つ、二つ、三つ、四つ、五つ、六つ以上の基)を含むことができる。対応するモノマーの非限定的な例としては、ポリエーテルアクリレート、変性ポリエーテルアクリレート(たとえばアミン変性ポリエーテルアクリレート)、ポリエステルアクリレート、変性ポリエステルアクリレート(たとえばアミン変性ポリエステルアクリレート)、六官能性ポリエステルアクリレート、四官能性ポリエステルアクリレート、芳香族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族三官能性ウレタンアクリレート、脂肪族六官能性ウレタンアクリレート、ウレタンモノアクリレート、脂肪族ジアクリレート、ビスフェノールAエポキシアクリレート、変性ビスフェノールAエポキシアクリレート、エポキシアクリレート、変性エポキシアクリレート(たとえば脂肪酸変性エポキシアクリレート)、アクリルオリゴマー、炭化水素アクリレートオリゴマー、エトキシ化フェノールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジアクリル化ビスフェノールA誘導体、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート

10

20

30

40

50

、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエーテルテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ-及びテトラアクリレートの混合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパンアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレートが挙げられる。本発明で使用することができる別のタイプの樹脂としては、ポリアミド樹脂、たとえばCAS No 175893-71-7、CAS No 303013-12-9、CAS No 393802-62-5、CAS No 122380-38-5、CAS No 9003-39-8がある。

【0036】

本発明の方法の別の側面では、変性樹脂は放射線硬化樹脂、たとえばUV-硬化樹脂を含むことができる。本発明の方法の別の側面では、変性樹脂は、熱などの慣用手段により乾燥することができる水性樹脂を含むことができる。

10

【0037】

本発明はさらに、マーキングのついた基材を提供し、ここで前記基材は上記(その様々な側面を含む)本発明の方法により得ることができる。

【0038】

本発明は、(i)一つ以上のネマチック化合物、(ii)キラル液晶前駆体のコレステロール状態を引き起こすことができる一つ以上のキラルドーパント化合物と、(iii)少なくとも一つの塩であって前記少なくとも一つの塩を含まない硬化組成物により示される選択的反射バンドの位置と比較して硬化組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更する少なくとも一つの塩とを含む組成物から製造されるキラル液晶前駆体により示される選択的反射バンドの位置をシフトさせる方法も提供する。本方法は、キラル液晶前駆体組成物と、一つ以上の重合可能なモノマーから製造し、モノマーの少なくとも一つはO、N及びSから選択されるヘテロ原子を含み、且つ硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更しうる変性樹脂とを接触させることを含む。次いでキラル液晶前駆体組成物を約55 ~ 約150 の温度に加熱して、キラル液晶状態を引き起こす。その後、キラル液晶前駆体組成物を硬化させる。

20

【0039】

本方法の一つの側面において、選択的反射バンドの位置は、少なくとも約5nmだけシフトすることができる。本方法の別の側面、たとえば成分(i)、(ii)及び(iii)に関連する側面としては、本発明の基材/マーキングに関して上記したものが挙げられる。

30

【0040】

本発明は、続く詳細な記載において、本発明の例示的な態様の非限定的な例により、複数の図面を参照して詳細に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】図1は、乾燥物質をベースとして、本発明の硬化キラル液晶前駆体組成物に含まれるキラルドーパントの濃度の関数として、本発明で使用するのに好適な硬化キラル液晶前駆体組成物の選択的反射バンドの位置( $\lambda_{max}$ )を示すグラフである。

【図2】図2は、乾燥物質1グラム当たりの塩ミリモルの関数として本発明で使用するのに好適な硬化キラル液晶前駆体組成物の選択的反射バンド( $\lambda_{max}$ )の位置を示すグラフである。

40

【図3】図3は、本発明で使用するのに好適な第一の塩を含有する硬化キラル液晶前駆体組成物(実施例1)の選択的反射バンド( $\lambda_{max}$ )の位置における第一の変性樹脂(硬化)の効果を示している写真と対応するグラフを示す。

【図4】図4は、実施例1で使用される第一の硬化キラル液晶前駆体組成物(実施例2)の選択的反射バンド( $\lambda_{max}$ )の位置における第二の変性樹脂の効果を示している写真と対応するグラフを示す。

【図5】図5は、第二の塩を含有する硬化キラル液晶前駆体組成物(実施例3)の選択的反射バンド( $\lambda_{max}$ )の位置における実施例1で使用した第一の変性樹脂の効果を示している

50

写真と対応するグラフを示す。

【図6】図6は、実施例3で使用した第二の硬化キラル液晶前駆体組成物の選択的反射バンド( $\lambda_{max}$ )の位置における実施例2で使用した第二の変性樹脂の効果を示している写真と対応するグラフを示す。

【図7】図7は、他の現行技術と比較して、完璧な位置決めを作り出すために変性樹脂を使用する本発明の目的を示す。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本明細書中に示される明細は、本発明の態様の代表的な議論の例及び目的のためだけのものであり、最も有用であると考えられるものを提供し、本発明の原理及び概念の記載を容易に理解するために提示される。この点において、本発明の基礎的な理解に必要な程度を超えて本発明の構造的詳細を示そうとはしていない。図面を参照して本記載を読むことにより、当業者には、本発明の幾つかの形態をどのように実施において具体化できるかが明らかにできるであろう。

【0043】

本発明で使用する基材は特に限定されておらず、様々な種類でありえる。基材は、たとえば金属(たとえば、栄養補助食品、医薬品、飲料若しくは食品などの様々なアイテムを保持するための缶、カプセルまたは閉鎖カートリッジなどの容器の形態)、布帛、コーティング、及びその等価物、ガラス(たとえば、栄養補助食品、医薬品、飲料若しくは食品などの様々なアイテムを保持するためのボトルなどの容器の形態)、段ボール(たとえばパッケージングの形態)、紙及びポリマー材料、たとえばPET若しくはポリエチレン(たとえば容器の形態または機密文書の一部として)の一つ以上から(本質的に)なるか、またはこれらを含むことができる。これらの基材材料は、本発明の範囲を限定することなく、例示の目的だけで与えられることが指摘される。通常、その表面がキラル液晶前駆体組成物で使用される(単数または複数種類の)溶媒に溶解性でないか、またはほんの少しだけ溶解性である任意の基材(必ずしも平坦である必要はないが、平らでなくてもよい)が、本発明の目的の好適な基材である。

【0044】

基材は、その上に前駆体組成物を適用する、暗色または黒い表面またはバックグラウンドを持つのが好都合である。任意の理論に束縛されるつもりはないが、暗色または黒いバックグラウンドの場合には、コレステリック液晶材料により透過した光は、バックグラウンドにより大部分が吸収され、そのためバックグラウンド由来の任意の残存後方散乱は、コレステリック液晶材料自体の反射を肉眼で認知するのを邪魔しないと推測される。対照的に、明るいか白い表面またはバックグラウンドの基材では、コレステリック液晶材料の反射色は、黒か暗色のバックグラウンドと比較して、バックグラウンド由来の強い後方散乱のため見えにくい。しかしながら、明るいかまたは白いバックグラウンドの場合でさえも、コレステリック液晶材料は、回転偏光フィルターにより常に識別することができる。というのも、コレステリック液晶材料は、キラル螺旋構造に従って、二つの可能な円偏光成分の一方だけを選択的に反射するからである。本発明に従う基材はさらに、追加のセキュリティエレメント、たとえば有機及び/または無機顔料、染料、フレーキ、光学的可変エレメント、磁気顔料などを含むことができる。

【0045】

本発明に従ってマーキングを製造するのに使用され、基材の少なくとも一つの表面の少なくとも一部(及び基材の少なくとも一つの表面上の変性樹脂の少なくとも一部にわたって)の上に適用(たとえば付着)されるキラル液晶前駆体組成物は好ましくは、(i)一つ以上のネマチック化合物Aと、(ii)組成物のコレステリック状態を引き起こすことができる一つ以上のコレステリック(すなわちキラルドーパント)化合物B(コレステロールを含む)との混合物を含む。得ることができるコレステリック状態のピッチは、ネマチック及びコレステリック化合物の相対比に依存する。通常、本発明で使用するためのキラル液晶前駆体組成物中の一つ以上のネマチック化合物Aの(総)濃度は、一つ以上のコレステリック化合

10

20

30

40

50

物Bの(総)濃度の約4～約50倍であろう。コレステリック化合物が高濃度のキラル液晶前駆体組成物は、望ましくないことが多い(多くの場合、可能であるが)。というのも、一つ以上のコレステリック化合物は結晶化する傾向があるので、特定の光学特性をもつ所望の液晶状態を得るのが不可能になるからである。

【0046】

キラル液晶前駆体組成物で使用するのが好適なネマチック化合物Aは、当業界で公知である。単独で使用すると(すなわち、コレステリック化合物を使用しない)、これらはその複屈折性を特徴とする状態に自分自身を配列する。本発明で使用するのに好適なネマチック化合物Aの非限定的な例は、たとえばPCT国際特許出願国際公開第W093/22397号、同第W095/22586号、欧州特許第EP-B-0 847 432号、米国特許第6,589,445号、米国特許出願第2007/0224341 A1号及び日本特許出願第2009-300662A号に記載されている。これらの資料の全開示は、本明細書中、参照として含まれる。

10

【0047】

本発明で使用するためのネマチック化合物Aの好適な種類は、一分子あたり、互いに同一または異なる、一つ以上の(たとえば1、2または3つの)重合可能な基を含む。重合可能な基の例としては、フリーラジカル重合に関与することができる基、特にアクリレート部分、ビニル部分またはアセチレン部分などの炭素-炭素二重または三重結合を含む基が挙げられる。重合可能な基としては、アクリレート部分が特に好ましい。

【0048】

本発明で使用するためのネマチック化合物はさらに、一つ以上の(たとえば、1、2、3、4、5または6つの)場合により置換された芳香族基、好ましくはフェニル基を含むことができる。芳香族基の任意の置換基の例としては、アルキル及びアルコキシ基などの、式(1)のキラルドーパント化合物のフェニル環上の置換基の例として本明細書中に記載のものが挙げられる。

20

【0049】

ネマチック化合物Aの重合可能な基及びアリアル(たとえばフェニル)基に結合するために場合により配合しえる基の例としては、式(1)(以下に記載の式(IA)及び式(IB)のものを含む)のキラルドーパントBに関して本明細書に例示されたものが挙げられる。たとえば、ネマチック化合物Aは、通常、場合により置換されたフェニル基に結合された、式(1)及び式(IA)及び(IB)中の $A_1$ 及び $A_2$ の意味に関して前述された式(i)～(iii)の一つ以上の基を含むことができる。本発明で使用するのに好適なネマチック化合物の具体的な非限定例は、以下の実施例の通りである。

30

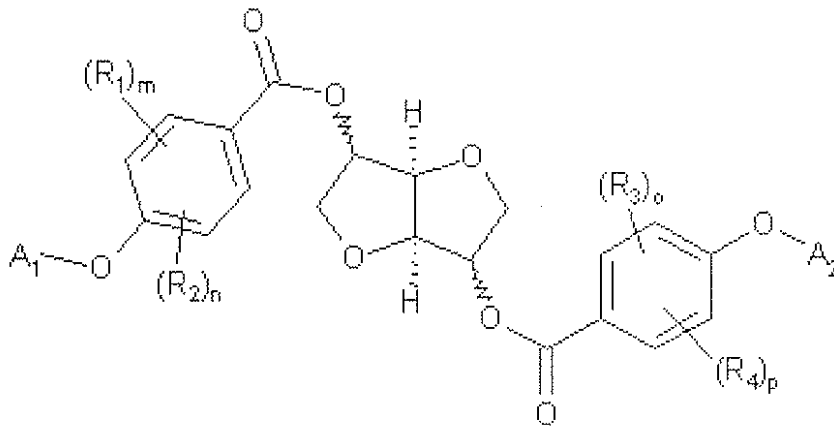
【0050】

本発明で使用するための一つ以上のコレステリック(すなわちキラルドーパント)化合物Bは、好ましくは少なくとも一つの重合可能な基を含む。

【0051】

上述のように、一つ以上のキラルドーパント化合物Bの好適な例としては、式(1)：

## 【化7】



10

(I)

{式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキル及び $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す；

$A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して式(i)~(iii)：

(i)  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

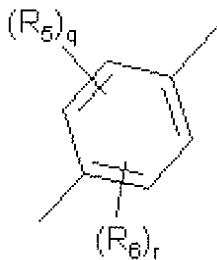
(ii)  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(iii)  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$

の基を表し；

$D_1$ は式：

【化8】

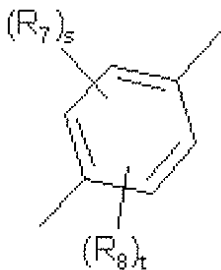


30

の基を表す；

$D_2$ は式：

【化9】



40

の基を表す；

$m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、及び $t$ はそれぞれ独立して0、1または2を表す；

$y$ は0、1、2、3、4、5、または6を表す；

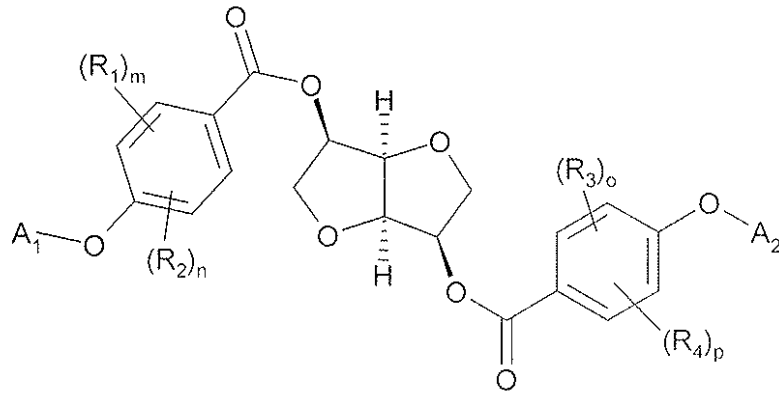
$y$ が0に等しいとき、 $z$ は0に等しく、及び $y$ が1~6に等しいとき、 $z$ は1に等しい}のものが挙げられる。

【0052】

一つの側面において、一つ以上のキラルドーパント化合物Bは、式(IA)：

50

## 【化10】



10

(IA)

{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキル及び $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す；

$A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して式(i)~(iii)：

(i)  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(ii)  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

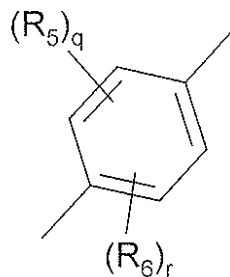
(iii)  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$

20

の基を表し；

$D_1$ は式：

## 【化11】

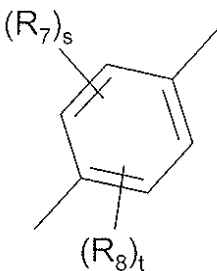


30

の基を表す；

$D_2$ は式：

## 【化12】



40

の基を表す；

$m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、及び $t$ はそれぞれ独立して0、1または2を表す；

$y$ は0、1、2、3、4、5、または6を表す；

$y$ が0に等しいとき、 $z$ は0に等しく、及び $y$ が1~6に等しいとき、 $z$ は1に等しい}の  
一つ以上のイソマンニド誘導体を含むことができる。

## 【0053】

50

式(IA)の化合物(及び式(I)の化合物)の一態様において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキルを表す。別の態様では、式(IA)(及び式(I))において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す。

【0054】

式(I)及び式(IA)の化合物の別の態様では、 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して： $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ の基を表し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキルを表し； $m$ 、 $n$ 、 $o$ 及び $p$ はそれぞれ独立して0、1または2を表す。別の態様では、式(I)及び式(IA)中の $A_1$ 及び $A_2$ は、それぞれ独立して式： $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ の基を表し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表し； $m$ 、 $n$ 、 $o$ 及び $p$ はそれぞれ独立して0、1または2を表す。

10

【0055】

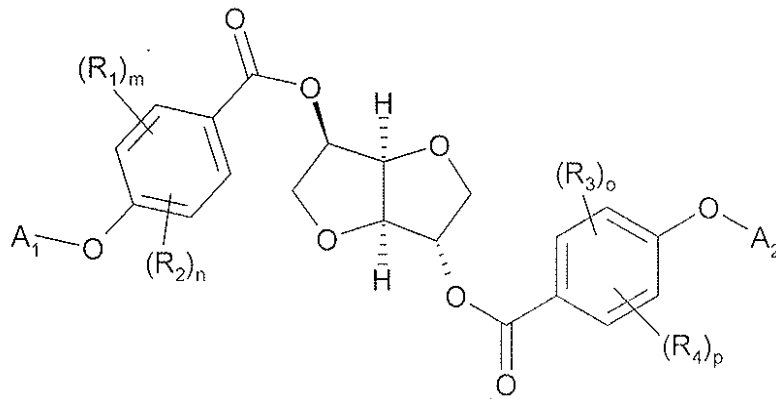
式(IA)(及び式(I))の化合物の別の態様では、 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、式： $-C(O)-D_1-O-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 及び/または式： $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ の基を表し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキルを表す。別の態様では、式(IA)(及び式(I))中の $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して式： $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 及び/または式： $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ の基を表し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す。

【0056】

別の側面では、一つ以上のキラルドーパント化合物Bは、式(IB)：

20

【化13】



30

(IB)

{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキル及び $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す；

$A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して式(i)~(iii)：

(i)  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(ii)  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

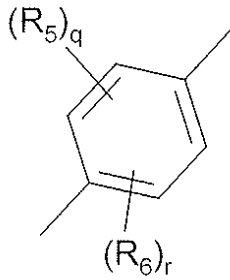
(iii)  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$

の基を表し；

$D_1$ は式：

40

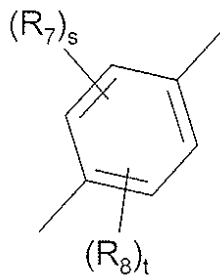
## 【化14】



の基を表す；

$D_2$ は式：

## 【化15】



の基を表す；

$m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、及び $t$ はそれぞれ独立して0、1または2を表す；

$y$ は0、1、2、3、4、5、または6を表す；

$y$ が0に等しいとき、 $z$ は0に等しく、及び $y$ が1～6に等しいとき、 $z$ は1に等しい}により表される一つ以上のイソソルビド誘導体を含むことができる。

## 【0057】

式(1B)の化合物の一態様において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキルを表す。別の態様では、式(1B)中の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す。

## 【0058】

式(1B)の別の態様では、 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、式： $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ を表し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立して $C_1$ - $C_6$ アルキルを表し； $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、及び $p$ はそれぞれ独立して0、1、または2を表す。さらに別の態様では、式(1B)中の $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、式： $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ を表し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立して、 $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表し； $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、及び $p$ はそれぞれ独立して、0、1、または2を表す。

## 【0059】

式(1B)の化合物の別の態様では、 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、式： $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 及び/または式： $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ の基を表し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して、 $C_1$ - $C_6$ アルキルを表す。別の態様では、式(1B)中の $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ独立して、式： $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 及び/または式： $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ の基を表し； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立して、 $C_1$ - $C_6$ アルコキシを表す。

## 【0060】

好ましい態様では、式(1)、(1A)及び(1B)中の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ のアルキル及びアルコキシ基は、3、4、6または7個の炭素原子、特に4または6個の炭素原子を含むことができる。

## 【0061】

3または4個の炭素原子を含むアルキル基の例としては、イソプロピル及びブチルが挙げられる。6または7個の炭素原子を含むアルキル基の例としては、ヘキシル、2-メチルペン

10

20

30

40

50

チル、3-メチルペンチル、2,2-ジメチルペンチル、及び2,3-ジメチルペンチルが挙げられる。

【0062】

3または4個の炭素原子を含むアルコキシ基の例としては、イソプロポキシ、ブト-1-オキシ、ブト-2-オキシ、及びtert-ブトキシが挙げられる。6または7個の炭素原子を含むアルコキシ基の例としては、ヘキサ-1-オキシ、ヘキサ-2-オキシ、ヘキサ-3-オキシ、2-メチルペント-1-オキシ、2-メンチルペント-2-オキシ、2-メチルペント-3-オキシ、2-メチルペント-4-オキシ、4-メチルペント-1-オキシ、3-メチルペント-1-オキシ、3-メチルペント-2-オキシ、3-メチルペント-3-オキシ、2,2-ジメチルペント-1-オキシ、2,2-ジメチルペント-3-オキシ、2,2-ジメチルペント-4-オキシ、4,4-ジメチルペント-1-オキシ、2,3-ジメチルペント-1-オキシ、2,3-ジメチルペント-2-オキシ、2,3-ジメチルペント-3-オキシ、2,3-ジメチルペント-4-オキシ、及び3,4-ジメチルペント-1-オキシが挙げられる。

10

【0063】

本発明で使用するための式(1)のキラルドーパント化合物Bの非限定的な具体例としては、以下の実施例に提供する。

【0064】

一つ以上のキラルドーパント化合物Bは通常、組成物の総重量をベースとして、約0.1重量%～約30重量%、たとえば約0.1重量%～約25重量%、または約0.1重量%～約20重量%の濃度で存在する。たとえば、インキジェット印刷の場合には、最適の結果は、ポリマー組成物の総重量をベースとして3重量%～10重量%、たとえば5重量%～8重量%の濃度で得られることが多い。一つ以上のネマチック化合物Aは、ポリマー組成物の総重量をベースとして約30重量%～約50重量%の濃度で存在することが多い。

20

【0065】

本発明で使用するためのキラル液晶前駆体組成物の一成分は塩であり、特に、塩を含まない硬化組成物により示される選択的反射バンドの位置と比較して、(キラル液晶状態での)硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更することができる塩である。キラル液晶により示される選択的反射バンドに関しては、本明細書中、その開示全体が参照として含まれる米国特許第7,742,136号または同第20100025641号の説明を参照することができる。

【0066】

所定の硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置が、塩の存在によってシフトすることができるという程度は、様々な因子、とりわけ塩のカチオン、塩のアニオン及び乾燥抽出物1グラム当たりの塩濃度に依存する。この点において、以下の実施例を参照することができる。通常、硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を、少なくとも約5nmだけ、たとえば少なくとも約10nmだけ、少なくとも約20nmだけ、少なくとも約30nmだけ、少なくとも約40nmだけ、または少なくとも約50nmだけシフトする濃度で所定のキラル液晶前駆体中に塩が存在するのが望ましい。好適な(総)濃度は、キラル液晶前駆体組成物の固体含有量をベースとして、約0.01重量%～約10重量%、たとえば約0.1重量%～約5重量%の範囲であることが多い。

30

【0067】

好適な塩の非限定的な例としては、金属カチオン(主族金属、遷移金属、ランタニド及びアクチニド)を含む好適な塩が挙げられる。たとえば、金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、たとえばLi及びNaでありえる。好適な塩のさらなる非限定的な例としては、四級アンモニウム塩、たとえばテトラアルキルアンモニウム塩が挙げられる。好適なアニオンの例としては、「通常の」イオン、たとえばハロゲン化物(たとえばフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、過塩素酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、亜硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、シアニド、シアネート及びチオシアネート、並びに錯イオン、たとえばテトラフルオロボレートが挙げられる。もちろん、二つ以上の塩(たとえば二つ、三つ、四つ以上の塩)の混合物も同様に使用することができる。二つ以上の塩が存在する場合、これらは同一カチオン及び/または同一アニオンを含んでいてもよく、含ま

40

50

なくてもよい。

【0068】

本発明で使用する変性樹脂は、顕著な量まで基材上の硬化キラル液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの位置を変更できる限りは特に限定されない。この点において、樹脂が選択的反射バンドの位置を、少なくとも約5nmだけ、たとえば少なくとも約10nmだけ、少なくとも約20nmだけ、少なくとも約30nmだけ、少なくとも約40nmだけ、または少なくとも約50nmだけシフトすることができるのが好ましい。この能力は、中でも、キラル液晶前駆体組成物の成分、たとえばその中に含まれる(単数または複数種類の)塩及び(単数または複数種類の)キラルドーパント、並びに変性樹脂中(及びその表面上)の官能基の存在または非存在などの様々な因子に依存する。

10

【0069】

本発明で使用するのに好適な変性樹脂の例としては、O、NまたはSから選択される一つ以上(たとえば二つまたは三つ)のヘテロ原子を含む(一つ、二つ、三つ、四つ以上の)重合可能なモノマーから製造したものが挙げられる。この点において、重合可能なモノマーは、フリーラジカル重合により重合可能なものに限定されないと理解すべきである。むしろ、これらのモノマーとしては、たとえばカチオン及び/またはアニオン重合により及び/または重縮合により重合可能なモノマーも挙げられる。従って、本発明の目的に好適な樹脂の非限定的な例としては、有機樹脂、たとえばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルエーテル、ポリビニルエステル、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスルホン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びこれらの樹脂の混合形が挙げられる。混合無機/有機樹脂、たとえばシリコン(たとえばポリオルガノシロキサン)も同様に好適である。本発明で 사용할ことができる樹脂の特別なタイプは、水性樹脂、たとえばポリアミド樹脂(たとえばCAS No 175893-71-7、CAS No 303013-12-9、CAS No 393802-62-5、CAS No 122380-38-5、CAS No 9003-39-8)である。

20

【0070】

本発明で使用するための変性樹脂の非限定的な例としてはさらに、ポリエーテルアクリレート、変性ポリエーテルアクリレート(たとえばアミン変性ポリエーテルアクリレート)、ポリエステルアクリレート、変性ポリエステルアクリレート(たとえば、アミン変性ポリエステルアクリレート)、五官能性ポリエステルアクリレート、四官能性ポリエステルアクリレート、芳香族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族二官能性ウレタンアクリレート、脂肪族三官能性ウレタンアクリレート、脂肪族六官能性ウレタンアクリレート、ウレタンモノアクリレート、脂肪族ジアクリレート、ビスフェノールAエポキシアクリレート、変性ビスフェノールAエポキシアクリレート、エポキシアクリレート、変性エポキシアクリレート(たとえば脂肪酸変性エポキシアクリレート)、アクリルオリゴマー、炭化水素アクリレートオリゴマー、エトキシ化フェノールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化グリコールジアクリレート、ジアクリレート化ビスフェノールA誘導体、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートポリエーテルテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ-及びテトラアクリレートの混合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレート(場合により上記モノマーとは異なる一つ以上のモノマーとの組み合わせで)から選択される一つ以上のモノマーから製造されるものが挙げられる。

30

40

【0071】

本発明で使用するための変性樹脂は、変性樹脂が成分及び、特に、(未硬化)キラル液晶前駆体組成物中に存在するかもしれない(通常、存在する)(たとえば、変性樹脂は溶解せず、そのためかなりの量まで溶解しない)溶媒に耐えられる限りは、キラル液晶前駆体組成物と接触する前に、完全に硬化(重合)させたり乾燥させたりする必要はないと理解すべ

50

きである。ほんの部分的に硬化させた変性樹脂の硬化は、(たとえばUV照射により)キラル液晶前駆体の硬化と共に完了することができる。

#### 【0072】

現行の従来技術(たとえば、本明細書中、その開示全体が参照として含まれる、PCT国際特許出願国際公開第WO2001/024106号、同第WO2008/127950号に示されているように)に勝る別の大きな利点は、マスク技術を使用せずに完璧な位置決め(レジスタ: register)を作り出せる可能性である。完璧な位置決めとは、非常に少ない段階及び/または(複数の)プロセス段階で液晶ポリマーの単層を得る可能性を意味し、ここで同時に異なるカラーシフト特性及び/または選択的反射バンドの異なる位置をもつ二つ以上の領域が存在し、これらの領域は図7に示されているように、その間に隙間も重複部分ももたずに完璧に隣接することができる。この好都合な点は、液晶前駆体組成物が一段階で適用されること、及びその特性が変性樹脂により局所的に変性されているという事実から生じる。本方法を使用せずに同様の結果を得ようとするには、(図7に示されているように)、隙間も重複部分もなく隣接する領域を二種以上の液晶前駆体組成物が覆うように、非常に高精度で連続する段階で二つ以上の液晶前駆体組成物を適用且つ硬化させなければならないだろう。本方法により、同時に異なる情報及び/または色を含む、ロゴ、マーキング、コーティング、バーコード、パターン、データマトリックスを直接作り出すことが可能である。本方法により提供される可能性としては、二つ以上の変性樹脂の硬化した物理的混合物の状態、及び基材表面の異なる位置に(別個に)存在する二つ以上の異なる変性樹脂の状態の両方で、変性樹脂の混合物(たとえば二つ、三つ、四つ以上の変性樹脂の混合物)を使用することが挙げられる。あるいはまたはさらに、その中に含まれる(単数または複数種類の)塩の濃度が異なるか、及び/またはその中に異なる塩を含むことによって異なる、二つ以上の異なるキラル液晶前駆体組成物も使用することができる。これにより、単一基材上に存在するかもしれないキラル液晶前駆体組成物と変性樹脂との多くの可能な組み合わせを引き起こす。この多くの可能な組み合わせによって、特に、偽造が困難な特定のコード及び/またはマーキングを作り出すことが可能となる。というのも、これを再現しようとする者は、その中に含まれるキラル液晶前駆体組成物の正確な組成、(単数または複数種類の)塩のタイプ、量及び濃度、並びに(単数または複数種類の)変性樹脂の性質を知っている必要があるからである。たとえば(マーキング製造業者にはもっぱら公知である)近赤外線、赤外線及び/またはUVセキュリティエレメントなどの追加の特定のセキュリティエレメントを液晶前駆体組成物及び/または変性樹脂に配合すると、偽造がさらにもっと困難になる。従って、本発明はそのような追加の特定のセキュリティエレメントを含むキラル液晶前駆体組成物及び変性樹脂の使用も期待且つ包含する。

#### 【0073】

さらに、場合によっては、変性特性を持つ第一の(変性)樹脂で基材の全(または少なくともその大部分の)表面を実質的に慎重にコーティングし、次いでこのようにして得られたコーティング済表面の一つ以上の領域に第二の変性樹脂(または、異なる領域でさらに二種以上の異なる変性樹脂)を適用し、ここで前記第一及び第二(及び第三など)の樹脂は、硬化キラル液晶前駆体組成物(または二種以上の異なる硬化キラル液晶前駆体組成物)により示される選択的反射バンドの位置をシフトする能力が異なるのが望ましいかもしれない。

#### 【0074】

本発明は電磁スペクトルの可視範囲に限定されないとも理解すべきである。たとえば、変性樹脂は、IR範囲から可視範囲へ、または可視範囲からUV範囲へ、またはIR範囲からUV範囲へ、硬化液晶前駆体組成物により示される選択的反射バンドの全てまたは一部をシフトすることができる。

#### 【0075】

キラル液晶前駆体組成物は、任意の好適な方法、たとえばスプレーコーティング、ナイフコーティング、ローラーコーティング、スクリーンコーティング、カーテンコーティング、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、ドライオフセット印刷、凸版印刷、

10

20

30

40

50

スクリーン印刷、パッド印刷及びインキジェット印刷(たとえば連続インキジェット印刷、ドロップオンデマンド・インキジェット印刷及びバルブジェット印刷)により基材表面上に適用することができる。本発明の態様の一つでは、マーキングまたは層を製造するための組成物及び/または変性樹脂を製造するための組成物の適用(たとえば付着(deposition))は、印刷技術、たとえばインキジェット印刷(連続、ドロップオンデマンドなど)、フレキソ印刷、パッド印刷、輪転グラビア印刷、スクリーン印刷などで実施される。もちろん、印刷業界の当業者に公知の他の印刷方法も同様に使用することができる。本発明の好ましい態様の一つでは、フレキソ印刷は、樹脂を適用するのと、キラル液晶前駆体組成物を適用するいずれにも使用される。本発明の別の好ましい態様では、インキジェット印刷技術は、樹脂を適用するのと、キラル液晶前駆体組成物を適用するいずれにも使用される。10  
 二つの異なる方法をそれぞれ使用して、変性樹脂とキラル液晶前駆体組成物を適用するのも予想される。コンディショニングライン及び印刷機上で番号付け、コード付及びマーキング用途に通常使用される工業用インキジェットプリンタは、特に好適である。好ましいインキジェットプリンタとしては、シングルノズル連続インキジェットプリンタ(ラスターまたはマルチレベル散乱(deflected)プリンタともいう)及びドロップオンデマンド・インキジェットプリンタ、特にバルブジェット・プリンタが挙げられる。上記適用方法に従って、硬化後の適用した液晶ポリマー組成物の厚さは、通常、少なくとも約1 $\mu$ m、たとえば少なくとも約3 $\mu$ m、または少なくとも約4 $\mu$ mであり、通常、約20 $\mu$ m以下、約15 $\mu$ m以下、約10 $\mu$ m以下、または約6 $\mu$ m以下である。上記適用方法に従って、硬化後の適用した20  
 変性樹脂の厚さは、通常少なくとも約1 $\mu$ mであり、たとえば少なくとも約3 $\mu$ m、または少なくとも約5 $\mu$ mであるが、通常、約10 $\mu$ m以下である。

#### 【0076】

特に本発明で使用するためのポリマー組成物(すなわち、キラル液晶前駆体を製造するための組成物、または変性樹脂を製造するための組成物)を上記印刷方法により適用すべき場合には、組成物は通常、使用される用途(印刷)技術に適した値にその粘度を調節するための溶媒を含むだろう。フレキソ印刷インキ用の典型的な粘度値は、カップDIN数4などを使用して約40秒~約120秒の範囲である。好適な溶媒は当業者に公知である。その非限定的な例としては、低粘度、やや極性及び非プロトン性有機溶媒、たとえばメチルエチルケトン(MEK)、アセトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、エチル3-エトキシプロピオネート、及びその二種以上の混合物が挙げられる。30

#### 【0077】

特に本発明で使用するためのポリマー組成物(すなわち、キラル液晶前駆体を製造するための組成物、または変性樹脂を製造するための組成物)が、(連続)インキジェット印刷により適用すべき場合には、ポリマー組成物は当業者に公知の少なくとも一つの導電性付与剤(conductivity agent)も含むだろう。

#### 【0078】

本発明で使用するためのキラル液晶前駆体組成物及び/または変性樹脂を製造するための組成物をUV照射により硬化/重合すべき場合、組成物は少なくとも一つの光開始剤も含むだろう。多くの好適な光開始剤の非限定的な例としては、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、たとえば1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン及び、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンと、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、及び2-ヒドロキシ-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノンの一つ以上との混合物(たとえば約1:1); フェニルグリオキシレート類、たとえばメチルベンゾイルフォーマート及び、オキシ-フェニル-酢酸2-[2-オキシ-2-フェニル-アセトキシ-エトキシ]-エチルエステルとオキシ-フェニル-酢酸2-[2-ヒドロキシ-エトキシ]-エチルエステルとの混合物; ベンジルジメチルケタール類、たとえばアルファ、アルファ-ジメトキシ-アルファ-フェニルアセトフェノン;  $\beta$ -アミノケトン類、たとえば2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-ホルホルニル)-1-プロパノン; ホスフィンオキシド及びホスフィンオキシド誘導体、たとえばジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィ40  
 50

ンオキシド；フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)(Ciba製)；並びにチオキサントン誘導体、たとえばSpeedcure ITX(CAS 142770-42-1)、Speedcure DETX(CAS 82799-44-8)、Speedcure CPTX(CAS 5495-84-1-2またはCAS 83846-86-0)(Lambson製)が挙げられる。

#### 【0079】

本発明で使用するためのポリマー組成物(すなわち、キラル液晶前駆体を製造するための組成物、または変性樹脂を製造するための組成物)が、UV光の照射とは異なる方法、たとえば高エネルギー粒子(たとえば電子ビーム)、X-線、ガンマ線により硬化すべき場合、もちろん光開始剤の使用は省略することができる。

#### 【0080】

特に変性樹脂を製造するための組成物を熱的に硬化させるのも可能であるか、または望ましいかもしれない。この場合、組成物は通常、少なくとも一つの熱重合開始剤、たとえばか酸化物またはアゾ化合物を含む。熱重合開始剤の他の例は、当業者に公知である。

#### 【0081】

本発明で使用するためのキラル液晶前駆体組成物及び変性樹脂を提供するための組成物は、組成物の特定の所望の特性を達成するのに好適及び/または好ましい他の任意選択の様々な化合物も含むことができ、通常、組成物の所望の特性をかなりの程度まで悪影響を与えることのない任意の成分/物質を含むことができる。そのような任意選択の成分の非限定的な例としては、樹脂、シラン化合物、粘着促進剤、光開始剤(存在する場合には)用の増感剤などがある。たとえば、本発明で使用するためのキラル液晶前駆体組成物は、一つ以上のシラン化合物を含むことができる。好適なシラン化合物の非限定的な例としては、場合により重合可能なシラン類、たとえば式： $R_1R_2R_3-Si-R_4$  {式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ は独立して、全部で1～約6個の炭素原子をもつアルコキシ及びアルコシアルコキシを表し、 $R_4$ はビニル、アリル、 $(C_{1-10})$ アルキル、(メタ)アクリルオキシ $(C_{1-6})$ アルキル、及びグリシジルオキシ $(C_{1-6})$ アルキル、たとえばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、及び3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン(the Dynasylan(登録商標)ファミリー、Evonik製)のものが挙げられる。

#### 【0082】

存在する場合には、キラル液晶前駆体組成物中の一つ以上のシラン化合物の濃度は、通常、組成物の総重量をベースとして約0.5重量%～約5重量%である。

#### 【0083】

本発明に従うマーキング及び層のセキュリティを強化するために、本発明で使用するための変性樹脂を製造するための組成物及び/またはキラル液晶前駆体を製造するための組成物は、電磁スペクトルの可視または不可視領域で吸収する一つ以上の顔料及び/または染料、及び/または発光性及び/または一つ以上の磁性顔料である一つ以上の顔料及び/または染料をさらに含むことができる。電磁スペクトルの可視または不可視領域で吸収する好適な顔料及び/または染料の非限定的な例としては、フタロシアニン誘導体が挙げられる。好適な発光顔料及び/または染料の非限定的な例としては、ランタニド誘導体が挙げられる。好適な磁気顔料の非限定的な例としては、鉄及びクロムの酸化物などの遷移金属の酸化物の粒子が挙げられる。(単数または複数種類の)顔料及び/または(単数または複数種類の)染料を配合することにより、偽造に対するマーキングのセキュリティが強化及び増強される。

#### 【0084】

基材上に本発明に従うキラル液晶前駆体組成物を適用(たとえば付着(deposition))後、ポリマー組成物を特定の光学特性を持つキラル液晶状態にする。「特定の光学特性(specific optical property)」なる用語は、特定の波長範囲(選択的反射バンド)を反射する特定のピッチをもった液晶状態として理解される。この目的のために、キラル液晶前駆体組成物を加熱し、組成物中に溶媒が存在する場合にはこれを蒸発させると、所望のキラル

10

20

30

40

50

液晶状態への促進が生ずる。溶媒を蒸発させ、液晶状態の形成を促進させるために使用する温度は、キラル液晶前駆体組成物の成分に依存し、多くの場合、約55 ~ 約150、たとえば約55 ~ 約100、好ましくは約60 ~ 約100 を変動する。好適な熱源の例としては、従来の加熱手段、たとえば、ホットプレート、オープン、熱空気流、特に放射源、たとえばIRランプが挙げられる。必要とされる加熱時間は複数の要因、たとえばポリマー組成物の成分、加熱デバイスの種類及び加熱強度(加熱装置のエネルギー出力)に依存する。多くの場合、約0.1秒、約0.5秒、または約1 ~ 約30秒、たとえば20秒以下、10秒以下、または約5秒以下の加熱時間で十分であろう。

#### 【0085】

本発明に従うマーキングは、キラル液晶状態の(全)組成物を硬化及び/または重合させることによって最終的に得られる。固定または硬化は、UV光を照射することによって実施することが多く、これにより、ポリマー組成物中に存在する重合可能な基の重合を誘導する。

10

#### 【0086】

従って、本発明のマーキングを製造するための全プロセスは、以下の：

基材上に、変性樹脂を提供する；

適用した変性樹脂を少なくとも部分的に、たとえば完全に硬化及び/または乾燥させる

；

その上に変性樹脂がある基材の一部の上に塩を含有するキラル液晶前駆体組成物を適用する；

20

適用した液晶前駆体組成物を加熱して、コレステリック状態にする；

加熱した液晶前駆体組成物を硬化させて(及び場合により変性樹脂の硬化及び/または乾燥を完了させて)、本発明に従うマーキングを得る、各段階を含むことができる。

#### 【0087】

本発明に従って製造されるマーキングは、たとえばセキュリティ機能、真正性機能、身元確認機能、またはトラッキング及びトレーシング機能に組み込むことができる。

#### 【0088】

以下の実施例は、本発明を限定することなく本発明を例示することを意図するものである。

30

#### 【実施例】

#### 【0089】

#### キラル液晶前駆体組成物の製造

キラル前駆体組成物(1)を以下のようにして製造した。示された割合は、組成物の総重量をベースとしている。

#### 【0090】

上記式(1)のキラルドーパント化合物B(4.75%)、ネマチック化合物A1(14%)、ネマチック化合物A2(14%)、及びシクロヘキサノン(66.45%)をフラスコに入れ、その後、溶液が得られるまで加熱した。この溶液に、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホリノプロパン-1-オン(Irgacure 907(登録商標)、Ciba製、光開始剤、0.6%)及びイソプロピルチオキサントン(光開始剤、0.2%)を添加した。完全に溶解して、キラル液晶前駆体組成物(1)が得られるまで、最終混合物を攪拌した。

40

#### 【0091】

#### 硬化キラル液晶前駆体組成物層の製造

上記組成物(1)を基材(透明PETフィルム、厚さ125 µm)上にコーティングし、得られた層を約80 に、約30秒間加熱して溶媒を蒸発させて、コレステリック液晶相、即ち、その反射バンド位置が組成物中のキラルドーパント化合物Bの濃度に依存する特定の反射バンドを示す状態を展開させる。その後、組成物をUVランプ(10mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度をもつ水銀低圧ランプ)で約1秒間照射して硬化させて、化合物A1、A2、及びBの重合可能な基の共重合によってコレステリック液晶相を固定する。硬化後、組成物は実質的に溶媒を含まず(

50

ほんの痕跡量のシクロヘキサノンが存在した)、組成物の総重量をベースとして以下の重量パーセントで上記成分(重合形で)含んでいた: 41.725% 化合物A1(ネマチック前駆体); 41.725% 化合物A2(ネマチック前駆体); 14.16% 化合物B(キラルドーパント); 2.39% 光開始剤。

【0092】

コレステリック液晶前駆体中のキラルドーパント化合物Bの濃度により、選択的反射バンドの位置、及びその結果として硬化キラル液晶前駆体層の色を制御することができる。これは、乾燥組成物中のキラルドーパント化合物Bの濃度の関数として最大正反射(maximum normal reflection)の波長をプロットする図1に示されている。キラルドーパント化合物Bが14.16%の場合、組成物の最大正反射波長は約510nmであり、これは対応する層の緑がかかった青色を与える。図1に示されているように、組成物中のキラルドーパントBの濃度が増加(減少)すると、最大正反射の波長が減少(増加)する。

10

【0093】

キラル液晶前駆体組成物への塩の添加

二つの異なる塩、即ちLiClO<sub>4</sub>及びLiBrを上記液晶前駆体組成物(1)に添加した。図2は、硬化組成物により示される選択的反射バンドの位置における塩のモル対キラルドーパント化合物Bのモルの比を表す。図2から理解されるように、LiClO<sub>4</sub>とLiBrはいずれも選択的反射バンドの位置に強い影響を与える。

【0094】

硬化キラル液晶前駆体組成物及び/または変性樹脂組成物の製造

20

(1)塩を含有する組成物の製造

二つの異なる塩、即ち、LiClO<sub>4</sub>及びLiBrを以下の重量パーセントで組成物に添加することにより、上記組成物(1)を変性した(溶媒を含む組成物の総重量をベースとして、上記の溶媒の割合は、添加した塩の割合に応じて減少する)。

組成物(1a): 0.66% LiClO<sub>4</sub>;

組成物(1b): 0.55% LiBr。

【0095】

上記割合は様々な塩の分子量を反映して、組成物(1a)及び(1b)でそれぞれの塩が殆ど同一モルパーセントとなる。

【0096】

さらに、変性樹脂を製造するために以下の組成物を製造した(重量%、組成物の総重量をベースとする)。

30

## 【化 1 6】

## 組成物(IIa) :

65%	メチルエチルケトン	溶媒	
33%	Ebecryl 83	UV 硬化可能なモノマー、CYTEC	
1%	Irgacure 907	光開始剤、CIBA	
0.5%	イソプロピルチオキサントン	光開始剤	
0.5%	Irgacure 500	光開始剤、CIBA	10

(Ebecryl 83 は低粘度のアミン変性多官能性アクリレートである)

## 組成物(IIb) :

65%	メチルエチルケトン	溶媒	
33%	Ebecryl 1608	UV 硬化可能なモノマー、CYTEC	
1%	Irgacure 907	光開始剤、CIBA	
0.5%	イソプロピルチオキサントン	光開始剤	
0.5%	Irgacure 500	光開始剤、CIBA	20

(Ebecryl 1608 はプロポキシ化グリセロールトリアクリレートで希釈した精製ビスフェノール A エポキシジアクリレートである)

## (2) マーキングの一般的な製造手順 :

マイクロピペットを使用して、組成物(IIa)または(IIb)の 2  $\mu$ L 液滴を基材(透明PETフィルム、厚さ 125  $\mu$ m)の片側に付着させる。基材を加熱プレート(80 )上に置いて、UV樹脂組成物中に存在する溶媒を迅速に蒸発させる。

## 【 0 0 9 7 】

加熱約 30 秒後、溶媒が蒸発し、付着させた樹脂を、約 1 秒間、UVランプ(10mW/cm<sup>2</sup>のUV照射をもつ水銀低圧ランプ)を使用して硬化させる。UV樹脂組成物の粘度に依存して、直径約 5 ~ 10mm の円形領域にわたって硬化UV樹脂で基材の一方の側を局所的にコーティングする。

30

## 【 0 0 9 8 】

UV樹脂を保持する基材側の上に、上記液晶前駆体組成物(組成物(Ia)または(Ib))の一方の約 10  $\mu$ m 厚さの層を、ハンドコーターを使用して基材の全表面にわたって適用する。

## 【 0 0 9 9 】

次いでコーティングしたサンプルを加熱プレート(80 )に迅速に置いて、溶媒を蒸発させ、コレステリック液晶状態を展開させる。

## 【 0 1 0 0 】

加熱約 30 秒後、溶媒は蒸発し、液晶前駆体組成物は、約 1 秒間、UVランプ(10mW/cm<sup>2</sup>のUV照射をもつ水銀低圧ランプ)を使用して硬化させる。このようにして硬化したコレステリック液晶ポリマー層の厚さは約 3.3  $\mu$ m である。

40

## 【 0 1 0 1 】

以下の組成物の組み合わせを使用した :

実施例 1 : 組成物(Ia) / 組成物(IIa) 図 3 を参照されたい。

実施例 2 : 組成物(Ia) / 組成物(IIb) 図 4 を参照されたい。

実施例 3 : 組成物(Ib) / 組成物(IIa) 図 5 を参照されたい。

実施例 4 : 組成物(Ib) / 組成物(IIb) 図 6 を参照されたい。

## 【 0 1 0 2 】

図 3 ~ 6 において、上部写真は、ほぼ円形領域の実際のPETフィルムサンプルを示す。

50

ここで、組成物(IIa)または組成物(IIb)から製造された変性樹脂(サンプルの背景は黒い紙で、これにより暗色の背景となり、色の違いがより良く視覚化される)を付着させた。写真下のグラフは、(組成物(Ia)または組成物(Ib)から製造した硬化液晶前駆体により覆われた)組成物(IIa)または組成物(IIb)から製造された付着変性樹脂がある領域と、硬化キラル液晶前駆体だけが存在する領域の両方に関する波長の関数として相対反射率を示す。図7は、図3～6のグラフに対応するグラフである(写真はない)。

【0103】

図3(実施例1)から理解されるように、領域2の選択的反射バンドは、図2のグラフ(LiClO<sub>4</sub>曲線)をベースとして予想した選択的反射バンドの位置、即ち約660nmに相当する。しかし領域1では、組成物(IIa)から製造された下層の変性樹脂が選択的反射バンドの位置をより短い波長範囲(506nm)にシフトさせ、これは塩を添加せずに組成物(Ia)から製造した層の選択的反射バンドとだいたい同じ位置である(14.16重量%のキラルドーパント濃度に関して図1を参照されたい)。従ってこの場合、(組成物(IIa)から製造した)下層の変性樹脂は実質的に、硬化キラル液晶前駆体層の選択的反射バンド(色)の位置でのLiClO<sub>4</sub>の存在効果を相殺している。

10

【0104】

図4(実施例2)から理解されるように、図3と比較して、組成物(IIb)から製造した樹脂は硬化キラル液晶前駆体層の選択的反射バンドの位置を(約580nm)にかなりシフトさせるけれども、組成物(IIa)から製造した変性樹脂はその変性特性に関しては組成物(IIb)から製造した変性樹脂よりももっと効果的である。

20

【0105】

実施例3及び4に関して、LiBrが存在する場合には、組成物(IIa)から製造した下層の変性樹脂はその変性特性に関して効果的であり、LiClO<sub>4</sub>が存在する場合にはより効果的であるが、LiBrが存在する場合は、さらにより短い波長にかなりシフトする(図5参照)。組成物(IIb)から製造した樹脂に本質的に同じことが当てはまる(図6参照)。

【0106】

上記実施例は、キラル液晶前駆体組成物に塩を添加すると、制御可能な方法で対応する硬化ポリマーの選択的反射バンド位置をシフトするのに使用することができること、並びに塩の種類及びその濃度は、(キラルドーパントの濃度を変化することに加えて)塩のシフト効果に影響を与え得ることを示している。また上記実施例は、塩のシフト効果は、液晶前駆体を硬化させる前に、硬化(アクリレート)樹脂とキラル液晶前駆体組成物とを接触させることにより(制御可能な方法で)部分的または完璧に逆転することができることを示している。

30

【0107】

たとえば以下の化合物は、式(1)のキラルドーパント化合物Bとして上記例で使用する事ができる：

(3R,3aR,6R,6aR)-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン-3,6-ジイルビス(4-(4-(アクリロイルオキシ))-3-メトキシベンゾイルオキシ)-3-メトキシ-ベンゾエート)；

(3R,3aR,6R,6aR)-6-(4-(4-(アクリロイルオキシ))-3-メトキシベンゾイルオキシ)-3-メトキシベンゾイルオキシ)-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン-3-イル4-(4-(アクリロイルオキシ)ベンゾイルオキシ)-3-メトキシベンゾエート；

40

(3R,3aR,6R,6aR)-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン-3,6-ジイルビス(4-(4(アクリロイルオキシ)ベンゾイルオキシ)-ベンゾエート)；

(3R,3aR,6R,6aR)-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン-3,6-ジイルビス(4-(4-(アクリロイルオキシ)プトキシ)-ベンゾエート)；

(3R,3aR,6R,6aR)-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン-3,6-ジイルビス(4-(アクリロイルオキシ)-2-メチル-ベンゾエート)；

(3R,3aR,6S,6aR)-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン-3,6-ジイルビス(4-(4-(アクリロイルオキシ)ベンゾイルオキシ)-3-メトキシベンゾエート)；

(3R,3aR,6R,6aR)-ヘキサヒドロフロ[3,2-b]フラン-3,6-ジイルビス(4-(4-(アクリロイル

50





2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メトキシベンゾイル]オキシ)-2-メトキシベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-メチルベンゾイル]オキシ)-2-メトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2,5-ビス-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)ベンゾイル]オキシ)-3-メトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メトキシベンゾイル]オキシ)-2-メトキシベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-メトキシベンゾイル]オキシ)-2-メトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メトキシベンゾイル]オキシ)ベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-メトキシベンゾイル]オキシ)ベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メトキシベンゾイル]オキシ)-2,5-ジメチルベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-メトキシベンゾイル]オキシ)-3-メチルベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メトキシベンゾイル]オキシ)-2-メチルベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-メトキシベンゾイル]オキシ)-3-メチルベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メトキシ-5-メチルベンゾイル]オキシ)-2-メチルベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-5-メトキシ-2-メチルベンゾイル]オキシ)-3-メチルベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)ベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-エトキシベンゾイル]オキシ)ベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)ベンゾイル]オキシ)-2-エトキシ-5-メチルベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-エトキシベンゾイル]オキシ)ベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)ベンゾイル]オキシ)-2-エトキシ-5-メチルベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-5-エトキシ-2-メチルベンゾイル]オキシ)ベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-3-エトキシベンゾイル]オキシ)ベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メチルベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2,5-ジメチルベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-5-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メチルベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2,5-ビス-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2,5-ジメチルベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2,5-ビス-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-エトキシベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2,5-ビス-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-エトキシベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2,5-ビス-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-メトキシベンゾイル]オキシ)-2-エトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；

2,5-ビス-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-エトキシベンゾイル]オキシ)-3-メチルベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール；及び

2,5-ビス-0-(4-[4-(アクリロイルオキシ)-2-エトキシベンゾイル]オキシ)-3-メトキシベンゾイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール。

【 0 1 0 8 】

上記実施例におけるネマチック化合物A1として、たとえば以下の化合物を使用することができる：

安息香酸、4-[[[4-[(1-オキソ-2-プロペン-1-イル)オキシ]プトキシ]カルボニル]オキシ]-1,1'-(2-メチル-1,4-フェニレン)エステル；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルビス[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)ベンゾエート]；  
 4-[[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)ベンゾイル]オキシ]-2-メトキシフェニル4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-2-メチルベンゾエート；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルビス[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-2-メチル-ベンゾエート]；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-2-メチル-ベンゾエート]；  
 4-[[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)ベンゾイル]オキシ]-2-メチルフェニル4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3-メトキシベンゾエート；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)ベンゾエート]；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3-メトキシ-ベンゾエート]；  
 4-[[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3-メトキシベンゾイル]オキシ]-2-メチルフェニル4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3,5-ジメトキシベンゾエート；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3,5-ジメトキシ-ベンゾエート]；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルビス[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3,5-ジ-メトキシベンゾエート]；及び  
 4-[[4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3-メトキシベンゾイル]オキシ]-2-メトキシフェニル4-([[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]カルボニル]オキシ)-3,5-ジメトキシベンゾエート。

【0109】

上記実施例におけるネマチック化合物A2として、たとえば以下の化合物を使用することができる；

2-メチル-1,4-フェニレンビス(4-(4-(アクリロイルオキシ)プトキシ)-ベンゾエート)；  
 4-([[4-[[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾイル]オキシ]-3-メチルフェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2-メチルベンゾエート]；  
 4-([[4-[[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾイル]オキシ]-3-メチルフェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3-メチルベンゾエート]；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2-メチルベンゾエート]；  
 4-([[4-[[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2-メチルベンゾイル]オキシ]-3-メチルフェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2,5-ジメチルベンゾエート]；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2,5-ジメチルベンゾエート]；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾエート]；  
 4-([[4-[[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3,5-ジメチルベンゾイル]オキシ]-3-メチルフェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2,5-ジメチルベンゾエート]；  
 2-メチルベンゼン-1,4-ジイルビス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3,5-ジメチルベンゾエート]；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルビス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3,5-ジメチルベンゾエート]；

10

20

30

40

50

4-([4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3-メチルベンゾイル]オキシ)-2-メトキシフェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3,5-ジメチルベンゾエート；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3-メチルベンゾエート]；  
 4-([4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾイル]オキシ)-3-メトキシフェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)-プトキシ]-3-メチルベンゾエート；  
 4-([4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾイル]オキシ)-3-メトキシフェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)-プトキシ]-2,5-ジメチルベンゾエート；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2-メトキシベンゾエート]；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3,5-ジメトキシベンゾエート]；  
 2-メトキシベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3-メトキシベンゾエート]；  
 2-エトキシベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾエート]；  
 2-エトキシベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2-メチルベンゾエート]；  
 2-(プロパン-2-イルオキシ)ベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾエート]；  
 4-([4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]ベンゾイル]オキシ)-2-(プロパン-2-イルオキシ)フェニル4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2-メチルベンゾエート；  
 2-(プロパン-2-イルオキシ)ベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2-メチルベンゾエート]；  
 2-(プロパン-2-イルオキシ)ベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-2,5-ジメチル-ベンゾエート]；  
 2-(プロパン-2-イルオキシ)ベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3,5-ジメチル-ベンゾエート]；及び  
 2-(プロパン-2-イルオキシ)ベンゼン-1,4-ジイルピス[4-[4-(アクリロイルオキシ)プトキシ]-3,5-ジメトキシ-ベンゾエート]。

10

20

30

## 【0110】

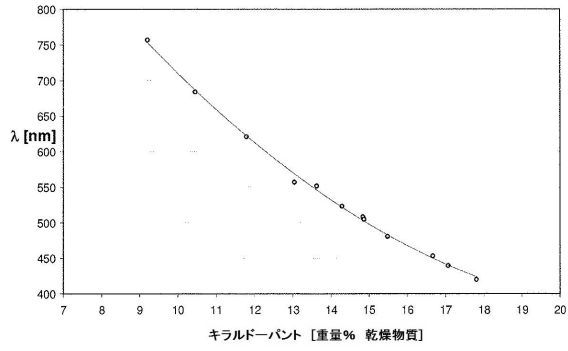
上記実施例は単なる説明の目的のためだけに提供されたものであり、本発明をいかなるものにも限定するものと解釈すべきではない。本発明を典型的な態様を参照して説明してきたが、本明細書で使用された用語は、限定する用語ではなく、説明及び例示のための用語であると理解される。その解釈において、本発明の主旨及び範囲から逸脱することなく、現在記載したまま及び補正したままで付記請求の範囲内での変更をすることができる。本明細書において、特定の手段、材料及び態様を参照して本発明を記載してきたが、本発明は本明細書に記載の個々の事項に限定するものではなく、それどころか、本発明は付記請求の範囲内にあるように、すべての機能的に等価の構造、方法及び使用に及ぶものとする。

40

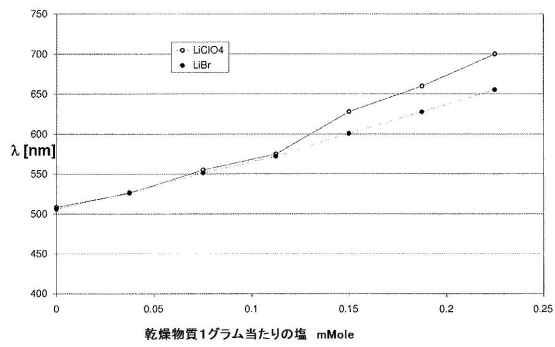
## 【0111】

同時に出版された米国仮特許出願"SIMPLIFIED CONTROL OF COLOR SHIFTING PROPERTIES OF A CHIRAL LIQUID CRYSTAL POLYMER"(代理人明細書：V38990)の全開示は、本明細書中、参照として含まれる。

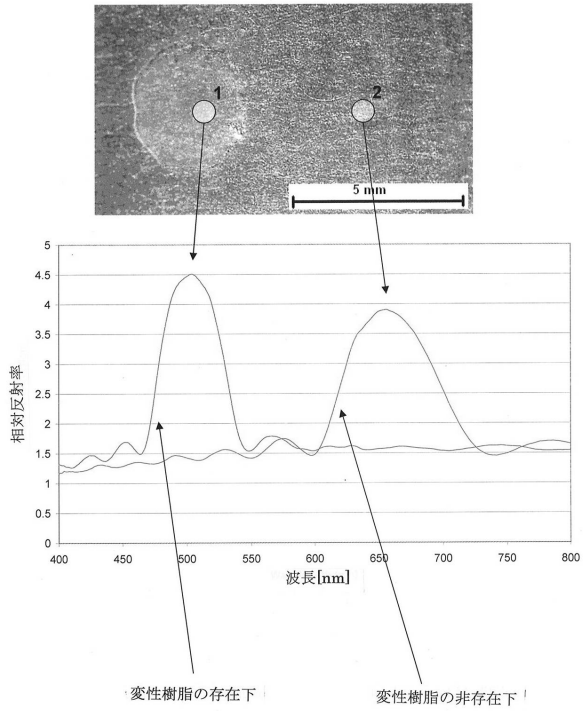
【 図 1 】



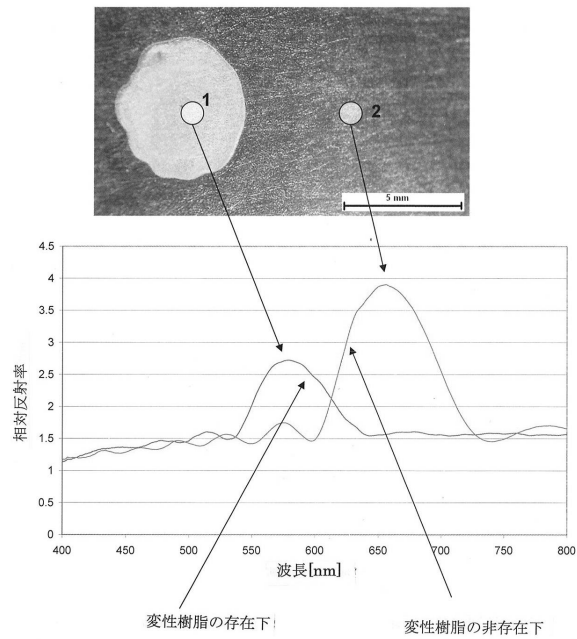
【 図 2 】



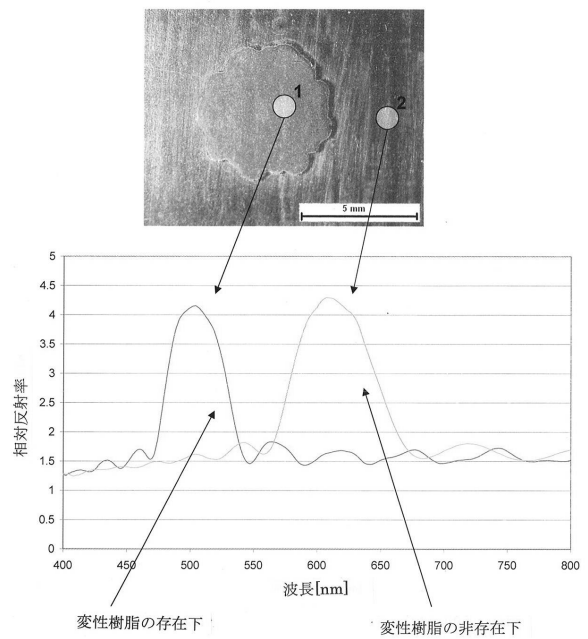
【 図 3 】



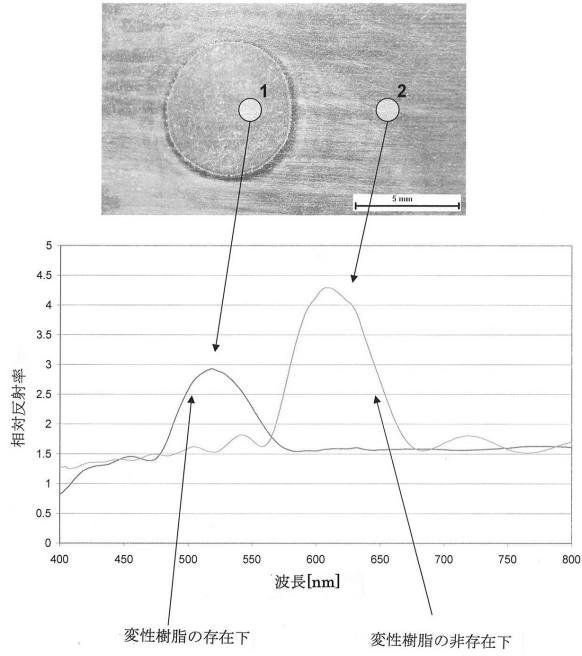
【 図 4 】



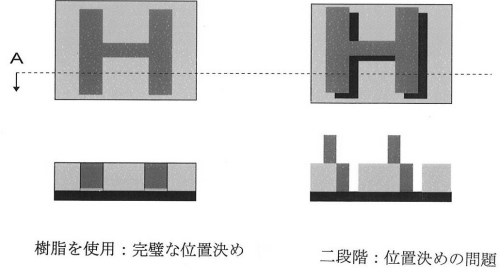
【 図 5 】



【図6】



【図7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 19/54 Z

(74)代理人 100148596

弁理士 山口 和弘

(72)発明者 カレガリ, アンドレア

スイス連邦 セアッシュ - 1 0 2 2 シャヴァンヌ - プレ - ルナン, シュマン デス ベルジュ  
4

(72)発明者 ヨウザイン, トリスタン

スイス連邦 セアッシュ - 1 0 0 7 ローザンヌ, シュマン デ モンテリー 6 8

審査官 大村 博一

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 5 8 7 9 ( W O , A 1 )

特表 2 0 0 8 - 5 4 2 0 6 5 ( J P , A )

特表 2 0 0 8 - 5 4 5 5 5 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 8 - 2 2 1 6 4 4 ( J P , A )

特表 2 0 1 2 - 5 2 3 0 3 1 ( J P , A )

特開平 1 1 - 0 2 4 0 5 4 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 0 / 1 2 4 3 9 6 ( W O , A 1 )

特開 2 0 1 0 - 1 9 4 9 7 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 9 / 0 0 - 1 9 / 6 0

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

G 0 2 F 1 / 1 3 3 5 - 1 / 1 3 3 6 3

B 2 9 C 7 1 / 0 4

C 0 8 J 7 / 0 0 - 7 / 1 8

B 4 2 D 1 / 0 0 - 1 5 / 0 0

B 4 2 D 1 5 / 0 4 - 1 5 / 0 8

B 4 2 D 1 7 / 0 0 - 1 9 / 0 0