

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/163072 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 7/022 (2019.01) **G02B 5/30** (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) **C09K 19/38** (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01) **C09K 19/54** (2006.01)

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006585

(22) 国際出願日: 2023年2月22日(22.02.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-028648 2022年2月25日(25.02.2022) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石井 陽大 (ISHII, Akihiro); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡部 淳 (WATANABE, Jun); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE, PRODUCTION METHOD FOR SAME, DECORATIVE FILM, ARTICLE, DECORATIVE PANEL, AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 積層体及びその製造方法、加飾フィルム、物品、加飾パネル、並びに、表示装置

(57) Abstract: The present invention provides: a laminate that has, in order, a substrate, an adhesive layer, and a first cured liquid crystal layer that is formed by curing a liquid crystal layer that includes a cholesteric liquid crystal compound, the storage elastic modulus E1 of the substrate at 25 °C, the storage elastic modulus E2 of the adhesive layer at 25 °C, and the storage elastic modulus E3 of the first cured liquid crystal layer at 25 °C satisfying $E1 \geq E3 > E2$, and E2 being $1.0 \times 10^5 - 1.0 \times 10^9$ Pa; a production method for the laminate; and a decorative film, an article, a decorative panel, and a display device that use the laminate.

(57) 要約: 基材と、接着層と、コレステリック液晶化合物を含む液晶層を硬化してなる第一の硬化液晶層と、をこの順に有し、上記基材の25℃における貯蔵弾性率E1、上記接着層の25℃における貯蔵弾性率E2、及び上記第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率E3が、 $E1 \geq E3 > E2$ を満たし、上記E2が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ である積層体及びその製造方法、並びに、上記積層体を用いた加飾フィルム、物品、加飾パネル、及び、表示装置。

WO 2023/163072 A1

明 細 書

発明の名称：

積層体及びその製造方法、加飾フィルム、物品、加飾パネル、並びに、表示装置

技術分野

[0001] 本開示は、積層体及びその製造方法、加飾フィルム、物品、加飾パネル、並びに、表示装置に関する。

背景技術

[0002] コレステリック液晶を利用した積層体に関する技術として、例えば、次のような技術が知られている。

国際公開第2020/262474号は、プラスチック基材と、上記プラスチック基材の上に設けられ、選択反射波長の中心波長を380nm以上780nm以下の範囲に有する反射層と、を有し、上記プラスチック基材のガラス転移点+10℃の温度における、上記反射層の弾性率が、0.00001GPa以上0.5GPa以下である、成型用加飾フィルムを開示している。

[0003] 国際公開第2020/175527号は、保護層、基材、380nm～2,000nmの波長範囲に極大反射波長を有する反射層、及び、粘着剤層をこの順に有し、上記保護層の弾性率をE1、上記基材の弾性率をE2、及び、上記粘着剤層の弾性率をE3とした場合、 $E1 \geq E2 > E3$ の関係を満たす積層体を開示している。

[0004] 国際公開第2017/018468号は、基材、中間層、及びコレステリック樹脂層をこの順に備えるコレステリック樹脂積層体であって、積層体を130℃において8時間加熱した前後におけるコレステリック樹脂層の反射帯域中心波長の差が50nm以下であるコレステリック樹脂積層体を開示している。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示の実施形態が解決しようとする課題は、耐折り曲げ性に優れる積層体及びその製造方法を提供することである。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、上記積層体を用いた加飾フィルム、物品、加飾パネル、及び、表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 基材と、接着層と、コレステリック液晶化合物を含む液晶層を硬化してなる第一の硬化液晶層と、をこの順に有し、上記基材の25℃における貯蔵弾性率E1、上記接着層の25℃における貯蔵弾性率E2、及び上記第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率E3が、 $E1 \geq E3 > E2$ を満たし、上記E2が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ である積層体。

<2> 上記第一の硬化液晶層の貯蔵弾性率が、25℃～80℃の全範囲において、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上である<1>に記載の積層体。

<3> 上記接着層の厚みが、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である<1>又は<2>に記載の積層体。

<4> 第二の硬化液晶層を更に有する<1>～<3>のいずれか1つに記載の積層体。<5> 波長 300 nm 以上 900 nm 以下の範囲に反射率の極大値をもつ反射帯域を少なくとも1つ有する<1>～<4>のいずれか1つに記載の積層体。

<6> 上記反射帯域における反射率の極大値が、40%以上である<5>に記載の積層体。

<7> 上記第一の硬化液晶層における重合性基による架橋密度が、 0.8 mol/L 以上である<1>～<6>のいずれか1つに記載の積層体。

<8> 重合性基を有する液晶化合物と、光学活性化合物と、光重合開始剤と、を含む組成物を準備することと、剥離性基材の上に上記組成物を塗布することと、上記組成物を光により硬化させ、第一の硬化液晶層を形成することと、上記第一の硬化液晶層を、接着層を介して別の基材上に積層すること

と、をこの順に含み、

上記基材の25℃における貯蔵弾性率E₁、上記接着層の25℃における貯蔵弾性率E₂、及び上記第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率E₃が、 $E_1 \geq E_3 > E_2$ を満たし、上記E₂が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ である、積層体の製造方法。

<9> <1>～<7>のいずれか1つの積層体を備える加飾フィルム。

<10> <1>～<7>のいずれか1つの積層体を備える物品。

<11> <9>に記載の加飾フィルムを備える加飾パネル。

<12> <11>に記載の加飾パネルを備える表示装置。

発明の効果

[0007] 本開示の実施形態によれば、耐折り曲げ性に優れる積層体及びその製造方法を提供することができる。

本開示の他の実施形態によれば、上記積層体を用いた加飾フィルム、物品、加飾パネル、及び、表示装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示に係る積層体について説明する。但し、本開示は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本開示の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。本開示の実施形態について図面を参照して説明する場合、重複する構成要素及び符号については、説明を省略することがある。図面において同一の符号を用いて示す構成要素は、同一の構成要素であることを意味する。図面における寸法の比率は、必ずしも実際の寸法の比率を表すものではない。

[0009] 本開示における基（原子団）の表記について、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

本開示における「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

本開示における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光：Extreme Ultraviolet）、X線、及び電子線（EB：Electron Beam）等を意味する。

本開示における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、及びEUV光等による露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による露光も含む。

本開示において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0010] 本開示において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

本開示において、樹脂成分の重量平均分子量（Mw）、樹脂成分の数平均分子量（Mn）、及び樹脂成分の分散度（分子量分布ともいう）（Mw/Mn）は、GPC（Gel Permeation Chromatography）装置（東ソー（株）製HLC-8120GPC）によるGPC測定（溶媒：テトラヒドロフラン、流量（サンプル注入量）：10 μ L、カラム：東ソー（株）製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度：40℃、流速：1.0mL/分、検出器：示差屈折率検出器（Refractive Index Detector））によるポリスチレン換算値として定義される。

[0011] 本開示において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において「全固形分」とは、組成物の全組成から溶媒を除いた成分

の総質量をいう。また、「固形分」とは、組成物の全組成から溶媒を除いた成分であり、例えば、25℃において固体であっても、液体であってもよい。

本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0012] <積層体>

本開示に係る積層体は、基材と、接着層と、コレステリック液晶化合物を含む液晶層を硬化してなる第一の硬化液晶層とをこの順に有し、上記基材の25℃における貯蔵弾性率 E_1 、上記接着層の25℃における貯蔵弾性率 E_2 、及び上記第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率 E_3 が、 $E_1 \geq E_3 > E_2$ を満たし、上記 E_2 が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ である。

[0013] 従来の硬化液晶層を有する積層体は、曲げに対する耐性が十分でなく、硬化液晶層が割れやすいという問題があった。

本発明者らが詳細に検討した結果、上記態様とすることにより、耐折り曲げ性に優れる積層体を得られることを本発明者は見出した。

積層体において、基材の25℃における貯蔵弾性率 E_1 、接着層の25℃における貯蔵弾性率 E_2 、及び第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率 E_3 が、 $E_1 \geq E_3 > E_2$ を満たし、 E_2 が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ とすることにより、折り曲げ等の応力がかかった場合における第一の硬化液晶層と接着層との間の歪み差が小さく抑制され、第一の硬化液晶層の基材に対する追従性が向上し、耐折り曲げ性に優れる積層体を得られると推定している。

[0014] [各層の貯蔵弾性率、及び、その関係性]

本開示に係る積層体は、上記基材の25℃における貯蔵弾性率 E_1 、上記接着層の25℃における貯蔵弾性率 E_2 、及び上記第一の硬化液晶層の25

℃における貯蔵弾性率 E_3 が、 $E_1 \geq E_3 > E_2$ を満たし、耐折り曲げ性の観点から、 $E_1 > E_3 > E_2$ であることが好ましい。

[0015] 上記基材の25℃における貯蔵弾性率 E_1 は、耐折り曲げ性の観点から、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{11} \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^9 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $2.0 \times 10^9 \text{ Pa} \sim 2.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることが更に好ましく、 $3.0 \times 10^9 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることが特に好ましい。

[0016] 上記接着層の25℃における貯蔵弾性率 E_2 は、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であり、耐折り曲げ性、及び、耐久性の観点から、 $2.0 \times 10^8 \text{ Pa} \sim 8.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $4.0 \times 10^8 \text{ Pa} \sim 6.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ であることがより好ましい。

[0017] 上記第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率 E_3 は、耐折り曲げ性、及び、耐久性の観点から、 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{11} \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $5.0 \times 10^8 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることが更に好ましく、 $1.0 \times 10^9 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であることが特に好ましい。

[0018] また、上記第一の硬化液晶層の貯蔵弾性率は、耐折り曲げ性の観点から、25℃～80℃の全範囲において、 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることが更に好ましく、 $2.0 \times 10^9 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であることが特に好ましい。

更に、上記第一の硬化液晶層の80℃における貯蔵弾性率は、耐折り曲げ性の観点から、 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{11} \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることが更に好ましい。

[0019] 上記第一の硬化液晶層の80℃における貯蔵弾性率は、耐折り曲げ性の観点から、上記 E_2 よりも大きいことが好ましい。

また、 $E_1 - E_3$ の値は、耐折り曲げ性、及び、耐久性の観点から、 0 Pa 以上 $5.0 \times 10^{10}\text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、 0 Pa を超え $1.0 \times 10^{10}\text{ Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^7\text{ Pa}$ 以上 $8.0 \times 10^9\text{ Pa}$ 以下であることが更に好ましく、 $1.0 \times 10^8\text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^9\text{ Pa}$ 以下であることが特に好ましい。

更に、 E_3/E_2 の値は、耐折り曲げ性、及び、耐久性の観点から、 $1.5 \sim 10^5$ であることが好ましく、 $2 \sim 10^3$ であることがより好ましく、 $2 \sim 10^2$ であることが更に好ましく、 $2 \sim 10$ であることが特に好ましい。

[0020] 本開示における各層の貯蔵弾性率の測定は、各試料 $5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ を、 25°C 、相対湿度 60% で2時間以上調湿した後に動的粘弾性測定装置（バイロン：DVA-225（アイティー計測制御（株）製））で、つかみ間距離 10 mm 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、測定温度範囲 $-100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、周波数 10 Hz で各層の貯蔵弾性率を測定する。

なお、各層の測定は、積層体の切断した断面において測定してもよいし、切削等により測定する層を露出させ測定してもよいし、上記積層体の表面において測定してもよい。

[0021] [反射帯域]

上記積層体は、選択反射性を有することが好ましく、一部の波長領域に反射帯域を有することがより好ましい。

中でも、上記積層体は、光輝性、及び、意匠性の観点から、波長 300 nm 以上 900 nm 以下の範囲に反射率の極大値をもつ反射帯域を少なくとも1つ有することが好ましく、波長 400 nm 以上 700 nm 以下の範囲に反射率の極大値をもつ反射帯域を少なくとも1つ有することがより好ましく、波長 500 nm 以上 600 nm 以下の範囲に反射率の極大値をもつ反射帯域を少なくとも1つ有することが特に好ましい。

[0022] また、上記反射帯域における反射率の極大値は、光輝性、及び、意匠性の観点から、 20% 以上であることが好ましく、 30% 以上であることがより好ましく、 40% 以上であることが更に好ましく、 45% 以上であることが

特に好ましい。

[0023] 本開示において、積層体の反射率（反射帯域、反射率の極大値）は、以下のようにして測定する。

大型積分球装置（例えば、日本分光（株）製の I L V - 4 7 1）を備えた分光光度計（例えば、日本分光（株）製の V - 6 7 0）を用いて、波長 3 0 0 n m ~ 9 0 0 n m の光を垂直方向（第一の硬化液晶層の面に対し 9 0 ° となる角度）から入射し、得られた分光スペクトルから反射率を得る。

[0024] [基材]

本開示に係る積層体は、基材を有する。

基材としては、例えば、立体成型及びインサート成型といった成型に用いられる基材が挙げられる。成型容易性及びチップング耐性の観点から、基材は、樹脂基材であることが好ましく、樹脂フィルムであることが好ましい。

[0025] 樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ウレタンーアクリル樹脂、ポリカーボネート（P C）、アクリルーポリカーボネート、ポリオレフィン、トリアセチルセルロース（T A C）、シクロオレフィンポリマー（C O P）及びアクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合（A B S 樹脂）が挙げられる。

[0026] 成型加工性及び強度の観点から、基材は、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ウレタンーアクリル樹脂、ポリカーボネート及びアクリルーポリカーボネート及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂を含む樹脂フィルムであることが好ましく、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリカーボネート及びアクリルーポリカーボネート樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂を含む樹脂フィルムであることがより好ましく、ポリエチレンテレフタレートが最も好ましい。

[0027] 基材は、単層構造又は複層構造を有していてもよい。好ましい積層フィルムとしては、例えば、アクリル樹脂／ポリカーボネート樹脂の積層フィルム

が挙げられる。

[0028] 基材は、必要に応じ、添加物を含んでいてもよい。添加物としては、例えば、鉱油、炭化水素、脂肪酸、アルコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、金属石けん、天然ワックス、シリコンなどの潤滑剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、金属粉、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ガラス繊維、カーボン繊維、木粉等の有機又は無機の充填剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、着色剤等の添加剤、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル樹脂等であって、上述した樹脂以外のエンジニアリングプラスチックなどが挙げられる。

[0029] 基材は、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、テクノロイ（登録商標）シリーズ（アクリル樹脂フィルム又はアクリル樹脂／ポリカーボネート樹脂積層フィルム、住友化学株式会社）ABSフィルム（オカモト株式会社）、ABSシート（積水成型工業株式会社）、テフレックス（登録商標）シリーズ（PETフィルム、帝人フィルムソリューション株式会社）、ルミラー（登録商標）易成型タイプ（PETフィルム、東レ株式会社）及びピュアサーモ（ポリプロピレンフィルム、出光ユニテック株式会社）、コスモシャイン（登録商標）シリーズ（PETフィルム、東洋紡株式会社）が挙げられる。

[0030] 基材の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。基材の厚さは、 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $450\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0031] 本開示における各層の厚さ及び屈折率は、例えば、分光光度計を用いて、無アルカリガラスOA-10G上に形成された測定対象の層の単独膜の透過スペクトルを測定し、そして、透過スペクトルの測定によって得られた透過

率と、光干渉法によって算出された透過率とを用いるフィッティング解析を行うことによって測定される。屈折率は、カルニュー精密屈折計（K P R - 3 0 0 0、株式会社島津製作所）を用いて測定されてもよい。

[0032] 〔接着層〕

本開示に係る積層体は、接着層を有する。接着層は、例えば、基材及び各層間の密着性を向上できる。

接着層は、接着剤を含むことが好ましく、また、接着剤以外の成分を更に含んでいてもよい。

接着層は、耐折り曲げ性の観点から、第一の硬化液晶層に隣接することが好ましい。

また、接着層の破断伸度は、耐折り曲げ性の観点から、第一の硬化液晶層の破断伸度以上であることが好ましい。第一の硬化液晶層の破断伸度に対する接着層の破断伸度の比は、1.0～5.0であることが好ましく、1.5～3.0であることがより好ましく、1.75～2.0であることが更に好ましい。

[0033] 接着剤の種類は、制限されない、接着剤は、永久的な接着に用いられる公知の接着剤であってもよい。接着剤は、一時的な接着に用いられる公知の接着剤であってもよい。接着剤は、成型において第一の硬化液晶層に追随して延伸する成分であることが好ましい。

[0034] 接着剤としては、例えば、ウレタン樹脂接着剤、ポリエステル接着剤、アクリル樹脂接着剤、エチレン酢酸ビニル樹脂接着剤、ポリビニルアルコール接着剤、ポリアミド接着剤及びシリコーン接着剤が挙げられる。接着強度が高いという観点から、ウレタン樹脂接着剤又はシリコーン接着剤が好ましい。接着剤は、熱硬化性の接着剤であってもよい。接着剤は、紫外線硬化性の接着剤であってもよい。

[0035] 接着剤としては、例えば、粘着剤が挙げられる。つまり、接着層は、接着剤として粘着剤を含んでいてもよい。粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤及びシリコーン系粘着剤が挙げられる。粘着剤として

は、例えば、「剥離紙・剥離フィルムおよび粘着テープの特性評価とその制御技術、情報機構、2004年、第2章」に記載されたアクリル系粘着剤、紫外線（UV）硬化型粘着剤及びシリコン粘着剤が挙げられる。アクリル系粘着剤とは、（メタ）アクリルモノマーの重合体を含む粘着剤をいう。接着剤含有層は、粘着剤に加えて粘着付与剤を含んでいてもよい。接着剤としては、例えば、UVX-6282（東亜合成株式会社製）、NCF-D692（リンテック株式会社製）、UF-3007（共栄社化学株式会社製）が挙げられる。

[0036] 接着層の厚さは、耐折り曲げ性、接着性、及び、ハンドリング性の観点から、2 μ m以上50 μ m以下であることが好ましく、3 μ m以上30 μ m以下であることがより好ましく、3 μ m以上15 μ m以下であることが更に好ましく、3 μ m以上10 μ m以下であることが特に好ましい。

[0037] 接着層の形成方法は、制限されない。接着層の形成方法としては、例えば、接着層を有するフィルムと第一の硬化液晶層とを貼り合わせる方法、単独の接着層と第一の硬化液晶層とを貼り合わせる方法及び接着剤を含む組成物を液晶層の上に塗布する方法が挙げられる。

[0038] 〔第一の硬化液晶層〕

本開示に係る積層体は、コレステリック液晶化合物を含む液晶層を硬化してなる第一の硬化液晶層を有する。

第一の硬化液晶層は、重合性化合物を少なくとも重合してなる層であることが好ましく、エチレン性不飽和化合物を少なくとも重合してなる層であることがより好ましい。

また、第一の硬化液晶層は、コレステリック液晶層であることが好ましい。

「コレステリック液晶層」とは、コレステリック液晶に特有な分子の配向状態を有する層である。以下、「コレステリック液晶に特有な分子の配向状態」を「コレステリック配向状態」又は単に「配向状態」という場合がある。配向状態は、右円偏光を反射する配向状態、左円偏光を反射する配向状態

又はこれらの両方を含んでいてもよい。配向状態は、重合及び架橋といった方法によって固定されていてもよい。

[0039] 第一の硬化液晶層における重合性基による架橋密度は、耐折り曲げ性、及び、耐久性の観点から、 0.2 mol/L 以上であることが好ましく、 0.5 mol/L 以上であることがより好ましく、 0.8 mol/L 以上であることが更に好ましく、 $0.9 \text{ mol/L} \sim 1.5 \text{ mol/L}$ であることが特に好ましい。

上記重合性基としては、特に制限はなく、公知の重合性基を用いることができるが、エチレン性不飽和基であることが好ましい。

[0040] 第一の硬化液晶層における重合性基による架橋密度は、重合性基がエチレン性不飽和基である場合、以下の方法によって測定される。架橋密度の測定では、日本分光株式会社製FT/IR-4000及びこれに準ずる測定装置が使用される。

(1) $C=C$ 二重結合（すなわち、エチレン性不飽和結合）の反応消費率を下記の計算式を用いて算出する。

式：反応消費率＝{(硬化前の $C=C$ 二重結合由来のピーク強度)－(硬化後の $C=C$ 二重結合由来のピーク強度)} / (硬化前の $C=C$ 二重結合由来のピーク強度)

(2) 処方添加量から液晶層における「2つ以上の重合性基を有する化合物の $C=C$ 二重結合当量 (mol/L) / 全ての化合物の合計 $C=C$ 二重結合当量 (mol/L)」を算出する。

(3) 上記(2)で得られた値に上記(1)で得られた値を乗じることによって得られた値を架橋密度として採用する。

[0041] 第一の硬化液晶層は、選択反射性を有することが好ましい。「選択反射性」とは、特定の波長域に選択反射波長が存在することを意味する。「選択反射波長」とは、対象物における透過率の極小値を $T_{\min}$ (%)とした場合、下記式で表される半値透過率 ($T_{1/2}$ 、単位：%)を示す2つの波長の平均値を意味する。第一の硬化液晶層の選択反射波長は、例えば、可視光（

380nm～780nm)及び近赤外光(780nmを超え2,000nm以下)の範囲で設定されてもよい。第一の硬化液晶層は、300nm～1,200nmの少なくとも一部の波長域に選択反射性を有することが好ましく、300nm～900nmの少なくとも一部の波長域に選択反射性を有することがより好ましい。

式：半値透過率 $T_{1/2} = 100 - (100 - T_{min}) \div 2$

[0042] 第一の硬化液晶層を形成する硬化前の液晶層の成分としては、例えば、コレステリック液晶化合物、光学活性化合物、重合開始剤、重合性モノマー、多官能重合性化合物、光異性化合物、架橋剤、溶剤及び他の添加剤が挙げられる。各成分の態様は、後述の組成物の成分の説明に記載されている。第一の硬化液晶層の好ましい成分としては、例えば、重合性基を有するコレステリック液晶化合物に由来の構成単位を有する重合体、重合性基を有する光学活性化合物に由来の構成単位を有する重合体及び重合性基を有するコレステリック液晶化合物に由来の構成単位と重合性基を有する光学活性化合物に由来の構成単位とを有する重合体が挙げられる。

[0043] 第一の硬化液晶層は、コレステリック液晶化合物及び光学活性化合物を含む組成物の硬化物であることが好ましい。組成物は、例えば、光又は熱によって硬化される。組成物の好ましい硬化方法は、後述の積層体の製造方法の説明に記載されている。硬化物は、液晶性を有する化合物を含んでいなくてもよい。例えば、硬化物は、反応性基を有するコレステリック液晶化合物の重合又は架橋によって形成された液晶性を有しない化合物を含んでいてもよい。組成物の成分としては、例えば、コレステリック液晶化合物、光学活性化合物、重合開始剤、重合性モノマー、多官能重合性化合物、光異性化合物、架橋剤、溶剤及び他の添加剤が挙げられる。組成物は、コレステリック液晶化合物と、光学活性化合物と、を含むことが好ましい。組成物は、コレステリック液晶化合物と、光学活性化合物と、重合開始剤と、を含むことがより好ましい。以下、各成分の具体的な態様について説明する。

[0044] (コレステリック液晶化合物)

本開示に係る積層体における第一の硬化液晶層は、コレステリック液晶化合物を含む液晶層を硬化してなる層である。

組成物は、コレステリック液晶化合物を含むことが好ましい。コレステリック液晶化合物の種類は、制限されない。コレステリック液晶化合物は、公知のコレステリック液晶化合物であってもよい。

[0045] コレステリック液晶化合物は、反応性基を有することが好ましい。反応性基は、重合性基であることが好ましい。重合性基としては、例えば、ラジカル重合性基及びカチオン重合性基が挙げられる。反応性、及び、らせんピッチの固定容易性の観点から、コレステリック液晶化合物は、ラジカル重合性基を有することが好ましい。ラジカル重合性基は、ビニル基、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも1種の重合性基であることが好ましく、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも1種の重合性基であることがより好ましい。

[0046] コレステリック液晶化合物は、2つ以上の反応性基を有していてもよい。コレステリック液晶化合物は、2種類以上の反応性基を有していてもよい。

[0047] コレステリック液晶化合物は、架橋機構の異なる2種類以上の反応性基を有するコレステリック液晶化合物であってもよい。架橋機構は、縮合反応、水素結合又は重合であってもよい。2種類以上の反応性基の架橋機構の少なくとも1つは、重合であることが好ましい。架橋機構は、2種類以上の重合を含むことが好ましい。上記のような架橋機構に利用される反応性基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基及びアミノ基が挙げられる。

[0048] 架橋機構の異なる2種類以上の反応性基を有するコレステリック液晶化合物は、段階的に架橋可能な化合物であってもよい。各段階では、各段階の架橋機構に応じた反応性基が反応する。

2種類以上の反応性基を段階的に架橋させるための方法としては、例えば、各段階における反応条件を変更する方法が挙げられる。反応条件の変更点

としては、例えば、温度、光（照射線）の波長及び重合機構が挙げられる。反応を分離しやすい点から重合機構の違いの利用が好ましい。重合機構は、例えば、重合開始剤の種類によって制御される。

[0049] 重合性基の組み合わせとしては、ラジカル重合性基とカチオン重合性基との組み合わせが好ましい。反応性が制御しやすいという観点から、重合性基の組み合わせとしては、ラジカル重合性基がビニル基又は（メタ）アクリル基であり、かつ、カチオン重合性基がエポキシ基、オキセタニル基又はビニルエーテル基であることが好ましい。

また、重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましい。

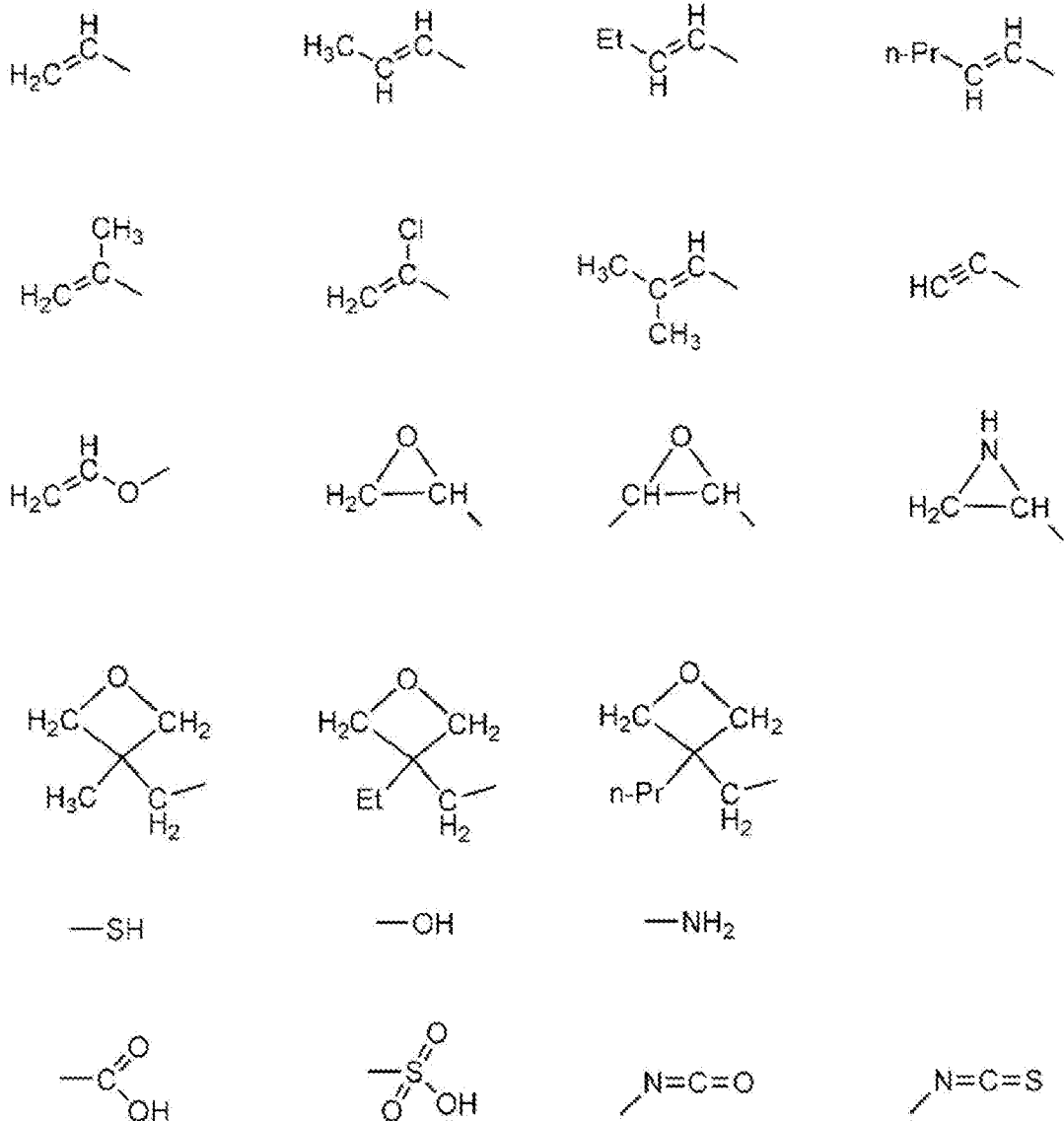
[0050] 延伸性及び耐熱性の観点から、コレステリック液晶化合物は、1つの反応性基（好ましくは重合性基）を有するコレステリック液晶化合物を含むことが好ましい。延伸性及び耐熱性の観点から、コレステリック液晶化合物の含有量に対する1つの反応性基を有するコレステリック液晶化合物の含有量の割合は、96質量%～100質量%であることが好ましく、97質量%～100質量%であることがより好ましく、98質量%～100質量%であることが好ましい。

[0051] 延伸性及び耐熱性の観点から、コレステリック液晶化合物は、1つの反応性基を有するコレステリック液晶化合物と、2つ以上の反応性基を有するコレステリック液晶化合物と、を含むことが好ましい。コレステリック液晶化合物は、1つの反応性基を有するコレステリック液晶化合物と、2つの反応性基を有するコレステリック液晶化合物と、を含むことがより好ましい。延伸性及び耐熱性の観点から、1つの反応性基を有するコレステリック液晶化合物の含有量に対する2つ以上の反応性基を有するコレステリック液晶化合物の含有量との比は、質量基準で、0～0.05であることが好ましく、0～0.04であることがより好ましく、0～0.02であることが好ましい。

[0052] 反応性基の具体例を以下に示す。ただし、反応性基は以下の具体例に制限されない。以下の具体例において、Etはエチル基を表し、n-Prはn-

プロピル基を表す。

[0053] [化1]



[0054] コレステリック液晶化合物としては、例えば、棒状コレステリック液晶化合物及び円盤状コレステリック液晶化合物が挙げられる。棒状コレステリック液晶化合物は、低分子型又は高分子型の化合物であってもよい。円盤状コレステリック液晶化合物は、低分子型又は高分子型の化合物であってもよい。本開示において、コレステリック液晶化合物に関して使用される用語「高分子」とは、重合度が100以上である化合物を意味する（高分子物理・相転移ダイナミクス，土井 正男 著，2頁，岩波書店，1992）。2種類

以上の棒状コレステリック液晶化合物、2種類以上の円盤状液晶性化合物又は棒状コレステリック液晶化合物と円盤状コレステリック液晶化合物との混合物が使用されてもよい。2種類以上のコレステリック液晶化合物において、少なくとも1種類のコレステリック液晶化合物は反応性基を有することが好ましい。

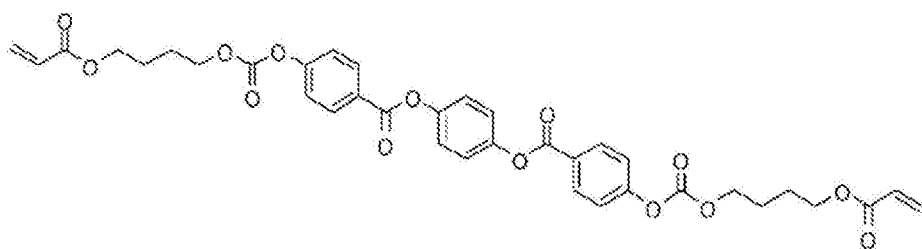
[0055] コレステリック液晶化合物は、棒状コレステリック液晶化合物であることが好ましい。棒状コレステリック液晶化合物としては、例えば、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が挙げられる。棒状コレステリック液晶化合物としては、例えば、反応性基を有する棒状コレステリック液晶化合物の重合体も挙げられる。棒状コレステリック液晶化合物としては、例えば、特開2008-281989号公報、特表平11-513019号公報又は特表2006-526165号公報に記載された化合物も挙げられる。

[0056] 棒状コレステリック液晶化合物の具体例を以下に示す。ただし、棒状コレステリック液晶化合物は以下の具体例に制限されない。下記に示される化合物は、例えば、特表平11-513019号公報に記載された方法によって合成される。

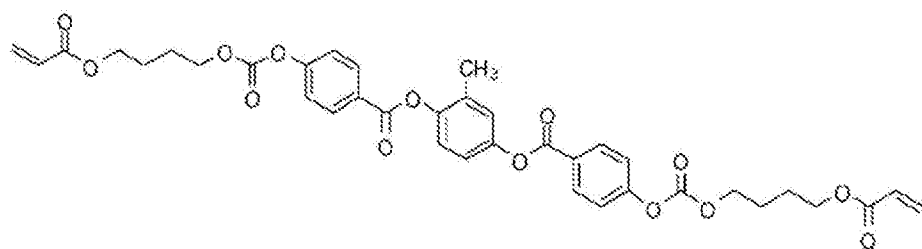
[0057]

[化2]

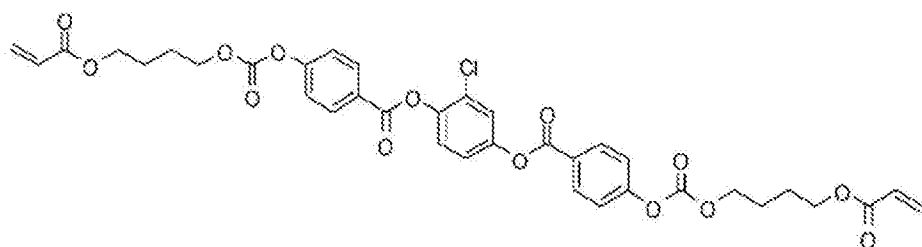
I - 1



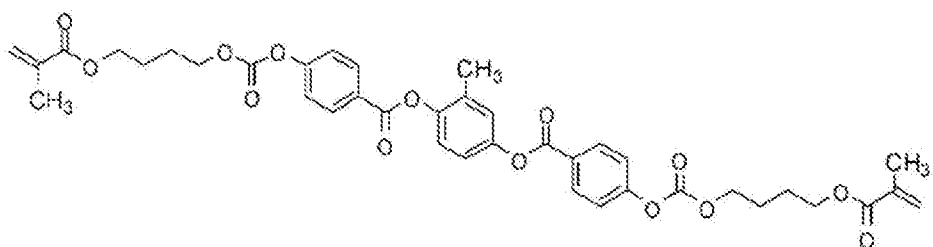
I - 2



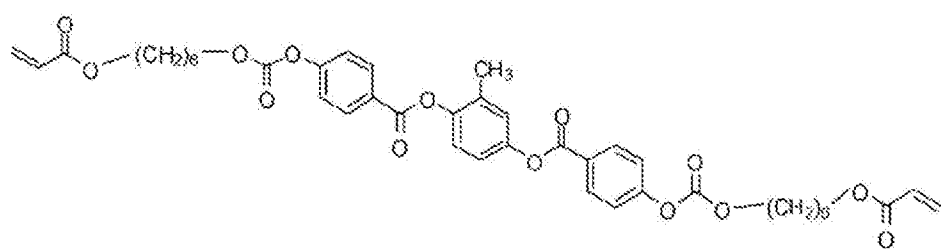
I - 3



I - 4



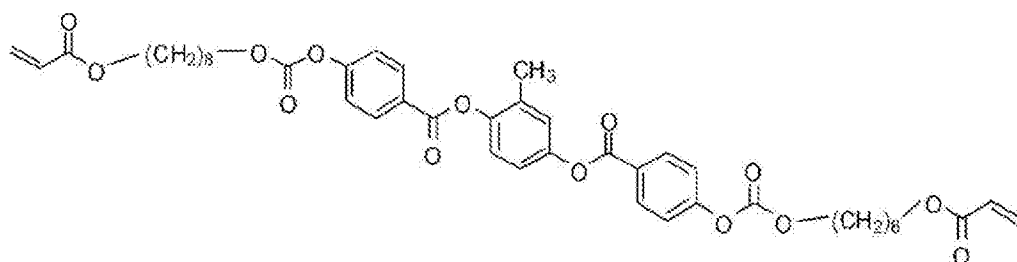
I - 5



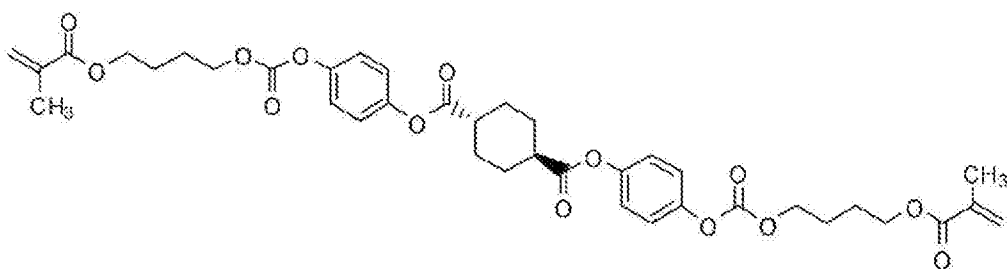
[0058]

[化3]

I - 6



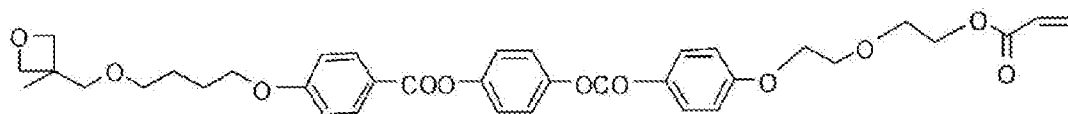
I - 7



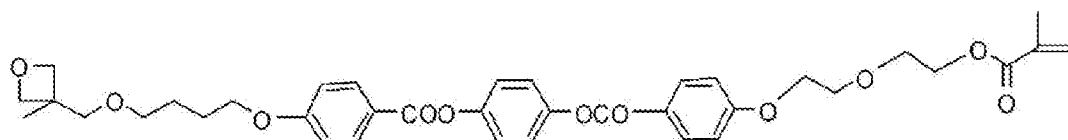
[0059]

[化4]

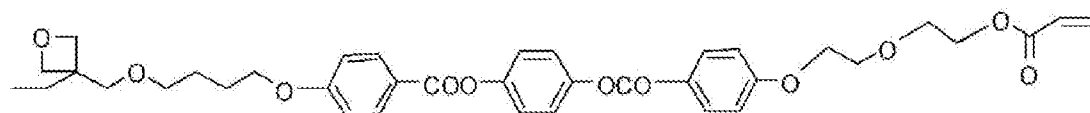
I-8



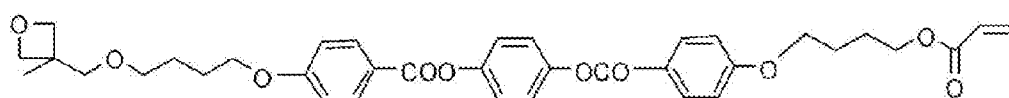
I-9



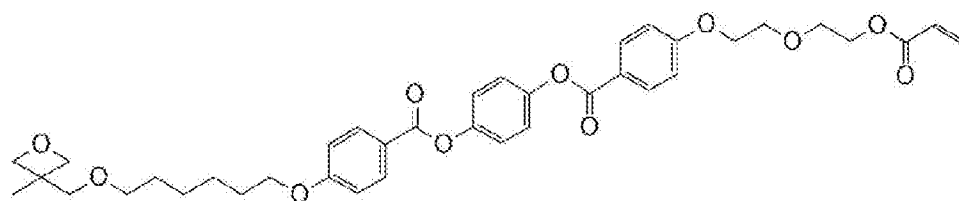
I-10



I-11



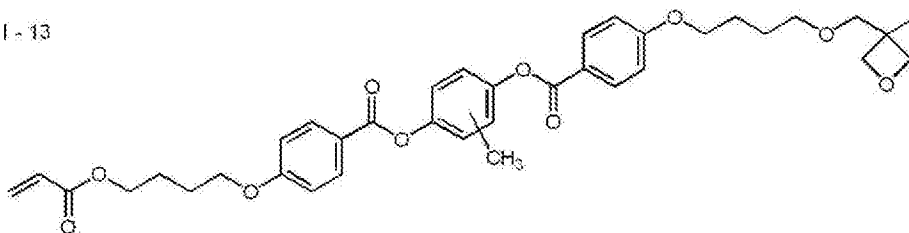
I-12



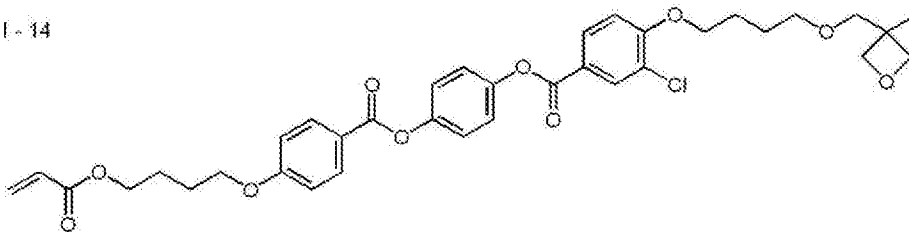
[0060]

[化5]

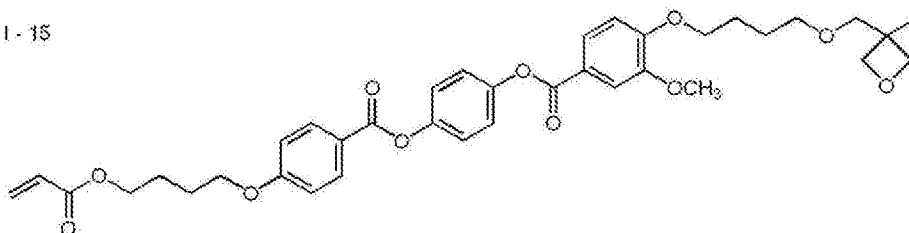
I-13



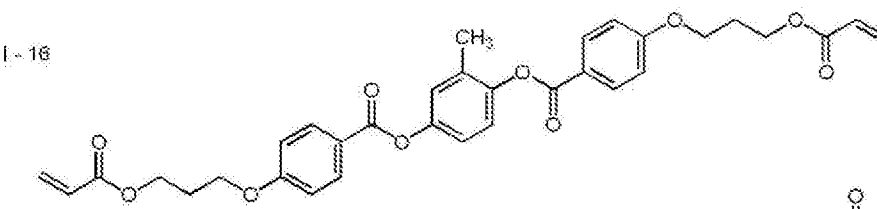
I-14



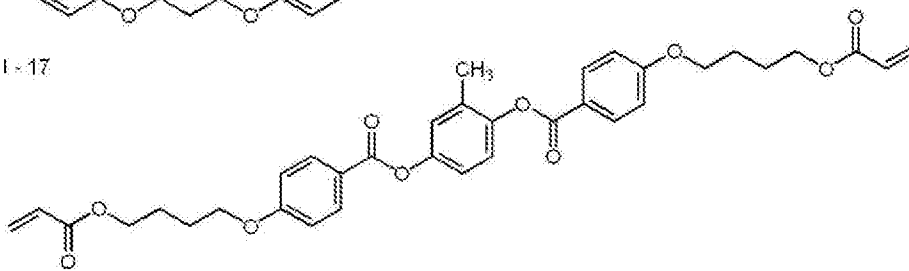
I-15



I-16



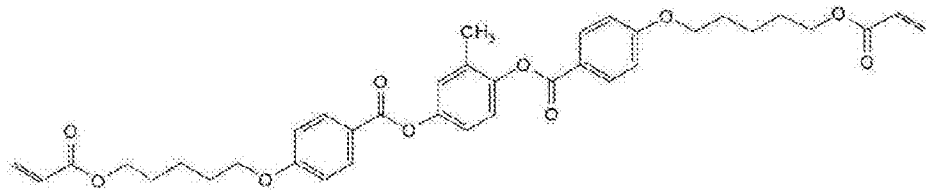
I-17



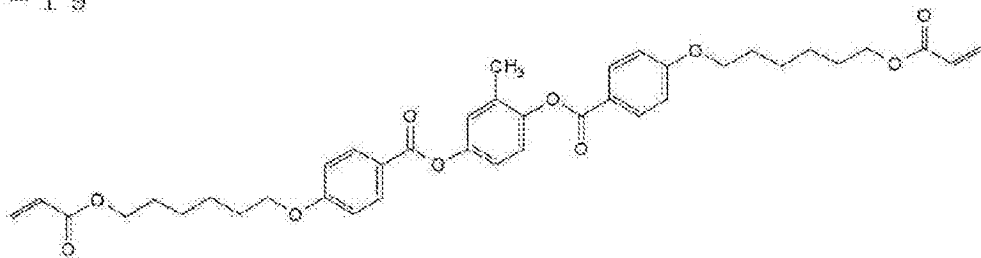
[0061]

[化6]

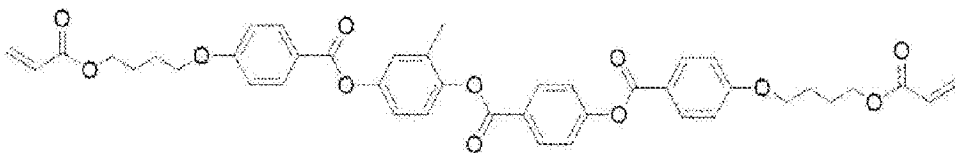
I-18



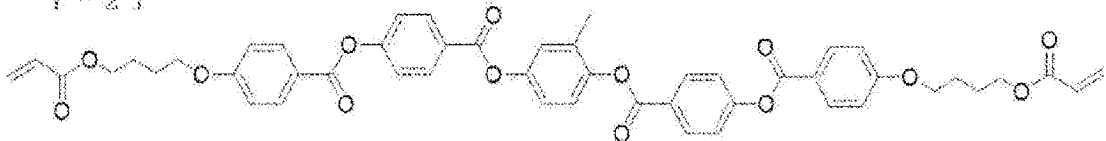
I-19



I-20

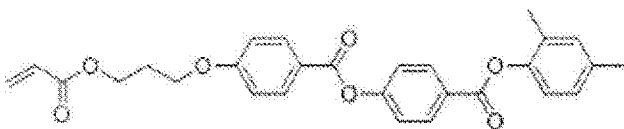


I-21



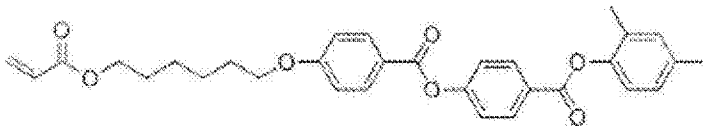
[0062] 1つの重合性基を有する棒状コレステリック液晶化合物としては、例えば、次のような化合物が挙げられる。以下の化学式に示される「Me」は、メチル基を意味する。

[0063] [化7]

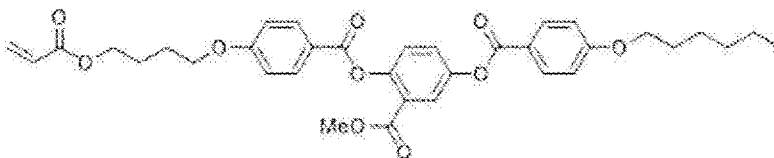


[0064]

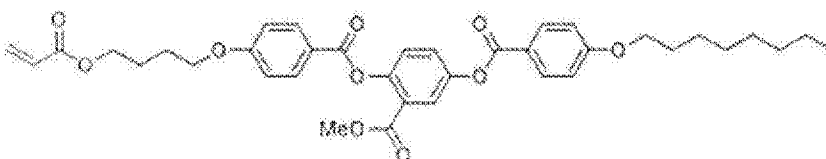
[化8]



[0065] [化9]



[0066] [化10]



[0067] 円盤状コレステリック液晶化合物としては、例えば、次のような化合物が挙げられる。

(1) C. Destradeらの研究報告、例えば、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されたベンゼン誘導体

(2) C. Destradeらの研究報告、例えば、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)及びPhysics Lett, A, 78巻、82頁(1990)に記載されたトルキセン誘導体

(3) B. Kohneらの研究報告、例えば、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体

(4) J. M. Lehnらの研究報告(J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)及びJ. Zhangらの研究報告(J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年))に記載されたアザクラウン系又はフェニルアセチレン系マクロサイクル

[0068] 円盤状コレステリック液晶化合物には、上記の各種構造を分子中心の円盤状の母核とし、直鎖のアルキル基、アルコキシ基及び置換ベンゾイルオキシ基といった基が放射線状に配置された構造を有し、液晶性を示し、一般的に円盤状液晶とよばれる液晶化合物が含まれる。このような化合物の集合体が

一様に配向すると負の一軸性が現れる。

[0069] 円盤状コレステリック液晶化合物としては、例えば、特開 2008-281989 号公報の段落 0061～段落 0075 に記載された化合物も挙げられる。

[0070] 液晶層において、反応性基を有する円盤状コレステリック液晶化合物は、水平配向、垂直配向、傾斜配向及びねじれ配向といった配向状態で固定されていてもよい。

[0071] 組成物は、1 種又は 2 種以上のコレステリック液晶化合物を含んでいてもよい。

組成物の固形分の全質量に対するコレステリック液晶化合物の含有量の割合は、30 質量%～99 質量%であることが好ましく、40 質量%～99 質量%であることがより好ましく、60 質量%～99 質量%であることが更に好ましく、70 質量%～98 質量%であることが特に好ましい。

[0072] (光学活性化合物)

組成物は、光学活性化合物（「カイラル剤」ともいう。）を含むことが好ましい。光学活性化合物は、コレステリック液晶のらせん構造を誘起できる。例えば、光学活性化合物は、らせんピッチを調整できる。

[0073] 光学活性化合物の種類は、制限されない。光学活性化合物は、公知の光学活性化合物であってもよい。光学活性化合物は、目的のらせん構造に応じて選択されてもよい。光学活性化合物としては、例えば、液晶デバイスハンドブック（第 3 章 4-3 項、TN、STN 用カイラル剤、199 頁、日本学術振興会第 142 委員会編、1989）、特開 2003-287623 号公報、特開 2002-302487 号公報、特開 2002-80478 号公報、特開 2002-80851 号公報、特開 2010-181852 号公報及び特開 2014-034581 号公報に記載された化合物が挙げられる。

[0074] 光学活性化合物は、シンナモイル基を有することが好ましい。

[0075] 光学活性化合物は、不斉炭素原子を含むことが好ましい。ただし、光学活性化合物は、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物又は面性不斉化合物で

あってもよい。軸性不斉化合物及び面性不斉化合物としては、例えば、ビナフチル、ヘリセン、パラシクロファン及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0076] 光学活性化合物は、反応性基を有していてもよい。反応性基は、重合性基であることが好ましい。重合性基は、エチレン性不飽和基、エポキシ基及びアジリジニル基からなる群より選択される少なくとも1種の重合性基であることが好ましく、エチレン性不飽和基であることがより好ましく、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも1種の重合性基であることが更に好ましい。光学活性化合物は、2つ以上の反応性基を有していてもよい。光学活性化合物は、2種類以上の反応性基を有していてもよい。

[0077] 延伸性及び耐熱性の観点から、光学活性化合物は、1つの重合性基を有する光学活性化合物を含むことが好ましい。光学活性化合物が1つの重合性基を有する光学活性化合物を含む場合、延伸性及び耐熱性の観点から、光学活性化合物の含有量に対する1つの重合性基を有する光学活性化合物の含有量の割合は、0質量%超であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。上限は、100質量%であってもよい。光学活性化合物の含有量に対する1つの重合性基を有する光学活性化合物の含有量の割合は、0質量%～100質量%であってもよい。

[0078] 組成物は、重合性基を有するコレステリック液晶化合物と、重合性基を有する光学活性化合物と、を含むことが好ましい。例えば、重合性基を有する光学活性化合物と、重合性基を有するコレステリック液晶化合物との反応は、重合性基を有するコレステリック液晶化合物に由来の構成単位と、重合性基を有する光学活性化合物に由来の構成単位とを有する重合体を形成できる。光学活性化合物における重合性基の種類は、コレステリック液晶化合物における重合性基の種類と同じであることが好ましい。

[0079] 光学活性化合物は、コレステック液晶化合物であってもよい。

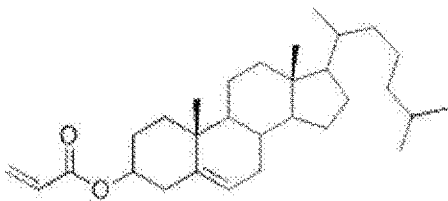
[0080] 液晶層形成の容易性、らせんピッチの調整容易性及び耐折り曲げ性の観点

から、光学活性化合物は、光学活性化合物としても作用する光異性化化合物であってもよい。光学活性化合物としても作用する光異性化化合物としては、例えば、後述の式（CH1）で表される化合物が挙げられる。

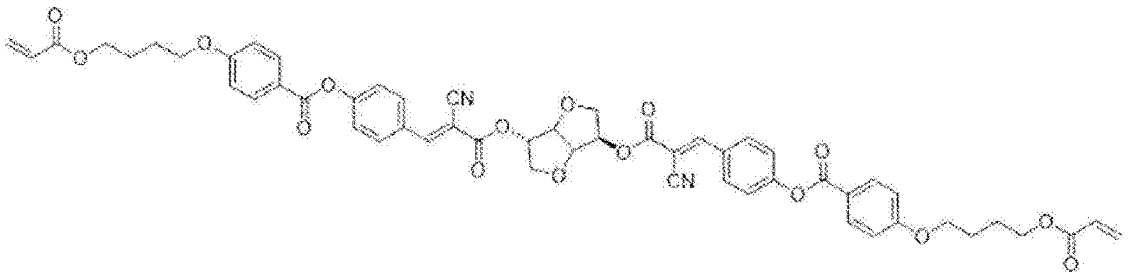
[0081] 好ましい光学活性化合物としては、例えば、イソソルビド誘導体、イソマンニド誘導体及びビナフチル誘導体が挙げられる。

[0082] 光学活性化合物の具体例を以下に示す。ただし、光学活性化合物は以下の具体例に制限されない。

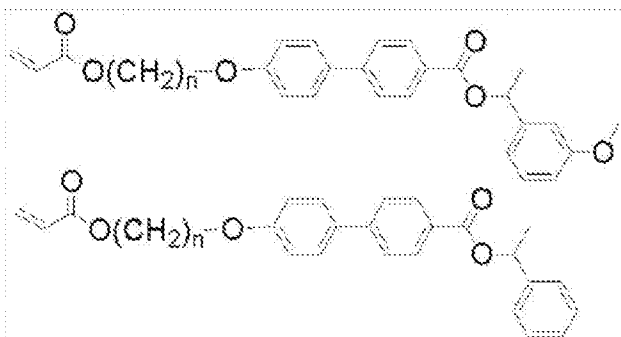
[0083] [化11]



[0084] [化12]



[0085] [化13]



[0086] 上記化学式における n は、2～12の整数を表す。合成コストの観点から、 n は、2又は4であることが好ましい。

[0087] 組成物は、1種又は2種以上の光学活性化合物を含んでいてもよい。
液晶層形成の容易性、らせんピッチの調整容易性及び耐折り曲げ性の観点

から、組成物の固形分の全質量に対する光学活性化合物の含有量の割合は、1質量%～20質量%であることが好ましく、2質量%～10質量%であることがより好ましく、3質量%～9質量%であることが更に好ましく、4質量%～8質量%であることが特に好ましい。

[0088] 耐折り曲げ性の観点から、組成物の固形分の全質量に対する重合性基を有する光学活性化合物の含有量の割合は、0.2質量%～15質量%であることが好ましく、0.5質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～8質量%であることが更に好ましく、1.5質量%～5質量%であることが特に好ましい。

[0089] 耐折り曲げ性の観点から、組成物の固形分の全質量に対する重合性基を有しない光学活性化合物の含有量の割合は、0.2質量%～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～10質量%であることがより好ましく、2質量%～8質量%であることが特に好ましい。

[0090] らせんピッチ並びに後述の選択反射波長及びその範囲は、例えば、コレステリック液晶化合物の種類だけでなく、光学活性化合物の含有量に応じて調整される。例えば、液晶層における光学活性化合物の含有量が2倍になると、らせんピッチが $1/2$ となり、選択反射波長の中心値も $1/2$ となる。

[0091] (重合開始剤)

組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤の種類は、制限されない。重合開始剤は、公知の重合開始剤であってもよい。重合開始剤は、光重合開始剤であることが好ましい。光重合開始剤としては、例えば、 α -カルボニル化合物（例えば、米国特許第2367661号明細書及び米国特許第2367670号明細書参照）、アシロインエーテル化合物（例えば、米国特許第2448828号明細書参照）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（例えば、米国特許第2722512号明細書参照）、多核キノン化合物（例えば、米国特許第3046127号明細書及び米国特許第2951758号明細書参照）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（例えば、

米国特許第3549367号明細書参照)、アクリジン化合物及びフェナジン化合物(例えば、特開昭60-105667号公報及び米国特許第4239850号明細書参照)、オキサジアゾール化合物(例えば、米国特許第4212970号明細書参照)が挙げられる。

[0092] 光重合開始剤としては、例えば、光ラジカル重合開始剤及び光カチオン重合開始剤が挙げられる。好ましい光ラジカル重合開始剤としては、例えば、 α -ヒドロキシアルキルフェノン化合物、 α -アミノアルキルフェノン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、チオキサントン化合物及びオキシムエステル化合物が挙げられる。好ましい光カチオン重合開始剤としては、ヨードニウム塩化合物及びスルホニウム塩化合物が挙げられる。

[0093] 組成物は、1種又は2種以上の重合開始剤を含んでいてもよい。

らせんピッチの調整容易性、重合速度及び硬化後の液晶層の強度の観点から、組成物の固形分の全質量に対する重合開始剤の含有量の割合は、0.05質量%~10質量%であることが好ましく、0.05質量%~5質量%であることがより好ましく、0.1質量%~4質量%であることが更に好ましく、0.2質量%~3質量%であることが特に好ましい。

[0094] (重合性モノマー)

組成物は、重合性モノマーを含んでいてもよい。重合性モノマーは、コレステリック液晶化合物の架橋を促進できる。

重合性モノマーとしては、例えば、2つ以上のエチレン性不飽和基を有し、光の照射によって付加重合するモノマー又はオリゴマーが挙げられる。

重合性モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられる。

重合性モノマーとしては、単官能アクリレート、単官能メタクリレート、多官能アクリレート及び多官能メタクリレートが挙げられる。

重合性モノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0095] 重合性モノマーとして、具体的には例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）シアヌレート及びグリセリントリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0096] 重合性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加した後に（メタ）アクリレート化して形成される化合物が挙げられる。

[0097] 重合性モノマーとしては、例えば、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報及び特開昭51-37193号公報に記載されたウレタンアクリレート類が挙げられる。

また、重合性モノマーとしては、例えば、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報及び特公昭52-30490号公報に記載されたポリエステルアクリレート類が挙げられる。

[0098] 更に、重合性モノマーとしては、例えば、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類が挙げられる。

[0099] 好ましい重合性モノマーとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

また、好ましい重合性モノマーとしては、例えば、特開平11-1336

〇〇号公報に記載の「重合性化合物B」が挙げられる。

- [0100] 重合性モノマーは、カチオン重合性モノマーであってもよい。カチオン重合性モノマーとしては、例えば、特開平6-9714号公報、特開2001-31892号公報、特開2001-40068号公報、特開2001-55507号公報、特開2001-310938号公報、特開2001-310937号公報及び特開2001-220526号公報に記載されたエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物が挙げられる。
- [0101] エポキシ化合物としては、例えば、芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシドが挙げられる。
- [0102] 芳香族エポキシドとしては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテル及びノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドが挙げられる。
- [0103] 脂環式エポキシドとしては、例えば、シクロアルカン環（例えば、シクロヘキセン及びシクロペンテン環）を有する化合物を酸化剤（例えば、過酸化水素及び過酸）でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド含有化合物又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。
- [0104] 脂肪族エポキシドとしては、例えば、脂肪族多価アルコールのジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテル及び脂肪族多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテルが挙げられる。脂肪族エポキシドとしては、例えば、アルキレングリコールのジグリシジルエーテル（例えば、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル及び1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル）が挙げられる。脂肪族エポキシドとして

は、例えば、多価アルコールのポリグリシジルエーテル（例えば、グリセリンのジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテル及びグリセリンのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテル）が挙げられる。脂肪族エポキシドとしては、例えば、ポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル（例えば、ポリエチレングリコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル及びポリプロピレングリコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル）が挙げられる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドが挙げられる。

[0105] カチオン重合性モノマーとして、例えば、単官能又は2官能のオキセタンモノマーが挙げられる。例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（例えば、東亜合成株式会社製OXT101）、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル〕ベンゼン（例えば、東亜合成株式会社製OXT121）、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン（例えば、東亜合成株式会社製OXT211）、ジ（1-エチル-3-オキセタニル）メチルエーテル（例えば、東亜合成株式会社製OXT221）、3-エチル-3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（例えば、東亜合成株式会社製OXT212）が好ましく使用される。特に、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン及びジ（1-エチル-3-オキセタニル）メチルエーテルが好ましい。特開2001-220526号公報及び特開2001-310937号公報に記載された単官能又は多官能オキセタン化合物が使用されてもよい。

[0106] （多官能重合性化合物）

組成物は、多官能重合性化合物を含んでいてもよい。多官能重合性化合物は、成型後における反射率変化の抑制に寄与できる。

多官能重合性化合物としては、例えば、2つ以上のエチレン性不飽和基を有し、かつ、環状エーテル基を有しないコレステリック液晶化合物、2つ以

上の環状エーテル基を有し、かつ、エチレン性不飽和基を有しないコレステリック液晶化合物、2つ以上のエチレン性不飽和基と2つ以上の環状エーテル基とを有するコレステリック液晶化合物、2つ以上の重合性基を有する光学活性化合物及び架橋剤が挙げられる。

[0107] 好ましいエチレン性不飽和基としては、例えば、(メタ)アクリル基が挙げられる。より好ましいエチレン性不飽和基としては、例えば、(メタ)アクリロキシ基が挙げられる。

[0108] 好ましい環状エーテル基としては、例えば、エポキシ基及びオキセタニル基が挙げられる。より好ましい環状エーテル基としては、例えば、オキセタニル基が挙げられる。

[0109] 多官能重合性化合物は、2つ以上のエチレン性不飽和基を有し、かつ、環状エーテル基を有しないコレステリック液晶化合物、2つ以上の環状エーテル基を有し、かつ、エチレン性不飽和基を有しないコレステリック液晶化合物及び2つ以上の重合性基を有する光学活性化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、2つ以上の重合性基を有する光学活性化合物を含むことがより好ましい。

[0110] 組成物は、1種又は2種以上の多官能重合性化合物を含んでもよい。

耐折り曲げ性の観点から、組成物の固形分の全質量に対する多官能重合性化合物の含有量の割合は、0.5質量%~70質量%であることが好ましく、1質量%~50質量%であることがより好ましく、1.5質量%~20質量%であることが更に好ましく、2質量%~10質量%であることが特に好ましい。

[0111] (光異性化合物)

組成物は、光異性化合物を含んでもよい。

光異性化合物の種類は、制限されない。光異性化合物は、公知の光異性化合物であってもよい。成型後における反射率変化抑制及び異性化構造の維持性の観点から、露光により立体構造が変化する化合物が好ましい。

[0112] 光異性化合物は、光異性化構造を有する。成型後における反射率変化抑

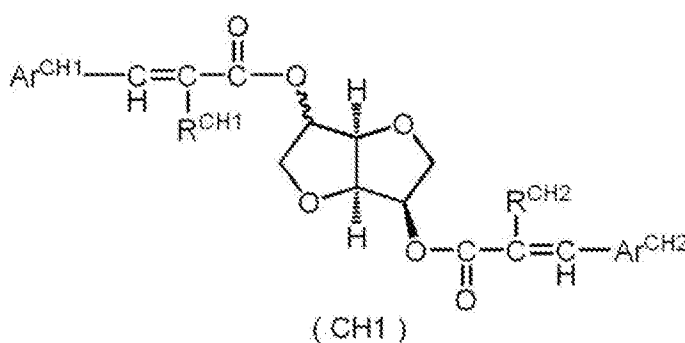
制、光異性化容易性及び異性化構造の維持性の観点から、光異性化化合物は、露光により立体構造が変化する構造を有することが好ましく、露光により E Z 配置が異性化する 2 置換以上のエチレン性不飽和結合を有することがより好ましく、露光により E Z 配置が異性化する 2 置換のエチレン性不飽和結合を有することが特に好ましい。E Z 配置の異性化は、*c i s - t r a n s* 異性化を含む。2 置換のエチレン性不飽和結合は、芳香族基とエステル結合とによって置換されたエチレン性不飽和結合であることが好ましい。

[0113] 成型後における反射率変化抑制、光異性化容易性及び異性化構造の維持性の観点から、光異性化化合物は、2 つ以上の光異性化構造を有することが好ましい。光異性化化合物における光異性化構造の数は、2 つ～4 つであることが好ましく、2 つであることがより好ましい。

[0114] 光異性化化合物は、既述の光学活性化合物としても作用する光異性化化合物であることが好ましい。光学活性化合物としても作用する光異性化化合物は、波長 313 nm におけるモル吸光係数が 30,000 以上の光学活性化合物であることが好ましい。

[0115] 光学活性化合物（カイラル剤ともいう）としても作用する光異性化化合物としては、例えば、下記式（CH1）で表される化合物が挙げられる。式（CH1）で表される化合物は、光照射時の光量に応じてらせんピッチ（ねじれ力、らせんのねじれ角）といった配向構造を変化できる。また、式（CH1）で表される化合物は、2 つのエチレン性不飽和結合における E Z 配置が露光により異性化可能な化合物である。

[0116] [化14]

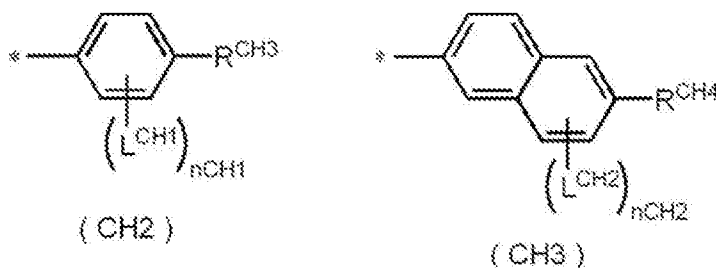


[0117] 式 (CH1) 中、 $A r^{CH1}$ 及び $A r^{CH2}$ はそれぞれ独立に、アリール基又は複素芳香環基を表し、 R^{CH1} 及び R^{CH2} はそれぞれ独立に、水素原子又はシアノ基を表す。

[0118] 式 (CH1) における $A r^{CH1}$ 及び $A r^{CH2}$ はそれぞれ独立に、アリール基であることが好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、シアノ基又は複素環基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基がより好ましい。アリール基の総炭素数は、6～40であることが好ましく、6～30であることがより好ましい。

[0119] $A r^{CH1}$ 及び $A r^{CH2}$ はそれぞれ独立に、下記式 (CH2) 又は下記式 (CH3) で表されるアリール基であることが好ましい。

[0120] [化15]



[0121] 式 (CH2) 及び式 (CH3) 中、 R^{CH3} 及び R^{CH4} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、又は、シアノ基を表し、 L^{CH1} 及び L^{CH2} はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又は、ヒドロキシ基を表し、 $nCH1$ は 0～4 の整数を表し、 $nCH2$ は 0～6 の整数を表し、*は式 (CH1) におけるエチレン性不飽和結合との結合位置を表す。

[0122] 式 (CH₂) 及び式 (CH₃) における R^{CH₃} 及び R^{CH₄} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、又は、アシルオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又は、アシルオキシ基であることがより好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

[0123] 式 (CH₂) 及び式 (CH₃) における L^{CH₁} 及び L^{CH₂} はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、又は、ヒドロキシ基であることが好ましい。

式 (CH₂) における n^{CH₁} は、0 又は 1 であることが好ましい。

式 (CH₃) における n^{CH₂} は、0 又は 1 であることが好ましい。

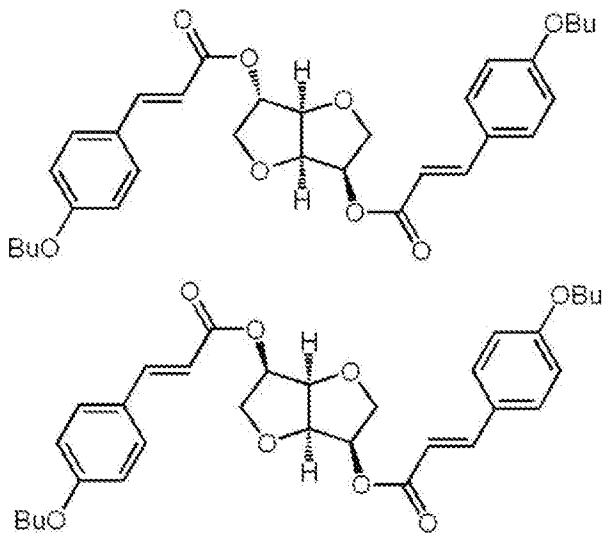
[0124] 式 (CH₁) の A^{r^{CH₁}} 及び A^{r^{CH₂}} における複素芳香環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、又は、シアノ基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、又は、アシルオキシ基がより好ましい。複素芳香環基の総炭素数は、4 ~ 40 であることが好ましく、4 ~ 30 であることがより好ましい。複素芳香環基としては、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、又は、ベンゾフラニル基が好ましく、ピリジル基、又は、ピリミジニル基がより好ましい。

[0125] 式 (CH₁) における R^{CH₁} 及び R^{CH₂} はそれぞれ独立に、水素原子であることが好ましい。

[0126] 好ましい光異性化化合物の具体例を以下に示す。以下の具体例において Bu は n-ブチル基を表す。以下の化合物において各エチレン性不飽和結合の立体配置は、E 体 (trans 体) であり、露光により Z 体 (cis 体) に変化する。

[0127]

[化16]



[0128] 組成物は、1種又は2種以上の光異性化化合物を含んでいてもよい。

耐折り曲げ性の観点から、組成物の固形分の全質量に対する光異性化化合物の含有量の割合は、1質量%～20質量%であることが好ましく、2質量%～10質量%であることがより好ましく、3質量%～9質量%であることが更に好ましく、4質量%～8質量%であることが特に好ましい。

[0129] (架橋剤)

組成物は、架橋剤を含んでいてもよい。架橋剤は、硬化後の液晶層の強度及び耐久性を向上できる。

架橋剤の種類は、制限されない。架橋剤は、公知の架橋剤であってもよい。架橋剤は、紫外線、熱又は湿気で硬化する化合物が好ましい。

[0130] 架橋剤としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の多官能アクリレート化合物；グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等のエポキシ化合物；2-エチルヘキシルオキセタン、キシリレンビスオキセタン等のオキセタン化合物；2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、4,4-ビス(エチレンジイミノカルボニルアミノ)ジフ

エニルメタン等のアジリジン化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、ビウレット型イソシアネート等のイソシアネート化合物；オキサゾリン基を側鎖に有するポリオキサゾリン化合物；ビニルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が挙げられる。また、架橋剤の反応性に応じて公知の触媒が使用されてもよい。触媒の使用は、液晶層の強度及び耐久性向上に加えて生産性を向上できる。

[0131] 組成物は、1種又は2種以上の架橋剤を含んでいてもよい。

液晶層の強度及び耐久性の観点から、組成物の固形分の全質量に対する架橋剤の含有量の割合は、1質量%～20質量%であることが好ましく、3質量%～15質量%であることがより好ましい。

[0132] （溶剤）

組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤としては、例えば、有機溶剤が挙げられる。有機溶剤としては、例えば、ケトン化合物（例えば、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン）、アルキルハライド化合物、アミド化合物、スルホキシド化合物、ヘテロ環化合物、炭化水素化合物、エステル化合物、エーテル化合物及びアルコール化合物が挙げられる。環境への負荷を考慮した場合にはケトン化合物が好ましい。

[0133] 溶剤としては、例えば、高沸点溶剤が挙げられる。組成物が高沸点溶剤を含むと、乾燥中の液晶の粘度が低下し、液晶の配向性が向上する。高沸点溶剤の沸点は、150℃以上であることが好ましく、160℃以上であることがより好ましい。高沸点溶剤としては、例えば、フルフリルアルコール、2-チオフェンメタノール、ベンジルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、アセト酢酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル及びオートルイル酸メチルが挙げられる。

[0134] 組成物は、1種又は2種以上の溶剤を含んでいてもよい。

組成物の全質量に対する溶剤の含有量の割合は、50質量%～85質量%であることが好ましく、60質量%～80質量%であることがより好ましく、65質量%～75質量%であることが更に好ましい。液晶の配向性の観点から、溶剤の含有量に対する高沸点溶剤の含有量の割合は、2質量%～30質量%であることが好ましく、4質量%～25質量%であることがより好ましく、6質量%～20質量%であることが更に好ましい。

[0135] (他の添加剤)

組成物は、他の添加剤を含んでいてもよい。他の添加剤としては、例えば、界面活性剤、重合禁止剤、酸化防止剤、水平配向剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、着色剤及び金属酸化物粒子が挙げられる。

[0136] [第二の硬化液晶層]

積層体は、1つ又は2つ以上の硬化液晶層を有していてもよく、光輝性の観点から、第一の硬化液晶層以外の第二の硬化液晶層を更に有することが好ましい。第一の硬化液晶層以外の硬化液晶層としては、第二の硬化液晶層を有する場合のほか、第二の硬化液晶層と第三の硬化液晶層とを有する場合等のように2つ以上の硬化液晶層であってもよい。

本開示において、第一の硬化液晶層、第二の硬化液晶層等を総じて単に「硬化液晶層」とも称する。

[0137] 積層体が2つ以上の硬化液晶層を有する場合、ある硬化液晶層（例えば第一の硬化液晶層）は、他の硬化液晶層（例えば第二の硬化液晶層）に直接接触していてもよく、直接接触していることが好ましい。積層体が2つ以上の硬化液晶層を有する場合、ある硬化液晶層（例えば第一の硬化液晶層）は、他の層（例えば、接着層）を介して他の硬化液晶層（例えば第二の硬化液晶層）に接触していてもよい。積層体が2つ以上の硬化液晶層を有する場合、ある硬化液晶層（例えば第一の硬化液晶層）の色味は、他の硬化液晶層（例えば第二の硬化液晶層）の色味と同じであっても異なってもよい。ある硬化液晶層の色味が他の硬化液晶層の色味と異なると、加法混色によって意匠性が向上する。2つ以上の硬化液晶層の組成は、同じであっても互いに異

なっている。コレステリック液晶化合物の全てが棒状コレステリック液晶化合物である層の積層体、円盤状コレステリック液晶化合物を含む層と棒状コレステリック液晶化合物を含む層との積層体又はコレステリック液晶化合物の全てが円盤状コレステリック液晶化合物である層の積層体であってもよい。

[0138] 積層体が2つ以上の硬化液晶層を有する場合、硬化液晶層の配向状態の組み合わせも制限されない。同じ配向状態の硬化液晶層が積層されてもよい。異なる配向状態の硬化液晶層が積層されてもよい。中でも、光輝性、及び、反射率の向上の観点から、積層体は、らせん構造を有する第一の硬化液晶層と、上記らせん構造とは逆回りのらせん構造を有する第二の硬化液晶層とを有することが好ましい。「らせん構造」とは、コレステリック液晶のらせん構造を意味する。

[0139] 耐折り曲げ性の観点から、硬化液晶層の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

積層体が2つ以上の硬化液晶層を含む場合、2つ以上の硬化液晶層は、それぞれ独立に、上記の範囲に調整されることが好ましい。

[0140] 硬化液晶層の色及び観察角度に応じた色の変化は、例えば、らせんピッチ、屈折率及び厚さからなる群より選択される少なくとも1つによって調整される。らせんピッチは、例えば、光学活性化合物（カイラル剤）の添加量によって調整される。詳細は、例えば、「富士フイルム研究報告No. 50（2005年）p. 60-63」に記載されている。らせんピッチは、コレステリック配向状態を固定するときの温度、照度及び照射時間といった条件によって調整されてもよい。

[0141] [配向層]

積層体は、硬化液晶層に隣接する位置に配向層を有してもよい。配向層は、硬化液晶層の製造過程においてコレステリック液晶化合物の分子を配向す

ることができる。

[0142] 配向層は、例えば、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、SiOなどの無機化合物の斜方蒸着又はマイクログループを有する層の形成といった方法により設けられる。配向層としては、電場の付与、磁場の付与又は光照射により配向機能が生じる配向層も知られている。

[0143] 配向層としては、例えば、ラビング処理配向層及び光配向層が挙げられる。ラビング処理配向層は、例えば、ラビング処理によって形成される。光配向層は、例えば、光照射により形成される。

[0144] ラビング処理配向層に用いられるポリマーとしては、例えば、特開平8-338913号公報の段落0022に記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース及びポリカーボネートが挙げられる。ラビング処理配向層に用いられるポリマーとしては、例えば、シランカップリング剤が挙げられる。ラビング処理配向層に用いられるポリマーとしては、例えば、水溶性ポリマー（例えば、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール）が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールがより好ましく、ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

[0145] ラビング処理は、例えば、ポリマーを主成分とする膜の表面を紙又は布で一定方向に擦ることにより実施される。ラビング処理の一般的な方法は、例えば、「液晶便覧」（丸善社発行、平成12年10月30日）に記載されている。

[0146] ラビング密度を変える方法としては、例えば、「液晶便覧」（丸善社発行）に記載されている方法が挙げられる。ラビング密度（L）は、下記式（A）で定量化される。

$$\text{式 (A)} : L = N \cdot I \cdot (1 + 2 \pi r n / 60 v)$$

式（A）中、Nはラビング回数を表し、lはラビングローラーの接触長を表し、rはローラーの半径を表し、nはローラーの回転数（rpm：revolutions per minute）を表し、vはステージ移動速度（秒速）を表す。

[0147] ラビング密度を高くする方法としては、例えば、ラビング回数を増やす方法、ラビングローラーの接触長を長くする方法、ローラーの半径を大きくする方法、ローラーの回転数を大きくする方法及びステージ移動速度を遅くする方法が挙げられる。上記の方法の反対の条件は、ラビング密度を低くできる。

[0148] ラビング処理の条件としては、特許第4052558号公報の記載が参照されてもよい。

[0149] 光配向層に用いられる光配向材料としては、例えば、特開2006-285197号公報、特開2007-76839号公報、特開2007-138138号公報、特開2007-94071号公報、特開2007-121721号公報、特開2007-140465号公報、特開2007-156439号公報、特開2007-133184号公報、特開2009-109831号公報、特許第3883848号公報及び特許第4151746号公報に記載のアゾ化合物、特開2002-229039号公報に記載の芳香族エステル化合物、特開2002-265541号公報及び特開2002-317013号公報に記載の光配向性単位を有するマレイミド及び／又はアルケニル置換ナジイミド化合物、特許第4205195号及び特許第4205198号公報に記載の光架橋性シラン誘導体並びに特表2003-520878号公報、特表2004-529220号公報及び特許第4162850号公報に記載の光架橋性ポリイミド、ポリアミド又はエステルが挙げられる。アゾ化合物、光架橋性ポリイミド、ポリアミド又はエステルが好ましい。

[0150] 光配向層は、例えば、上記のような材料から形成された層に直線偏光照射又は非偏光照射を施すことによって形成される。「直線偏光照射」とは、光配向材料に光反応を生じせしめるための操作である。

[0151] 光照射に用いられる光は、好ましくは、ピーク波長が200nm～700

n mの光であり、より好ましくは、ピーク波長が400nm以下の紫外光である。

[0152] 光照射に用いられる光源としては、例えば、ランプ（例えば、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀ランプ、水銀キセノンランプ及びカーボンアークランプ）、レーザー（例えば、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー及びYAGレーザー）、発光ダイオード及び陰極線管が挙げられる。

[0153] 直線偏光を得る方法としては、例えば、偏光板（例えば、ヨウ素偏光板、二色色素偏光板及びワイヤーグリッド偏光板）を用いる方法、プリズム系素子（例えば、グラントムソンプリズム）又はブリュースター角を利用した反射型偏光子を用いる方法及び偏光を有するレーザー光源から出射される光を用いる方法が挙げられる。また、フィルター又は波長変換素子を用いて必要とする波長の光のみを選択的に照射してもよい。

[0154] 直線偏光照射では、配向層の上面又は下面に対して、垂直又は斜めに光が照射されてもよい。配向層に対する光の入射角度は、好ましくは $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であり、より好ましくは $40^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である。

[0155] 非偏光照射では、配向層の上面又は下面に対して斜めに非偏光を照射する。入射角度は、好ましくは $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ であり、より好ましくは $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ であり、特に好ましくは $30^{\circ} \sim 50^{\circ}$ である。

[0156] 照射時間は、好ましくは1分～60分であり、より好ましくは1分～10分である。

[0157] 配向層の厚さは、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0158] 硬化液晶層に隣接する位置に配向層以外の下層を有してもよい。

配向層以外の下層を構成する材料によっては、配向層が設けられなくても、下層に直接配向処理（例えば、ラビング処理）を行うことで、下層を配向層として機能させることもできる。上記のような下層としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）が挙げられる。

[0159] 2つ以上の硬化液晶層が積層される場合、下層の硬化液晶層が配向層として振る舞い、下層の硬化液晶層に接する上層の硬化液晶層の製造過程でコレステリック液晶化合物が配向されることがある。上記のような態様では、配向層が設けられなくても、又は配向処理（例えば、ラビング処理）が実施されなくても、上層の硬化液晶層の製造過程でコレステリック液晶化合物が配向される。

[0160] 〔着色層〕

積層体は、着色層を有していてもよい。着色層を有することで、意匠性が向上する。

積層体における着色層の位置は、制限されない。意匠性の観点から、積層体は、着色層と、基材と、接着層と、第一の硬化液晶層と、をこの順に含むことが好ましい。意匠性、成型加工性及び耐久性の観点から、積層体は、基材と、接着層と、第一の硬化液晶層と、着色層と、を含むことが好ましい。

[0161] 積層体は、2つ以上の着色層を含んでいてもよい。積層体における少なくとも1つの着色層は、第一の硬化液晶層を介して視認される層であることが好ましい。少なくとも1つの着色層が第一の硬化液晶層を介して視認される層であると、第一の硬化液晶層に入射する光の角度に応じた異方性に基づき、着色層の視認角度に応じて色の変化が生じ、特殊な意匠性が発現すると考えられる。積層体が2つ以上の着色層を含む場合、少なくとも1つの着色層が第一の硬化液晶層を介して視認される層であり、かつ、他の着色層のうち少なくとも1つが液晶層よりも観察者に近い層（「カラーフィルター層」ともいう。）であることが好ましい。カラーフィルター層は、特定の波長の光に対して高い透過性を有する層であってもよい。カラーフィルター層は、単色のカラーフィルター層であってもよい。カラーフィルター層は、2色以上のカラーフィルター構造及び必要に応じブラックマトリックス等を有するカラーフィルター層であってもよい。カラーフィルター層によれば、例えば、優れた意匠性を有し、特定の波長範囲で視認可能な積層体が得られる。

[0162] 視認性の観点から、少なくとも1つの着色層（好ましくは液晶層を介して

視認される着色層)の全光透過率は、10%以下であることが好ましい。

[0163] 着色層の色としては、例えば、黒、灰、白、赤、橙、黄、緑、青及び紫が挙げられる。着色層の色は、金属調の色であってもよい。

[0164] 着色層の成分としては、例えば、着色剤、樹脂（例えば、バインダーポリマー）、分散剤及び他の添加剤が挙げられる。着色層は、重合性化合物及び重合開始剤を含んでいてもよい。

[0165] 着色層は、着色剤を含むことが好ましい。着色剤としては、例えば、顔料及び染料が挙げられる。耐久性の観点から、顔料が好ましい。金属調の着色層は、金属粒子及びパール顔料といった成分を含んでいてもよい。金属調の着色層の形成において、蒸着及びメッキといった方法が適用されてもよい。

[0166] 顔料としては、例えば、無機顔料及び有機顔料が挙げられる。

無機顔料としては、例えば、白色顔料（例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、リトポン、軽質炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム及び硫酸バリウム）、黒色顔料（例えば、カーボンブラック、チタンブラック、チタンカーボン、酸化鉄及び黒鉛）、酸化鉄、バリウムイエロー、カドミウムレッド及びクロムイエローが挙げられる。無機顔料として、例えば、特開2005-7765号公報の段落0015及び段落0114に記載の無機顔料が適用されてもよい

有機顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、アゾレッド、アゾイエロー、アゾオレンジ等のアゾ系顔料、キナクリドンレッド、シンカシャレッド、シンカシャマゼンタ等のキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンマルーン等のペリレン系顔料、カルバゾールバイオレット、アントラピリジン、フラバンスロンイエロー、イソインドリンイエロー、インダスロンブルー、ジブロムアンザスロンレッド、アントラキノンレッド及びジケトピロロピロールが挙げられる。有機顔料の具体例としては、C. I. Pigment Red 177、179、224、242、254、255、264等の赤色顔料、C. I. Pigment Yellow 138、139、150、180、1

85等の黄色顔料、C. I. Pigment Orange 36、38、71等の橙色顔料、C. I. Pigment Green 7、36、58等の緑色顔料、C. I. Pigment Blue 15:6等の青色顔料及びC. I. Pigment Violet 23等の紫色顔料が挙げられる。有機顔料として、特開2009-256572号公報の段落0093に記載の有機顔料が適用されてもよい。

[0167] 顔料は、光透過性及び光反射性を有する顔料（いわゆる、光輝性顔料）であってもよい。光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ、酸化アルミニウム及びこれらの合金等の金属製光輝性顔料、干渉マイカ顔料、ホワイマイカ顔料、グラファイト顔料及びガラスフレイク顔料が挙げられる。光輝性顔料は、無着色の光輝性顔料であってもよい。光輝性顔料は、着色された光輝性顔料であってもよい。積層体の成型において露光が行われる場合、光輝性顔料は、露光による硬化を妨げない範囲において用いられることが好ましい。

[0168] 着色層は、1種又は2種以上の着色剤を含んでいてもよい。無機顔料と有機顔料との組み合わせが適用されてもよい。

目的とする色の発現及び成型加工適性の観点から、着色層の全質量に対する着色剤の含有量の割合は、1質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが特に好ましい。

[0169] 成型加工適性、強度及び耐傷性の観点から、着色層は、バインダーポリマーを更に含むことが好ましい。バインダーポリマーは、透明な樹脂であることが好ましい。全光透過率が80%以上の樹脂であることが好ましい。全光透過率は、分光光度計（例えば、株式会社島津製作所製、分光光度計UV-2100）により測定される。

[0170] バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン及びポリオレフィンが挙げられる。バインダーポリマーは、単独重合体又は共重合体であってもよい。

[0171] 着色層は、1種又は2種以上のバインダーポリマーを含んでいてもよい。

成型加工性の観点から、着色層の全質量に対するバインダーポリマーの含有量の割合は、5質量%～70質量%であることが好ましく、10質量%～60質量%であることがより好ましく、20質量%～60質量%であることが特に好ましい。

[0172] 着色層は、分散剤を更に含んでいてもよい。分散剤は、着色層における着色剤（特に顔料）の分散性を向上させ、色の均一性を向上できる。

[0173] 分散剤は、高分子分散剤であることが好ましい。高分子分散剤としては、例えば、シリコンポリマー、アクリルポリマー及びポリエステルポリマーが挙げられる。耐熱性の観点から、分散剤は、グラフト型シリコンポリマー等のシリコンポリマーであることが好ましい。

[0174] 分散剤の重量平均分子量は、1,000～5,000,000であることが好ましく、2,000～3,000,000であることがより好ましく、2,500～3,000,000であることが特に好ましい。重量平均分子量が1,000以上であると、着色剤の分散性がより向上する。

[0175] 分散剤は、市販品であってもよい。市販品としては、BASFジャパン株式会社から入手可能なEFKA 4300（アクリル系高分子分散剤）、花王株式会社から入手可能なホモゲノールL-18、ホモゲノールL-95及びホモゲノールL-100、日本ルーブリゾール株式会社から入手可能なソルスパス20000及びソルスパス24000、ビッケミー・ジャパン株式会社から入手可能なDISPERBYK-110、DISPERBYK-164、DISPERBYK-180及びDISPERBYK-182が挙げられる。「ホモゲノール」、「ソルスパス」及び「DISPERBYK」はいずれも登録商標である。

[0176] 着色層は、1種又は2種以上の分散剤を含んでいてもよい。

100質量部の着色剤に対する分散剤の含有量は、1質量部～30質量部であることが好ましい。

[0177] 着色層は、他の添加剤を更に含んでいてもよい。添加剤としては、例えば

、特許第4502784号公報の段落0017、特開2009-237362号公報の段落0060～0071に記載の界面活性剤、特許第4502784号公報の段落0018に記載の熱重合防止剤（重合禁止剤ともいう。好ましくはフェノチアジンが挙げられる。）及び特開2000-310706号公報の段落0058～0071に記載の添加剤が挙げられる。

[0178] 視認性及び立体成型性の観点から、着色層の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $3\mu\text{m}\sim50\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $3\mu\text{m}\sim20\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。積層体が2つ以上の着色層を含む場合、2つ以上の着色層は、それぞれ独立に、上記の範囲に調整されることが好ましい。

[0179] 着色層の形成方法としては、例えば、着色層形成用組成物を用いる方法及び着色されたフィルムを貼り合せる方法が挙げられる。着色層の形成方法としては、着色層形成用組成物を用いる方法が好ましい。 nax リアルシリーズ、 nax アドミラシリーズ、 nax マルチシリーズ（日本ペイント株式会社）、レタンPGシリーズ（関西ペイント株式会社）等の市販の塗料を用いて着色層が形成されてもよい。

[0180] 着色層形成用組成物を用いる方法としては、例えば、着色層形成用組成物を塗布して着色層を形成する方法及び着色層形成用組成物を印刷して着色層を形成する方法が挙げられる。印刷方法としては、例えば、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷及びオフセット印刷が挙げられる。

[0181] 着色層形成用組成物の成分としては、例えば、既述の着色層の成分が挙げられる。着色層形成用組成物の各成分の含有量は、例えば、既述の着色層の各成分の含有量に関する説明に記載された「着色層の全質量」を「着色層形成用組成物の固形分の全質量」に読み替えた範囲で調整される。

[0182] 着色層形成用組成物は、有機溶剤を更に含むことが好ましい。有機溶剤としては、例えば、アルコール化合物、エステル化合物、エーテル化合物、ケトン化合物及び芳香族炭化水素化合物が挙げられる。

[0183] 着色層形成用組成物は、1種又は2種以上の有機溶剤を含んでいてもよい。

着色層形成用組成物の全質量に対する有機溶剤の含有量の割合は、5質量%～90質量%であることが好ましく、30質量%～70質量%であることがより好ましい。

[0184] 着色層形成用組成物の調製方法としては、例えば、有機溶剤と、着色剤等の着色層に導入される成分とを混合する方法が挙げられる。着色層形成用組成物が着色剤として顔料を含む場合、顔料の均一分散性及び分散安定性をより高める観点から、顔料と分散剤とを含む顔料分散液を用いて、着色層形成用組成物を調製する方法が好ましい。

[0185] 〔紫外線吸収層〕

積層体は、紫外線吸収層を有していてもよい。紫外線吸収層は、耐光性を向上できる。

紫外線吸収層の位置は、制限されない。紫外線吸収層は、第一の硬化液晶層よりも観察者に近い位置にあることが好ましい。すなわち、紫外線吸収層は、第一の硬化液晶層よりも視認側に有することが好ましい。つまり、紫外線吸収層を介して第一の硬化液晶層が視認されるように紫外線吸収層が配置されることが好ましい。

[0186] 紫外線吸収層は、紫外線吸収剤を含む層であることが好ましく、紫外線吸収剤及びバインダーポリマーを含む層であることがより好ましい。

[0187] 紫外線吸収剤は、有機化合物又は無機化合物であってもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、トリアジン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、サリチル酸化合物及び金属酸化物粒子が挙げられる。紫外線吸収剤は、紫外線吸収構造を含むポリマーであってもよい。紫外線吸収構造を含むポリマーとしては、例えば、トリアジン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物及びサリチル酸化合物といった化合物の少なくとも一部を含むアクリル酸エステル化合物に由来する単量体単位を含むアクリル樹脂が挙げられる。金属酸化物粒子としては、例えば、酸化チタ

ン粒子、酸化亜鉛粒子及び酸化セリウム粒子が挙げられる。

[0188] バインダーポリマーとしては、例えば、ポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリエステル、フッ素樹脂、シロキサン樹脂及びポリウレタンが挙げられる。

[0189] 紫外線吸収層は、例えば、紫外線吸収層形成用組成物を用いて形成される。紫外線吸収層は、紫外線吸収層形成用組成物の塗布及び必要に応じて乾燥を経て形成されてもよい。紫外線吸収層形成用組成物は、既述の紫外線吸収層の成分と、必要に応じて溶剤と、を含む。

[0190] 紫外線吸収層の厚さは、耐光性及び立体成型性の観点から、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0191] 〔保護層〕

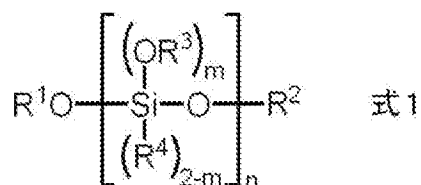
積層体は、保護層を有していてもよい。

保護層は、第一の硬化液晶層といった層を保護する十分な強度を有し、優れた耐候性を有することが好ましい。耐候性としては、例えば、紫外線及び湿熱といった環境要因に対する耐久性が挙げられる。視認性及び光の映り込み（例えば、蛍光灯の映り込み）の抑制の観点から、保護層は、反射防止能を有していてもよい。

[0192] 強度及び耐候性の観点から、保護層は、樹脂を含むことが好ましく、シロキサン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート及びウレタン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含むことがより好ましく、空隙を有するシロキサン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂及びウレタン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含むことが更に好ましい。保護層がシロキサン樹脂又はフッ素樹脂を含むと、保護層の屈折率が1.5以下（好ましくは1.4以下）になりやすく、優れた反射防止能を有する保護層が容易に得られる。保護層が低屈折率粒子を含むと、保護層の屈折率を1.5以下に下げても同様の反射防止効果が得られる。

[0193] シロキサン樹脂は、例えば、シロキサン化合物の加水分解縮合によって得られる。シロキサン化合物は、下記式 1 で表されるシロキサン化合物及び下記式 1 で表されるシロキサン化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物（以下、特定シロキサン化合物ともいう。）であることが好ましい。

[0194] [化17]



[0195] 式 1 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、又は、アルケニル基を表し、 R^4 は複数の場合はそれぞれ独立に、アルキル基、ビニル基、又は、ビニル基、エポキシ基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、ポリオキシアルキル基、カルボキシ基及び第四級アンモニウム基よりなる群から選ばれる基を有するアルキル基を表し、 m は、0～2 の整数を表し、 n は 1～20 の整数を表す。

[0196] 式 1 で表されるシロキサン化合物の加水分解縮合物とは、式 1 で表されるシロキサン化合物と、式 1 で表されるシロキサン化合物におけるケイ素原子上の置換基の少なくとも一部が加水分解して、シラノール基となっている化合物とが縮合した化合物をいう。

[0197] 式 1 における R^1 、 R^2 及び R^3 における炭素数 1～6 のアルキル基、又は、アルケニル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。炭素数 1～6 のアルキル基、又は、アルケニル基としては、保護層の強度、光透過性及びヘーズの観点から、アルキル基であることが好ましい。炭素数 1～6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、メチル基又はエチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0198] 式1における R^4 が複数である場合、保護層の強度、光透過性及びヘーズの観点から、複数の R^4 はそれぞれ独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数1～8のアルキル基であることがより好ましい。

[0199] 式1における R^4 の炭素数は、1～40であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～8であることが特に好ましい。

[0200] 式1における m は、保護層の強度、光透過性及びヘーズの観点から、1又は2であることが好ましく、2であることがより好ましい。

式1における n は、保護層の強度、光透過性及びヘーズの観点から、2～20の整数であることが好ましい。

[0201] 特定シロキサン化合物としては、例えば、信越化学工業株式会社製のKBE-04、KBE-13、KBE-22、KBE-1003、KBM-303、KBE-403、KBM-1403、KBE-503、KBM-5103、KBE-903、KBE-9103P、KBE-585、KBE-803、KBE-846、KR-500、KR-515、KR-516、KR-517、KR-518、X-12-1135、X-12-1126、X-12-1131；エボニックジャパン株式会社製のDynasy lan4150；三菱ケミカル株式会社製のMKCシリケートMS51、MS56、MS57、MS56S；コルコート株式会社製のエチルシリケート28、N-ブピルシリケート、N-ブチルシリケート、SS-101が挙げられる。

[0202] シロキサン化合物を含む保護層形成用組成物が保護層の原材料として使用される場合、保護層形成用組成物は、シロキサン化合物の縮合を促進する縮合触媒を含んでいてもよい。保護層形成用組成物が縮合触媒を含むと、より耐久性に優れた保護層が形成される。縮合触媒は、公知の縮合触媒であってもよい。

[0203] フッ素樹脂としては、例えば、特開2009-217258号公報の段落0076～段落0106及び特開2007-229999号公報の段落0083～段落0127に記載された樹脂が挙げられる。

[0204] フッ素樹脂としては、例えば、フッ化アルキル樹脂が挙げられる。

フッ素樹脂として、具体的には例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、パーフルオロアルコキシアルカン、パーフルオロエチレンプロペン及びエチレンテトラフルオロエチレンが挙げられる。

[0205] フッ素樹脂の供給源としては、例えば、乳化剤又は水との親和性を高める成分と共重合体化して水分散化したフッ素樹脂ディスパージョンが挙げられる。

フッ素樹脂の原材料としては、例えば、重合性官能基及び架橋性官能基のうちの少なくとも1つの基を有し、かつ、フッ素原子を含む化合物が挙げられる。フッ素樹脂の原材料としては、例えば、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート、フッ化ビニルモノマー及びフッ化ビニリデンモノマーといったラジカル重合性モノマーが挙げられる。フッ素樹脂の原材料としては、例えば、パーフルオロオキセタンといったカチオン重合性モノマーが挙げられる。

[0206] フッ素樹脂又はフッ素樹脂の原材料の市販品としては、例えば、AGC株式会社製ルミフロン及びオブリガート、ダイキン工業株式会社製ゼッフル及びネオフロン、デュポン社製テフロン（登録商標）、アルケマ社製カイナー、共栄社化学株式会社製LINCA、ダイキン工業株式会社製オプツール、荒川化学工業株式会社製オプスター及びダイキン工業株式会社製テトラフルオロオキセタンが挙げられる。

[0207] 低屈折率粒子（好ましくは1.45以下の屈折率を有する粒子）としては、例えば、特開2009-217258号公報の段落0075～段落0103に記載された粒子が挙げられる。

[0208] 低屈折率粒子としては、シリカといった無機酸化物粒子を用いた中空粒子、アクリル樹脂粒子といった樹脂粒子を用いた中空粒子、粒子表面に多孔質構造を有する多孔質粒子及び素材自体の屈折率が低いフッ化物粒子が挙げられる。中空粒子の市販品としては、例えば、日揮触媒化成株式会社製スルーリア、日鉄鉱業株式会社製シリナックス並びに積水化成品工業株式会社製テ

クポリマーMBX、SBX及びNHが挙げられる。多孔質粒子の市販品としては、例えば、日産化学工業株式会社製ライトスターが挙げられる。フッ化物粒子の市販品としては、例えば、株式会社希少金属材料研究所製フッ化マグネシウムナノ粒子が挙げられる。コアシェル粒子を用いて、樹脂を含むマトリックス中に閉鎖空隙が形成されてもよい。中空粒子を含む組成物を塗布して保護層を形成する方法としては、例えば、特開2009-103808号公報の段落0028～段落0029に記載の方法、特開2008-262187号公報の段落0030～段落0031又は特開2017-500384号公報の段落0018に記載の方法が適用されてもよい。

[0209] ウレタン樹脂は、例えば、ジイソシアネート化合物とポリオールとの反応又はウレタン（メタ）アクリレート化合物の重合反応によって得られる。

[0210] ジイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ジイソシアネート（例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-又はm-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びm-テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば、脂環式ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート及び水素化トリレンジイソシアネート）が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート（例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート）が挙げられる。褪色への抵抗性の観点から、脂環式ジイソシアネートが好ましい。1種又は2種以上のジイソシアネート化合物が使用されてもよい。

[0211] ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリアクリルポリオールが挙げられる。耐衝撃性の観点から、ポリエステルポリオール又はポリアクリルポリオールが好ましい。

- [0212] ポリエステルポリオールは、例えば、多塩基酸及び多価アルコールを使用するエステル化反応を用いた公知の方法によって得られる。
- [0213] 多塩基酸としては、例えば、ポリカルボン酸が挙げられる。必要に応じて、一塩基脂肪酸も併用されてもよい。ポリカルボン酸としては、例えば、芳香族ポリカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、トリメリット酸及びピロメリット酸）が挙げられる。ポリカルボン酸としては、例えば、脂肪族ポリカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸及びイタコン酸）が挙げられる。ポリカルボン酸は、既述の化合物の無水物であってもよい。1種又は2種以上の多塩基酸が使用されてもよい。
- [0214] 多価アルコールとしては、例えば、グリコール及び三価以上の多価アルコールが挙げられる。グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、メチルプロパンジオール、シクロヘキサジメタノール及び3, 3-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールが挙げられる。三価以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール及びジペンタエリトリールが挙げられる。1種又は2種以上の多価アルコールが使用されてもよい。
- [0215] ポリアクリルポリオールとしては、例えば、イソシアネート基と反応可能なヒドロキシ基を有する公知のポリアクリルポリオールが挙げられる。ポリアクリルポリオールのモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシ基が付加された(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキル

エステル、（メタ）アクリルアミド及びその誘導体、ビニルアルコールのカルボン酸エステル、不飽和カルボン酸及び鎖状不飽和アルキル部分を有する炭化水素が挙げられる。

[0216] ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、例えば、ヒドロキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物とポリイソシアネート化合物とをウレタン化反応させることによって得られる。

[0217] ヒドロキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリレート及びヒドロキシ基を有する多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシ-n-ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-n-ブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-n-ブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート及び末端にヒドロキシ基を有するラクトン変性（メタ）アクリレートが挙げられる。ヒドロキシ基を有する多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド（EO）変性ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。保護層の耐擦傷性の観点から、ペンタエリスリトールトリアクリレート又はジペンタエリスリトールペンタアクリレートが好ましい。1種又は2種以上の、ヒドロキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物が使用されてもよい。

- [0218] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、*m*-フェニレンビス（ジメチルメチレン）ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物が挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2-メチル-1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、2-メチル-1, 5-ジイソシアナトシクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート化合物が挙げられる。
- [0219] ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、活性光線の照射によって硬化される。活性光線とは、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線をいう。成型後に、紫外線の照射によって保護層が硬化される場合、硬化性の観点から、保護層は光重合開始剤を含むことが好ましい。硬化性の観点から、保護層は、必要に応じて光増感剤を更に含んでもよい。
- [0220] 視認性及び反射防止性の観点から、保護層の屈折率は、1.05～1.6であることが好ましく、1.2～1.5であることがより好ましく、1.2～1.4であることが更に好ましい。屈折率は、25℃における550nmの波長の光に対する屈折率である。積層体が自動車の外装に利用される場合、ワックス及びガソリンによる汚れが目立つことを防止するため、ワックス及びガソリンの屈折率に近い範囲（例えば、1.4～1.5）で保護層の屈折率が設定されることが好ましい。
- [0221] 耐傷性及び立体成型性の観点から、保護層の厚さは2 μ m以上であることが好ましく、4 μ m以上であることがより好ましく、4 μ m～50 μ mであることが更に好ましく、4 μ m～20 μ mであることが特に好ましい。
- [0222] 保護層は、例えば、保護層形成用組成物の塗布及び必要に応じて乾燥を経て形成される。保護層は、例えば、フィルム化された保護層の貼り合わせによって形成される。

塗布方法としては、スプレー塗布、刷毛塗布、ローラー塗布、バー塗布及びディップ塗布が挙げられる。

保護層形成用組成物の塗布前に、保護層形成用組成物が塗布される対象物に対して表面処理が施されてもよい。表面処理としては、例えば、コロナ放電処理、グロー処理、大気圧プラズマ処理、火炎処理及び紫外線照射処理が挙げられる。

[0223] 保護層形成用組成物の乾燥は、室温（25℃）で行われてもよい。保護層形成用組成物の乾燥は、加熱によって行われてもよい。保護層形成用組成物に含まれる溶剤の揮発性、保護層の光透過性、保護層の着色抑制及び樹脂基材の分解抑制の観点から、保護層形成用組成物の乾燥は、40℃～200℃の加熱によって行われることが好ましい。樹脂基材の熱変形を抑制する観点から、保護層形成用組成物の乾燥は、40℃～120℃の加熱によって行われることが好ましい。加熱時間は、1分～30分であることが好ましい。

[0224] 保護層形成用組成物の製造方法は、制限されない。保護層形成用組成物は、例えば、有機溶剤、界面活性剤及び水を混合して有機溶剤を水中に分散させ、次に、分散液に特定シロキサン化合物を添加して分散した有機溶剤の表面にシェル層を形成してコアシェル粒子を形成することによって製造される。保護層形成用組成物は、例えば、有機溶剤、界面活性剤、樹脂及びモノマーを混合することによって製造される。

[0225] 保護層形成用組成物は、界面活性剤を含むことが好ましい。界面活性剤としては、例えば、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。

[0226] 保護層形成用組成物は、既述の成分に加え、目的に応じて他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、帯電防止剤及び防腐剤が挙げられる。

[0227] 保護層形成用組成物は、帯電防止剤を含んでいてもよい。帯電防止剤は、保護層に帯電防止性を付与し、汚染物質の付着を抑制できる。

帯電防止剤は、金属酸化物粒子、金属ナノ粒子、導電性高分子及びイオン

液体からなる群より選択される少なくとも1種の帯電防止剤が好ましい。

[0228] 帯電防止性の付与のために、比較的多量の金属酸化物粒子が使用されることがある。もっとも、保護層が金属酸化物粒子を含むと、保護層の防汚性が向上できる。

金属酸化物粒子としては、例えば、酸化スズ粒子、アンチモンドープ酸化スズ粒子、スズドープ酸化インジウム粒子、酸化亜鉛粒子及びシリカ粒子が挙げられる。

[0229] 光透過性の観点から、金属酸化物粒子の平均一次粒子径は、100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることが特に好ましい。金属酸化物粒子の平均一次粒子径は、2nm以上であることが好ましい。

[0230] 金属酸化物粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて観察される300個以上の粒子の画像から算出される。画像から粒子の投影面積を求め、投影面積に基づいて円相当径を求めることで、平均粒子径（平均一次粒子径）が算出される。なお、金属酸化物粒子の形状が球状ではない場合、平均一次粒子径は、他の方法（例えば、動的光散乱法）によって算出されてもよい。

[0231] 金属酸化物粒子の形状は、球状、板状又は針状であってもよい。

[0232] 保護層形成用組成物は、1種又は2種以上の帯電防止剤を含んでいてもよい。互いに異なる組成を有する2種以上の帯電防止剤が使用されてもよい。互いに異なる平均一次粒子径を有する2種以上の帯電防止剤が使用されてもよい。互いに異なる形状を有する2種以上の帯電防止剤が使用されてもよい。

[0233] 製膜性を低下させることなく保護層に効果的に帯電防止性を付与する観点から、保護層形成用組成物の固形分の全質量に対する帯電防止剤の含有量の割合は、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。帯電防止剤として金属酸化物粒子が使用される場合、保護層形成用組成物の固形分の全質

量に対する金属酸化物粒子の含有量の割合は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

[0234] 〔樹脂層〕

積層体は、例えば、第一の硬化液晶層と着色層との間に、樹脂層を有していてもよい。樹脂層を有することで、第一の硬化液晶層の平面性を確保することができる。

樹脂層は、保護層に含まれる樹脂とは異なる種類の樹脂を含むことが好ましい。

[0235] 視認性の観点から、樹脂層は、透明樹脂層であることが好ましく、透明フィルムからなる層であることがより好ましい。透明フィルムに関して使用される用語「透明」とは、全光透過率が85%以上であることを意味する。透明フィルムの全光透過率は、既述の方法によって測定される。

[0236] 透明フィルムは、透明な樹脂を製膜して得られたフィルムであることが好ましい。透明フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、アクリル樹脂、ポリカーボネート（PC）、トリアセチルセルロース（TAC）及びシクロオレフィンポリマー（COP）からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む樹脂フィルムが挙げられる。

[0237] 金型に対する形状追随性の点から、透明フィルムに含まれる樹脂の全質量に対して60質量%以上（より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは100質量%）のアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂又はポリエチレンテレフタレート樹脂を含む樹脂フィルムが好ましい。透明フィルムに含まれる樹脂の全質量に対して60質量%以上（より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは100質量%）のアクリル樹脂を含む樹脂フィルムがより好ましい。

[0238] 透明フィルムの市販品としては、例えば、アクリプレン（登録商標）HBS010（ア

クリル樹脂フィルム、三菱ケミカル株式会社製）、テクノロイ（登録商標）S O O 1 G（アクリル樹脂フィルム、住友化学株式会社製）、C O O O（ポリカーボネート樹脂フィルム、住友化学株式会社製）及びC O O 1（アクリル樹脂／ポリカーボネート樹脂積層フィルム、住友化学株式会社製）が挙げられる。

[0239] 樹脂層の厚さは、 $50\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0240] 樹脂層の形成方法としては、例えば、透明フィルムと液晶層又は着色層とを貼り合わせる方法が挙げられる。貼り合わせ工程に装置としては、例えば、ラミネーター、真空ラミネーター及びオートカットラミネーターが挙げられる。ラミネーターは、ゴムローラーといった加熱可能なローラーを備え、加圧及び加熱可能な機能を有することが好ましい。ラミネーターを用いる加熱は、透明フィルム及び液晶層の少なくとも一方を一部溶融し、液晶層と透明フィルムとの間の密着性を高めることができる。加熱温度は、例えば、透明フィルムの材質及び液晶層の溶融温度に応じて決定される。透明フィルムの温度を $60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ にする加熱温度が好ましい。透明フィルムの温度を $65^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ にする加熱温度がより好ましい。透明フィルムの温度を $70^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ にする加熱温度が更に好ましい。貼り合わせ工程における線圧は、 $60\text{N}/\text{cm}\sim 200\text{N}/\text{cm}$ であることが好ましく、 $70\text{N}/\text{cm}\sim 160\text{N}/\text{cm}$ であることがより好ましく、 $80\text{N}/\text{cm}\sim 120\text{N}/\text{cm}$ であることが更に好ましい。

[0241] [カバーフィルム]

汚れ防止の観点から、積層体は、最外層としてカバーフィルムを含んでもよい。カバーフィルムとしては、例えば、可撓性を有し、剥離性を有するフィルムが挙げられる。カバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルムといった樹脂フィルムが挙げられる。カバーフィルムは、例えば、カバーフィルムと保護層との貼り合わせによって積層体に導入される。

[0242] [他の層]

積層体は、他の層を含んでもよい。他の層としては、例えば、自己修

復層、帯電防止層、防汚層、防電磁波層及び導電性層が挙げられる。他の層としては、例えば、公知の積層体に含まれる層が挙げられる。他の層は、例えば、他の層の成分を含む組成物の塗布及び必要に応じて乾燥を経て形成される。

[0243] 〔層構成〕

積層体の層構成の具体例を以下に示す。ただし、積層体の層構成は、以下の具体例に制限されない。また、左側が視認側であるものとする。また、積層体の用途に応じ、各層はそれぞれ独立に、1層単独で有していてもよいし、2層以上有していてもよい。

- (1) 第一の硬化液晶層／接着層／基材
- (2) 第二の硬化液晶層／第一の硬化液晶層／接着層／基材
- (3) 第一の硬化液晶層／接着層／基材／着色層
- (4) 第二の硬化液晶層／第一の硬化液晶層／接着層／基材／着色層
- (5) 第一の硬化液晶層／接着層／基材／第二接着層／着色層
- (6) 第二の硬化液晶層／第一の硬化液晶層／接着層／基材／第二接着層／着色層
- (7) 保護層／第一の硬化液晶層／接着層／基材
- (8) 保護層／第二の硬化液晶層／第一の硬化液晶層／接着層／基材
- (9) 紫外線吸収層／第一の硬化液晶層／接着層／基材
- (10) 紫外線吸収層／第二の硬化液晶層／第一の硬化液晶層／接着層／基材
- (11) カバーフィルム／第一の硬化液晶層／接着層／基材
- (12) カバーフィルム／第二の硬化液晶層／第一の硬化液晶層／接着層／基材

また、積層体をディスプレイの加飾フィルム等として用いる場合は、例えば、以下の配置が挙げられる。

- (13) 第一の硬化液晶層／接着層／基材／位相差フィルム／ディスプレイ

(14) 第二の硬化液晶層／第一の硬化液晶層／接着層／基材／位相差フィルム／ディスプレイ

[0244] 本開示に係る積層体の用途としては、特に制限はなく、例えば、加飾フィルム、加飾パネル、電子デバイス（例えば、ウェアラブルデバイス、及びスマートフォン）、家電製品、オーディオ製品、コンピュータ、ディスプレイ、車載製品等の表示装置の加飾に用いることができる。中でも、本開示に係る積層体は、電子デバイス（例えば、ウェアラブルデバイス、及びスマートフォン）の加飾に好適に用いることができる。

また、本開示に係る積層体は、立体成型性にも優れることから、例えば、立体成型及びインサート成型のような成型に用いられる、成型用加飾フィルムとして好適であり、立体成型用加飾フィルムとしてより好適である。

[0245] 〔積層体の製造方法〕

本開示に係る積層体の製造方法は、特に制限はなく、公知の方法を用いてもよいし、公知の方法を応用して作製してもよい。

本開示に係る積層体の製造方法は、例えば、重合性基を有する液晶化合物と、光学活性化合物と、光重合開始剤と、を含む組成物を準備すること（以下、「準備工程」という。）と、剥離性基材の上に上記組成物を塗布すること（以下、「塗布工程」という。）と、上記組成物を光により硬化させ、コレステリック液晶層を形成すること（以下、「硬化工程」という。）と、上記コレステリック液晶層を、接着層を介して別の基材上に積層すること（以下、「接着層の形成工程」という。）と、をこの順に含むことが好ましい。

[0246] （準備工程）

準備工程では、重合性基を有する液晶化合物と、光学活性化合物と、光重合開始剤と、を含む組成物を準備する。更に、光学活性化合物は、重合性基を有する光学活性化合物を含むことが好ましく、1つの重合性基を有する光学活性化合物を含むことがより好ましい。

1つの重合性基を有する光学活性化合物（以下、「単官能光学活性化合物」ともいう。）は、重合性基を有するコレステリック液晶化合物又はその重

合体との反応によって高分子鎖に導入されると考えられる。一方、単官能光学活性化合物は、高分子同士を架橋できないと考えられる。この結果、硬化工程を経て形成される液晶層における低分子化合物の含有量が減少するだけでなく、硬化工程を経て優れた延伸性を有する液晶層が形成される。

[0247] 組成物の態様及び組成物に含まれる各成分の態様は、既述のとおりである。例えば、架橋密度の制御の観点から、重合性基を有するコレステリック液晶化合物は、重合性基を有するコレステリック液晶化合物を含むことが好ましい。また、重合性基を有するコレステリック液晶化合物は、1つの重合性基を有するコレステリック液晶化合物と、2つ以上の重合性基を有するコレステリック液晶化合物と、を含むことも好ましい。

[0248] (塗布工程)

塗布工程では、剥離性基材の上に組成物を塗布する。塗布工程は、剥離性基材の表面に組成物を塗布してもよい。塗布工程は、剥離性基材の上に他の層を介して組成物を塗布してもよい。塗布工程は、剥離性基材の表面に組成物を塗布することが好ましい。

[0249] 剥離性基材は、例えば、積層体を形成した後、積層体から剥離できる基材が挙げられる。剥離性基材としては、例えば、基材と易接着層とを含む積層体が挙げられる。基材としては、例えば、上記「基材」の項に記載された基材が挙げられる。剥離性基材の市販品としては、例えば、コスモシャイン A 4 1 6 0 (東洋紡株式会社製) が挙げられる。剥離性基材 (好ましくは剥離性基材に含まれる基材) に対して配向処理が施されていてもよい。

[0250] 塗布工程において、組成物の状態は、溶剤を含む溶液であってもよい。塗布工程において、組成物の状態は、溶融による液状物であってもよい。

[0251] 組成物の塗布は、ロールコーティング方式、グラビア印刷方式又はスピンコート方式によって行われてもよい。組成物の塗布は、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法又はダイコーティング法によって行われてもよい。組成物の塗布は、インクジェット装置を用いて行われてもよい。イ

ンクジェット装置を用いる塗布方法において、組成物はノズルから吐出されてもよい。

[0252] 剥離性基材の上に塗布された組成物は、公知の方法によって乾燥されてもよい。組成物は、放置によって乾燥されてもよい。組成物は、風乾によって乾燥されてもよい。組成物は、加熱によって乾燥されてもよい。塗布及び乾燥を経た組成物では、コレステリック液晶化合物が配向していることが好ましい。

[0253] (硬化工程)

硬化工程では、上記組成物を光により硬化させ、第一の硬化液晶層を形成する。硬化工程は、準備工程で準備した組成物中の液晶化合物の分子の配向状態を維持して固定することができる。露光工程では、組成物だけでなく、組成物以外の構成要素が硬化されてもよい。

[0254] 光源は、光重合開始剤の種類及び特性に応じて選択されてもよい。285 nm、365 nm及び405 nmからなる群より選択される少なくとも1種の波長を含む光を照射できる光源が好ましい。光源としては、例えば、紫外線を放出する発光ダイオード（UV-LED）、超高圧水銀灯、高圧水銀灯及びメタルハライドランプが挙げられる。

[0255] 露光量は、 $5 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 2,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがより好ましい。

[0256] 露光工程は、加熱条件下で組成物を光により硬化させることを含んでもよい。露光工程における加熱は、液晶化合物の配列を容易にできる。加熱温度は、組成物の組成に応じて決定されてもよい。加熱温度は、 $30^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ であってもよい。

[0257] 硬化工程における酸素濃度は、制限されない。硬化工程は、酸素雰囲気下で行われてもよい。硬化工程は、大気下で行われてもよい。硬化工程は、低酸素雰囲気下（好ましくは、 $1,000 \text{ ppm}$ 以下の酸素濃度）で行われてもよい。酸素濃度は、 0 ppm であってもよい。酸素濃度は、 0 ppm 超1,000 ppm以下であってもよい。硬化の促進の観点から、硬化工程は、

低酸素雰囲気下で行われることが好ましく、加熱下かつ低酸素雰囲気下で行われることがより好ましい。

[0258] 露光方法として、例えば、特開2006-23696号公報の段落0035～0051に記載された方法が適用されてもよい。

[0259] (接着層の形成工程)

接着層の形成工程では、上記第一の硬化液晶層を、接着層を介して別の基材上に積層する。接着層の形成工程は、第一の硬化液晶層に隣接する接着層を形成してもよい。接着層の形成工程は、第一の硬化液晶層の上に他の層を介して接着層を形成してもよい。接着層の形成工程は、第一の硬化液晶層に隣接する接着層を形成することが好ましい。接着層の形成方法は、既述のとおりである。

[0260] (他の工程)

積層体の製造方法は、他の工程を含んでもよい。所望の層構成に応じて、積層体の製造方法は、第一の硬化液晶層及び接着層以外の層を形成することを含んでもよい。積層体の製造方法は、未硬化の液晶層（単に「液晶層」ともいう。）を光異性化すること（以下、「光異性化工程」という。）を含んでもよい。

[0261] 光異性化工程は、液晶層に含まれる光異性化化合物を光異性化することを含むことが好ましい。意匠性及び光輝性の観点から、液晶層内において領域毎の光異性化割合の差が生じるように異性化することが好ましく、成型を行う形状に応じて液晶層における領域毎の光異性化割合の差が生じるように異性化することがより好ましい。光異性化工程は、液晶層の一部を異性化してもよく、成型を行う形状に応じて液晶層の一部を異性化してもよい。光異性化工程は、成型を行う形状に応じ、光異性化化合物の異性化割合を変化させてもよい。光異性化工程は、液晶層に異性化割合が0%である部分と異性化割合が100%である部分とを形成してもよい。光異性化工程は、液晶層に異性化割合が10%である部分と異性化割合が80%である部分とを形成してもよい。光異性化工程は、液晶層に異性化割合が0%から100%へ変化

する部分を形成してもよい。光異性化工程は、液晶層に異性化割合が0%である部分と異性化割合が50%から100%へ変化する部分とを形成してもよい。特に、成型を行う形状に応じ、成型時に積層体の延伸率が大きくなる部分ほど、異性化割合が大きいことが好ましい。光異性化の進行は、異性化部の反射率の極大波長を測定すること確認される。光異性化割合は、対象とする光異性化化合物の総分子数に対する、光異性化した光異性化化合物分子数の割合を表し、同様に、反射率の極大波長を測定することで求められる。

[0262] 光異性化工程においては、液晶層に対する露光強度を領域によって変化させることにより異性化させることが好ましい。例えば、液晶層に対する露光強度に複数段階の差、又は無段階の連続差を設けて露光することにより、異性化させてもよい。液晶層の一部のみを露光することにより、異性化させることが好ましい。露光強度に応じて、異性化割合が制御されてもよい。

[0263] 液晶層に照射される光の波長は、光異性化化合物に応じて決定されてもよい。光異性化工程では、400nm以下の波長範囲の光が使用されることが好ましく、380nm以下の波長範囲の光が使用されることがより好ましく、300nm以上380nm以下の波長範囲の光が使用されることが更に好ましい。

[0264] 光の波長の調整は、公知の手段及び公知の方法によって行われてもよい。光の波長を調整する方法としては、例えば、光学フィルターを用いる方法、2種以上の光学フィルターを用いる方法及び特定波長の光源を用いる方法が挙げられる。

[0265] 光異性化工程においては、光重合開始剤から重合開始種が発生しない波長域の光が液晶層に照射されることが好ましい。例えば、光異性化合物の光異性化が生じる波長域の光を透過し、光重合開始剤から重合開始種が発生する波長域の光を遮光するマスクが好ましく使用される。マスクは、公知のマスクであってもよい。マスクは、グラビア印刷、スクリーン印刷又はクロムのスパッタ膜をフォトリソでパターンニングする方法によって作製されるマスクであってもよい。マスクは、レーザープリンター又はインクジェットプ

リントーを用いて作製されるマスクであってもよい。1種又は2種以上のマスクが使用されてもよい。例えば、液晶層の光異性化する部分と光異性化しない部分とで異なるマスクが使用されてもよい。液晶層の光異性化する部分においては、透過光の量が一定でなく、透過光の量が変化するマスクが使用されてもよい。

[0266] 光源としては、例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯及びメタルハライドランプが挙げられる。光源としては、波長域の狭い光を照射可能な発光ダイオードが挙げられる。波長域の狭い光を照射可能な光源の使用において、マスクは使用されても使用されなくてもよい。

[0267] 光異性化工程における露光量は、 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 2,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがより好ましい。目的の異性化割合に応じ、液晶層の各部において露光量を変化させてもよい。

[0268] 露光による異性化は、加熱条件下で実施されることが好ましい。加熱温度は、例えば、 $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である。

[0269] 光異性化工程における露光方法として、例えば、特開2006-23696号公報の段落0035～段落0051に記載の方法が適用されてもよい。

[0270] また、他の工程としては、例えば、基材を含む態様で製造した積層体から基材を剥離する工程が挙げられ、基材を含まない態様の加飾フィルムを製造することができる。

更に、他の工程としては、着色層形成工程、配向層形成工程、及び、他の層の形成工程が挙げられる。着色層及び配向層の詳細及び形成方法は上述の通りである。また、他の層の詳細は上述の通りであり、他の層の形成方法として、公知の方法を用いてよい。

[0271] <加飾フィルム、物品、加飾パネル、表示装置>

本開示に係る積層体は、種々の用途に用いることができ、例えば、積層体を成型して成型体として用いることができる。

本開示に係る加飾フィルムは、本開示に係る積層体を備えるものであり、

本開示に係る積層体を成型してなるものであってもよい。

本開示に係る物品は、本開示に係る積層体を備えた物品である。

このような積層体は、様々な物品に備えることができる。

そのような物品としては、例えば、スマートフォン、携帯電話、及びタブレット等の電子デバイス、自動車、電化製品、包装容器等が挙げられ、とりわけ、電子デバイスに好適に用いることができる。電子デバイスとしては、ディスプレイ、スマートフォン、携帯電話、及びタブレット等の表示装置がより好適に挙げられる。中でも、通常のディスプレイ、又は、スマートフォン、家電製品、オーディオ製品、コンピュータ、車載製品等の表示装置におけるディスプレイに特に好適に用いることができる。

また、ディスプレイ、スマートフォン等の表示装置に本開示に係る積層体を用いる場合、本開示に係る積層体とディスプレイ等の表示部材との間に、位相差フィルムを設けてもよい。

位相差フィルムとしては、公知のものを用いることができる。

[0272] 本開示に係る積層体を成型して成型体を得るための手段は、特に限定されず、例えば、立体成型、インサート成型等の公知の方法であってよい。また、本開示に係る積層体を物品に適用するための手段も特に限定されず、物品の種類に応じて、公知の方法を適宜用いてよい。

[0273] 本開示に係る加飾パネルは、本開示に係る加飾フィルムを備える。

加飾パネルの形状は制限されない。加飾パネルの形状は、例えば、用途に応じて決定すればよい。加飾パネルは、例えば、平板状であってもよい。また、加飾パネルは、曲面を有してもよい。

加飾パネルは、例えば、種々の物品の内外装に用いることができる。物品については、上記の物品（例えば、電子デバイス、自動車及び電気製品）が挙げられる。

[0274] 加飾パネルは、例えば、加飾フィルムの構造色を発現する層側の表面と加飾パネルの表層部となる部材の表面とを接着させることで製造することができる。加飾パネルの表層部となる部材としては、例えば、ガラスパネルが挙

げられる。加飾フィルムと加飾パネルの表層部となる部材との接着には、例えば、上述した粘着層を用いることができる。加飾フィルムと他の部材とを組み合わせず、例えば、成型された加飾フィルムを単独で加飾パネルとして用いてもよい。

本開示に係る表示装置は、本開示に係る加飾パネルを備えた表示装置である。

表示装置については、ディスプレイ、スマートフォン、携帯電話、及びタブレット等が挙げられる。

実施例

[0275] 以下、実施例に基づいて本開示を詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施例に制限されず、以下の実施例に記載された内容（例えば、原材料、条件及び方法）は本開示の目的の範囲内において適宜変更されてもよい。以下の説明において特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0276] <剥離性基材>

剥離性基材として、片面に易接着層を有するポリエチレンテレフタレートフィルム（コスモシャインA4160、東洋紡株式会社製、膜厚：100 μ m；PET）を準備した。剥離性基材の両面のうち易接着層が形成されていない面に、ラビング処理（レーヨン布、圧力：0.1kgf、回転数：1,000rpm（revolutions per minute）、搬送速度：10m／分、回数：1回）を実施した。

[0277] <液晶層形成用塗布液1の調製方法>

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液1を調製した。

液晶化合物1：31.39質量部

カイラル剤1：1.77質量部

光重合開始剤（ジエチルチオキサントン、富士フイルム和光純薬（株）製）：0.31質量部

界面活性剤1：0.016質量部

界面活性剤2：0.017質量部

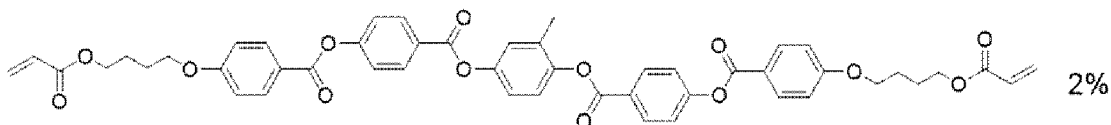
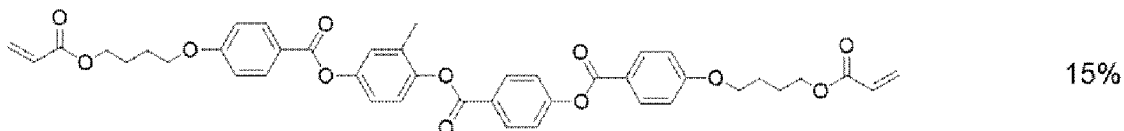
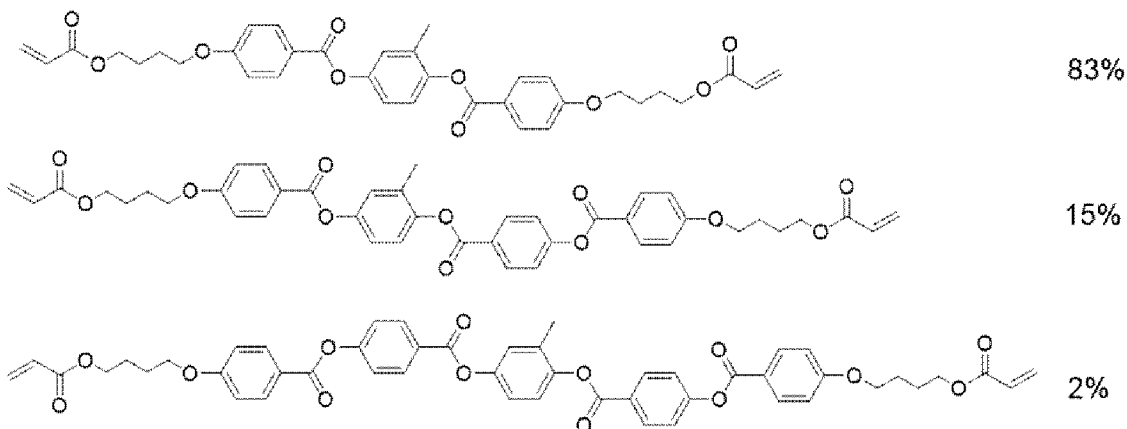
メチルエチルケトン（溶媒）：55.86質量部

フルフリルアルコール（溶媒）：10.64質量部

[0278] 上述した以外の成分の詳細を、以下に示す。

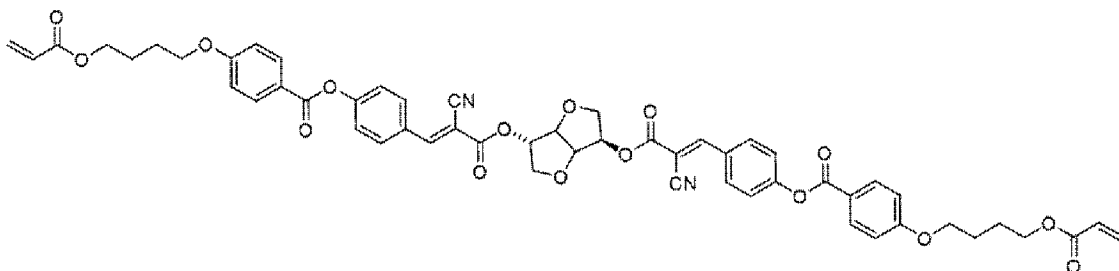
液晶化合物1：下記化合物

[0279] [化18]



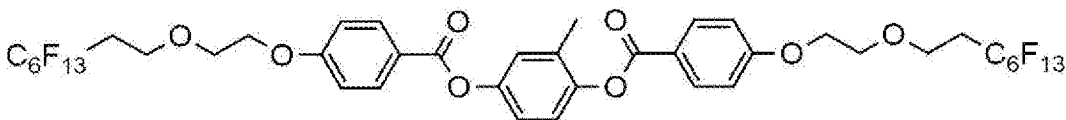
[0280] カイラル剤1：下記化合物

[0281] [化19]



[0282] 界面活性剤1：下記化合物

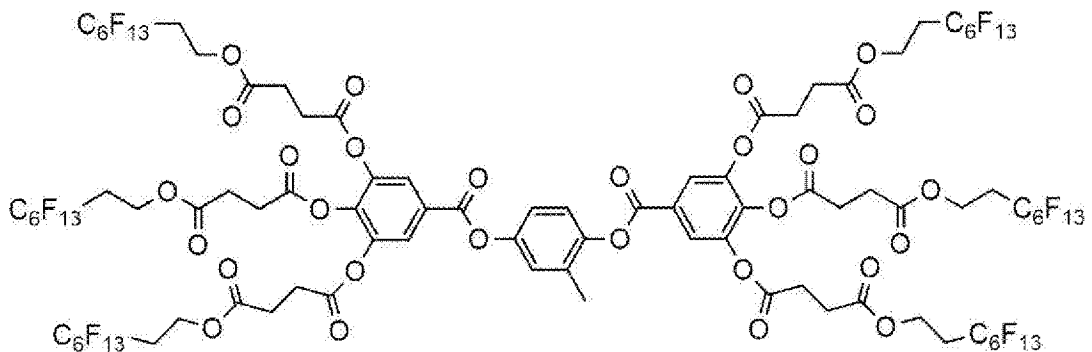
[0283] [化20]



[0284] 界面活性剤2：下記化合物

[0285]

[化21]



[0286] <液晶層形成用塗布液 2 の調製方法>

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 2 を調製した。

液晶化合物 1 : 29.69 質量部

カイラル剤 2 : 2.59 質量部

光重合開始剤（ジエチルチオキサントン、富士フイルム和光純薬（株）製） : 1.19 質量部

界面活性剤 1 : 0.015 質量部

界面活性剤 2 : 0.016 質量部

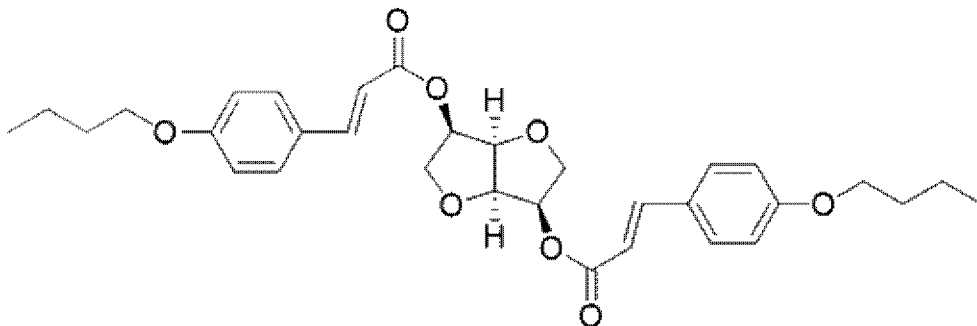
メチルエチルケトン（溶媒） : 60.52 質量部

フルフリルアルコール（溶媒） : 5.99 質量部

[0287] 上述した以外の成分の詳細を、以下に示す。

カイラル剤 2 : 下記化合物

[0288] [化22]



[0289] <液晶層形成用塗布液 3 の調製方法>

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 3 を調製した。

液晶化合物 1 : 22.91 質量部

液晶化合物 2 : 8. 4 7 質量部

カイラル剤 1 : 1. 7 7 質量部

光重合開始剤（ジエチルチオキサントン、富士フイルム和光純薬（株）製） : 0. 3 1 質量部

界面活性剤 1 : 0. 0 1 6 質量部

界面活性剤 2 : 0. 0 1 7 質量部

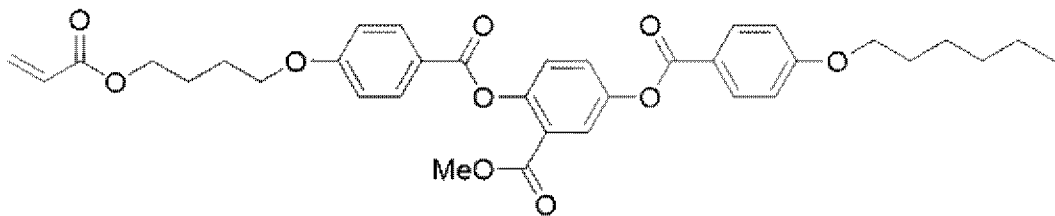
メチルエチルケトン（溶媒） : 5 5. 8 6 質量部

フルフリルアルコール（溶媒） : 1 0. 6 4 質量部

[0290] 上述した以外の成分の詳細を、以下に示す。

液晶化合物 2 : 下記化合物、Me はメチル基を表す。

[0291] [化23]



[0292] <液晶層形成用塗布液 4 の調製方法>

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 4 を調製した。

液晶化合物 1 : 2 1. 9 7 質量部

液晶化合物 2 : 7. 7 2 質量部

カイラル剤 2 : 2. 5 9 質量部

光重合開始剤（ジエチルチオキサントン、富士フイルム和光純薬（株）製） : 1. 1 9 質量部

界面活性剤 1 : 0. 0 1 5 質量部

界面活性剤 2 : 0. 0 1 6 質量部

メチルエチルケトン（溶媒） : 6 0. 5 2 質量部

フルフリルアルコール（溶媒） : 5. 9 9 質量部

[0293] <液晶層形成用塗布液 5 の調製方法>

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 5 を調製した。

液晶化合物 1 : 6. 2 8 質量部

液晶化合物 2 : 2 5. 1 1 質量部

カイラル剤 1 : 1. 7 7 質量部

光重合開始剤（ジエチルチオキサントン、富士フイルム和光純薬（株）製） : 0. 3 1 質量部

界面活性剤 1 : 0. 0 1 6 質量部

界面活性剤 2 : 0. 0 1 7 質量部

メチルエチルケトン（溶媒） : 5 5. 8 6 質量部

フルフリルアルコール（溶媒） : 1 0. 6 4 質量部

[0294] <液晶層形成用塗布液 6 の調製方法>

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 6 を調製した。

液晶化合物 1 : 6. 8 3 質量部

液晶化合物 2 : 2 2. 8 7 質量部

カイラル剤 2 : 2. 5 9 質量部

光重合開始剤（ジエチルチオキサントン、富士フイルム和光純薬（株）製） : 1. 1 9 質量部

界面活性剤 1 : 0. 0 1 5 質量部

界面活性剤 2 : 0. 0 1 6 質量部

メチルエチルケトン（溶媒） : 6 0. 5 2 質量部

フルフリルアルコール（溶媒） : 5. 9 9 質量部

[0295] ・液晶層形成用塗布液 7 の調製方法

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 7 を調製した。

液晶化合物 1 : 3 1. 0 0 質量部

カイラル剤 1 : 2. 1 6 質量部

光重合開始剤 : 0. 3 1 質量部

ジエチルチオキサントン（富士フイルム和光純薬（株）製）

界面活性剤 1 : 0. 0 1 6 質量部

界面活性剤 2 : 0.017 質量部

メチルエチルケトン (溶媒) : 55.86 質量部

フルフリルアルコール (溶媒) : 10.64 質量部

[0296] ・液晶層形成用塗布液 8 の調製方法

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 8 を調製した。

液晶化合物 1 : 30.12 質量部

カイラル剤 2 : 2.15 質量部

光重合開始剤 : 1.21 質量部

ジエチルチオキサントン (富士フイルム和光純薬 (株) 製)

界面活性剤 1 : 0.015 質量部

界面活性剤 2 : 0.017 質量部

メチルエチルケトン (溶媒) : 60.52 質量部

フルフリルアルコール (溶媒) : 5.99 質量部

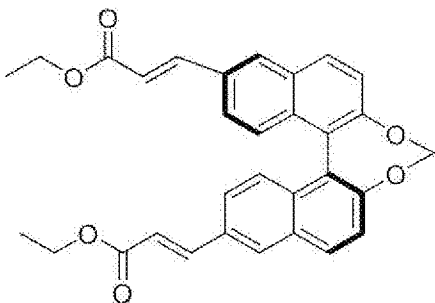
[0297] ・液晶層形成用塗布液 9 の調製方法

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液 9 を調製した。

液晶化合物 1 : 31.60 質量部

カイラル剤 3 : 1.55 質量部

[0298] [化24]



[0299] 光重合開始剤 : 0.32 質量部

ジエチルチオキサントン (富士フイルム和光純薬 (株) 製)

界面活性剤 1 : 0.016 質量部

界面活性剤 2 : 0.017 質量部

メチルエチルケトン (溶媒) : 56.53 質量部

フルフリルアルコール（溶媒）：１０．００質量部

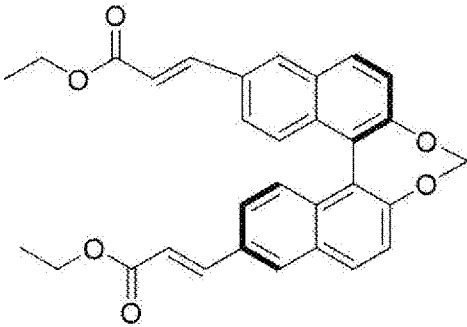
[0300] ・液晶層形成用塗布液１０の調製方法

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液１０を調製した。

液晶化合物１：３１．７５質量部

カイラル剤４：１．４０質量部

[0301] [化25]



[0302] 光重合開始剤：０．３２質量部

ジエチルチオキサントン（富士フィルム和光純薬（株）製）

界面活性剤１：０．０１６質量部

界面活性剤２：０．０１７質量部

メチルエチルケトン（溶媒）：５６．５３質量部

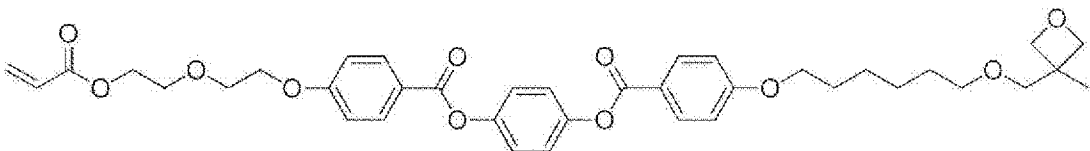
フルフリルアルコール（溶媒）：１０．００質量部

[0303] ・液晶層形成用塗布液１１の調製方法

下記に記載の組成を有する液晶層形成用塗布液１１を調製した。

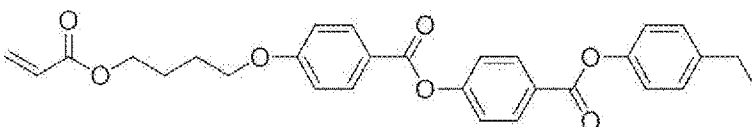
液晶化合物３：２０．８４質量部

[0304] [化26]



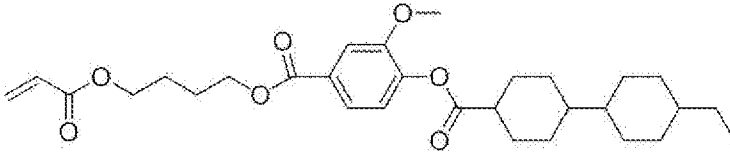
[0305] 液晶化合物４：５．２１質量部

[化27]



[0306] 液晶化合物 5 : 5. 2 1 質量部

[化28]

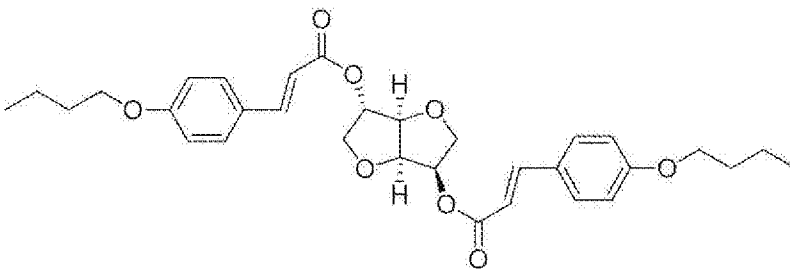


[0307] カイラル剤 5 : 0. 6 5 質量部

LC-756 (BASF 社製)

カイラル剤 6 : 1. 3 0 質量部

[0308] [化29]



[0309] 光重合開始剤 : 0. 2 6 質量部

ジエチルチオキサントン (富士フイルム和光純薬 (株) 製)

界面活性剤 1 : 0. 0 1 3 質量部

界面活性剤 2 : 0. 0 1 4 質量部

メチルエチルケトン (溶媒) : 6 0. 5 2 質量部

フルフリルアルコール (溶媒) : 5. 9 9 質量部

[0310] <実施例 1>

上記の通り、ラビング処理済みの剥離性基材を用意した。次いで、液晶層形成用塗布液 1 をワイヤーバー # 8 で塗布し、液晶層 1 を形成した。

次に、液晶層 1 に対して硬化処理を行い、液晶層 1 を硬化させた。具体的には、低酸素雰囲気下 (酸素濃度 1, 0 0 0 p p m 以下)、8 5 °C のホットプレート上で、メタルハライドランプ (株式会社 G S ユアサ製 M A L 6 2 5 N A L) の光を液晶層 1 に照射することで、液晶層 1 を硬化させ硬化液晶層 1 を形成した。このとき、3 4 0 n m 以下の光をカットした。光の照射量は、1, 0 0 0 m J / c m ² であった。

続けて、硬化液晶層 1 上に液晶層形成用塗布液 2 をワイヤーバー # 8 で塗布し、液晶層 2 を形成した。

次に、 340 nm 以下の光をカットしない以外は液晶層 1 と同様に硬化処理を行い、液晶層 2 を硬化させ、硬化液晶層 2 を得た。硬化液晶層 1 及び 2 の目視での反射波長色味は緑であった。

次に、硬化液晶層 2 の上に、接着剤（東亜合成株式会社製、UVX-6282）を塗布し、更に基材（東洋紡株式会社製、コスモシャイン A4360（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム）を乗せ、ラミネーターに通した。

続けて 25°C でメタルハライドランプの光を照射（ $1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）することで、接着層を硬化させた。

最後に、ラビング処理済みの剥離性基材を剥離し、積層体 1 A を得た。接着層の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

以上の手順によって得られる積層体 1 A は、基材と、接着層と、硬化液晶層 2（コレステリック液晶層）と、硬化液晶層 1（コレステリック液晶層）と、をこの順に有する。

[0311] <実施例 2>

下記以外は、実施例 1 と同じ手順によって硬化液晶層 2 までを形成した。

次に、硬化液晶層 2 の上に、接着剤（リンテック株式会社製、NCF-D692）を用いて接着層を形成した。

次に、接着剤上に基材（東洋紡株式会社製、コスモシャイン A4360（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）、PET フィルム）を貼合した。

最後に、ラビング処理済みの剥離性基材を剥離し、積層体 2 A を得た。接着層の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0312] <実施例 3>

接着剤を共栄社化学株式会社製 UF-3007 に変更した以外は、実施例 1 と同じ手順によって積層体 3 A を得た。接着層の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0313] <実施例 4>

基材を住化アクリル販売（株）製テクノロイ C O O O（ポリカーボネート（P C）樹脂単層シート）に変更した以外は、実施例 1 と同じ手順によって積層体 4 A を得た。接着層の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0314] <実施例 5>

接着層の厚みを変更した以外は、実施例 3 と同じ手順によって積層体 5 A を得た。接着層の厚みは $31\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0315] <実施例 6>

実施例 1 と同じ手順によって剥離性基材上に液晶層 1 を形成した。

次に、液晶層 1 に対して硬化処理を行い、液晶層を硬化させた。具体的に、低酸素雰囲気下（酸素濃度 $1,000\text{ ppm}$ 以下）、 85°C のホットプレートの上で、メタルハライドランプ（株式会社 G S ユアサ製、MAL 625 NAL）の光を液晶層に照射することで、硬化液晶層を得た。光の照射量は、 $1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。硬化液晶層の目視での反射波長色味は緑であった。

次に、硬化液晶層の上に、接着剤（共栄社化学株式会社製 UF-3007）を塗布し、更に基材（東洋紡株式会社製、コスモシャイン A4360（ $50\text{ }\mu\text{m}$ ））を乗せ、ラミネーターに通した。

続けて 25°C でメタルハライドランプの光を照射（ $1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）することで、接着層を硬化させた。

最後に、ラビング処理済みの剥離性基材を剥離し、積層体 6 A を得た。接着層の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0316] <実施例 7>

液晶層形成用塗布液 1 を液晶層形成用塗布液 3 に、液晶層形成用塗布液 2 を液晶層形成用塗布液 4 に変更した以外は、実施例 3 と同じ手順によって積層体 7 A を得た。接着層の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0317] <実施例 8>

液晶層形成用塗布液 1 を液晶層形成用塗布液 5 に、液晶層形成用塗布液 2

を液晶層形成用塗布液 6 に変更した以外は、実施例 3 と同じ手順によって積層体 8 A を得た。接着層の厚みは 5 μm であった。

[0318] <実施例 9>

液晶層形成用塗布液 1 を液晶層形成用塗布液 7 に、液晶層形成用塗布液 2 を液晶層形成用塗布液 8 に変更した以外は、実施例 3 と同じ手順によって積層体 9 A を得た。積層体の反射波長色味はマゼンタであった。接着層の厚みは 5 μm であった。

[0319] <実施例 10>

液晶層形成用塗布液 1 を液晶層形成用塗布液 9 に、液晶層形成用塗布液 2 を液晶層形成用塗布液 10 に変更した以外は、実施例 3 と同じ手順によって積層体 10 A を得た。積層体の反射波長色味は青緑であった。接着層の厚みは 5 μm であった。

[0320] <実施例 11>

塗布時のワイヤーバーを #4 に変更した以外は、実施例 3 と同じ手順によって積層体 11 A を得た。接着層の厚みは 5 μm であった。

[0321] <実施例 12>

基材の厚みを 100 μm に変更した以外は、実施例 3 と同じ手順によって積層体 12 A を得た。接着層の厚みは 5 μm であった。

[0322] <実施例 13>

実施例 3 の手順によって積層体 3 A を得た。その後、基材面に、日本ペイント（株）製 nax レアル スーパーブラック塗料をワイヤーバー #20 を用いて塗布し、100℃にて 2 分乾燥させることにより、厚さ 10 μm の着色層付き積層体 13 A を得た。

[0323] <比較例 1>

実施例 1 と同じ手順によって剥離性基材上に液晶層 1 を形成した。

次に、液晶層 1 に対して硬化処理を行い、液晶層を硬化させた。具体的に、低酸素雰囲気下（酸素濃度 1,000 ppm 以下）、85℃のホットプレートの上で、メタルハライドランプ（株式会社GSユアサ製、MAL625

NAL)の光を液晶層に照射することで、硬化液晶層を得た。光の照射量は、 $1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。硬化液晶層の目視での反射波長色味は緑であった。

次に、硬化液晶層の上に、接着剤（グンゼ株式会社製、NNE75）を用いて接着層を形成した。

次に、接着剤上に基材（東洋紡株式会社製、コスモシャインA4360（ $50\text{ }\mu\text{m}$ ））を貼合した。

最後に、ラビング処理済みの剥離性基材を剥離し、積層体1Bを得た。接着層の厚みは $75\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0324] <比較例2>

比較例1と同じ手順によって硬化液晶層まで形成した。

次に、接着剤をセメダイン株式会社製EP171に変更し、実施例1と同じ手順でラミネーターに通した。

次に、オーブン中で 80°C 30分、続けて 120°C 10分加熱硬化させ、ラビング処理済みの剥離性基材を剥離し、積層体2Bを得た。接着層の厚みは $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0325] <比較例3>

接着剤を、日榮新化（株）製のG25に変更した以外は、比較例1と同じ手順によって積層体3Bを得た。接着層の厚みは $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0326] <比較例4>

液晶層形成用塗布液1を液晶層形成用塗布液11に、光の照射量を $60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ に変更した以外は、実施例6と同じ手順によって積層体4Bを得た。

[0327] <比較例5>

基材を東レ株式会社製トレファンNO ZK500（ $50\text{ }\mu\text{m}$ ；CPP）に変更した以外は、実施例6と同じ手順によって積層体5Bを得た。

[0328] <各層の貯蔵弾性率の測定>

貯蔵弾性率は、各試料 $5\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ を、 25°C 、相対湿度60%で2

時間以上調湿した後に動的粘弾性測定装置（バイロン：DVA-225（アイティー計測制御（株）製））で、つかみ間距離10mm、昇温速度5℃／分、測定温度範囲-100℃～200℃、周波数10Hzで各層の貯蔵弾性率を測定した。

[0329] ＜耐折り曲げ性評価＞

マンドレル試験機を用い、基材とは反対方向の硬化液晶層が引っ張られるように積層体の折り曲げを実施した。折り曲げた後にクラックが入らない最小直径を評価した。

（評価基準）

A：最小直径が5mm未満であった。

B：最小直径が5mm以上、且つ10mm未満であった。

C：最小直径が10mm以上であった。

[0330] ＜光輝性評価＞

実施例及び比較例において製造した積層体の面内平均反射率を測定し、下記評価基準に基づいて、光輝性を評価した。

なお、面内平均反射率は以下のようにして測定した。

各積層体に対し、大型積分球装置（日本分光（株）製、ILV-471）を備えた分光光度計（日本分光（株）製、V-670）を用いて、波長300nm～900nmの光を垂直方向（硬化液晶層の面に対し90°となる角度）から入射し、得られた分光スペクトルからピーク波長を読み取り、ピーク波長における反射率を得た。

上記最表面の硬化液晶層の全面においてピーク波長における反射率を測定し、この平均を面内平均反射率とした。

（評価基準）

A：面内平均反射率が50%以上であった。

B：面内平均反射率が30%以上、且つ50%未満であった。

C：面内平均反射率が30%未満であった。

[0331] ＜耐久性評価＞

分光光度計（日本分光株式会社製、分光光度計V670。以下、本段落において同じ。）を用いて、対象の積層体の透過率を測定した。次に、積層体を80℃のオープン中で240時間静置し、分光光度計を用いて、240時間経過後の積層体の透過率を測定した。

加熱前に測定された透過率に基づいて算出された可視光の反射帯域中心波長と、加熱後に測定された透過率に基づいて算出された可視光の反射帯域中心波長との差 $\Delta\lambda_s$ を求めた。反射帯域中心波長は、分光光度計を用いて得られた透過率グラフを反転させ、単層の場合は反射率Rの30%の反射率を、積層の場合は反射率Rの60%の反射率を示す2つの波長のうちの短波長側の波長 λ_1 及び長波長側の波長 λ_2 に基づいて、 $\lambda_s = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2$ で表される式により求められた。以下の基準に従って、耐久性を評価した。 $\Delta\lambda_s$ が小さいほど、熱環境下での色味の変化が小さい。

（評価基準）

A : $\Delta\lambda_s \leq 10 \text{ nm}$

B : $10 \text{ nm} < \Delta\lambda_s < 20 \text{ nm}$

C : $20 \text{ nm} \leq \Delta\lambda_s$

[0332]

[表1]

基材	基材		第一の硬化液層										接着層		E1-E3	E3/E2	その他層	結晶性		耐折り 撓げ性	光透過 率 (%)	耐久性 (Δ)	
	厚み (μm)	貯蔵弾性率 E1(25℃) (Pa)	処方	層数	膜厚 (μm)	色味	貯蔵弾性率 E3(25℃) (Pa)	貯蔵弾性率 (80℃) (Pa)	貯蔵弾性率 E2(25℃) (Pa)	厚みd (μm)	貯蔵弾性率 E2(25℃) (Pa)	E1,E2,E3 3層の関係	反射率の極 大値を持つ 反射領域 (nm)	反射率の極 大値 (%)									
比較例1	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1	1	4	550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	75	2.5×10^4	E1>E3 >E2	3.1×10^9	0.9×10^5	-	550	48	C	32nm	48%	B	9nm
比較例2	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1	1	4	550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	1	1.4×10^8	E1>E3 >E2	3.1×10^9	1.4	-	550	48	C	32nm	48%	B	3nm
比較例3	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1	1	4	550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	25	7.0×10^4	E1>E3 >E2	3.1×10^9	2.7×10^6	-	550	48	C	19nm	48%	B	6nm
比較例4	PET	50	5.0×10^9	硬化液層11	1	4	550	4.0×10^7	5.0×10^5	0.02	5	4.9×10^6	E1>E2 >E3	4.9×10^9	8.1×10^{-3}	-	550	48	C	16nm	48%	B	72nm
比較例5	CPP	50	3.0×10^6	硬化液層1	1	4	550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E3>E2 >E1	-1.9×10^9	3.9	-	550	48	C	32nm	48%	B	8nm
実施例1	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	4/4	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	9.0×10^5	E1>E3 >E2	3.1×10^9	2.1×10^3	-	550	96	A	4nm	96%	A	12nm
実施例2	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	4/4	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	1.0×10^7	E1>E3 >E2	3.1×10^9	1.9×10^3	-	550	96	A	3nm	96%	A	10nm
実施例3	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	4/4	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	-	550	96	A	2nm	96%	A	8nm
実施例4	PC	50	2.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	4/4	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	0.1×10^9	3.9	-	550	96	A	2nm	96%	A	8nm
実施例5	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	4/4	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	31	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	-	550	96	B	10nm	96%	A	8nm
実施例6	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1	1	4	550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	-	550	48	A	2nm	48%	B	8nm
実施例7	PET	50	5.0×10^9	硬化液層3/ 硬化液層4	2	4/4	550/ 550	2.3×10^9	6.4×10^6	0.8	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	2.7×10^9	4.7	-	550	96	A	2nm	96%	A	26nm
実施例8	PET	50	5.0×10^9	硬化液層5/ 硬化液層6	2	4/4	550/ 550	1.0×10^9	4.5×10^7	0.3	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	4.0×10^9	2.0	-	550	96	A	2nm	96%	A	50nm
実施例9	PET	50	5.0×10^9	硬化液層7/ 硬化液層8	2	4/4	450/ 650	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	-	450/650	48/43	A	2nm	48%	B	8nm
実施例10	PET	50	5.0×10^9	硬化液層9/ 硬化液層10	2	4/4	450/ 500	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	-	475	74	A	2nm	74%	A	6nm
実施例11	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	2/2	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	-	550	76	A	2nm	76%	A	6nm
実施例12	PET	100	5.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	4/4	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	-	550	96	A	2nm	96%	A	8nm
実施例13	PET	50	5.0×10^9	硬化液層1/ 硬化液層2	2	4/4	550/ 550	1.9×10^9	9.0×10^6	1	5	4.9×10^6	E1>E3 >E2	3.1×10^9	3.9	着色層 (10μm)	550	96	A	2nm	96%	A	8nm

[0333] なお、表 1 における反射色味は、波長 300 nm 以上 900 nm 以下の範囲に反射率の極大値を表す。

[0334] 表 1 に示すように、実施例の積層体は、比較例の積層体と比べ、耐折り曲げ性に優れる積層体であった。

また、表 1 に示すように、実施例 1 ～ 13 の積層体は、光輝性に優れるものであり、実施例 1 ～ 7 及び 9 ～ 13 の積層体は、耐久性に優れるものであった。

[0335] 2022 年 2 月 25 日に出願された日本国特許出願 2022-028648 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記載された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
 接着層と、
 コレステリック液晶化合物を含む液晶層を硬化してなる第一の硬化液晶層と、
 をこの順に有し、
 前記基材の25℃における貯蔵弾性率 E_1 、前記接着層の25℃における貯蔵弾性率 E_2 、及び前記第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率 E_3 が、 $E_1 \geq E_3 > E_2$ を満たし、
 前記 E_2 が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ である積層体。
- [請求項2] 前記第一の硬化液晶層の貯蔵弾性率が、25℃～80℃の全範囲において、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上である請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記接着層の厚みが、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である請求項1又は請求項2に記載の積層体。
- [請求項4] 第二の硬化液晶層を更に有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 波長 300 nm 以上 900 nm 以下の範囲に反射率の極大値をもつ反射帯域を少なくとも1つ有する請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項6] 前記反射帯域における反射率の極大値が、40%以上である請求項5に記載の積層体。
- [請求項7] 前記第一の硬化液晶層における重合性基による架橋密度が、 0.8 mol/L 以上である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項8] 重合性基を有する液晶化合物と、光学活性化合物と、光重合開始剤と、を含む組成物を準備することと、
 剥離性基材の上に前記組成物を塗布することと、

前記組成物を光により硬化させ、第一の硬化液晶層を形成することと、

前記第一の硬化液晶層を、接着層を介して別の基材上に積層することと、

をこの順に含み、

前記基材の25℃における貯蔵弾性率 E_1 、前記接着層の25℃における貯蔵弾性率 E_2 、及び前記第一の硬化液晶層の25℃における貯蔵弾性率 E_3 が、 $E_1 \geq E_3 > E_2$ を満たし、

前記 E_2 が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ である

積層体の製造方法。

[請求項9] 請求項1～請求項7のいずれか1項の積層体を備える加飾フィルム。

[請求項10] 請求項1～請求項7のいずれか1項の積層体を備える物品。

[請求項11] 請求項9に記載の加飾フィルムを備える加飾パネル。

[請求項12] 請求項11に記載の加飾パネルを備える表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 7/022(2019.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **G02B 5/22**(2006.01)i; **G02B 5/30**(2006.01)i; **C09K 19/38**(2006.01)n;
C09K 19/54(2006.01)n
 FI: B32B7/022; B32B27/00 B; G02B5/30; G02B5/22; C09K19/54 Z; C09K19/38

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00; G02B5/22; G02B5/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/010445 A1 (FUJIFILM CORP.) 21 January 2021 (2021-01-21) claims, paragraphs [0101]-[0110], [0244]-[0263], examples 15, 17, 24	1, 3, 5-6, 8-12
A	JP 2015-105962 A (ZEON CORP.) 08 June 2015 (2015-06-08) claims, paragraphs [0015], [0016], [0083], example 1	1-12
A	WO 2020/262474 A1 (FUJIFILM CORP.) 30 December 2020 (2020-12-30) claims, paragraphs [0023]-[0035]	1-12
A	JP 2012-201031 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 October 2012 (2012-10-22) claims, paragraph [0022]	1-12
A	JP 2019-38233 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 14 March 2019 (2019-03-14) claims, paragraph [0037]	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2023

Date of mailing of the international search report

09 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/006585

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/010445	A1	21 January 2021	CN	113966478	A	
				TW	202107183	A	
JP	2015-105962	A	08 June 2015	(Family: none)			
WO	2020/262474	A1	30 December 2020	US	2022/0091310	A1	
				claims, paragraphs [0070]-[0090]			
				EP	3992676	A1	
				CN	114008520	A	
				TW	202109086	A	
JP	2012-201031	A	22 October 2012	US	2014/0302293	A1	
				claims, paragraph [0101]			
				EP	2689929	A1	
				KR	10-2014-0010099	A	
				CN	103619587	A	
JP	2019-38233	A	14 March 2019	WO	2019/043542	A1	
				claims, p. 10, lines 12-19			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 7/022(2019.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; G02B 5/22(2006.01)i; G02B 5/30(2006.01)i; C09K 19/38(2006.01)n; C09K 19/54(2006.01)n FI: B32B7/022; B32B27/00 B; G02B5/30; G02B5/22; C09K19/54 Z; C09K19/38		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B1/00-43/00; G02B5/22; G02B5/30 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/010445 A1 (富士フイルム株式会社) 21.01.2021 (2021-01-21) 請求の範囲, [0101]-[0110], [0244]-[0263], 実施例15, 実施例17, 実施例24	1, 3, 5-6, 8-12
A	JP 2015-105962 A (日本ゼオン株式会社) 08.06.2015 (2015-06-08) 特許請求の範囲, [0015]-[0016], [0083], 実施例1	1-12
A	WO 2020/262474 A1 (富士フイルム株式会社) 30.12.2020 (2020-12-30) 請求の範囲, [0023]-[0035]	1-12
A	JP 2012-201031 A (大日本印刷株式会社) 22.10.2012 (2012-10-22) 特許請求の範囲, [0022]	1-12
A	JP 2019-38233 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 14.03.2019 (2019-03-14) 特許請求の範囲, [0037]	1-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.04.2023		国際調査報告の発送日 09.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 増田 亮子 4S 9267 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/006585

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/010445	A1	21.01.2021	CN	113966478	A	
				TW	202107183	A	
JP	2015-105962	A	08.06.2015	(ファミリーなし)			
WO	2020/262474	A1	30.12.2020	US	2022/0091310	A1	
				クレーム, [0070]-[0090]			
				EP	3992676	A1	
				CN	114008520	A	
				TW	202109086	A	
JP	2012-201031	A	22.10.2012	US	2014/0302293	A1	
				クレーム, [0101]			
				EP	2689929	A1	
				KR	10-2014-0010099	A	
				CN	103619587	A	
JP	2019-38233	A	14.03.2019	WO	2019/043542	A1	
				クレーム, 第10頁第12行-第19行			