



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0033385
(43) 공개일자 2014년03월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 3/14 (2006.01) *B41M 5/28* (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01) *C09K 19/58* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7032141
- (22) 출원일자(국제) 2012년05월24일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년12월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/059663
- (87) 국제공개번호 WO 2012/163778
국제공개일자 2012년12월06일
- (30) 우선권주장
11168536.8 2011년06월01일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인
시크파 홀딩 에스.에이.
스위스 씨에이치-1008 프릴리 아브뉴 드 플로리상
트 41
- (72) 발명자
테일러, 토마스
스위스, 씨에이치-1030 부시니, 체민 듀 세드레
21
로주맥, 올리버
스위스, 씨에이치-1661 레 파퀴에르-몬트벨리, 루
트 테 몬춥운 8
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김성기

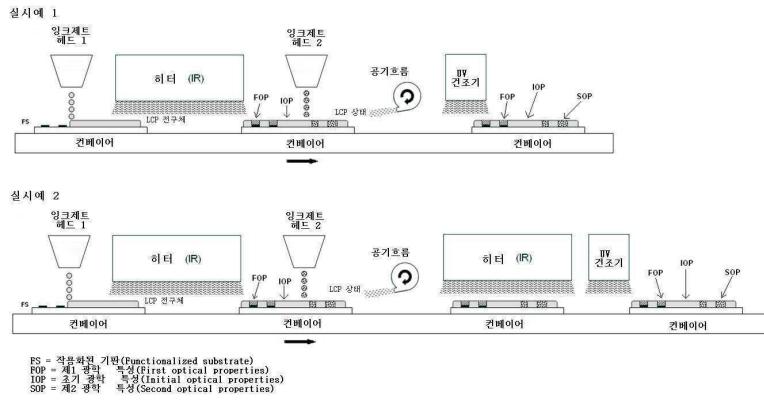
전체 청구항 수 : 총 50 항

(54) 발명의 명칭 개질 액정고분자 마킹을 갖는 기판

(57) 요 약

본 발명은 물품 또는 기판 위에 형성된 마킹에 관한 것이며, 이 마킹은 키랄네마틱(콜레스테릭) 액정전구체 조성을 기반으로 한다. 키랄액정 상태에서 키랄액정전구체 조성물을 경화하기 이전에, 물품 또는 기판의 적어도 하나 이상의 영역에서 조성물에 의해 나타나는 적어도 하나의 광학 특성은 두 개의 다른 종류의 개질체에 의해 개질된다.

대 표 도 - 도 1



(72) 발명자

쥬제인, 트리스탄

스위스, 씨에이치-1018 로잔느, 에비뉴 듀 비엑스
-뮬랑 14

칼레가리, 안드레아

스위스 씨에이치-1022 차반스-프레스-레넨스, 체민
데 베르게스 4

그레마우드, 프레데릭

스위스, 씨에이치-1663 에파그니, 체민 드 라
벨레-루시 15

켈칼, 브라흐

스위스, 씨에이치-1009 풀리, 체민 데 베니 3

(30) 우선권주장

61/490,949 2011년05월27일 미국(US)

61/492,171 2011년06월01일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

물품(item) 또는 기판(substrate) 위에 형성되는 마킹(markings)으로서,

상기 마킹은 키랄액정상태(chiral liquid crystal state)에서 키랄액정전구체 조성물(chiral liquid crystal precursor composition)을 경화(curing)하여 제조되고 광학 특성의 초기 설정을 나타내는 키랄액정고분자 조성물(chiral liquid crystal polymer composition)의 층 또는 패턴으로 이루어지고,

상기 층 또는 패턴은 (1) 상기 광학 특성의 초기 설정(initial set)과 다르고, 상기 키랄액정전구체 조성물을 하나 이상의 제1 영역에서 제1 개질제(modifying agent)에 접촉함으로써 얻을 수 있는 광학 특성의 제1 개질 설정(modified set)을 나타내기 위한 하나 이상의 제1 영역(areas); 및 (2)상기 광학 특성의 초기 설정(initial set)과 다르고, 상기 광학 특성의 제1 개질 설정(modified set)과 다르며, 상기 키랄액정전구체 조성물을 하나 이상의 제2 영역에서 상기 제1 개질제와 종류가 다른 제2 개질제와 접촉함으로써 얻을 수 있는 광학 특성의 제2 개질 설정(modified set)을 나타내기 위한 하나 이상의 제2 영역(areas)을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 제1 영역은 부분적으로 또는 완전히 제2 영역에 의해 겹쳐지며 그리고/또는 적어도 하나의 제2 영역은 부분적으로 또는 완전히 제1 영역에 의해 겹쳐지는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 3

제1항 및 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 제1 영역은 어느 제2 영역과도 겹치지 않으며 그리고/또는 적어도 하나의 제2 영역은 어느 제1 영역과도 겹치지 않는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초기 설정, 광학 특성의 제1 및 제2 개질 설정은 키랄액정고분자 조성물에 의해 반사되는 적어도 하나의 빛의 성질에 의해 변하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 적어도 하나의 특성은 반사된 빛의 스펙트럼, 편광(polarization), 및 λ_{\max} 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초기 설정, 광학 특성의 제1 및 제2 개질 설정은 키랄액정고분자 조성물의 광학 이방성상태(optically anisotropic state)를 나타내는 적어도 하나의 특성 및/또는 광학 이방성상태에서 광학 등방성상태(optically isotropic state)로의 전환을 나타내는 적어도 하나의 특성을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키랄액정전구체 조성물은 (i) 하나 이상의 네마틱 화합물

(nematic compound) A, (ii) 키랄액정전구체 조성물의 콜레스테릭 상태를 야기할 수 있는 하나 이상의 키랄도펜트 화합물(chiral dopant compound) B, 및 (iii) 적어도 하나의 염을 포함하지 않는 고분자 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 최대 파장과 대조되는 고분자 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 최대 파장(λ_{max})을 변경하는 적어도 하나의 염(salts)을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 하나 이상의 네마틱 화합물 A와 상기 하나 이상의 키랄도펜트 화합물 B는 적어도 하나의 중합성기(polymerizable group)를 포함하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 적어도 하나의 중합성기는 불포화된 탄소-탄소 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 10

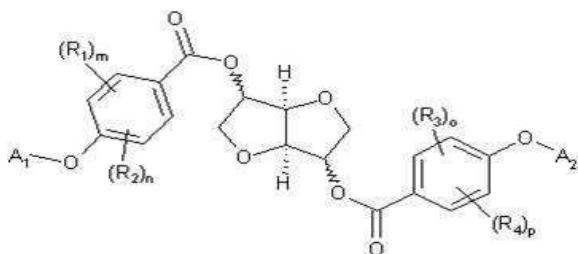
제8항에 있어서, 상기 적어도 하나의 중합성기는 화학식 $H_2C=CH-C(O)-$ 의 기(group)를 포함하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 네마틱화합물 A 전부 및 상기 하나 이상의 키랄도펜트 화합물 B 전부는 적어도 하나의 중합성기를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키랄액정전구체 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 키랄도펜트 화합물 B를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹:



(I)

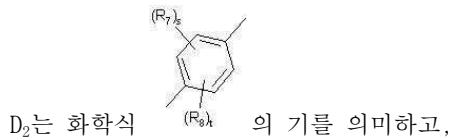
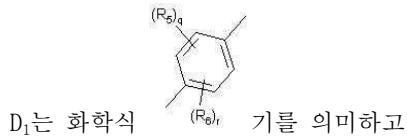
여기서 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시를 의미하고;

A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 (i) 내지 (iii)의 기를 의미하고:

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



m, n, o, p, q, r, s, 및 t는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2를 의미하고;

y는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6을 의미하고;

y가 0인 경우 z는 0이고 y가 1 내지 6인 경우 z는 1임.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 염은 금속염(metal salts) 및 암모늄염(ammonium salts)에서 선택되는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 적어도 하나의 염은 적어도 하나의 과염소산 리튬, 질산리튬, 테트라플루오로봉산 리튬, 브롬화리튬, 염화리튬, 과염소산 테트라부틸암모늄, 염화 테트라부틸암모늄, 테트라플루오로봉산 테트라부틸암모늄, 브롬화 테트라부틸암모늄, 탄산나트륨, 염화나트륨, 및 질산나트륨을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키랄액정전구체 조성물은 광학이방성상태이고, 여기서 상기 하나 이상의 제1 영역에서 상기 광학이방성상태는 제1 개질 광학이방성상태로 변경되며, 그리고/또는 상기 하나 이상의 제2 영역에서 상기 광학이방성상태는 제2 개질 광학이방성상태로 변경되거나 또는 광학등방성상태로 전환되는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키랄액정전구체 조성물은 초기 키랄액정상태이고 그리고 여기서 상기 하나 이상의 제1 영역에서 상기 초기 키랄액정상태는 상기 제1 개질제에 의해 제1 개질 키랄액정상태로 변경되고, 그리고 상기 하나 이상의 제2 영역에서 상기 초기 키랄액정상태는 제2 개질 키랄액정상태로 변경되거나 또는 상기 제2 개질제에 의해 비키랄액정상태로(non-chiral liquid crystal state) 전환되는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질제는 고체 또는 세미-고체(semi-solid)이고 상기 제2 개질제는 유체(fluid)인 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질제는 경화처리 전 상태(uncured state)의 조성물에 침투가 거의 불가능하고 그리고 상기 제2 개질제는 경화처리 전 상태의 조성물에 적어도 부분적으로 침투하는

것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질제는 하나 이상의 중합성 단량체(polymerizable monomer)로 제조된 수지이거나 또는 그 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 20

제19항에 있어서, 하나 이상의 상기 중합성 단량체 중 적어도 하나는 적어도 두 개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 21

제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합성 단량체 중 적어도 하나는 O, N 및 S에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자(heteroatom)를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 상기 중합성 단량체 중 적어도 하나는 화학식 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(0)-$ 또는 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(0)-$ 의 기(group)를 적어도 하나 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 23

제19항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지는 방사선경화수지(radiation-cured resin)를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 방사선경화 수지는 UV경화 수지(UV-cured resin)를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 25

제19항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지는 건조 수성 수지(dried aqueous resin)를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 개질제는 유체이고 (a) 3 내지 약 6개의 탄소를 포함하는 케톤(ketone), 총 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 알킬에스테르 및 디알킬아미드, 총 2 내지 약 4개의 탄소원자를 포함하는 디알킬설폐사이드, 및 선택적으로 치환된 니트로벤젠으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 개질 조성물(modifying composition), (b) 적어도 하나의 키랄액정전구체 조성물을 포함하는 개질 조성물, 및 (c) 적어도 하나의 키랄도핀트 조성물을 포함하는 개질 조성물 중 하나 이상에서 선택되는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 제1 개질체는 하나 이상의 중합성 단량체로 제조된 고체 또는 세미-고체 경화 및/또는 건조 수지로부터 선택되고, 상기 제1 개질체 및 상기 제2 개질체 모두 키랄액정상태에서 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 초기 선택적 반사밴드의 최대 파장(initial maximum wavelength of a selective reflection band, λ_{\max})을 변경하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질체 및 상기 제2 개질체는 상기 키랄액정전구체 조성물의 상기 층 또는 패턴의 반대면에서 작용하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 제1 영역 및/또는 상기 하나 이상의 제2 영역은 1차원 바코드(1-dimensional barcode), 스택트 1차원 바코드(a stacked 1-dimensional barcode), 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드(a cloud of dots), 선 네트워크 및 데이터행렬(data matrix) 중 하나 이상에서 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아(indicia), 및 패턴 중 적어도 하나의 형태인 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 적어도 한 부분은 1차원 바코드(1-dimensional barcode), 스택트 1차원 바코드(a stacked 1-dimensional barcode), 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드(a cloud of dots), 선 네트워크 및 데이터행렬(data matrix) 중 하나 이상에서 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아(indicia), 및 패턴 중 적어도 하나의 형태인 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물품 또는 기관은 라벨, 패키징(packaging), 카트리지(cartridge), 식품류, 영양제, 약제, 또는 음료를 담는 컨테이너 또는 캡슐, 은행권(banknote), 신용카드, 스템프, 텍스 라벨(tax label), 안티탬퍼 실(anti-tamper seal), 보안문서, 여권, 신분증, 운전면허증, 출입카드, 대중교통 티켓, 이벤트 티켓, 바우처(voucher), 잉크전사 필름(ink-transfer film), 반사필름, 알루미늄 호일, 및 상업 제품 중 적어도 하나이거나 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 마킹.

청구항 32

- a) 하나 이상의 제1 영역에서 제1 개질체를 전달하는 물품 또는 기관의 표면위에 상기 하나 이상의 제1 영역의 적어도 한 부분을 커버하도록 가열시에 초기 키랄액정상태를 가정하는 경화 가능한 키랄액정전구체 조성물 적용하고, 이때 상기 제1 개질체가 상기 조성물의 초기 키랄액정상태를 개질할 수 있고;
- b) 상기 조성물을 상기 하나 이상의 제1 영역 내에서 제1 개질 키랄액정상태로 변환하기 위하여 그리고 상기 조성물의 모든 다른 영역 내에서 상기 초기 키랄액정상태로 변환하기 위하여 상기 적용된 조성물을 가열하고;
- c) 제1 개질체와는 다르고, (1) 상기 b)단계에 의해 제공된 초기 및/또는 제1 개질 키랄액정상태를 국소적으로 개질할 수 있고, 또는 (2) 조성물 가열시 상기 b)단계에 의해 제공된 초기 및/또는 제1 개질 키랄액정상태를 국소적으로 개질할 수 있는 적어도 하나의 제2 개질체를 상기 적용된 조성물의 하나 이상의 제2 영역에 적용하고;
- d) 상기 (2)의 경우에, 적어도 하나 이상의 제2 영역에서 조성물을 가열하고; 그리고

e) 키랄액정고분자 마킹을 물품 또는 기판 위에 생성하기 위해 상기 개질 키랄액정전구체 조성물을 경화하는;
단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 하나 이상의 제1 영역 중 적어도 하나는 부분적으로 또는 완전히 상기 하나 이상의 제2 영역 중 적어도 하나와 겹쳐지고, 역도 또한 같은 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 34

제32항 및 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 키랄액정전구체 조성물은(i) 하나 이상의 네마틱 화합물(nematic compounds) A, (ii) 키랄액정전구체 조성물의 클레스테릭 상태를 야기할 수 있는 하나 이상의 키랄도 편트 화합물(chiral dopant compounds) B, 및 (iii) 적어도 하나의 염을 포함하지 않는 키랄액정상태에서 조성물에 의해 나타내는 선택적인 반사밴드의 최대 파장과 대조되는 키랄액정상태에서 조성물에 의해 나타내는 선택적인 반사밴드의 최대 파장(λ_{max})을 변경하는 적어도 하나의 염(salts)을 포함하는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 제1 개질제는 키랄액정상태에서 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 최대파장(λ_{max})을 변경할 수 있는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 36

제34항 또는 제35항에 있어서, 상기 제2 개질제는 키랄액정상태에서 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 최대 파장(λ_{max})을 변경할 수 있는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 37

제32항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질제는 고체 또는 세미고체이고 그리고 상기 제2 개질제는 유체인 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 38

제32항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질제는 하나 이상의 종합성 단량체로부터 제조되는 수지인 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 수지는 방사선경화 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 40

제38항에 있어서, 상기 수지는 건조 수성 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 41

제32항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 개질체는 유체이고 (a) 3 내지 약 6개의 탄소를 포함하는 케톤(ketone), 총 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 알킬 에스테르 및 디알킬아미드, 총 2 내지 약 4개의 탄소원자를 포함하는 디알킬설포사이드, 및 선택적으로 치환된 니트로벤젠으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 개질 조성물(modifying composition), (b) 적어도 하나의 키랄액정전구체 조성물을 포함하는 개질 조성물, 및 (c) 적어도 하나의 키랄도편트 조성물을 포함하는 개질 조성물 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 42

제32항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 b) 및/또는 d) 단계는 상기 조성물을 약 55 °C 내지 약 150 °C의 온도로 가열하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 43

제32항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 스프레이 코팅, 나이프 코팅, 롤러 코팅, 스크린 코팅, 커튼 코팅, 그라비어 인쇄(gravure printing), 플렉소인쇄(flexography), 스크린 인쇄, 패드 인쇄, 연속 잉크제트 인쇄(continuous ink-jet printing), 드롭온디맨드 잉크제트 인쇄(drop-on-demand ink-jet printing), 및 밸브제트 인쇄(valve-jet printing) 중 적어도 하나에 사용되는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 44

제32항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 영역은 1차원 바코드, 스택트 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드, 선 네트워크 및 데이터행렬 중 하나 이상에서 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아, 및 패턴 중 적어도 하나의 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 45

제32항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질체는 스프레이 코팅, 나이프 코팅, 롤러 코팅, 스크린 코팅, 커튼 코팅, 그라비어 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄(offset printing), 건조 오프셋 인쇄, 활판 인쇄(letterpress printing), 스크린 인쇄, 패드 인쇄, 연속 잉크제트 인쇄, 드롭온디맨드 잉크제트 인쇄, 및 밸브 인쇄 중 적어도 하나에 의해 물품 또는 기판 위에 제공되는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 46

제32항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 개질체는 1차원 바코드, 스택트 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드, 선 네트워크 및 데이터행렬 중 하나 이상으로부터 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아, 및 패턴 중 적어도 하나의 형태로 하나 이상의 제1 영역에서 물품 또는 기판 위에 존재하는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 47

제32항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 개질제는 연속 잉크제트 인쇄, 드롭온디맨드 잉크제트 인쇄, 스프레이 코팅, 및 벨브제트 인쇄 중 적어도 하나에 의해 사용되는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 48

제32항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 개질제는 1차원 바코드, 스택드 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드, 선 네트워크 및 데이터행렬 중 하나 이상으로부터 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아, 및 패턴 중 적어도 하나 이상의 형태로 하나 이상의 제2 영역에서 사용되는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 49

제32항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물품 또는 기판은 라벨, 패키징(packaging), 카트리지(cartridge), 식품류, 음료, 영양제, 또는 약제를 담는 컨테이너 또는 캡슐, 은행권(banknote), 신용카드, 스템프, 텍스 라벨(tax label), 안티탬퍼 실(anti-tamper seal), 보안문서, 여권, 신분증, 운전면허증, 출입카드, 대중교통 티켓, 이벤트 티켓, 바우처, 잉크전사 필름(ink-transfer film), 반사필름, 알루미늄 호일, 및 상업제품 중 적어도 하나이거나 또는 이를 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 형성하는 방법.

청구항 50

제32항 내지 제49항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻을 수 있는 물품 또는 기판.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 어떤 물품(item) 또는 기판(substrate) 위에 형성되는 마킹(marking)에 관한 것이다. 이 마킹은 키랄네마틱(chiral nematic, 콜레스테릭(cholesteric)이라고도 함) 액정전구체 조성물을 기반으로 한다. 본 발명에서는, 키랄액정상태(chiral liquid crystal state)에서 키랄액정전구체 조성물(chiral liquid crystal precursor composition)의 경화 전에, 그 조성물에 의해 나타나는 적어도 하나의 광학 특성이 물품 또는 기판의 적어도 한 영역에서 두 개의 다른 종류의 개질제(modifying agents)에 의해 개질된다.

배경 기술

[0002]

상품위조(Counterfeit)는 더 이상 국가적 또는 지역적인 문제가 아니라 제조업자뿐만 아니라 소비자에게까지 영향을 끼치는 전 세계적 문제이다. 위조는 의류 및 시계와 같은 상품에서 중요한 문제이고, 약 및 약물에 영향을 미치는 경우 이는 훨씬 더 심각해진다. 매년 전세계 수천의 사람들이 불법 복제약 때문에 사망하고 있다. 위조는 또한 정부 세입에 영향을 미치고, 즉 암매의 존재 때문에 담배 및 술에 대한 세금 징수에 영향을 미치고, 이 암시장에서 유효한 납세필 인지가 없는 위조(밀수, 유용 등) 제품은 추적이 불가능하다.

[0003]

예를 들어 RFID 솔루션 및 비가시적 잉크(invisible inks)의 사용과 같이 위조를 불가능하게 하거나 또는 적어도 위조를 매우 어려우며 그리고/또는 비용이 많이 들게 하는 많은 해결책이 제시되고 있다.

[0004]

최근에, 보안장치가 부상하고 있고, 이는 약물과 같은 제품의 정품인증을 하고 위조를 피하기 위해 사용된다. 이 기술은 광학 가변성 잉크(optically variable inks)에 기반한다. 이 원리는 마킹을 수반하는 패키징, 보안문서 등의 물품이 다른 각도에서 보여질 때, 광학 가변성 잉크로 만들어진 마킹으로부터의 식별 가능한 색상차이에 기초를 두고 있다(이런 색상을 “시야각에 따라 변하는 색상(viewing-angle dependent color)”이라 한다).

- [0005] 광학 가변성 잉크는 사람에 의한 제1-선 식별력(first-line recognizability)을 제공할 뿐만 아니라 기계-판독도 가능하게 한다. 많은 특허가 이러한 종류의 보안 제품, 그 조성물 및 그 사용에 관해 개시한다. 광학 가변성 잉크의 많은 종류 중 하나의 예로는 콜레스테릭 액정(cholesteric liquid crystals)이라고 불리는 화합물이 있다. 백색광으로 빛을 비추는 경우, 이 콜레스테릭 액정 구조는 문제의 물질에 따라 달라지는 특정 색 및 일반적으로 시야각 및 온도에 따라 변하는 특정 색의 빛을 반사한다. 그 콜레스테릭 물질 자체는 무색이고 관찰된 색은 콜레스테릭 나선형 구조에서의 물리적 반사효과의 결과이고, 이 구조는 주어진 온도에서 키랄액정전구체 조성물에 사용되는 구조이다. J.L. Fergason, Molecular Crystals, Vol. 1, pp. 293-307 (1966)를 참조.
- [0006] EP-A-1 381 520 및 EP-A-1 681 586은 본 명세서에 참고로 인용되고, 이들은 복굴절(birefringent) 마킹 및 이를 다른 두께의 부위의 불균일(non-uniform) 패턴을 갖는 액정 층의 형태에 적용하는 방법에 관해 개시한다. 그 특허에서 적용된 액정코팅 또는 액정층은 반사기판 위의 숨겨진 영상을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 비편광된 광원(non-polarized light) 하에서 보는 경우 그 이미지는 비가시적이나, 편광된 광원(polarized light) 하에서 또는 편광 필터에 의한 경우 가시적인 빛이 될 수 있다.
- [0007] 미국특허 제5,678,863호는 본 명세서에 참고로 인용되고, 이는 서류 또는 투명성 및 반투명성을 갖는 고분자 영역을 포함하는 가치 있는 문서 식별을 위한 수단을 개시한다. 임의의 액정 물질이 광학적 효과를 생성하기 위해 그 영역에 적용되는데, 그것은 투과광 및 반사광으로 보 여질 때 서로 다르다. 그라비어, 롤러, 스프레이 또는 잉크제트 인쇄와 같은 인쇄과정에 사용하기에 적절하기 위해 그 액정 물질은 상온에서 액체 형태이고, 마이크로 캡슐과 같은 용기에 싸여있어야 한다.
- [0008] 배열된 액정상태는 키랄도펜트(chiral dopant)의 존재에 의존한다. 키랄도펜트가 없는 네마틱 액정은 이의 복굴절에 의해 특징을 나타내는 문자 배열을 나타낸다. 네마틱 고분자는 EP-A-0 216 712, EP-A-0 847 432, 및 미국 특허 제6,589,445호에 개시되어 있고, 이는 본 명세서에 참고로 인용되었다.
- [0009] 상기에 언급했듯이, 보안장치에 기반을 둔 이 액정은 소비자에 의한 제1-선 식별력뿐만 아니라 상품 및 성형품의 소매상 및 제조업자에 의한 식별력 또한 제공한다. 시장에서 사용되는 다양한 보안장치처럼, 이러한 보안장치의 복제에 대한 위조에 대한 유혹이 항상 있고 그렇게 함으로써 소비자 및 소매상을 호도한다. 앞서 말한 사실의 관점에서, 액정전구체를 기반으로 하는 액정고분자 물질 보안의 개선이 계속적으로 필요하다.
- [0010] 키랄액정고분자 필름의 보안수준을 강화하는 하나의 가능성은 패턴, 인디시아(indicia), 바코드(bar code) 등의 형태의 코드를 액정고분자 필름 위에 겹쳐놓음으로써 나타난다. 그러나 위조범이 그 코드를 조작하고 수동으로 그것을 액정고분자 필름에 적용할 수 있다는 위험이 항상 있다.
- [0011] 이 문제 해결의 두 번째 가능성은 그 코드를 액정고분자 필름에 삽입하는 것이다. 미국특허 제6,207,240호는 특정 흡수 색을 나타내는 흡수 형태 안료를 추가로 포함하는 시야각에 따른 반사색으로 코팅한 콜레스테릭 액정고분자(CLCP)의 효과적인 코팅에 대해 개시하고 있다. 부호(symbol) 또는 문자(text)와 같은 마킹은 레이저 조사(laser irradiation)에 의해 CLCP 코팅에서 생성된다. 레이저광선(laser radiation)은 CLCP 물질을 조사된 영역에서 탄화시킨다. 그 결과, CLCP로 코팅된 기판의 색 또는 CLCP에 결합된 흡수 안료의 색은 조사된 영역에서 가시적이다. 그러나, 그 방법은 그 물질을 탄화시키고, 마킹을 가시화하기 위해 고-출력(high-power) 레이저를 요구한다.
- [0012] 또 다른 가능성은 US 2006/0257633 A1에 개시되어 있고, 이는 본 명세서에 참고로 인용된다. 그리고 이것은 액정고분자뿐만 아니라 일반적인 고분자에도 적용된다. 그 방법은 침투 물질을 고분자 기반 표면의 설정 영역에 적용하는 단계 및 초임계유체(supercritical fluid)를 고분자 기판 표면에 접촉하도록 이동하는 단계를 포함하며, 이 고분자 기판에서 침투물질은 고분자 기판에 침투물질이 침투하는 것을 야기하기 위해 사용된다. 이 방법은 고분자 표면의 부분을 선택적으로 (부분적으로) 개질하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 산업 공정에서 많은 물품에 대한 높은 마킹속도(high marking speed)가 요구되고, 상기 방법은 시행하기에 복잡하며 비용이 많이 듈다.
- [0013] 상기에 개시된 방법의 문제점 중 하나는 키랄액정 고분자층을 선택적이고 조절되는 방법으로 개질하는 능력 및 강력하고 신뢰할 만한 마킹 또는 코팅을 생성하는 능력이 부족하다는 것이고, 만약 불가능하지 않은 경우 이는 복제가 어렵고, 또한 생산라인과 양립한다(여권, 패키징 등과 같은 물품 제조공정).

발명의 내용

과제의 해결 수단

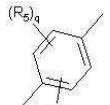
- [0014] 본 발명은 물품(item) 또는 기판(substrate) 위에 형성되는 마킹(marking)을 제공한다. 그 마킹은 광학 특성의 초기 설정을 나타내는 키랄액정고분자 조성물(chiral liquid crystal polymer composition)의 (연속적 또는 비 연속적)층 또는 패턴으로 이루어지고 키랄액정상태(chiral liquid crystal state)에서 키랄액정전구체 조성물(chiral liquid crystal precursor composition)을 경화(curing)하여 제조된다. 상기 층 또는 패턴은,
- [0015] (1) 광학 특성의 초기 설정과 다르고 키랄액정전구체 조성물을 하나 이상의 상기 제1 영역에서 제1 개질제(modifying agent)에 접촉함으로써 얻을 수 있는 광학 특성의 제1 개질 설정을 나타내는 하나 이상의 제1 영역(areas); 및
- [0016] (2) 광학 특성의 초기 설정과 다르고, 상기 광학 특성의 제1 개질 설정과 다르며, 제1 개질 설정 키랄액정전구체 조성물을 하나 이상의 제2 영역에서 제1 개질제와 종류가 다른 제2 개질제와 접촉함으로써 얻을 수 있는 광학특성의 제2 개질 설정을 나타내는 하나 이상의 제2 영역으로 구성된다.
- [0017] 마킹의 한 측면에서, 적어도 하나의 제1 영역은 부분적으로 또는 완전히 적어도 하나의 제2 영역에 의해 겹쳐질 수 있으며 그리고/또는 적어도 하나의 제2 영역은 부분적으로 또는 완전히 적어도 하나의 제1 영역에 의해 겹쳐질 수 있다.
- [0018] 마킹의 또 다른 측면에서, 하나 이상의 제1 영역 중 적어도 하나는 어느 제2 영역과도 겹치질 수 없으며 그리고/또는 하나 이상의 제2 영역 중 적어도 하나는 어느 제1 영역과도 겹쳐질 수 없다.
- [0019] 본 발명의 마킹의 또 다른 측면에서, 초기, 제1 및 제2 개질 광학 특성의 설정은 키랄액정고분자 조성물에 의해 반사되는 적어도 하나의 빛의 성질에 관해 다를 수 있다. 예를 들어, 그 적어도 하나의 성질은 반사된 빛의 하나 이상의 스펙트럼, 편광(polarization) 및 λ_{\max} 로부터 선택될 수 있다.
- [0020] 마킹의 또 다른 측면에서, 초기, 제1 및 제2 광학 특성의 설정은 키랄액정고분자 조성물의 광학 이방성상태(optically anisotropic state)를 나타내는 적어도 하나의 특성으로 이루어질 수 있다.
- [0021] 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은 (i) 하나 이상의 네마틱 화합물(nematic compound) A, (ii) 키랄액정전구체 조성물의 콜레스테릭 상태를 야기할 수 있는 하나 이상의 키랄도펀트 화합물(chiral dopant compound) B, 및 (iii) 적어도 하나의 염을 포함하지 않는 고분자 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 최대 파장과 대조되는 고분자 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 최대 파장(λ_{\max})을 변경하는 적어도 하나의 염(salts)으로 이루어질 수 있다.
- [0022] 하나의 측면에서, 하나 이상의 네마틱 화합물 A와 하나 이상의 키랄도펀트 화합물 B는 적어도 하나의 중합성기(polymerizable group)로 이루어진 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다. 이 적어도 하나의 중합성기는 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ 의 기(group)와 같이 불포화된 탄소-탄소 결합을 포함할 수 있다.
- [0023] 또 다른 측면에서, 하나 이상의 네마틱화합물 A 및 하나 이상의 키랄도펀트 화합물 B 전부는 적어도 하나의 중합성기를 포함할 수 있다.
- [0024] 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 키랄도펀트 화합물 B를 포함하고:
-
- [0025]
- [0026] (I)
- [0027] 여기서 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시를 의미하고;

[0028] A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 (i) 내지 (iii)의 기를 의미하고:

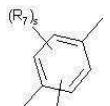
[0029] (i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2;$

[0030] (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2;$

[0031] (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2;$



[0032] D_1 는 화학식 $(R_5)_q$ 의 기를 의미하고



[0033] D_2 는 화학식 $(R_7)_s$ 의 기를 의미하고,

[0034] m, n, o, p, q, r, s, 및 t는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2를 의미하고;

[0035] y는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6을 의미하고;

[0036] y가 0인 경우 z는 0이고 y가 1 내지 6인 경우 z는 1이다.

[0037] 다른 측면에서, 적어도 하나의 염은 금속염(metal salts) 및 암모늄염(ammonium salts)에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 적어도 하나의 염은 적어도 하나의 과염소산리튬, 질산리튬, 테트라플루오로붕산리튬, 브롬화리튬, 염화리튬, 과염소산 테트라부틸암모늄, 염화 테트라부틸암모늄, 테트라플루오로붕산 테트라부틸암모늄, 브롬화 테트라부틸암모늄, 탄산나트륨, 염화나트륨, 및 질산나트륨으로 이루어질 수 있다. 다른 측면에서, 적어도 하나의 염은 과염소산리튬으로 이루어질 수 있다.

[0038] 본 발명의 마킹의 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은 초기 광학이방성 상태일 수 있고, 하나 이상의 제1 영역에서 그 초기 광학이방성 상태는 제1 개질 광학이방성 상태로 변경될 수 있으며, 그리고 하나 이상의 제2 영역에서 초기 광학이방성 상태는 제2 개질 광학이방성 상태로 변경될 수 있거나 또는 광학등방성 상태로 전환될 수 있다.

[0039] 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은 초기 키랄액정 상태일 수 있고 그리고 하나 이상의 제1 영역에서 그 초기 키랄액정 상태는 상기 제1 개질제에 의해 제1 개질 키랄액정 상태로 변경될 수 있고, 그리고 하나 이상의 제2 영역에서 그 초기 키랄액정 상태는 제2 개질 키랄액정 상태로 변경될 수 있거나 또는 제2 개질제에 의해 비키랄액정 상태로(non-chiral liquid crystal state) 변경될 수 있다.

[0040] 본 발명의 마킹의 또 다른 측면에서, 제1 개질제는 고체 또는 세미-고체(semi-solid)일 수 있고 그리고 제2 개질제는 유체(fluid)이며 그리고/또는 제1 개질제는 키랄액정전구체 조성물에 침투가 거의 불가능하고, 그리고 제2 개질제는 그 전구체 조성물을 적어도 부분적으로 침투할 수 있다. 예를 들어, 가압 하에 유동할 수 있는 능력을 가지고 있는 반면, 세미고체는 자기 무게를 지지할 수 있고 그 모양을 유지할 수 있다.

[0041] 다른 측면에서, 제1 개질제는 하나 이상의 중합성 단량체(polymerizable monomer)로 제조된 수지이거나 또는 그 수지를 포함할 수 있다. 또한 하나 이상의 중합성 단량체 중 적어도 하나는 적어도 두 개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함할 수 있으며 그리고/또는 O, N 및 S에서 선택되는 적어도 하나의 혼테로원자(heteroatom)를 포함할 수 있다. 단지 예로서, 하나 이상의 중합성 단량체 중 적어도 하나는 화학식 $H_2C=CH-C(O)-$ 또는 $H_2C=C(CH_3)-C(O)-$ 의 기(group)를 적어도 하나 포함할 수 있다. 또 다른 측면에서, 수지는 UV경화 수지(UV-cured resin)와 같은 방사선경화수지(radiation-cured resin)로 이루어질 수 있으며 그리고/또는 그 수지는 건조 수성 수지(dried aqueous resin)로 이루어 질 수 있다.

[0042] 또 다른 측면에서, 제2 개질제는 유체일 수 있고 (a) 3 내지 약 6개의 탄소를 포함하는 케톤(ketone), 총 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 알킬에스테르 및 디알킬아미드, 총 2 내지 약 4개의 탄소원자를 포함하는 디알킬설폐사이드, 및 선택적으로 치환된 니트로벤젠으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물로 이

루어진 개질 조성물(modifying composition), (b) 적어도 하나의 키랄액정전구체 조성물로 이루어진 개질 조성물, 및 (c) 적어도 하나의 키랄도펜트 조성물로 이루어진 개질 조성물 중 하나 이상에서 선택될 수 있다.

[0043] 본 발명의 마킹의 또 다른 측면에서, 제1 개질제는 하나 이상의 중합성 단량체로 제조된 고체 또는 세미-고체 경화 및/또는 건조 수지로부터 선택될 수 있고, 제1 개질제 및 제2 개질제 모두 키랄액정 상태에서 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 초기 선택적 반사밴드의 최대 파장(initial maximum wavelength of a selective reflection band, λ_{\max})을 변경할 수 있다.

[0044] 또 다른 측면에서, 제1 개질제 및 제2 개질제는 키랄액정전구체 조성물의 층 또는 패턴의 반대면에서 작용할 수 있다. 예를 들어, 제1 개질제는 하나 이상의 제1 영역에서 기판 및 층 또는 패턴 사이에 배열될 수 있고, 제2 개질제는 하나 이상의 제2 영역에서 기판의 반대면에 작용할 수 있다.

[0045] 마킹의 또 다른 측면에서, 하나 이상의 제1 영역 및/또는 상기 하나 이상의 제2 영역은 1차원 바코드(1-dimensional barcode), 스택트 1차원 바코드(a stacked 1-dimensional barcode), 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드(a cloud of dots), 선 네트워크 및 데이터행렬(data matrix) 중 하나 이상에서 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아(indicia), 및 패턴 중 적어도 하나의 형태일 수 있으며 그리고/또는 층 또는 패턴의 적어도 한 부분은 하나 이상의 1차원 바코드, 스택트 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, 선 네트워크 및 데이터행렬에서 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아(indicia), 및 패턴 중 적어도 하나의 형태일 수 있다.

[0046] 또 다른 측면에서, 물품 또는 기판은 라벨, 패키징(packaging), 카트리지(cartridge), 식품류, 영양제, 약제, 또는 음료를 담는 컨테이너 또는 캡슐, 은행권(banknote), 신용카드, 스탬프, 텍스 라벨(tax label), 안티탬퍼 실(anti-tamper seal), 보안문서, 여권, 신분증, 운전면허증, 출입카드, 대중교통 티켓, 이벤트 티켓, 바우처(voucher), 잉크전사 필름(ink-transfer film), 반사필름, 알루미늄 호일, 및 상업 제품 중 적어도 하나일 수 있거나 또는 이를 중 적어도 하나로 이루어질 수 있다.

[0047] 본 발명은 또한 물품 또는 기판 위에 마킹을 제공하는 방법뿐만 아니라 이 방법에 의해 생성된 물품 또는 기판을 제공한다. 이 방법은 다음의 단계로 구성된다:

a) 하나 이상의 제1 영역에서 제1 개질제를 전달하는 물품 또는 기판의 표면위에 상기 하나 이상의 제1 영역의 적어도 한 부분을 커버하도록 가열시에 초기 키랄액정상태를 가정하는 경화 가능한 키랄액정전구체 조성물 적용하고, 이때 상기 제1 개질제가 상기 조성물의 초기 키랄액정상태를 개질할 수 있고;

b) 상기 조성물을 상기 하나 이상의 제1 영역 내에서 제1 개질 키랄액정상태로 변환하기 위하여 그리고 상기 조성물의 모든 다른 영역 내에서 상기 초기 키랄액정상태로 변환하기 위하여 상기 적용된 조성물을 가열하고;

c) 제1 개질제와는 다르고, (1) 상기 b)단계에 의해 제공된 초기 및/또는 제1 개질 키랄액정상태를 국소적으로 개질할 수 있고, 또는 (2) 조성물 가열시 상기 b)단계에 의해 제공된 초기 및/또는 제1 개질 키랄액정상태를 국소적으로 개질할 수 있는 적어도 하나의 제2 개질제를 상기 적용된 조성물의 하나 이상의 제2 영역에 적용하고;

d) 상기 (2)의 경우에, 적어도 하나 이상의 제2 영역에서 조성물을 가열하고; 그리고

e) 키랄액정고분자 마킹을 물품 또는 기판 위에 생성하기 위해 상기 개질 키랄액정전구체 조성물을 경화하는;

[0053] 단계.

[0054] 방법의 한 측면에서, 하나 이상의 제1 영역 중 적어도 하나는 부분적으로 또는 완전히 적어도 하나의 제2 영역과 겹칠 수 있으며 그리고/또는 하나 이상의 제2 영역 중 적어도 하나는 부분적으로 또는 완전히 적어도 하나의 제1 영역과 겹칠 수 있다.

[0055] 방법의 또 다른 측면에서, 하나 이상의 제1 영역 중 적어도 하나는 어느 제2 영역과도 겹치지 않을 수 있으며 그리고/또는 하나 이상의 제2 영역 중 적어도 하나는 어느 제1 영역과도 겹치지 않을 수 있다.

[0056] 본 발명의 마킹의 또 다른 측면에서, 초기, 제1 및 제2 개질 광학 특성의 설정은 키랄액정고분자 조성물에 의해 반사되는 적어도 하나의 빛의 성질에 관해 다를 수 있다. 예를 들어, 적어도 하나의 특성은 반사된 빛의 스펙트럼, 편광(polarization), 및 λ_{\max} 로부터 선택될 수 있다.

[0057] 방법의 또 다른 측면에서, 초기 및 제1 및 제2 광학 특성의 설정은 키랄액정고분자 조성물의 광학 이방성상태(optically anisotropic state)를 나타내고 그리고/또는 광학 이방성상태에서 조성물의 광학 등방성상태

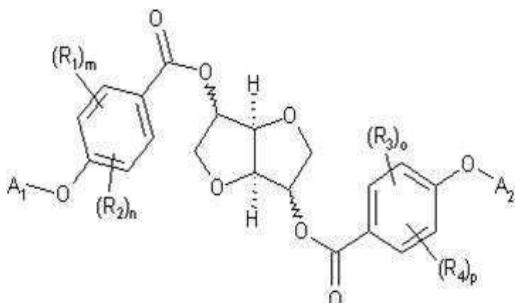
(optically isotropic state)로의 전환을 나타내는 적어도 하나의 특성으로 이루어질 수 있다.

[0058] 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은(i) 하나 이상의 네마틱 화합물(nematic compounds) A, (ii) 키랄액정전구체 조성물의 콜레스테릭 상태를 야기할 수 있는 하나 이상의 키랄도펀트 화합물(chiral dopant compounds) B, 및 (iii) 적어도 하나의 염을 포함하지 않는 키랄액정 상태에서 조성물에 의해 나타내는 선택적인 반사밴드의 최대 파장과 대조되는 키랄액정 상태에서 조성물에 의해 나타내는 선택적인 반사밴드의 최대 파장(λ_{\max})을 변경하는 적어도 하나의 염(salts)으로 이루어질 수 있다.

[0059] 하나의 측면에서, 하나 이상의 네마틱 화합물 A와 하나 이상의 키랄도펀트 화합물 B는 적어도 하나의 중합성기(polymerizable group)로 이루어진 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다. 이 적어도 하나의 중합성기는 예를 들어 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(0)-$ 의 기(group)와 같이 불포화된 탄소-탄소 결합을 포함할 수 있다.

[0060] 또 다른 측면에서, 하나 이상의 네마틱화합물 A 및 하나 이상의 키랄도펀트 화합물 B 전부는 적어도 하나의 중합성기를 포함할 수 있다.

[0061] 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 키랄도펀트 화합물 B를 포함하고:



[0062]

[0063] (I)

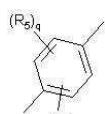
[0064] 여기서 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시를 의미하고;

[0065] A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 (i) 내지 (iii)의 기를 의미하고:

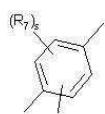
[0066] (i) $-[(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{C}(0)-\text{CH}=\text{CH}_2$;

[0067] (ii) $-\text{C}(0)-\text{D}_1-\text{O}-[(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{C}(0)-\text{CH}=\text{CH}_2$;

[0068] (iii) $-\text{C}(0)-\text{D}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{C}(0)-\text{CH}=\text{CH}_2$;



[0069] D_1 는 화학식 의 기를 의미하고



[0070] D_2 는 화학식 의 기를 의미하고,

[0071] m , n , o , p , q , r , s , 및 t 는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2를 의미하고;

[0072] y 는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6을 의미하고;

[0073] y 가 0인 경우 z 는 0이고 y 가 1 내지 6인 경우 z 는 1이다.

[0074] 다른 측면에서, 적어도 하나의 염은 금속염(metal salts) 및 암모늄염(ammonium salts)에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 적어도 하나의 염은 적어도 하나의 과염소산리튬, 질산리튬, 테트라플루오로봉산리튬, 브롬화리튬, 염

화리튬, 과염소산 테트라부틸암모늄, 염화 테트라부틸암모늄, 테트라플루오로봉산 테트라부틸암모늄, 브롬화 테트라부틸암모늄, 탄산나트륨, 염화나트륨, 및 질산나트륨으로 이루어질 수 있다. 다른 측면에서, 적어도 하나의 염은 과염소산리튬 및/또는 브롬화리튬으로 이루어질 수 있다.

[0075] 본 발명의 방법의 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은 초기 광학이방성 상태일 수 있고, 하나 이상의 제1 영역에서 그 초기 광학이방성 상태는 제1 개질 광학이방성 상태로 변경될 수 있으며, 그리고 하나 이상의 제2 영역에서 초기 광학이방성 상태는 제2 개질 (하기에 개시된 바와 같이, 제2 개질제의 성질에 의존하는) 광학이방성 상태로 변경될 수 있거나 또는 광학동방성 상태로 전환될 수 있다.

[0076] 본 발명의 방법의 또 다른 측면에서, 제1 개질제는 고체 또는 세미-고체(semi-solid)일 수 있고 그리고 제2 개질제는 유체(fluid)일 수 있으며 그리고/또는 제1 개질제는 키랄액정전구체 조성물에 침투가 거의 불가능하고, 그리고 제2 개질제는 그 키랄액정전구체 조성물을 적어도 부분적으로 침투할 수 있다.

[0077] 다른 측면에서, 제1 개질제는 하나 이상의 중합성 단량체(polymerizable monomer)로 제조된 수지이거나 또는 그 수지를 포함할 수 있다. 또한 하나 이상의 중합성 단량체 중 적어도 하나는 적어도 두 개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함할 수 있으며 그리고/또는 O, N 및 S에서 선택되는 적어도 하나의 혼다로원자(heteroatom)를 포함할 수 있다. 단지 예로서, 하나 이상의 중합성 단량체 중 적어도 하나는 화학식 $H_2C=CH-C(O)-$ 또는 $H_2C=C(CH_3)-C(O)-$ 의 기(group)를 적어도 하나로 이루어질 수 있다. 또 다른 측면에서, 수지는 UV경화 수지(UV-cured resin)와 같은 방사선경화수지(radiation-cured resin)로 이루어질 수 있으며 그리고/또는 그 수지는 건조 수성 수지(dried aqueous resin)로 이루어질 수 있다.

[0078] 또 다른 측면에서, 제2 개질제는 유체일 수 있고 (a) 3 내지 약 6개의 탄소를 포함하는 케톤(ketone), 총 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 알킬에스테르 및 디알킬아미드, 총 2 내지 약 4개의 탄소원자를 포함하는 디알킬설폐사이드, 및 선택적으로 치환된 니트로벤젠으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물로 이루어진 개질 조성물(modifying composition), (b) 적어도 하나의 키랄액정전구체 조성물로 이루어진 개질 조성물, 및 (c) 적어도 하나의 키랄도편트 조성물로 이루어진 개질 조성물 중 하나 이상에서 선택될 수 있다. 본 발명의 방법의 또 다른 측면에서, 제1 개질제는 하나 이상의 중합성 단량체로 제조된 고체 또는 세미-고체 경화 및/또는 건조 수지로부터 선택될 수 있고, 제1 개질제 및 제2 개질제 모두 키랄액정상태에서 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 초기 선택적 반사밴드의 최대 파장(initial maximum wavelength of a selective reflection band, λ_{max})을 변경할 수 있다.

[0079] 방법의 또 다른 측면에서, 단계 b) 및/또는 단계 d)는 약 55°C 내지 약 150°C의 온도로 키랄액정전구체 조성물을 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0080] 또 다른 측면에서, 키랄액정전구체 조성물은 스프레이 코팅, 나이프 코팅, 롤러 코팅, 스크린 코팅, 커튼 코팅, 그라비어 인쇄(gravure printing), 플렉소인쇄(flexography), 스크린 인쇄, 패드 인쇄, 연속 잉크제트 인쇄(continuous ink-jet printing), 드롭온디맨드 잉크제트 인쇄(drop-on-demand ink-jet printing), 및 밸브제트 인쇄(valve-jet printing) 중 적어도 하나에 사용될 수 있으며, 그리고/또는 키랄액정전구체 조성물은 1차원 바코드(1-dimensional barcode), 스택트 1차원 바코드(a stacked 1-dimensional barcode), 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드(a cloud of dots), 선 네트워크 및 데이터행렬(data matrix) 중 하나 이상에서 선택되는 코드를 나타내는 (연속적 또는 비연속적) 층, 이미지, 그림, 로고, 인디시아(indicia), 및 패턴 중 적어도 하나의 형태로 사용될 수 있다.

[0081] 본 발명의 방법의 또 다른 측면에서, 제1 개질제는 스프레이 코팅, 나이프 코팅, 롤러 코팅, 스크린 코팅, 커튼 코팅, 그라비어 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄(offset printing), 건조 오프셋 인쇄, 활판 인쇄(letterpress printing), 스크린 인쇄, 패드 인쇄, 연속 잉크제트 인쇄, 드롭온디맨드 잉크제트 인쇄, 및 밸브 인쇄 중 적어도 하나에 의해 하나 이상의 제1 영역에서 물품 또는 기관 위에 제공될 수 있으며, 그리고/또는 제1 개질제는 1차원 바코드(1-dimensional barcode), 스택트 1차원 바코드(a stacked 1-dimensional barcode), 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드(a cloud of dots), 선 네트워크 및 데이터행렬(data matrix) 중 하나 이상에서 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아(indicia), 및 패턴 중 적어도 하나의 형태로 하나 이상의 제1 영역에서 물품 또는 기관 위에 존재할 수 있다.

[0082] 다른 측면에서, 제2 개질제는 연속 잉크제트 인쇄, 드롭온디맨드 잉크제트 인쇄, 스프레이코팅, 및 밸브제트 인쇄 중 적어도 하나에 의해 하나 이상의 제2 영역에서 사용될 수 있으며, 그리고/또는 제2 개질제는 1차원 바코드, 스택트 1차원 바코드, 2차원 바코드, 3차원 바코드, 도트 클라우드, 선 네트워크 및 데이터행렬 중 하나 이

상으로부터 선택되는 코드를 나타내는 이미지, 그림, 로고, 인디시아, 및 패턴 중 적어도 하나 이상의 형태로 하나 이상의 제2 영역에서 사용될 수 있다.

[0083] 또 다른 측면에 있어서, 물품 또는 기판은 라벨, 패키징(packaging), 카트리지(cartridge), 식품류, 음료, 영양제, 또는 약제를 담는 컨테이너 또는 캡슐, 은행권(banknote), 신용카드, 스템프, 텍스 라벨(tax label), 안티 탬퍼 실(anti-tamper seal), 보안문서, 여권, 신분증, 운전면허증, 출입카드, 대중교통 티켓, 이벤트 티켓, 바우처, 잉크전사 필름(ink-transfer film), 반사필름, 알루미늄 호일, 및 상업 제품 중 적어도 하나이거나 또는 이를 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품 또는 기판 위에 마킹을 제공하는 방법.

도면의 간단한 설명

[0084] 본 발명은 복수의 도면에 대해 본 발명의 예시적 구체예의 비제한적인 실시예를 통해, 하기 구체적인 내용에서 추가로 설명되었고, 그리고 여기서:

- 도 1은 실시예 1 및 2에서 설명된 과정을 개시한 도식이다;
- 도 2 및 3은 여러 방법으로 기판 위 제1 및 제2 영역에 의해 얻을 수 있는 다른 패턴을 개시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0085] 본 명세서에 개시된 세부사항은 예로서 그리고 단지 본 발명의 구체예의 예시적인 논의의 목적을 위한 것이고, 이는 본 발명의 원칙 및 개념적인 측면의 가장 유용하고 이해하기 쉬운 설명으로 간주되는 것을 제공하기 위해 존재한다. 이와 관련하여, 본 발명의 근원적인 이해를 위해 필요한 것보다 더 상세히 본 발명의 구조적 세부사항인 당업자에게 어떻게 본 발명의 여러 가지 형태가 실제로 구현될 수 있는지를 자명하게 하는 도면을 이용한 설명을 보여주기 위한 어떠한 시도도 없다.

[0086] 본 발명에서 사용되는 기판(substrate) 또는 물품(item)은 특별히 제한되지 않고 다양한 종류일 수 있다. 그 기판 또는 물품은, 금속(예를 들어, 영양제, 약제, 음료 또는 식품류와 같은 다양한 물품을 담기 위한 캔, 캡슐 또는 폐 카트리지(closed cartridge)와 같은 컨테이너의 형태), 직물, 코팅, 유리(예를 들어, 영양제, 약제, 음료 또는 식품류와 같은 다양한 물품을 담기 위한 병과 같은 형태의 컨테이너), 판지(예를 들어, 패키징의 형태), 종이 및 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리에틸렌과 같은 고분자 물질(예를 들어, 컨테이너의 형태 또는 보안문서의 부분) 중 하나 이상으로 (기본적으로) 이루어지거나 또는 구성될 수 있다. 이 기판 물질은 본 발명의 범위를 제한하지 않고 예시 목적을 위해 독점적으로 주어진 것으로 언급되었다. 일반적으로, 키랄액정전구체 조성물(chiral liquid crystal precursor composition)에 사용되는 용매(들)에 표면이 가용성이 아니거나 또는 약간 가용성인 (반드시 평평하지 않을 수 있고 유통불통할 수 있는) 어느 기판 또는 물품이던, 이는 본 발명의 목적을 위한 적절한 기판이다.

[0087] 기판은 적어도 키랄액정전구체 조성물이 적용될 영역에서 유리하게 어둡거나 또는 흑색의 표면 또는 배경을 가질 수 있다. 어떠한 이론에도 속하지 않고, 어둡거나 흑색 배경의 경우, 콜레스테릭 액정 물질에 의해 투과된 빛은 배경에 많이 흡수되고, 그런 방법으로 배경으로부터의 잔여 후방산란(residual backscattering)은 육안으로 콜레스테릭 액정 물질 자신의 반사의 지각은 방해되지 않는다고 추측된다. 대조적으로, 어둡거나 또는 흑색의 배경과 비교된 경우 배경으로부터의 강한 후방산란 때문에 밝거나 백색의 표면 또는 배경 위에 콜레스테릭 액정 물질의 반사색은 덜 가시적이다. 그러나, 밝거나 백색의 배경의 경우에도, 콜레스테릭 액정물질은 원편광필터(circular polarization filter)의 도움으로 인식될 수 있다, 이는 그 키랄 나선형 구조에 따라 두 개의 가능한 원편광 요소 중 오로지 하나만을 선택적으로 반사하기 때문이다. 또한, 심지어 밝거나 또는 백색의 배경에 λ_{max} 와 같은 키랄액정고분자의 광학 특성은 물리적 수단으로 측정하는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 기반은 유기 및/또는 무기 안료, 염료, 플레이크, 광학적으로 변할 수 있는 요소, 자성 안료 등과 같은 추가적 보안 요소를 더 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명의 마킹(marking)은 초기 광학 특성의 설정을 나타내는 키랄액정상태에서 경화된 키랄액정전구체 조성물 (=키랄액정고분자 조성물)의 (연속적 또는 비연속적) 층 또는 패턴으로 이루어진다. 이 층 또는 패턴은 광학적으로 (그리고 바람직하게) 광학 특성의 초기 설정을 나타내는 하나 이상의 영역(areas)뿐만 아니라 (즉, 개질제가 사용되지 않음), (1) 초기 광학 특성의 설정과 다르고 하나 이상의 제1 영역에서 경화처리 전 상태(uncured state)의 키랄액정전구체 조성물을 제1 개질제와 접촉하여 얻을 수 있는 제1 개질 광학 특성을 나타내는 하나

이상의 제1 영역(예를 들어, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15, 또는 20개의 제1 영역, 16*16인 데이터행렬의 경우에, 이는 256 개의 영역이 될 수 있음); 및 (2) 초기 광학 특성의 설정과 다르고 제1 개질 광학 특성과 다르며 하나 이상의 제2 영역에서 제1 개질제와 다른 종류인 제2 개질제와 경화처리 전 상태에서 키랄액정전구체 조성물을 접촉하여 얻을 수 있는 제2 개질 광학 특성의 설정을 나타내는 하나 이상의 제2 영역(예를 들어, 1, 2, 3 4, 5, 6, 10, 15, 또는 20개의 제2 영역, 16*16인 데이터행렬의 경우 이는 256개의 영역이 될 수 있음)으로 이루어진다. 이와 관련하여, 다른 제1 및 제2 개질 광학 특성의 설정을 위해, 적어도 및 오로지 하나의 광학 특성에 대해 이러한 설정이 충분히 다르다는 것을 이해해야 한다. 다시 말해서, (적어도) 하나의 구성된 광학 특성이 다르다면 제1 및 제2 개질 광학 특성의 설정은 동일한 광학 특성으로 이루어질 수 있다.

[0089] 층 또는 패턴은 두 개 이상의 다른 영역(즉, 하나 이상의 제1 영역뿐만 아니라, 하나 이상의 제2 영역 및, 선택적으로 초기 광학 특성의 설정을 나타내는 하나 이상의 영역)으로 이루어질 수 있고, 그 영역에서 초기 광학 특성의 설정은 두 개 이상의 개질제에 의해 개질되었으며, 적어도 두 개의 영역에서 두 개의 다른 종류의 개질제는 각각 또는 함께 초기 광학 특성의 설정을 바꾼다. 예를 들어, 층은 3, 4, 5 등의 다른 영역으로 이루어질 수 있고, 그 영역에서 3, 4, 5 개 등의 다른 개질제는 초기 광학 특성의 설정을 변경하여 3, 4, 5 개 등의 다른 개질 광학 특성의 설정을 야기한다. 하기와 같이, 단지 두 개의 개질제의 사용 및, 특히 다른 종류의 두 개의 개질제의 사용은 간단하게 할 수 있도록 빈번하게 논의될 것이다. 그러나, 본 발명은 단지 두 개의 다른 종류의 개질제의 사용에 제한되지는 않고, 또한 하나의 특정 종류의 개질제 사용에 제한되지도 않는다. 단지 예로서, 다른 종류의 세 개의 개질제가 사용될 수 있고, 또는 하나의 제1 개질제 및 두 개의 제2 개질제가 사용될 수 있다.

[0090] 본 발명의 마킹에서, 어느 제2 영역과도 겹치지 않는 적어도 하나의 제1 영역이 있을 수 있으며 그리고/또는 어느 제1 영역과도 겹치지 않는 적어도 하나의 제2 영역이 있을 수 있다. 또한, 완전히 또는 부분적으로 제2 영역과 겹치는 적어도 하나의 제1 영역이 있을 수 있으며 그리고/또는 완전히 또는 부분적으로 제1 영역과 겹치는 적어도 하나의 제2 영역이 있을 수 있다. 이는 제1 영역은 제2 영역보다 크고, 완전히 제2 영역을 망라/포함하는 경우 및 제2 영역은 제2 영역보다 크고, 완전히 제1 영역을 망라/포함하는 경우를 포함한다(도 2 참조). 이는 또한 제1 영역 및 제2 영역이 서로 같은 크기이고 완전히 일치하는 경우 또한 포함한다. 제1 영역 및 제2 영역의 완전한 또는 부분적 겹침은 제3 영역, 즉 겹쳐지는 영역을 야기하고, 이 제3 영역은 제3 개질 광학 특성의 설정이 생기게 한다(제1 개질제 및 제2 개질제의 결합된 작용 때문). 물론, 2개 이상의 개질제가 사용되는 경우에, 다른 광학 특성의 설정을 갖는 가능한 영역의 수는 기하급수적으로 증가할 것이고, 그렇게 함으로써, 본 발명의 마킹을 위조하는 것을 어렵게 만든다. 단지 예로서, 오직 제1 개질제가 사용되는 하나 이상의 영역, 오직 제2 개질제가 사용되는 하나 이상의 영역, 오직 제3 개질제가 사용되는 하나 이상의 영역, 제1 개질제 및 제2 개질제 둘 다 사용되는 하나 이상의 영역, 제1 개질제 및 제3 개질제 둘 다 사용되는 하나 이상의 영역, 제2 개질제 및 제3 개질제 둘 다 사용되는 하나 이상의 영역, 세 개질제 모두 사용되는 하나 이상의 영역이 있을 수 있다. 본 발명의 마킹이 대개 초기 광학 특성의 설정을 보여주는 (즉, 어떠한 개질제에 의한 개질 없음) 적어도 하나 이상의 영역으로 이루어지는 경우, 해당 영역의 존재는 필요하지 않는다는 것을 또한 이해해야 한다. 예를 들어, 또한 본 발명은 마킹에서 키랄액정상태에서 키랄액정전구체 조성물이 차지하는 전체 영역은 제1 개질제에 의해 차지(및 개질)되고, 그리고 그 마킹에서 키랄액정전구체 조성물의 하나 이상의 (제2) 영역은 (그러나 그 전체 영역은 아님) 추가로 제2 개질제에 의해 개질된다는 것을 (그렇게 함으로써 오직 제1 개질제에 의해 개질된 하나 이상의 제1 영역을 포함하는 마킹, 제1 개질제 및 제2 개질제 둘 다에 의해 개질된 하나 이상의 제3 영역인 나머지가 생성됨) 고려한다.

[0091] 본 발명에 사용되는 제1 및 제2 개질제는 서로 다른 종류이다. 단지 예로서, 점조도(consistency)가 다른 경우(예를 들어, 하나의 개질제는 고체 및/또는 세미-고체이고 나머지 하나의 개질제는 유체(예를 들어, 액체)) 및/또는 화학적 성질이 다른 경우(예를 들어, 하나는 단량체 특성을 갖고 나머지 하나는 고분자 특성을 가지거나, 또는 하나는 근본적으로 유기적이고 나머지 하나는 무기적) 및/또는 개질제가 다른 메커니즘으로 조성물의 광학 특성을 변경/개질하는 경우 및/또는 개질제가 조성물의 다른 광학 특성을 변경/개질하는 경우 및/또는 개질제가 하나는 경화처리 전의 키랄액정전구체 조성물을 적어도 부분적으로 침투할 수 있고 나머지 하나는 경화처리 전의 키랄액정전구체 조성물을 침투할 수 없는 경우 개질제는 다른 종류이다.

[0092] 본 발명의 마킹의 광학 특성의 초기 설정 및 제1 및 제2 (및 선택적으로 제3, 제4 등) 개질 설정은 키랄액정상태에서 키랄액정고분자 조성물에 의해 반사되는 적어도 하나의 빛의 성질에 대해 다르다. 예를 들어, 상기 적어도 하나의 빛의 성질에는 반사된 빛의 (예를 들어, 가시광선, 적외선 및/또는 자외선 영역에서의) 스펙트럼, 편광, 또는 (예를 들어, 가시광선, 적외선 및/또는 자외선 영역에서의) λ_{\max} 가 있다. λ_{\max} 는, 예를 들어, 콜로라

도주 볼더의 Analytical Spectral Devices Inc.가 제조한 LabSpec Pro device와 같이 적외선-근적외선-가시광선-자외선 범위에서 샘플의 반사율을 측정하는 분석 스펙트럼 장치(analytical spectral device)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0093] 마킹의 또 다른 측면에서, 광학 특성의 초기 설정 및 제1 및 제2 (및 선택적으로 제3, 제4 등)개질 설정은 액정 고분자조성물의 광학이방성상태 또는 광학등방성상태를 나타내는 적어도 하나의 특성으로 구성될 수 있다. 해당 특성의 예로는 원편광(circular polarized light)의 반사가 있다. 이와 관련하여, 본 명세서에 참고로 인용된 다음을 참조하십시오: Y. Jiang et al., "Novel Pigment Approaches in Optically Variable Security Inks Including Polarizing Cholesteric Liquid Crystal (CLC) Polymers", Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques IV, SPIE 4677, 2002.

[0094] 본 발명의 마킹에 사용될 수 있고 적어도 하나의 기판의 표면의 적어도 한 부분(및, 바람직한 구체예에서, 적어도 하나의 기판 표면 위에 제공된 제1 개질제의 적어도 한 부분 이상)에 사용(예를 들어, 증착(deposited)) 될 수 있는 키랄액정전구체 조성물은 (i) 하나 이상의 네마틱 화합물(nematic compounds) A 및 (ii) 조성물을 콜레스테릭 상태로 만들 수 있는 콜레스테릭 (즉, 키랄도펜트(chiral dopant)) 화합물 B(콜레스테롤 포함)의 혼합물로 이루어진다. 얻을 수 있는 콜레스테릭 상태의 정도(pitch)는 네마틱 화합물 및 콜레스테릭 화합물의 상대적 비율 및 콜레스테릭 화합물(들)의 나선형 꼬임력(helical twisting power)에 의존한다. 통상적으로, 본 발명에 사용되는 키랄액정전구체의 하나 이상의 네마틱 화합물 A의 농도는 하나 이상의 콜레스테릭 화합물 B(전체) 농도의 약 4 내지 50 배이다. 보통, 콜레스테릭 화합물 농도가 높은 키랄액정전구체 조성물은 바람직하지 않고(여러 경우에서 가능할지라도) 이는 하나 이상의 콜레스테릭 화합물이 결정화(crystallize)하는 경향이 있기 때문이며, 그렇게 함으로써 특정 광학 특성을 갖는 바람직한 액정상태를 얻을 수 있다.

[0095] 키랄액정전구체 조성물에 사용되는 적절한 네마틱 화합물 A는 이 분야에 공지되어있다; 단독으로 사용되는 경우 (즉, 콜레스테릭 화합물 없이 사용되는 경우) 네마틱 화합물의 복굴절(birefringence)에 의해 특징되는 상태에서 배열한다. 본 발명에 사용되기에 적절한 네마틱 화합물 A의 비제한적인 예는 다음에 개시되어 있다: WO 93/22397, WO 95/22586, EP-B-0 847 432, 미국특허 제6,589,445호, US 2007/0224341 A1 및 JP 2009-300662 A. 이는 본 명세서에 참고로 인용된다.

[0096] 본 발명에 사용되는 바람직한 네마틱 화합물의 종류는 분자당(per molecule) 서로 동일하거나 다른 하나 이상의 (예를 들어, 1, 2, 또는 3) 중합성기(polymerizable groups)로 이루어진다. 중합성기의 예로는 자유라디칼중합에 참여할 수 있는 기(group) 및 아크릴산 모이어티(moiety), 비닐 모이어티 또는 아세틸렌성(acetylenic) 모이어티와 같이 특히 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 기가 있다. 특히 아크릴산 모이어티가 중합성기로 바람직하다.

[0097] 본 발명에 사용되는 네마틱 화합물은 추가적으로 하나 이상(예를 들어, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6)의 선택적으로 치환된 방향족 기(aromatic groups), 바람직하게 페닐기를 더 포함할 수 있다. 방향족 기의 선택적 치환기의 예로는 화학식 (I)의 키랄도펜트 화합물의 페닐고리 상의 치환기의 예로서 본 명세서에 기재되어 있는 (C_1-C_6)알킬기 및/또는 (C_1-C_6)알콕시기를 포함한다.

[0098] 중합성기와 네마틱 화합물 A 내 아릴(예를 들어, 페닐)기를 연결하기 위해 선택적으로 존재할 수 있는 기의 예로는 (하기에 개시된 화학식 (IA) 및 (IB)의 것들을 포함하는) 화학식 (I)의 키랄도펜트 화합물 B에 대해 본 명세서에 예시된 것들을 포함한다. 예를 들어, 네마틱 화합물 A는 화학식 (I) (및 화학식 (IA) 및 (IB))에서 A_1 및 A_2 를 의미하고, 보통 선택적으로 치환된 페닐기에 결합된 화학식 (i) 내지 (iii)의 하나 이상의 기로 이루어질 수 있다. 본 발명에서 사용되기에 적절한 네마틱 화합물의 비제한적 예로는 다음을 포함한다:

[0099] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)벤조에이트];

[0100] 4-{{[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)벤조일]-2-메톡시페닐}-4-({[4-(아크릴로일-옥시)부톡시]카보닐}옥시)-2-메틸벤조에이트;

[0101] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-2-메틸-벤조에이트];

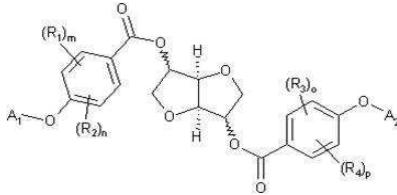
[0102] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-2-메틸-벤조에이트];

[0103] 4-{{[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)벤조일]-2-메틸페닐}-4-({[4-(아크릴로일-옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3-메톡시벤조에이트;

- [0104] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)벤조에이트];
- [0105] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3-메톡시-벤조에이트];
- [0106] 4-[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3-메톡시벤조일]-2-메틸페틸 4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3,5-디메톡시벤조에이트;
- [0107] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3,5-디메톡시-벤조에이트]; 및
- [0108] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3,5-디-메톡시-벤조에이트]; 또한
- [0109] 4-[4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3-메톡시벤조일]-2-메톡시페닐 4-({[4-(아크릴로일옥시)부톡시]카보닐}옥시)-3,5-디메톡시벤조에이트.
- [0110] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조일)-3-메틸페틸 4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2-메틸벤조에이트;
- [0111] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조일)-3-메틸페틸 4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3-메틸벤조에이트;
- [0112] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2-메틸벤조에이트};
- [0113] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2-메틸벤조일)-3-메틸페틸 4-[4-(아크릴로일옥시)-부톡시]-2,5-디메틸벤조에이트;
- [0114] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2,5-디메틸벤조에이트}
- [0115] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조에이트};
- [0116] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3,5-디메틸벤조일)-3-메틸페틸 4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2,5-디메틸벤조에이트;
- [0117] 2-메틸벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3,5-디메틸벤조에이트};
- [0118] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3,5-디메틸벤조에이트};
- [0119] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3-메틸벤조일)-2-메톡시페닐 4-[4-(아크릴로일옥시)-부톡시]-3,5-디메틸벤조에이트;
- [0120] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3-메틸벤조에이트};
- [0121] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조일)-3-메톡시페닐
4-[4-(아크릴로일옥시)-부톡시]-3-메틸벤조에이트;
- [0122] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조일)-3-메톡시페닐 4-[4-(아크릴로일옥시)-부톡시]-2,5-디메틸벤조에이트;
- [0123] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2-메톡시벤조에이트};
- [0124] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3,5-디메톡시벤조에이트};
- [0125] 2-메톡시벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3-메톡시벤조에이트};
- [0126] 2-에톡시벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조에이트};
- [0127] 2-에톡시벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2-메틸벤조에이트};
- [0128] 2-(프로판-2-일옥시)벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조에이트};
- [0129] 4-(4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]벤조일)-2-(프로판-2-일옥시)phenyl 4-[4-(아크릴로일-옥시)부톡시]-2-메틸벤조에이트;
- [0130] 2-(프로판-2-일옥시)벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2-메틸벤조에이트};
- [0131] 2-(프로판-2-일옥시)벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-2,5-디메틸-벤조에이트};
- [0132] 2-(프로판-2-일옥시)벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3,5-디메틸-벤조에이트}; 및
- [0133] 2-(프로판-2-일옥시)벤젠-1,4-디일비스{4-[4-(아크릴로일옥시)부톡시]-3,5-디메톡시-벤조에이트}.

[0134] 본 발명에서 사용되는 하나 이상의 콜레스테릭(즉, 키랄도펜트) 화합물 B는 바람직하게 적어도 하나의 중합성기로 이루어진다.

[0135] 상기에 언급한 바와 같이, 하나 이상의 키랄도펜트 화합물 B의 적절한 예는 화학식 (I)을 포함한다:



[0136]

(I)

[0138] 여기서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 C₁-C₆ 알킬 및 C₁-C₆ 알콕시이고;

[0139]

A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 화학식(i) 내지(iii)의 기를 나타낸다:

[0140]

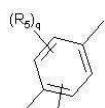
(i) -[(CH₂)_y-O]_z-C(O)-CH=CH₂;

[0141]

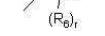
(ii) -C(O)-D₁-O-[(CH₂)_y-O]_z-C(O)-CH=CH₂;

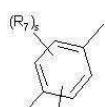
[0142]

(iii) -C(O)-D₂-O-[(CH₂)_y-O]_z-C(O)-CH=CH₂;

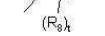


[0143]

D₁는 화학식 의 기를 나타낸다.



[0144]

D₂는 화학식 의 기를 나타낸다.

[0145]

m, n, o, p, q, r, s, 및 t는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2이다;

[0146]

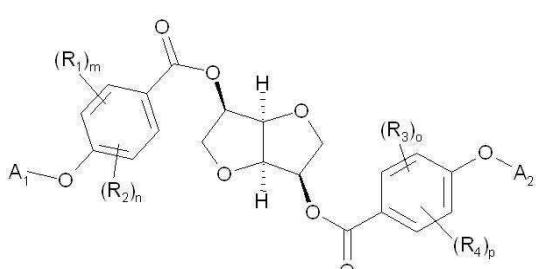
y는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6이다;

[0147]

y가 0인 경우 z는 0이고 y가 1 내지 6인 경우 z는 1이다.

[0148]

하나의 측면에서 하나 이상의 키랄도펜트 화합물 B는 하나 이상의 화학식 (IA)의 이소만니드(isomannide) 유도체로 이루어진다:



[0149]

(IA)

[0151]

여기서:

[0152]

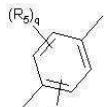
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 C₁-C₆ 알킬 및 C₁-C₆ 알콕시이고;

[0153] A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 (i) 내지 (iii)의 기를 나타낸다:

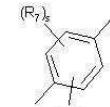
[0154] (i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0155] (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0156] (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;



[0157] D_1 는 화학식



[0158] D_2 는 화학식

[0159] $m, n, o, p, q, r, s,$ 및 t 는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2이다;

[0160] y 는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6이다;

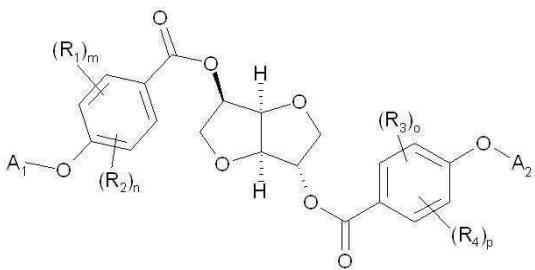
[0161] y 가 0인 경우 z 는 0이고 y 가 1 내지 6인 경우 z 는 1이다.

[0162] 화학식 (IA)의 화합물의 (및 화학식 (I)의 화합물의) 하나의 구체예에서, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬을 나타낸다. 다른 구체예에서, 화학식 (IA)의 화합물의 (및 화학식 (I)의 화합물의) $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시를 나타낸다.

[0163] 화학식 (I) 및 화학식 (IA)의 화합물의 또 다른 구체예에서, A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기(group)를 나타내고; R_1, R_2, R_3 및 R_4 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬을 나타내고; 그리고 $m, n, o,$ 및 p 는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2를 나타낸다. 또 다른 구체예에서, 화학식 (I) 및 화학식 (IA)의 A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기(group)를 나타내고; R_1, R_2, R_3 및 R_4 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시를 나타내고; 그리고 $m, n, o,$ 및 p 는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2를 나타낸다.

[0164] 화학식 (IA)(및 화학식 (I))의 화합물의 또 다른 구체예에서, A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기 및/또는 화학식 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기를 나타내고; 그리고 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬을 나타낸다. 또 다른 구체예에서, 화학식 (IA)(및 화학식 (I))의 A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기 및/또는 화학식 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기를 나타내고; 그리고 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시를 나타낸다.

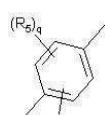
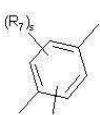
[0165] 또 다른 측면에서, 하나 이상의 키랄도펜트 화합물 B는 화학식 (IB)로 나타내는 하나 이상의 이소소르비드 (isosorbide) 유도체를 포함한다:



[0166]

[0167] (IB)

[0168] 여기서:

[0169] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시이다;[0170] A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 (i) 내지 (iii)의 기를 나타낸다:[0171] (i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;[0172] (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;[0173] (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;[0174] D_1 는 화학식 의 기를 의미하고,[0175] D_2 는 화학식 의 기를 의미하며[0176] m, n, o, p, q, r, s , 및 t 는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2이다;[0177] y 는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6이다;[0178] y 가 0인 경우 z 는 0이고 y 가 1 내지 6인 경우 z 는 1이다.[0179] 화학식 (IB)의 화합물의 하나의 구체예에서, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬을 나타낸다. 또 다른 구체예에서, 화학식 (IB)의 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시를 나타낸다.[0180] 화학식 (IB)의 화합물의 또 다른 구체예에서, A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기를 나타내고; R_1, R_2, R_3 및 R_4 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬을 나타내고; 그리고 m, n, o , 및 p 는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2를 나타낸다. 또 다른 구체예에서, 화학식 (IB)의 A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기를 나타내고; R_1, R_2, R_3 및 R_4 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시를 나타내고; 그리고 m, n, o , 및 p 는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2를 나타낸다.[0181] 화학식 (IB)의 화합물의 또 다른 구체예에서, A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 화학식 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기 및/또는 $C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기를 나타내고; 그리고 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬을 나타낸다. 또 다른 구체예에서, 화학식 (IB)의 A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로

화학식 $C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기 및/또는 화학식 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 의 기를 나타내고; 그리고 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 알콕시를 나타낸다.

- [0182] 바람직한 구체예에서, 화학식 (I), (IA) 및 (IB)의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 의 상기 알킬기 및 알콕시기는 3, 4, 6 또는 7개의 탄소원자, 특히 4 또는 6개의 탄소원자로 이루어질 수 있다.
- [0183] 3 또는 4개의 탄소원자로 이루어진 알킬기의 예로는 이소프로필 및 부틸이 있다. 6 또는 7개의 탄소원자로 이루어진 알킬기의 예로는 헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2,2-디메틸펜틸, 및 2,3-디메틸펜틸이 있다.
- [0184] 3 또는 4개의 탄소원자로 이루어진 알콕시의 예로는 이소프로록시, 부트-1-옥시, 부트-2-옥시, 및 tert-부톡시가 있다. 6 또는 7개의 탄소원자로 이루어진 알콕시기의 예로는 헥스-1-옥시, 헥스-2-옥시, 헥스-3-옥시, 2-메틸펜트-1-옥시, 2-메틸펜트-2-옥시, 2-메틸펜트-3-옥시, 2-메틸펜트-4-옥시, 4-메틸펜트-1-옥시, 3-메틸펜트-1-옥시, 3-메틸펜트-2-옥시, 3-메틸펜트-3-옥시, 2,2-디메틸펜트-1-옥시, 2,2-디메틸펜트-3-옥시, 2,2-디메틸펜트-4-옥시, 4,4-디메틸펜트-1-옥시, 2,3-디메틸펜트-1-옥시, 2,3-디메틸펜트-2-옥시, 2,3-디메틸펜트-3-옥시, 2,3-디메틸펜트-4-옥시, 및 3,4-디메틸펜트-1-옥시가 있다.
- [0185] 본 발명에서 사용되는 화학식 (I)의 키랄도펜트 화합물의 특별한 제한이 없는 예로는 다음을 포함한다:
- [0186] (3R,3aR,6R,6aR)헥사하이드로푸로[3,2-b]퓨란-3,6-디일비스(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시벤조일-옥시)-3-메톡시벤조에이트);
- [0187] (3R,3aR,6R,6aR)-6-(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시벤조일옥시)-3-메톡시벤조일옥시)헥사하이드로푸로[3,2-b]-퓨란-3-일 4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조에이트;
- [0188] (3R,3aR,6R,6aR)헥사하이드로푸로[3,2-b]퓨란-3,6-디일비스(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조에이트);
- [0189] (3R,3aR,6R,6aR)헥사하이드로푸로[3,2-b]퓨란-3,6-디일비스(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조에이트);
- [0190] (3R,3aR,6R,6aR)헥사하이드로푸로[3,2-b]퓨란-3,6-디일비스(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조에이트);
- [0191] (3R,3aR,6S,6aR)헥사하이드로푸로[3,2-b]퓨란-3,6-디일비스(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조에이트);
- [0192] (3R,3aR,6R,6aR)헥사하이드로푸로[3,2-b]퓨란-3,6-디일비스(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일옥시)-3-메톡시-벤조에이트);
- [0193] (3R,3aR,6R,6aR)헥사하이드로푸로[3,2-b]퓨란-3,6-디일비스(4-(4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일옥시)-3-메톡시-벤조에이트);
- [0194] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;
- [0195] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;
- [0196] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;
- [0197] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;
- [0198] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;
- [0199] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;
- [0200] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;
- [0201] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시-벤조일]-옥시}-2-메톡시-벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-만니톨;

- [0227] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2,5-디메틸벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0228] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2,5-디메틸벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메틸벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0229] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시-5-메틸벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메틸벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0230] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메틸벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0231] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)벤조일]옥시}-3-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0232] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0233] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시벤조일]옥시}벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시벤조일]옥시}벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0234] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시벤조일]옥시}-2,5-디메틸벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시벤조일]옥시}-3-메틸벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0235] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시벤조일]옥시}-2-메틸벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-메톡시벤조일]옥시}-3-메틸벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0236] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시-5-메틸벤조일]옥시}-2-메틸벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-5-메톡시-2-메틸벤조일]옥시}-3-메틸벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0237] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)벤조일]옥시}-2-에톡시벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-에톡시벤조일]옥시}벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0238] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)벤조일]옥시}-2-에톡시-5-메틸벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-에톡시벤조일]옥시}벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0239] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)벤조일]옥시}-2-에톡시-5-메틸벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-5-에톡시-2-메틸벤조일]옥시}벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0240] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-3-에톡시벤조일]옥시}벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메틸벤조일]옥시}-2-에톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0241] 2-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2,5-디메틸벤조일]옥시}-2-에톡시벤조일)-5-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메틸벤조일]옥시}-2-에톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0242] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2,5-디메틸벤조일]옥시}-2-에톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0243] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-에톡시벤조일]옥시}-2-에톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0244] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-메톡시벤조일]옥시}-2-에톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0245] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-에톡시벤조일]옥시}-2-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
- [0246] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-에톡시벤조일]옥시}-3-메틸벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨;
및
- [0247] 2,5-비스-0-(4-{[4-(아크릴로일옥시)-2-에톡시벤조일]옥시}-3-메톡시벤조일)-1,4:3,6-디안하이드로-D-글루시톨.
- [0248] 하나 이상의 키랄도핀트 화합물 B는 조성물의 전체 무게에 대하여 보통 약 0.1 내지 약 30 중량%의 전체 농도, 예를 들어, 약 0.1 내지 약 25 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 20 중량%의 농도로 존재할 것이다. 예를 들어, 잉크 제트 인쇄의 경우, 최상의 결과는 조성물 전체 무게에 대하여 보통 3 내지 10 중량%의 농도로, 예를 들어 5 내지 8 중량%의 농도로 얻어진다. 하나 이상의 네마틱 화합물 A는 보통 조성물 전체 무게에 대하여 약 30 내지 약 50 중량%의 농도로 존재할 것이다.

[0249]

특히 염을 포함하는 경화된 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 위치를 변경할 수 있는 제1 개질제의 경우, 본 발명에 사용되는 키랄액정전구체 조성물의 추가적 구성요소는 염, 특히 염을 포함하지 않는 경화된 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 위치와 대조되는 (키랄액정상태에서) 경화된 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드의 위치를 변경할 수 있는 염이다. 이와 관련한 설명이 2010년 7월에 출원한 미국임시특허출원 제61/420, 580호 및 제61/420,582호에 개시되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 인용된다. 키랄액정고분자 조성물에 의해 나타나는 선택적인 반사밴드에 관하여 미국특허 제 7,742,136호 또는 US 2010/0025641에 개시되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 인용된다.

[0250]

주어진 경화처리된 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 선택적 반사밴드의 위치가 염의 존재에 의해 이동할 수 있는 범위는 다양한 요인, 그 중에서도 염의 양이온, 염의 음이온, 및 건조 추출물 그램 당 염의 농도와 같은 요인에 의존한다. 보통, 염은 주어진 키랄액정전구체 조성물에서 키랄액정전구체 조성물의 선택적인 반사밴드의 위치를 적어도 약 5 nm까지, 예를 들어, 적어도 약 10 nm까지, 적어도 약 20 nm까지, 적어도 약 30 nm까지, 적어도 약 40 nm까지, 또는 적어도 약 50 nm까지 움직이는 농도로 존재할 수 있다. 적절한 (전체) 염 농도는 키랄액정전구체 조성물의 고체 함량에 대하여 보통 약 0.01 내지 약 10 중량%, 예를 들어 약 0.1 내지 약 5 중량%의 범위 내에 있다. 키랄액정전구체 조성물의 염의 제한된 용해도 때문에, 상기에 지정된 범위의 염 농도는 보통 달성하기 어렵다.

[0251]

적절한 염의 비제한적인 예에는 금소양이온(주요 그룹 금속(main group metals), 전이 금속, 란탄족 및 악티늄족)으로 이루어진 염이 있다. 예를 들어, 금속은 예를 들어, Li, Na과 같은 일칼리 또는 알칼리 토금속일 수 있다. Li 염이 특히 바람직하다. 또한 적절한 염의 비제한적인 예로는 테트라알킬암모늄염과 같은 4차 암모늄염이 있다. 적절한 음이온의 예로는 예를 들어, 할로겐(예를 들어, 불소, 염소, 브롬, 요오드), 과염소산, 질산, 아질산, 황산, 셀론산, 아황산, 탄산, 중탄산, 시안화물, 시안산, 및 티오시안산과 같은 “레귤러(regular)” 이온 및 테트라플루오로붕산과 같은 착이온이 있다. 특정하지만 비제한적인 적절한 염의 예로는 과염소산 리튬, 질산 리튬, 테트라플루오로붕산 리튬, 브롬화 리튬, 염화 리튬, 과염소산 테트라부틸암모늄, 염화 테트라부틸암모늄, 테트라플루오로붕산 테트라부틸암모늄, 브롬화 테트라부틸암모늄, 탄산 나트륨, 염화 나트륨, 및 질산 나트륨이 있다. 물론, 두 개 이상의 염(예를 들어, 2, 3, 4, 또는 그 이상의 염)의 혼합물 또한 사용될 수 있다. 두 개 이상의 염이 존재하는 경우, 이들은 동일한 양이온 및/또는 동일한 음이온을 포함할 수 있거나 또는 포함할 수 없다. 다른 측면에서, 적어도 하나의 염은 과염소산 리튬 및/또는 브롬화 리튬을 포함할 수 있다.

[0252]

본 발명에 사용되는 제1 개질제의 비제한적 예로는 물질 및 특히 염을 포함하지 않는 경화처리된 조성물에 의해 나타나는 선택적 반사밴드와 비교하여 (키랄액정상태에서) 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 선택적 반사밴드의 위치를 변경할 수 있는 염을 포함하는 경화처리된 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 선택적 반사밴드의 위치를 변경할 수 있는 수지를 포함한다. 이러한 수지를 이하 “개질수지(modifying resin)”라 칭한다. 이와 관련하여 상세한 설명이 미국임시특허출원 제 61/420,580호 및 제 61/420,582호에 개시되어 있다.

[0253]

본 발명의 제1 개질제로 사용되는 개질수지는 기판 및 키랄액정전구체 조성을 사이에 보통 배열될 것이다 (그리고 후자와 직접 접촉한다). 본 발명에 사용되는 개질수지는 뚜렷한 정도로 기판 위 경화처리된 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 적어도 하나의 광학 특성을 변경할 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 이와 관련하여, 개질수지가 적어도 λ_{max} 로 표시하는 선택적 반사밴드의 위치를 이동할 수 있는 것과 그리고 특히 최소한 약 5 nm까지, 예를 들어, 최소한 약 10 nm, 최소한 약 20 nm, 최소한 약 30 nm, 최소한 약 40 nm, 또는 최소한 약 50 nm 이동 할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 능력은 다양한 요인, 그 중에서도 키랄액정전구체 조성물의 구성요소, 예를 들어, 염(들), 및 키랄도펜트(들), 및 개질수지 (및 그 표면) 내 작용기의 존재(또는 부재)에 의존한다.

[0254]

본 발명의 제1 개질제로 사용되는 개질수지의 예로는 예를 들어, 0, N, 또는 S에서 선택되는 하나 이상(예를 들어, 1, 2, 3, 또는 4)의 헤테로원자를 포함하는 하나 이상(예를 들어, 1, 2, 3, 또는 4)의 중합성 단량체로 만들어진 것이 있다. 이와 관련하여, 중합성 단량체는 자유라디칼 중합에 의해 중합가능한 것에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 오히려, 이러한 단량체는 또한, 예를 들어, 양이온성 및/또는 음이온성 중합 및/또는 중축합(polycondensation)에 의해 중합가능한 단량체를 포함한다. 이에, 본 발명의 목적에 적절한 수지의 비제한적 예로는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐에테르, 폴리비닐에스테르, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리셀론, 폐놀성수지, 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물과 같은 수지가 있다. 실리콘(예를 들어, 폴리유기실록산)과 같은 무기/유기 혼합 수지 또한 적절하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 하나의 특정 수지 종류에는 폴리아미드수지와 같은 수성수지(aqueous resins)가 있다(예를 들어,

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).

[0255] 본 발명의 제1 개질체로 사용되는 개질수지의 비제한적인 예로는 다음에서 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 만들어지는 것을 더 포함한다:

[0256] (선택적으로 하기의 단량체와 다른 하나 이상의 단량체와 결합한) 폴리에테르 아크릴레이트, 개질된 폴리에테르 아크릴레이트 (예를 들어, 아민-개질 폴리에테르 아크릴레이트), 폴리에스테르 아크릴레이트, 개질된 폴리에스테르 아크릴레이트 (예를 들어 아민-개질 폴리에스테르 아크릴레이트), 6작용성(hexafunctional) 폴리에스테르 아크릴레이트, 4작용성 폴리에스테르 아크릴레이트, 방향족 2작용성 우레탄 아크릴레이트, 지방족 2작용성 우레탄 아크릴레이트, 지방족 3작용성 우레탄 아크릴레이트, 지방족 6작용성 우레탄 아크릴레이트, 우레탄 모노아크릴레이트, 지방족 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시 아크릴레이트, 개질된 비스페놀 A 에폭시 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 개질된 에폭시 아크릴레이트 (예를 들어 지방산 개질 에폭시 아크릴레이트), 아크릴릭 올리고머, 탄화수소 아크릴레이트 올리고머, 에톡실화 폐놀 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로포실레이티드(propoxylated) 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 디아크릴레이티드(diacrylated) 비스페놀 A 유도체, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에테르 테트라아크릴레이트, 디트리메틸올 프로한 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리- 및 테트라아크릴레이트의 혼합물, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 에톡실화 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 및 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트.

[0257] 본 발명에서 사용되는 개질수지는 구성요소 및 특히 (경화처리 전) 키랄액정전구체 조성물에 존재하는 (그리고 일반적으로 존재할) 용매를 견디는 한 키랄액정전구체 조성물에 접촉하기 전 완전히 경화처리(중합)되거나 건조되지 않아도 된다(예를 들어, 그렇게 함으로써 개질수지는 상당한 정도로 용해되지 않는다). 예를 들어, 키랄액정전구체의 경화처리와 함께 부분적으로만 경화처리된 개질수지의 경화처리는 (예를 들어, UV-방사에 의해) 완료될 수 있다.

[0258] 기존의 선행 기술에 대한 본 발명의 장점 중 하나는 (WO 2001/024106, WO 2008/127950에 개시되어 있고, 이는 본 명세서에 참고로 인용됨) 마스크 기술을 사용하지 않고 완벽한 레지스터를 생성하는 능력이다. 완벽한 레지스터에 의해, 그 가능성은 매우 적은 단계 및/또는 과정(들) 단계에서 액정고분자의 단일층을 갖는 것을 의미하고, 여기서 다른 색채전이 특성 및/또는 선택적 반사밴드의 다른 위치를 동시에 갖는 두 개 이상의 존은 존재하고, 이러한 존은 이들 사이의 갭 또는 겹침 없이 완벽하게 인접할 수 있다. 이러한 장점은 키랄액정전구체 조성물이 하나의 단계에서 적용된다는 사실을 저지하고, 그리고 그 특성은 국소적으로 개질수지에 의해 개질된다. 인스턴트 방법(instant method) 없이 유사한 결과를 얻기 위해, 연속적인 단계에서, 매우 높은 정밀도를 가지고 갭 또는 겹침 없이 인접한 영역(regions)을 커버하기 위해 하나는 두 개 이상의 키랄액정전구체 조성물을 사용 및 경화해야 한다. 이 인스턴트 방법은 동시에 다른 정보 및/또는 색을 포함하는 로고, 마킹, 코딩, 바코드, 패턴, 데이터행렬 등의 복잡하지 않은 생성을 허용한다. 인스턴트 방법에 의해 제공되는 이 가능성은 개질수지의 혼합물(예를 들어, 2, 3, 4, 또는 그 이상의 개질수지의 혼합물), (각각) 기판 표면의 다른 위치에 존재하는 두 개 이상의 개질수지의 경화처리된 물리적 혼합물의 형태 및 두 개 이상의 다른 개질수지의 형태를 사용하는 단계를 포함한다.

[0259] 양자택일 또는 추가로, 예를 들어 포함된 염(들)의 농도와 다르며 그리고/또는 다른 염을 포함함으로써 다른 두 개 이상의 다른 키랄액정전구체 조성물이 또한 사용될 수 있다. 이는 단독으로 많은 가능한 키랄액정전구체 조성물 및 개질수지의 조합을 만들고, 이는 단일 기판의 표면 위에 존재할 수 있다. 복제를 원하는 사람이 정확한 키랄액정전구체 조성물의 구성요소, 그 종류, 조성물에 포함된 염(들)의 농도 및 양, 및 개질수지(들)의 성질을 알아야 할 것이기 때문에 그 많은 가능한 조합은, 그 중에서도, 위조가 어려운 특정 코드 및/또는 마킹을 만드는 가능성을 허용한다. 이미 많은 가능한 조합의 수는 하나 이상의 (또는 각각의) 키랄액정전구체 조성물(들) 및 제1 개질체(들)의 조합과 함께 하나 이상의 제2 개질체를 사용함으로써 더 (그리고 상당히) 증가될 수 있다. 예를 들어, (마킹의 제조업자에게 배타적으로 알려진) “평균” 크기 및 나노스케일 안료와 같은 적어도 두 개의 다른 범위 내 근적외선, 적외선 및/또는 자외선 보안 요소와 같은 추가의 특정 보안 요소, 자성 입자, 안료의 키랄액정전구체 조성물 및/또는 개질수지와의 통합은 위조를 훨씬 더 어렵게 만든다. 이에, 본 발명은 또한 이러한 추가적 특정 보안요소를 포함하는 키랄액정전구체 조성물 및 개질수지의 사용을 고려 및 포함한다.

[0260] 본 발명은 전자스펙트럼의 가시광선범위에 제한되지 않는다는 것 또한 이해되어야 한다. 예를 들어, 본 발명에 사용되는 개질수지는 경화처리된 키랄액정전구체 조성물에 의해 나타나는 선택적 반사밴드의 전체 또는 부분을 IR 범위에서 IR 범위로, 또는 가시광선범위에서 UV범위로, 또는 IR 범위에서 UV 범위로 이동시킬 수 있고, 그리

고 예를 들어 UV에서 가시광선으로의 이동처럼 그 역도 또한 같다.

[0261] 키랄액정전구체 조성물 및 개질수지 또는 다른 제1 개질제를 만들기 위한 조성물은 예를 들어, 스프레이코팅, 나이프 코팅, 롤러코팅, 스크린코팅, 커튼코팅, 그라비어 인쇄, 플렉소인쇄, 오프셋인쇄, 드라이오프셋인쇄, 활판인쇄, 스크린인쇄, 패드인쇄, 및 잉크제트인쇄(예를 들어, 연속 잉크제트인쇄, 드롭온디맨드 잉크제트인쇄, 밸브제트인쇄)와 같은 적절한 방법에 의해 기판 또는 물품의 표면 위에 적용될 수 있다. 본 발명의 하나의 구체 예에서, 층 또는 패턴을 만들기 위한 조성물 및/또는 개질수지를 만들기 위한 조성물의 적용(예를 들어 증착)은 잉크제트인쇄(연속, 드롭온디맨드 등), 플렉소인쇄, 패드인쇄, 로토그라비어인쇄, 스크린인쇄 등과 같은 인쇄기술을 이용하여 수행된다. 물론, 당업자에게 공지된 다른 인쇄 기술 또한 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예 중 하나에서, 플렉소인쇄가 개질수지 및 키랄액정전구체 둘 다를 적용하기 위해 사용된다. 두 개의 다른 기술은 각각 개질수지 및 키랄액정전구체 조성물에 사용될 수 있다는 것 또한 고려되어야 한다. 일반적으로 컨디셔닝 라인 및 인쇄프레스에 사용되는 넘버링, 코팅, 및 마킹에 사용되는 산업용 잉크제트프린터가 특히 바람직할 수 있다. 바람직한 잉크제트프린터는 단일노즐 연속잉크제트 프린터(또한 래스터 또는 멀티레벨 디플렉티드 프린터라고도 불림) 및 드롭온디맨드 잉크제트 프린터, 특히 밸브제트 프린터를 포함한다. 상기에 개시된 적용기술에 따라 경화처리 후 적용된 액정고분자 조성물의 두께는 보통 적어도 약 1 μm , 예를 들어, 적어도 약 2 μm , 또는 적어도 약 3 μm 또는 적어도 약 4 μm 일 것이고, 그리고 보통 많아야 약 20 μm , 예를 들어 많아야 약 15 μm , 많아야 약 10 μm , 또는 많아야 약 6 μm 일 것이다. 상기에 개시된 적용기술에 따라 경화처리 후 적용된 개질수지의 두께는 보통 적어도 약 1 μm , 예를 들어, 적어도 약 2 μm 또는 적어도 약 3 μm , 또는 적어도 약 5 μm 일 것이다, 많아야 보통 약 10 μm 일 것이다.

[0262] 특히, 본 발명에 사용되는 조성물(즉, 키랄액정전구체를 만들기 위한 조성물 또는 개질수지를 만들기 위한 조성물)이 상기에 개시된 인쇄기술에 의해 적용될 경우, 그 조성물은 일반적으로 조성물의 점도를 적용(인쇄) 기술에 적절하게 사용하기 위한 값으로 조절하기 위해 용매를 포함할 것이다. 25°C에서 cup DIN number 4사용하여 측정한 본 발명에 사용되는 조성물의 플렉소인쇄에 사용되는 일반적인 점도 값은 약 10 초 내지 약 120 초, 바람직하게는 10 내지 100 초, 더 바람직하게는 10 내지 60 초, 훨씬 더 바람직하게는 10 내지 40 초의 범위이다. 적절한 용매는 당업자에게 공지되어 있다. 적절한 용매의 비제한적인 예로는 메틸에틸케톤(MEK), 아세톤, 사이클로헥사논, 에틸아세트산, 에틸3-에톡시프로피온산, 및 이들 중 두 개 이상의 혼합물과 같은 저-점도, 약간 극성 및 비양성자성(aprotic)의 유기 용매가 있다.

[0263] 또한, 특히 본 발명에 사용되는 조성물(즉, 키랄액정전구체를 만들기 위한 조성물 또는 개질수지를 만들기 위한 조성물)이 (연속)잉크제트인쇄에 의해 사용될 경우, 그 조성물은 또한 일반적으로 당업자에게 공지된 적어도 하나의 전도성물질(conductivity agent)을 포함할 수 있다.

[0264] 키랄액정전구체 조성물 및/또는 개질수지를 만들기 위한 조성물이 UV 방사에 의해 경화/중합될 것이라면, 조성물은 또한 적어도 하나의 광개시제(photoinitiator)를 포함할 것이다. 적절한 광개시제의 비제한적인 예로는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 및 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 및 하나 이상의 벤조페논의 혼합물(예를 들어, 약 1:1), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논, 및 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로파논과 같은 α-하이드록시케톤; 메틸벤조일포름산 및 옥시-페닐-아세트산 2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시옥시-에톡시]-에틸에스테르 및 옥시-페닐-아세트산 2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸에스테르의 혼합물과 같은 페닐글리옥실산; 알파, 알파-디메톡시-알파-페닐아세토페논과 같은 벤질디메틸 케탈; 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논 및 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로파논과 같은 α-아미노케톤; 상기에 개시된 광개시제와 더불어 그 조성물은 산화포스핀 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드와 같은 산화포스핀의 유도체; Ciba에서 제조한 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일); 및 Lambson에서 제조한 Speedcure ITX (CAS 142770-42-1), Speedcure DETX (CAS 82799-44-8), Speedcure CPTX (CAS 5495-84-1-2 또는 CAS 83846-86-0)와 같은 티오크산톤 유도체와 같은 공개시제(co-initiators)를 더 포함할 수 있다.

[0265] 본 발명에 사용되는 조성물(즉, 키랄액정전구체를 만들기 위한 조성물 또는 개질수지를 만들기 위한 조성물)을 UV 광원 조사와 다른 방법, 예를 들어, 고에너지 입자(예를 들어, 전자빔), X-선, 감마-선 등을 이용하여 경화처리하는 경우, 광개시제의 사용을 생략할 수 있다.

[0266] 특히 개질수지를 만들기 위한 조성물을 열적으로 경화처리하는 것은 가능할 수 있거나 또는 심지어 바람직할 수 있다. 이 경우에, 그 조성물은 보통 적어도 하나의 열중합개시제, 예를 들어, 파산화물 또는 아조화합물을 포함할 수 있다. 다른 열중합개시제의 예는 당업자에 잘 알려져 있다.

[0267]

본 발명에 사용되는 키랄액정전구체 조성물 및 개질수지를 만들기 위한 조성물은 또한 조성물의 특정 바람직한 성질을 얻기 위한 적절 및/또는 바람직한 다양한 선택적 구성요소를 포함할 수 있고, 일반적으로 요구되는 조성물의 특성에 상당한 정도로 반대로 영향을 미치지 않는 어떤 구성요소/물질을 포함할 수 있다. 이러한 선택적 구성요소의 비제한적 예로는 수지, 실란 화합물, 접착 촉진제(adhesion promoters), 광개시제용 감광제(광개시제가 존재하는 경우) 등이 있다. 예를 들어, 특히 본 발명에 사용되는 키랄액정전구체 조성물은 하나 이상의 실란 화합물을 포함할 수 있다. 적절한 실란 화합물의 비제한적인 예로는 화학식 $R_1R_2R_3-Si-R_4$ 의 실란 화합물과 같은 선택적으로 중합성의 실란(polymerizable silanes)이 있고, 여기서 R_1 , R_2 , 및 R_3 은 독립적으로 알콕시 및 전체 1 내지 약 6개의 탄소원자를 포함하는 알콕시알콕시이며, R_4 는 비닐, 알릴, (C_{1-10})알킬, (메트)아크릴옥시(C_{1-6})알킬, 및 글리시딜옥시(C_{1-6})알킬이다. $R_1R_2R_3-Si-R_4$ 는 예를 들어, Evonik에서 제조한 Dynasylan ® family의 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시 실란, 옥틸트리에톡시 실란, 및 3-글리시딜옥시프로필 트리에톡시 실란이다.

[0268]

만약 존재하는 경우, 하나 이상의 실란 화합물의 농도는, 키랄액정전구체 조성물에서, 조성물 전체 무게에 대하여 보통 약 0.5 내지 약 5 중량%이다.

[0269]

본 발명에 따르는 마킹의 보안을 강화시키기 위해, 본 발명에 사용되는 개질수지를 만들기 위한 조성물 및/또는 키랄액정전구체를 만들기 위한 조성물은 전자기 스펙트럼의 가시 또는 비가시영역에서 흡수하는 하나 이상의 안료 및/또는 염료 및/또는 발광성의(luminescent) 하나 이상의 안료 및/또는 염료 및/또는 하나 이상의 자성 입자(magnetic particles) 및/또는 다른 크기 범위의 하나 이상의 안료(예를 들어, “평균(normal)” 크기 및 나노스케일 안료)를 더 포함할 수 있다. 전자기 스펙트럼의 가시 또는 비가시 영역에서 흡수하는 적절한 안료 및/또는 염료의 비제한적 예로는 프탈로시아닌(phthalocyanine) 유도체가 있다. 적절한 발광성의 안료 및/또는 염료의 비제한적 예로는 란탄계(lanthanide) 유도체가 있다. 적절한 자성 안료의 비제한적 예로는 산화철 및 산화크롬과 같은 산화 전이금속이 있다. 안료(들) 및/또는 염료(들)의 존재는 위조에 맞서 마킹의 보안을 향상 및 강화시킨다.

[0270]

총 또는 패턴의 형태로 키랄액정전구체 조성물을 하나 이상의 제1 영역에서 하나 이상의 제1 개질제를 전달하는 기판 또는 물품의 표면 위에 적용 후, 그 조성물을 초기 광학 특성의 설정(및 하나 이상의 제1 영역에서의 제1 개질 광학 특성의 설정)을 나타내는 키랄액정상태를 야기할 수 있다. 이를 위해, 키랄액정전구체 조성물은 가열되고, 만약 존재하는 경우 조성을 포함하는 용매는 증발되고, 원하는 키랄액정상태에서 촉진이 발생한다. 용매 증발 및 액정상태 형성 촉진에 사용되는 온도는 키랄액정전구체 조성물의 구성요소에 의존하며, 약 55°C 내지 약 150°C의 범위, 예를 들어, 약 55°C 내지 약 100°C, 바람직하게 약 60°C 내지 약 100°C의 범위 내에 있을 것이다. 적절한 열원(heating sources)의 예로는 예를 들어 전열기, 오븐, 온기 흐름(stream of hot air)과 같은 종래의 가열 수단, 및 IR 램프와 같은 방사선원(radiation sources)이 있다. 요구되는 가열 시간은 키랄액정전구체 조성물의 구성요소, 가열장치의 종류 및 가열의 정도(가열장치의 에너지 출력)과 같은 여러 요인에 의존한다. 많은 경우에, 약 0.1 s, 약 0.5 s, 또는 약 1 초부터 약 30 초까지의 가열시간, 예를 들어, 20 초 미만, 10 초 미만, 또는 4 초 미만의 시간이면 충분하다.

[0271]

키랄액정상태 형성에 후, 제2 개질제(들)는 초기 키랄액정상태에서 조성물의 하나 이상의 제2 영역에 적용될 수 있다 (그리고 선택적으로 또한 하나 이상의 제1 영역의 하나 이상에 또는 그 부분 중 하나 이상에 적용될 수 있다). 제2 개질제는 (선택적으로 가열시, 제2 개질제의 종류에 의존하는) 초기 키랄액정상태 및 (제1 영역 또는 그 부분에 적용되는 경우) 제1 개질 키랄액정상태를 변경할 수 있다. 제2 개질제는 키랄액정전구체 조성물이 여전히 가열된 상태인 동안(예를 들어, 가열작동 완료 직후) 사용될 수 있거나 또는 키랄액정전구체 조성물이 적어도 어느 정도 냉각된 후에 (예를 들어, 실질적으로 실온에서) 사용될 수 있다. 원하는 경우, 키랄액정전구체 조성물의 냉각은 당업자에 알려진 수단, 예를 들어 이전에 가열된 조성물에 주위공기를 불어넣는 방법에 의해 촉진될 수 있다. 제2 개질제를 냉각된 상태에서 키랄액정전구체 조성물에 적용하는 것은 마킹의 분해능(resolution)을 향상시킬 수 있다. 반면, 마킹을 제조하는 전체 과정이 가능한 단순하고 빠른 방법으로 수행되는 경우, 제2 개질제를 가열작동 완료 직후 적용하는 것은 바람직하다.

[0272]

본 발명에 사용되는 제2 개질제는 초기 또는 제1 개질 키랄액정상태를 형성하는 어떠한 화합물도 추출하지 않을 것이고, 그리고 또한 상당한 정도로 (그리고 바람직하게, 전혀) 이러한 화합물의 화학적 구조를 개질하지 않을 것이다. 어떤 이론에 구속하고자 하지 않고, 사용될 수 있는 적어도 몇몇의 제2 개질제는 키랄액정상태에서 국소적 및 조절된 재구성을 개시할 것이다.

- [0273] 본 발명에 따른 마킹에서, 제2 개질체는 보통 그 성질에 따라 초기 (개질되지 않은) 키랄액정상태를 (그리고, 하나 이상의 제1 영역 또는 그 부분 중 하나에 적용되는 경우, 제1 개질 키랄액정상태를) 특정 광학 특성에 특징되는 (대부분 또는 실직적으로) 이방성상태로부터 다음의 상태로 개질될 것이다:
- [0274] (i) (대부분 또는 실질적으로) 등방성의 키랄액정상태, 등방성 키랄액정상태에서 키랄액정상태에서 색체전이 특성은 실질적으로 없으며 그리고/또는 더 이상 육안으로 감지되지 않는다 (예를 들어 하기에 명시된 종 I 개질체에 의해 제공된 바와 같이), 또는
- [0275] (ii) (예를 들어 하기에 개시된 종 II 또는 종 III 개질체로부터 제공된) 초기 키랄액정상태에서 해당 광학 특성과 다른 적어도 하나의 광학 특성과 함께 제2 개질 광학 특성의 설정으로 나타내는 (제2) 개질 키랄액정상태.
- [0276] 제2 개질체는, 예를 들어, “종(species) I” 개질체일 수 있다. 종 I 개질체는 실온에서 액체인 보통 하나 이상의 비양성자성(aprotic) 유기 화합물로 이루어질 것이고, 바람직하게는 상대적으로 큰 쌍극자 모멘트(dipole moment) 및 상태적으로 높은 유전률(dielectric constant)을 가질 것이다. 이의 비 제한적인 예로는 3 내지 약 6개의 탄소원자를 갖는 케톤, 전체 2 내지 약 6개의 탄소원자를 포함하는 카르복실산의 알킬에스테르 및 디알킬아미드, 전체 2 내지 약 4개의 탄소원자를 포함하는 디알킬설포사이드, 및 선택적으로 치환된 (예를 들어, 알킬-치환된) 니트로벤젠이 있다. 이들의 예로는 디메틸케톤, 메틸에틸케톤, 에틸아세트산, 디메틸포름아미드, 디메틸설포사이드, 니트로벤젠, 니트로톨루엔, 및 둘 이상의 이들의 혼합물이 있다. 종 I 개질체에서 사용되거나 종 I 개질체로 사용되는 바람직한 화합물에는 아세톤, 메틸에틸케톤, 및 에틸아세트산이 있다.
- [0277] 본 발명에 사용되는 종 I 개질체는 점도를 조절하기 위해 하나 이상의 수지를 더 포함할 수 있다. 물론, 수지(들)는 사용될 적용 기술에 (예를 들어, 인쇄) 상호 호환 될 수 있어야 한다. 적절한 수지의 비제한적 예로는, 특정상황에 따라, Evonik에서 제조된 DYNAPOL® L 1203, L 205, L 206, L 208, L 210, L 411, L 651, L658, L 850, L 912, L 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH 912, LH 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH 823, LH 826, LH 828, LH 830, LH 831, LH 832, LH 833, LH 838, LH898, LH 908, LS436, LS615, P1500, S1218, S1227, S1247, S1249, S1252, S1272, S1401, S1402, S1426, S1450, S1510, S1606, S1611, S243, S320, S341, S361, S394, 및 S EP1408와 같은 폴리에스테르 수지가 있다. 이상의 수지는 Evonik에서 제조된 DYNAPOL® L 1203, L 205, L 206, L 208, L 210, L 411, L 651, L658, L 850, L 912, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744에서 선택된다. 그 하나 이상의 수지의 전형적인 농도 범위는 종 I 개질체의 전체 무게에 대하여 약 3 내지 약 15 중량%이다.
- [0278] 종 I 개질체는 연속 잉크젯 프린터와 같은 프린터와 결합하여 사용할 수 있도록 하는 염과 같은 하나 이상의 전도성 물질(conductivity agents)을 더 포함 할 수 있고, 이 전도성 물질은 종 I 개질체에 충분한 전도성을 부여한다. 적절한 전도성 물질로는 본 발명의 키랄액정전구체 조성물에 사용되는 전도성 물질의 예로서 상기에 명시된 질산 테트라부틸암모늄, 과염소산 테트라부틸암모늄, 헥사플루오로인산 테트라부틸암모늄, 헥사플루오로인산 칼륨, 티오시안산 칼륨, 과염소산 리튬 및 이 기술에 공지된 다른 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [0279] 종 I 개질체가 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 경우, 그 용매를 증발시킨 후, 초기 키랄액정상태는 (그리고 또한 해당되는 경우, 제1 개질 키랄액정상태는) (대부분 또는 실직적으로) 광학 이방성상태에서 (대부분 또는 실직적으로) 광학 등방성상태로 국소적으로 (하나 이상의 제2 영역에서) 변할 것이다.
- [0280] 제2 개질체는 “종 II” 개질체, 즉 (제2) 키랄액정전구체 조성물을 더 포함할 수 있다. 키랄액체전구체조성물의 하나 이상의 제2 영역에 적용할 그 키랄액정전구체 조성물은 개질될 베이스 키랄액체전구체 조성물과 동일하거나 또는 다를 수 있다. 또한, 베이스 키랄액체 전구체 조성물에 관해 상기에 개시된 모든 것은 (예를 들어, 구성요소, 적용방법 등) 동등하게 적용되고, 예외없이 또한 제2 개질체로 사용되는 키랄액체 전구체 조성물 (종 II 개질체)에 적용된다. 예를 들어, 베이스 키랄액정전구체 조성물의 경우에서처럼, 하나 이상의 키랄도핀트 화합물 B는 보통 종 II 개질체의 전체 무게에 대해 약 0.1 내지 약 30 중량%의 전체농도로, 예를 들어 약 0.1 내지 약 25 중량%, 또는 0.1 내지 약 20 중량%의 전체 농도로 종 II 개질체에서 존재한다. 또한 하나 이상의 네마틱 화합물 A는 대개 종 II 개질체에서 종 II 개질체의 전체 무게에 대해 약 30 내지 약 50 중량%의 농도로 존재한다.
- [0281] 종 II 개질체가 개질될 베이스 키랄 액정전구체 조성물과 다른 경우, 하나 이상의 다른 점은 예를 들어, 본 명세서의 식별번호 <278>에 설명된 바와 같이 이러한 조성물에 존재하는 하나 이상의 화합물 A 및 B 및/또는 염 및/또는 하나 이상의 이러한 화합물의 농도와 관련될 수 있다. 예를 들어, 이러한 화합물들 사이의 유일한 차이

점은 하나 이상의 (또는 모든) 키랄도펜트 화합물 B는 종 II 개질제에서 베이스 조성물 내 해당 농도/농도들과 다른 농도/농도들로 존재한다는 것일 수 있다. 또한, 이러한 화합물 사이의 유일한 차이점은 베이스 조성물 내 하나 이상의 키랄도펜트 화합물 B는 상기 화학식 (I) 및/또는 관련된 화학식의 화합물이고, 종 II 개질제 내 하나 이상의 키랄도펜트 화합물 B 중 적어도 하나는 화학식 (I) 및/또는 관련된 화학식과 다르다는 점 일 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 참고로 인용된 EP-B-0 847 432, GB-A-2 330 139, 및 미국특허 제6,589,445호에 개시된 바와 같이 종 II 개질제 내 하나 이상의 카랄도펜트 화합물 중 적어도 하나는 이소소르비드(isosorbide) 또는 이소만니드(isomannide) 유도체일 수 있다.

[0282] 종 II 개질제가 베이스 키랄액정전구체 조성물과 다른 경우, 이는 또한 베이스 조성물을 전달하지 않는 (그러나 선택적으로 제1 개질제를 전달하는) 기판 또는 물품 표면 위의 하나 이상의 영역에 적용될 수 있다. 이러한 방법으로 본 발명의 마킹의 추가적 가변성이 생길 수 있다. 즉, (재개된 가열 후 얻는) 키랄액정상태에서 종 II 개질제를 갖는 하나 이상의 영역 및/또는 제1 개질제에 의해 개질되는 (가열 후 형성된) 키랄액정상태에서 종 II 개질제를 갖는 하나 이상의 영역.

[0283] 종 II 개질제를 키랄액정상태에서 베이스 키랄액정전구체의 하나 이상의 제2 영역에 적용(예를 들어, 증착)한 후, 시스템은 하나 이상의 제2 영역에서 제2 개질 광학 특성의 설정을 얻기 위한 제2 개질 키랄액정상태로 주어진다. 이를 위해, 적어도 하나 이상의 제2 영역은 가열되고, 그렇게 함으로서 종 II 개질제에 포함되는 용매가 존재하는 경우 증발되고 하나 이상의 제2 영역 내에서 원하는 제2 개질 키랄액정상태에서 촉진이 발생한다. 용매를 증발시키고, 제2 개질 키랄액정상태 형성의 촉진에 사용된 온도는 종 II 개질제의 구성요소에 의존하고, 많은 경우에서 약 55°C 내지 약 150°C, 예를 들어 약 55°C 내지 약 100°C, 바람직하게는 약 60°C 내지 약 100°C의 범위로 사용될 것이다. 적절한 열원(heating sources)의 예로는 종래의 가열 수단 및 특히 IR 램프와 같은 방사선원(radiation sources)이 있다.

[0284] 여기서, 종 II 개질제, 즉 (제2) 키랄액정전구체 조성물을 제2 개질제로 사용하는 경우, 본 발명에 따르는 마킹은 두 개의 키랄네마틱 액정 층의 단순 중첩(superposition)과 동일하거나 비슷하지 않다는 것이 이해되어야 한다. 이는 종래의 기술과 큰 차이를 갖는다. 특히, 베이스 키랄액정전구체 조성물이 기판 위에 증착되고 초기 키랄액정상태로 주어지는 경우, 그 상태는 피치(pitch) p1의 특징을 갖는다. 이처럼, 제2 키랄액정전구체 조성물(종 II 개질제)이 베이스 조성물의 하나 이상의 제2 영역에 증착되고 제2 개질 키랄액정상태로 주어지는 경우, 제2 개질 상태는 피치 p2(p1과 동일하거나 다를 수 있음) 특징을 갖는다. 이에 관련하여, 본 발명의 과정으로 경화/중합 후 얻은 생성물은 피치 p1을 갖는 제1 키랄액정상태 및 피치 p2를 갖는 제2 키랄액정상태에서 중첩이 아니라는 것이 판명되었다. 오히려, 제2 키랄액정전구체 조성물을 전달하는 영역은, 제2 개질 키랄액정상태로 주어진 후, p1 및 p2와 다르나 다소 p1의 성질에 의존하는 피치 p2'을 갖는다.

[0285] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 제2 개질제는 “종 III” 개질제, 즉 키랄도펜트 조성물 일 수 있다. 그 키랄도펜트 조성물은 바람직하게 하나 이상의 (예를 들어, 1, 2, 3, 또는 4) 상기에 개시된 화학식 (I) 및/또는 관련된 화학식의 키랄도펜트 화합물 C로 이루어질 수 있다. 보다 바람직한 구체예에서, 키랄도펜트 조성물은 적어도 하나의 키랄도펜트 화합물 C 및 화학식 (I) 및 관련된 화학식의 화합물과 다른 적어도 하나의 다른 키랄도펜트 화합물 D로 이루어질 수 있다. 적어도 하나의 키랄도펜트 화합물 D는 본 명세서에 참고로 인용된 EP-B-0 847 432, GB-A-2 330 139, 및 미국특허 제6,589,445호에 개시된 이소소르비드 및 이소만니드의 유도체로부터 선택될 수 있다.

[0286] 바람직하게 키랄도펜트 조성물(종 III 개질제) 내에 존재하는 키랄도펜트 화합물 C로서 상기에 개시된 키랄도펜트 화합물 B가 사용될 수 있다. 이에 따라, 화합물 B에 대해 명시된 모든 것은 동일하게 적용하고 화합물 C에 대해서도 예외없이 적용한다. 또한, 키랄도펜트 조성물에 존재하는 키랄도펜트 화합물 C는 키랄액정전구체 조성물에 존재하는 키랄도펜트 화합물 B와 동일하다는 것을 이해해야 한다.

[0287] 그 키랄도펜트 조성물은 보통 조성물의 전체 농도에 대해 약 0.1 내지 약 30 중량%, 예를 들어 약 0.1 내지 약 25 중량%, 또는 약 0.1 약 20 중량%의 전체 농도의 하나 이상의 키랄도펜트 화합물로 이루어질 것이다. 대개, 전체 농도는 키랄액정전구체 조성물의 전체 무게에 대하여 3 내지 10 중량%, 예를 들어, 5 내지 8 중량%일 것이다.

[0288] 종 I, II 및 III 제2 개질제에 관한 추가적 정보는 본 명세서에 참고로 인용된 미국특허출원 제12/783,068호; 제12/783,078호; 제12/783,081호 및 제12/783,088호에 개시되어 있다.

[0289] 특히, 키랄도펜트 조성물이 상기에 개시된 인쇄 기술, 예를 들어 잉크제트 인쇄에 적용할 경우, 조성물은 보통

적용(인쇄) 기술에 사용하기에 적절하게 점도를 조절하기 위해 용매를 포함할 것이다. 잉크제트 인쇄 잉크의 대표적인 점도 값은 25°C에서 약 4 내지 약 30 mPa.s의 범위이다. 적절한 용매는 당업자에 잘 알려져 있다. 이의 비제한적인 예로는 메틸에틸케톤(MEK), 아세톤, 에틸아세트산, 에틸3-에톡시프로피온산, 톨루엔 및 이들의 혼합물과 같은 저-점도, 약간 극성 및 비양성자성 유기 용매가 있다. 본 발명의 맥락에서 사용되는 인쇄 기술에 필요한 다른 적절한 구성요소가 또한 존재할 수 있고 (수지, 염 등), 이는 당업자에 알려져 있다. 예를 들어, 키랄도펀트 조성물은 연속 잉크제트 프린터와 같은 프린터와 결합하여 사용할 수 있도록 키랄도펀트 화합물에 충분한 전도성을 부과하는 염과 같은 하나 이상의 전도성 물질(conductivity agents)을 포함할 수 있다. 적절한 전도성 물질의 예로는 본 발명의 키랄액정전구체 조성물에 사용되는 전도성 물질의 예로서 상기에 명시된 질산 테트라부틸암모늄, 과염소산 테트라부틸암모늄, 헥사플루오로인산 테트라부틸암모늄, 헥사플루오로인산 칼륨, 티오시안산 칼륨, 과염소산 리튬 및 이 기술에 공지된 다른 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0290]

광학 특성의 초기 설정을 나타내는 초기 키랄액정상태에서 키랄액정전구체 조성물의 하나 이상의 제2 영역에 (그리고 선택적으로 또한 하나 이상의 제1 영역 또는 그 부분에) 키랄도펀트 조성물을 적용한 후에, 이 하나 이상의 제1 영역은 제2 개질 광학 특성의 설정을 갖는 제2 개질 키랄액정상태로 주어진다. 이를 위해, 키랄도펀트 조성물이 적용된 적어도 하나 이상의 제2 영역은 가열되고, 그럼으로써 조성물 내에 포함되는 용매가 존재하는 경우 증발되며, 원하는 제2 개질 키랄액정상태에서 촉진이 발생한다. 용매를 증발시키고 제2 개질 키랄액정상태 형성의 촉진에 사용되는 온도는 예를 들어 키랄도펀트 조성물의 구성요소에 의존하고, 많은 경우에 약 55°C 내지 약 150°C, 예를 들어 약 55°C 내지 약 100°C, 바람직하게는 약 60°C 내지 약 100°C의 범위로 사용될 것이다.

[0291]

본 발명에 따르는 마킹에서, 하나 이상의 제2 개질제(종 I 개질제 및/또는 종 II 개질제 및/또는 종 III 개질제)의 중착은 바람직하게 인쇄 기술 및 특히 연속 잉크제트 인쇄, 드롭온디맨드 잉크제트 인쇄, 밸브제트인쇄 및 스프레이 코팅에서 선택되는 기술로 초기 키랄액정상태에서 키랄액정전구체 조성물의 하나 이상의 제2 영역에서 수행될 수 있다(제2 영역은 조성물이 제1 개질 키랄액정상태인 하나 이상의 제1 영역 또는 그 부분을 포함하거나 또는 배타적으로 하나 이상의 제1 영역 또는 그 부분일 수 있음). 중합된 또는 부분적으로 중합된 액정에 레이저 또는 추출작용제(extracting agents)를 사용하는 이전 기술과 비교한 장점은 속도 및 마킹 형성의 용이함이고, 이는 거의 실시간으로 생성된다. 상기 인쇄 기술을 사용하는 것의 또 다른 장점은 키랄액정상태 내에 형성된 마킹의 정밀성 및 안정성이다. 상기 인쇄 기술을 사용하는 것의 또 다른 장점은 실시간으로 형성될 수 있거나 변할 수 있는 거의 제한되지 않는 마킹의 가능성이다. 바람직한 구체예에서, 잉크제트 기술은 개질조성물을 적용하기 위해 사용된다. 일반적으로 넘버링 및 코딩 및 공조라인 및 인쇄 프레스에 마킹 적용에 사용되는 산업 잉크제트 프린터가 특히 적절하다. 바람직한 잉크제트 프린터로는 단일 노즐 연속 잉크제트 프린터(래스터(raster) 또는 멀티 레벨 디플렉티드 프린터(multi level deflected printer)라고도 불림) 및 드롭온디맨드 잉크제트 프린터, 특히 밸브제트 프린터가 있다.

[0292]

적용된 마킹의 분해능을 향상시키기 위하여, 적용된 키랄액정전구체 조성물의 하나 이상의 제2 영역에 제2 개질제를 적용 직후 바로 공기 흐름을 키랄액정전구체 조성물의 표면을 지나게 하는 경우에, 바람직하게는 (실질적으로) 거기에 평행하게 지나게 하는 경우, 이는 대개 유리할 것이다. 그 공기 흐름은 산업용 공기 건조기와 같은 수단에 의해 발생할 수 있다. 그 공기 흐름은 바람직하게는 강렬하지 않으며 그리고/또는 빠른 속도가 아닐 것이다. 그 공기의 온도는 보통 주변 온도(예를 들어, 약 20 °C)일 것이나, 그러나 약간 낮거나 높을 수 있다. 예를 들어 최대 약 60°C, 최대 약 40°C, 또는 최대 약 30°C일 수 있다. “제2 개질제의 적용 직후”라는 구는 제2 개질제 적용 완료 후 지연 없이, 예를 들어 약 10초 보다 적은 기간 내에, 예를 들어 약 5초 내, 약 3초 내, 약 2초 내, 또는 약 1초 내를 의미한다.

[0293]

각각의 제1 및 제2 (및 추가의) 개질제가 적용된 키랄액정전구체 조성물이 적용된 영역은 대개 사용된 키랄액정전구체 조성물의 전체 영역 중 약 0.1% 내지 약 99.9%일 것이다. 그 영역은 보통 사용된 키랄액정전구체 조성물의 전체 영역 중 적어도 약 1%, 예를 들어 적어도 약 5%, 적어도 약 10% 그리고 약 99% 이하, 예를 들어, 약 95% 이하 또는 약 90% 이하일 것이다.

[0294]

제1 개질제의 경우에서와 같이, 당연히 하나 이상의 개질제 (2, 3 이상의 다른 제2 개질제)를 사용하는 것 및 이를 동시에 및/또는 연속적으로 적용된 키랄액정전구체 조성물에 적용하는 것이 (예를 들어, 사용된 키랄액정전구체의 다른 영역에서) 가능하다. 단지 예로서, 다른 제2 개질제는 두 개의 다른 종 III 개질제로 이루어질 수 있거나, 또는 하나의 종 I 개질제, 하나의 종 II 개질제, 및 하나의 종 III 개질제로 이루어질 수 있거나, 또는 두 개의 다른 종 II 개질제 및 하나의 종 I 개질제로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제1 제2 개질제를 적용하는 것 및 그 후 다른 제2 개질제를 적어도 처음으로 적용된 제1 제2 개질제가 적용된 영역(들)의 부분에 (그리고, 선택적으로, 또한 제1 제2 개질제가 적용되지 않는 하나 이상의 영역에) 적용하는 것 또한 가능하다.

이에 관하여, 특히 종 I 개질제 및 종 II 개질제 및/또는 종 III 개질제가 사용되는 경우에서, 또한 종 I 개질제의 경우에서 종 II 또는 종 III 개질제에 필요한 가열을 수행하기에 편리한 이유로 바람직할 수 있다는 것을 인식해야 한다. 다시 말하면, 필요하지 않은 경우에, 키랄액정상태를 추가로 개질하기 위하여 그리고/또는 종 I 개질제에 존재하는 잔여 용매를 제거하기 위해 종 I 개질제 적용 (그리고 선택적으로, 키랄액정전구체 조성물 표면을 공기가 지나게 한) 후, 키랄액정전구체 조성물을 (다시) 가열하는 것은 가능하다. 그러나, 대부분의 경우에서 종 I 개질제 적용 후 (추가적) 가열 작동은 필요하지 않을 것이다. 만약 사용되는 경우, 이 (선택적) 가열 작용에 사용되는 온도는 많은 경우에서 약 55°C 내지 약 150°C, 예를 들어 약 55°C 내지 약 100°C, 또는 약 60°C 내지 약 100°C의 범위 내에 있을 것이다. 적절한 열원의 예로는 종래의 가열 수단 및 특히, IR 램프와 같은 방사선원이 있다.

[0295] 특히 두 개 이상의 다른 제2 개질제가 사용될 경우에, 인쇄 과정은 멀티-헤드(multi-head) 시스템(예를 들어, 2, 3, 4, 5 또는 그 이상의 헤드를 가짐)을 이용하여 수행될 수 있다. 그리고 그 각각의 헤드는 다른 개질제를 포함한다. 이러한 구성의 장점은 인쇄 과정 동안 연속적으로 초기 키랄액정상태에서 다른 개질을 연속적으로 얻고 그러므로 많은 독특한 마킹을 얻을 수 있다는 점이다. 멀티헤드 시스템을 이용하여 다른 광학적 시스템을 갖는 동일한 마킹 위에 다른 존(zones)을 얻을 수 있고, 이는 그 자체로 독특한 마킹이 된다 (특히 데이터행렬의 형태인 경우). 이러한 다양한 다색 데이터 행렬을 갖는 데이터행렬의 예는 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 WO 2008/127950 및 WO 01/24106에 개시되어 있다.

[0296] 본 발명에 따르는 마킹의 보안을 강화하기 위하여, 제2 개질제는 전자기 스펙트럼(electromagnetic spectrum)의 가시적 또는 비가시적 영역에서 흡수하는 하나 이상의 안료 및/또는 염료를 더 포함할 수 있으며 그리고/또는 하나 이상의 발광성(luminescent) 안료 및/또는 염료를 더 포함할 수 있다. 가시적 또는 비가시적 영역에서 흡수하는 적절한 안료 및/또는 염료의 비제한적인 예로는 프탈로시아닌(phthalocyanine) 유도체가 있다. 적절한 발광성 안료 및/또는 염료의 비제한적인 예로는 란탄계(lanthanide) 유도체가 있다. 안료(들) 및/또는 염료(들)의 존재는 위조에 맞서 마킹의 보안을 향상 및 강화시킬 것이다. 물론, 상기에 개시된 구성요소뿐만 아니라, 본 발명에 사용되는 개질 조성물은 요구되는 조성물의 특성에 상당한 정도로 반대로 영향을 미치지 않는 다른 구성요소/물질을 포함할 수 있다.

[0297] 본 발명에 따르는 마킹은 궁극적으로 제1 및 제2 개질제의 (그리고 사용되는 경우 추가적 개질제의) 작용에 의해 (하나 이상의 영역에서) 국소적으로 개질된 조성물을 경화 및/또는 중합하여 얻을 수 있다. 고정(fixing) 또는 경화(hardening)는 바람직하게 UV-광원을 사용한 조사에 의해 수행되고, 이는 키랄 액정전구체 조성물에 (그리고 선택적으로 개질제(들)에) 존재하는 중합성기의 중합을 유발한다.

[0298] 이에, 본 발명의 마킹을 만드는 전체 과정은 다음 (하나의 제1 개질제 및 하나의 제2 개질제를 사용하는) 단계로 이루어질 수 있다:

[0299] - 제1 개질제를 포함하는 작용화된 기판을 기판 또는 물품의 표면에 제공하는 단계;

[0300] - 적용된 개질수지를 적어도 부분적으로, 예를 들어 완전히 경화 및/또는 건조하는 단계;

[0301] - 적용된 조성물의 하나 이상의 영역에서 키랄액정전구체 조성물로 개질수지를 씌우기 위하여 (염을 포함하는) 키랄액정전구체 조성물을 개질수지를 갖는 기판의 부분에 적용하는 단계;

[0302] - 키랄액정상태를 만들기 위하여 적용된 키랄액정전구체 조성물을 가열하는 단계

[0303] - 키랄액정상태에서 키랄액정전구체 조성물의 하나 이상의 제2 영역에 제2 개질제를 적용하는 단계;

[0304] - (종 II 및 종 III 개질제에 적용된) 제2 개질제가 적용된 키랄액정전구체를 가열하는 단계;

[0305] - 본 발명에 따르는 마킹을 얻기 위해 키랄액정고분자 상태에서 액정전구체 조성물을 경화/중합하는 단계 (그리고 선택적으로 개질수지의 경화 및/또는 건조를 완료하는 단계).

[0306] 여기서, 키랄액정전구체 조성물의 상당한 경화/중합은 개시된 제조 과정이 끝날 때까지 발생하지 않는다는 것에 주목해야 한다. 작용화된 기판으로는 본 발명에 따르는 제1 개질제로 이루어진 상기에 개시된 기판을 의미한다 (예를 들어, 상기에 개시된 경화 및/또는 건조된 적어도 하나의 수지, 도 1 참조).

[0307] 하기 실시예는 본 발명을 제한 없이 설명하기 위한 것이다.

[0308] 실시예 1

PET 기판(두께 50 μm)을 제1 개질제로 사용되는 UV 경화형 수지(UV curable resin)로 작용화한다. 이 제1 개질제는 플렉소 인쇄 과정을 사용하여 하나 이상의 제1 영역에서 기판 위에 증착되고 그리고 UV 건조기로 경화된다. 작용화된 기판은 컨베이어 벨트 위에 놓이고, 키랄액정전구체 조성물을 포함하는 제1 연속 잉크제트 노즐 아래를 지난다(헤드 1; Domino, UK의 CIJ 프린터, UK; 제트 압력 2500-3000 mbar; 노즐 너비 75 μm). 헤드 1은 조성물 1의 층(두께 5 μm)을 작용화된 기판에 적용한다. 그 후 코팅된 기판은 조성물 1의 키랄액정상태를 촉진하기 위해 IR 램프 (Strip IR, PCS Inc. & Research Inc., USA; 램프 길이 15 cm; 500 W max)로 약 1초 동안 가열된다. 그 다음의 단계에서, 키랄액정 층을 갖는 기판은 제1 개질제가 적용되지 않은 하나 이상의 영역에서 기판 윗면에 제2 개질제를 적용한 제2 연속 잉크제트 노즐(헤드 2) 아래를 지난다. 그 결과 생성물은 주변 공기 흐름을 받는다. 제2 개질제가 증착된 영역(들)에서 제2 개질 광학 특성의 설정이 나타나는 것이 관찰된다. 이 제2 설정은 초기 광학 특성의 설정 및 제1 광학 특성의 설정과 다르다. 세 개의 다른 영역(초기, 제1 및 제2 영역)을 갖는 기판은 액정고분자 상태를 고정하고 적어도 3 개의 다른 광학 특성의 특성을 나타내는 본 발명에 따르는 마킹을 얻기 위해 UV 건조기로 경화된다(상기 참조).

[0310] 조성물 1:

구성요소	%
콜레스테릭 화합물 B (Cholesteric compound B)	6.80
네마틱 화합물 A1 (Nematic compound A1)	18.00
네마틱 화합물 A2 (Nematic compound A2)	18.00
TBAClO ₄	0.60
LiClO ₄	0.40
이르가큐어 907 (Irgacure 907)	1.25
ETX	0.70
실란 (Silane)	1.00
아세톤 (Acetone)	53.25

[0311]

[0312] TBAClO₄ = 과염소산 tert-부틸암모늄(tert-Butylammonium perchlorate)

[0313] DETX = 2,4-디에틸티오크산톤(2,4-diethylthioxanthone)

[0314]

조성물 2:

구성요소	%
염화 폴리올레핀 (Chlorinated polyolefin)	5.00
폴리비닐부티랄 (Polyvinyl butyral)	5.00
KPF ₆	0.60
형광 마커 (Fluorescent marker)	4.00
MIBK	10.00
MEK	75.40

[0315]

[0316]

MIBK = 메틸이소부틸케톤

[0317]

MEK = 메틸에틸케톤

[0318]

실시예 2

[0319]

조성물 2를 아래 명시된 조성물 3으로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1을 반복한다. 실시예 1과는 대조적으로 조성물 3의 적용 후 조성물 3의 키랄액정상태에서 촉진을 위해 결과 생성물은 주변 공기 흐름을 받을 뿐만 아니라 IR 램프로 약 1초 동안 가열된다.

[0320]

실시예 1 및 2의 절차는 도 1에 개시되어 있다.

[0321]

조성물 3:

구성요소	%
콜레스테릭 화합물 B (Cholesteric compound B)	7.50
네마틱 화합물 A1 (Nematic compound A1)	17.65
네마틱 화합물 A2 (Nematic compound A2)	17.65
TBAClO ₄	0.60
LiClO ₄	0.40
이르가큐어 907 (Irgacure 907)	1.25
DETX	0.70
실란 (Silane)	1.00
아세톤 (Acetone)	53.25

[0322]

[0323]

실시예 3 및 4

[0324]

완전히 또는 부분적으로 겹치거나 또는 하나 이상의 제1 영역 내에 위치한 하나 이상의 제2 영역에서 헤드 2가

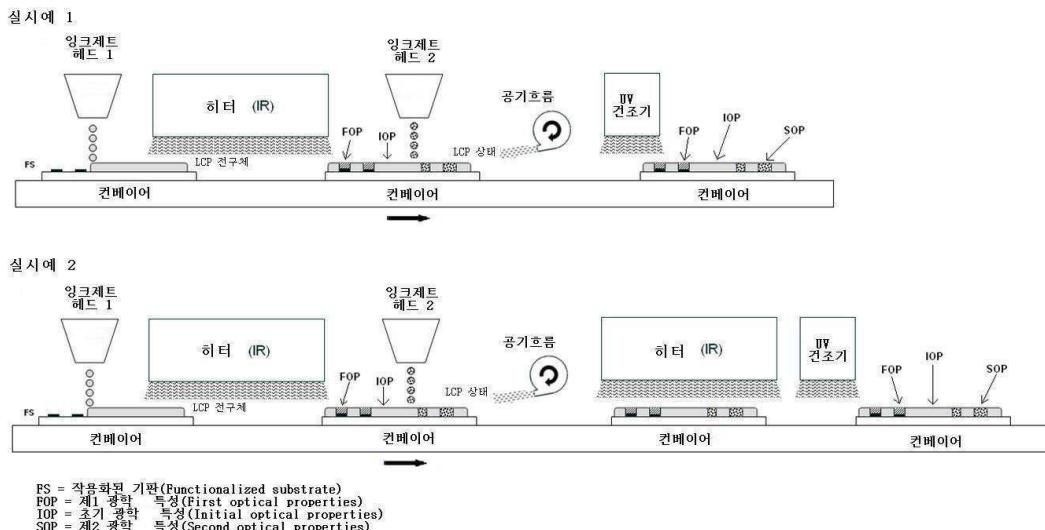
조성물 2(실시예 1) 또는 조성물 3(실시예 2)을 적용하는 것을 제외하고 실시예 1 및 2를 반복하여, 초기, 제1 및 제2 개질 특성의 설정과 다른 (제3) 개질 광학 특성의 설정을 나타내는 하나 이상의 영역을 생성한다. 해당 패턴(실시예 1 및 2에 따라 얻은 것을 포함)은 도2에 개시되어 있다. 이는 예를 들어 다른 광학 특성(예를 들어, 다른 색)의 도트의 합인 데이터행렬 생성을 제한된 영역 내에 허용하여, 그렇게 함으로써 보안의 레벨을 강화시킨다(예를 들어 제2 개질제가 형광 염료를 포함하는 경우). 도 3에서, 데이터행렬 코드 형태의 마킹은 다음의 예에서와 같이 생성되었다:

[0325] 제1 개질체는 직사각형의 형태이며, 이는 제2 개질체에 의해 데이터행렬의 형태로 추가로 개질된 액정고분자 층 위에 겹쳐진다.

[0326] 앞서 말한 실시예들은 단지 설명의 목적으로 제공되었고 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다는 것에 주목해야 한다. 본 발명은 예시적인 구체예를 사용하여 설명되었으나, 본 명세서에 사용된 용어는 제한의 단어이기보다는 설명 및 예의 단어임을 이해해야 한다. 본 발명의 측면에서 본 발명의 범위 및 목적에서 벗어나지 않고, 현재 명시된 그리고 첨부된 바와 같이 첨부된 청구항의 범위 내에서 변경이 있을 수 있다. 본 발명은 특정 수단, 재료 및 구체예를 참조하여 본 명세서에 설명되었지만, 본 발명은 본원에 개시된 특정 사항에 한정되는 것은 아니다; 오히려, 본 발명은 첨부된 청구 범위 내에 있는 모든 기능적으로 동등한 구조, 방법 및 용도로 확장될 수 있다.

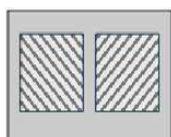
도면

도면1



도면2

실시 예 1 및 2



- 초기 광학적 특성
- A // 제1 개질제에 의해 개질된 광학 특성
- B // 제2 개질제에 의해 개질된 광학 특성
- ❖ 제1 및 제2 개질제에 의해 개질된 광학 특성

실시 예 3 및 4



부분 겹침

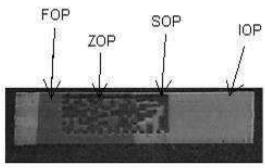
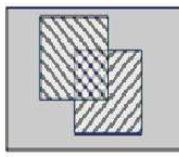
B 내부의 A

A 내부의 B

완전 겹침

도면3

실시 예 3 및 4



부분 겹침

■ 초기 광학 특성(IOP)

A // 제2 광학 특성(SOP)

B // 제1 광학 특성(FOP)

C ❖ 겹친 부분(ZOP)