

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



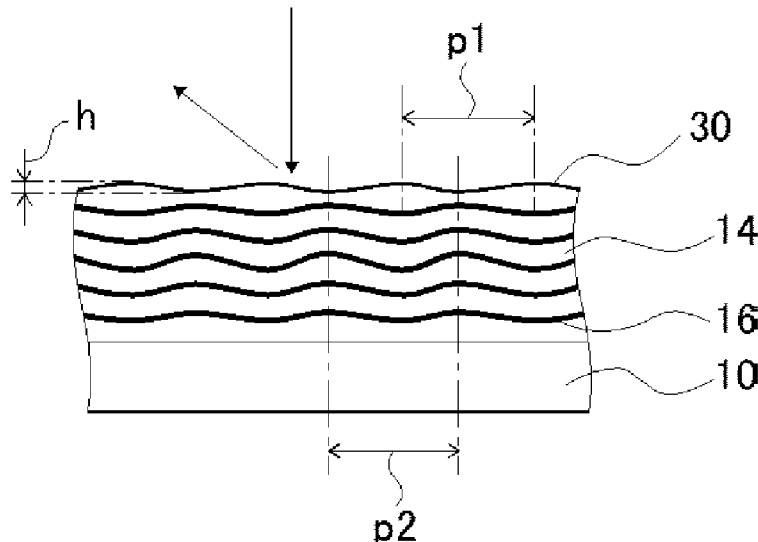
(10) 国際公開番号
WO 2017/169696 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
G02B 5/08 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010004
- (22) 国際出願日: 2017年3月13日(13.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-063809 2016年3月28日(28.03.2016) JP
特願 2017-039430 2017年3月2日(02.03.2017) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 峻也(KATO H Shunya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). ▲高▼砂 理恵(TAKASAGO Rie); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING REFLECTIVE LAYER, AND REFLECTIVE LAYER

(54) 発明の名称: 反射層の製造方法および反射層



(57) Abstract: The present invention provides: a process for producing a reflective layer that has excellent diffuse reflection properties; and a reflective layer. The process for producing a reflective layer of the present invention comprises: a step 1 in which a composition comprising a liquid-crystal compound and a chiral agent is applied to a substrate and the composition is heated to align the liquid-crystal compound, thereby forming a cholesteric liquid-crystal phase; and a step 2 in which the composition is cooled or heated so that the helical twisting power of the chiral agent contained in the composition in the state of the cholesteric liquid-crystal phase increases by at least 5%, thereby forming a reflective layer.

(57) 要約: 本発明は、優れた拡散反射性を有する反射層の製造方法および反射層を提供する。本発明の反射層の製造方法は、液晶化合物およびキラル剤を含む組成物を基板上に塗布し、組成物を加熱して液晶化合物を配向させてコレステリック液晶相とする工程1と、コレステリック液晶相の状態の組成物に含まれるキラル剤の螺旋誘起力が5%以上上昇するように、組成物を冷却または加熱して、反射層を形成する工程2と、を有する。



WO 2017/169696 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 反射層の製造方法および反射層

技術分野

[0001] 本発明は、反射層の製造方法および反射層に関する。

背景技術

[0002] コレステリック液晶相を固定してなる層は、特定の波長域において右円偏光および左円偏光のいずれか一方を選択的に反射させる性質を有する層として知られている。そのため、種々の用途へ展開されており、例えば、位相差層として用いられている（特許文献1）。なお、特許文献1においては、配向膜の配向規制力の方向をランダムな状態とし、この配向膜と接触する液晶化合物のダイレクターの方向をランダムにしている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-49866号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方で、コレステリック液晶相を固定してなる層を投影スクリーンなどの投映像表示用部材へ応用する点からは、視野角の拡大が求められる。

より具体的には、通常、コレステリック液晶相を固定してなる層の表面の法線方向から光が入射した際には、右円偏光および左円偏光のいずれか一方が選択的に反射される。その際、反射が法線方向のみならず、斜め方向へもなされると、斜め方向からの視認性の向上に繋がる。つまり、反射層は、入射光が様々な方向に反射する特性（いわゆる、拡散反射性）に優れることが求められる。

本発明者らは、特許文献1に記載のラビング処理を施していない配向膜を用いて反射層を作製し、その拡散反射性について検討を行ったところ、拡散反射性が昨今の要求レベルを満たしておらず、更なる改良が必要であった。

[0005] 本発明は、上記実情を鑑みて、優れた拡散反射性を有する反射層の製造方法、および、優れた拡散反射性を有する反射層を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題に対して鋭意検討を行ったところ、キラル剤の螺旋誘起力（HTP：Helical Twisting Power）を所定量上昇させる処理を実施することにより、所望の特性を有する反射層を製造できることを知見した。
すなわち、下記構成により、上記課題が解決できることを見出した。

[0007] [1] 液晶化合物およびキラル剤を含む組成物を基板上に塗布し、塗布された組成物を加熱して液晶化合物を配向させてコレステリック液晶相の状態とする工程1と、

コレステリック液晶相の状態の組成物に含まれるキラル剤の螺旋誘起力が5%以上上昇するように、組成物を冷却または加熱して、反射層を形成する工程2と、を有する反射層の製造方法。

[2] 工程2において、キラル剤の螺旋誘起力が10%以上上昇するように、組成物を冷却または加熱する、[1]に記載の反射層の製造方法。

[3] 工程1で形成した塗布層の断面において、コレステリック液晶相に由来する明部および暗部を、基板と平行ではない状態に変化させるように、工程2において組成物を冷却または加熱する、[1]または[2]に記載の反射層の製造方法。

[4] 工程1で形成した塗布層の断面において、コレステリック液晶相に由来する明部および暗部が波状になるように、工程2において組成物を冷却または加熱する、[3]に記載の反射層の製造方法。

[5] 液晶化合物が、重合性基を有する液晶化合物であり、工程2の際に、組成物に硬化処理を施し、コレステリック液晶相を固定化してなる反射層を形成する、または、工程2の後に、組成物に硬化処理を施し、コレステリック液晶相を固定化してなる反射層を形成する工程3をさらに有する、[1]～[4]のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔６〕 工程２におけるコレステリック液晶相の固定化、または、工程３におけるコレステリック液晶相の固定化は、組成物を冷却または加熱した後の構造を固定化するものである、〔５〕に記載の反射層の製造方法。

〔７〕 工程２におけるコレステリック液晶相の固定化、または、工程３におけるコレステリック液晶相の固定化を、光照射による重合反応で行う、〔５〕または〔６〕に記載の反射層の製造方法。

〔８〕 光照射による重合反応がラジカル重合反応である、〔７〕に記載の反射層の製造方法。

〔９〕 工程２において、キラル剤の螺旋誘起力が１２％以上上昇するように、組成物を冷却または加熱する、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔１０〕 工程２において、組成物の温度が３０℃以上下がるように、組成物を冷却する、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔１１〕 基板上に塗布された組成物の膜厚が０．１～２０μｍである、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔１２〕 工程２において、キラル剤の螺旋誘起力が２０以上となるように、組成物を冷却または加熱する、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔１３〕 組成物を構成する化合物の１以上が複数の重合性基を有し、組成物における、複数の重合性基を有する化合物の総含有量が、組成物中の全固形分に対して、８０質量％以上である、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔１４〕 液晶化合物およびキラル剤を含む組成物が、さらに、配向制御剤を含む、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔１５〕 工程２において、最大値が毎秒１℃以上となる冷却速度で組成物を冷却する、〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の反射層の製造方法。

〔０００８〕 〔１６〕 コレステリック液晶相を固定化してなる反射層であって、
反射層の断面において、コレステリック液晶相に由来する明部および暗部

が波状であり、

かつ、表面に、反射層の断面の明部および暗部の波と位相が異なる、周期的な凹凸を有する、反射層。

[17] 表面の凹凸が、コレステリック液晶相の配向の変化によって形成されたものである、[16]に記載の反射層。

[18] 表面の凹凸のピッチが0.5～10 μ mである、[16]または[17]に記載の反射層。

[19] 表面の凹凸の高さが1～500nmである、[16]～[18]のいずれかに記載の反射層。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた拡散反射性を有する反射層の製造方法、および、優れた拡散反射性を有する反射層を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]一般的なコレステリック液晶相状態の層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）で観察した際の模式図である。

[図2]本発明の製造方法で製造した反射層の断面をSEMで観察した際の模式図である。

[図3]本発明の反射層の断面をSEMで観察した際の模式図である。

[図4]反射層1の偏光顕微鏡画像である。

[図5]反射層1の断面SEM観察図である。

[図6]拡散反射性評価で用いられる装置の概略図である。

[図7]反射層13の形状測定レーザマイクロ스코プの表面解析結果である。

[図8]反射層15の断面SEM観察図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート

およびメタクリレートの両方を表す表記であり、「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基の両方を表す表記であり、「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよびメタクリルの両方を表す表記である。

[0012] 本発明の反射層の製造方法においては、コレステリック液晶相の状態の組成物に対して、キラル剤の螺旋誘起力が5%以上上昇するように、冷却処理または加熱処理を施すことにより、拡散反射性に優れる反射層を形成できる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

まず、図1に、一般的なコレステリック液晶相状態の組成物の層を基板上に配置した際の断面模式図を示す。図1に示すように、基板10上に配置されたコレステリック液晶相状態の組成物の層12aの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察すると、通常、明部14と暗部16との縞模様が観察される。すなわち、コレステリック液晶相状態の組成物の層の断面では、明部14と暗部16とを交互に積層した層状構造が観察される。

図1中の1つの明部14とその1つの明部14の上下に配置される2つの暗部16とで、螺旋1ピッチ分に相当する。

一般的に、図1に示すように、明部14および暗部16の縞模様(層状構造)は基板10の表面と平行となるように形成される。このような態様の場合、コレステリック液晶相状態の組成物の層12aの法線方向から光が入射される場合、法線方向に光は反射されるが、斜め方向には光は反射されにくく、拡散反射性に劣る(図1中の矢印参照)。

それに対して、本発明の製造方法によれば、コレステリック液晶相の状態の組成物に対して、キラル剤の螺旋誘起力が5%以上上昇するように、冷却処理または加熱処理を施すことにより、液晶化合物の振れがより強くなり、コレステリック液晶相中の層が傾くように変化する。より具体的には、図1に示すコレステリック液晶相状態の組成物の層12aに対して、所定の処理

を施すことにより、図2に示すように、明部14および暗部16が波状構造（アンジュレーション構造）をとる層12bが得られる。このような波状構造（凹凸構造）を有する層12bに対して、波状構造を有する層12bの法線方向から光が入射されると、図2に示すように、液晶化合物の螺旋軸が傾いている領域があるため、入射光の一部が斜め方向に反射される（図2中の矢印参照）。つまり、本発明の製造方法によって、拡散反射性に優れる反射層が得られる。

[0013] 本発明の反射層の製造方法は、以下の工程1および2を少なくとも有する。

工程1：液晶化合物およびキラル剤を含む組成物を基板上に塗布し、塗布された組成物を加熱して液晶化合物を配向させてコレステリック液晶相の状態とする工程

工程2：コレステリック液晶相の状態の組成物に含まれるキラル剤の螺旋誘起力が5%以上上昇するように、組成物を冷却または加熱して、反射層を形成する工程

以下、各工程で使用される材料、および、各工程の手順について詳述する。

[0014] <工程1>

工程1は、液晶化合物およびキラル剤を含む組成物を基板上に塗布し、塗布された組成物を加熱して液晶化合物を配向させてコレステリック液晶相の状態とする工程である。

以下では、まず、本工程で使用される基板および組成物について詳述し、その後、工程の手順について詳述する。

[0015] （基板）

基板は、後述する組成物の層を支持する板である。なかでも、透明基板であることが好ましい。なお、透明基板とは、可視光の透過率が60%以上である基板を意図し、その透過率は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。

基板を構成する材料は特に制限されず、例えば、セルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、（メタ）アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、アミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、および、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマーなどが挙げられる。

基板には、UV（紫外線）吸収剤、マツト剤微粒子、可塑剤、劣化防止剤、および、剥離剤などの各種添加剤が含まれていてもよい。

なお、基板は、可視光領域で低複屈折性であることが好ましい。例えば、基板の波長550nmにおける位相差は50nm以下が好ましく、20nm以下がより好ましい。

[0016] 基板の厚さは特に制限されないが、薄型化、および、取り扱い性の点から、10～200μmが好ましく、20～100μmがより好ましい。

上記厚さは平均厚さを意図し、基板の任意の5点の厚さを測定し、それらを算術平均したものである。この厚さの測定方法に関しては、後述する反射層（コレステリック液晶相状態の組成物の層12a）の厚さも同様である。

[0017]（液晶化合物）

液晶化合物の種類は、特に制限されない。

一般的に、液晶化合物はその形状から、棒状タイプ（棒状液晶化合物）と円盤状タイプ（ディスコティック液晶化合物、円盤状液晶化合物）とに分類できる。さらに、棒状タイプおよび円盤状タイプには、それぞれ低分子タイプと高分子タイプとがある。高分子とは一般に重合度が100以上のものを指す（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）。本発明では、いずれの液晶化合物を用いることもできる。また、2種以上の液晶化合物を併用してもよい。

[0018] 液晶化合物は、重合性基を有していてもよい。重合性基の種類は特に制限されず、付加重合反応が可能な官能基が好ましく、重合性エチレン性不飽和基または環重合性基がより好ましい。より具体的には、重合性基としては、

(メタ) アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基、エポキシ基、または、オキセタン基が好ましく、(メタ) アクリロイル基がより好ましい。

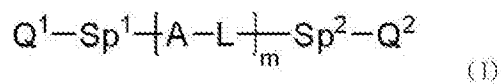
[0019] 液晶化合物としては、反射層の拡散反射性がより優れる点で、以下の式(1)で表される液晶化合物が好ましい。

なかでも、反射層の拡散反射性がより優れる点で、Aで表される置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基の数をmで割った数をmcとしたとき、 $mc > 0.1$ を満たす液晶化合物が好ましく、 $0.4 \leq mc \leq 0.8$ を満たす液晶化合物であるのがより好ましい。

なお、上記mcは、以下の計算式で表される数である。

$mc = (\text{Aで表される置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基の数}) \div m$

[0020] [化1]



[0021] 式中、

Aは、置換基を有していてもよいフェニレン基または置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を示し、Aのうち少なくとも1つは置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を示し、

Lは、単結合、または、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O(CH_2)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=CH-C(=O)O-$ 、および、 $-OC(=O)-CH=CH-$ からなる群から選択される連結基を示し、

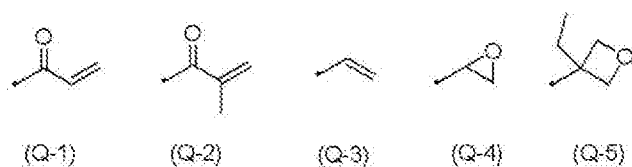
mは3~12の整数を示し、

Sp¹およびSp²は、それぞれ独立に、単結合、または、炭素数1から20

の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および、炭素数 1 から 20 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において 1 つまたは 2 つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、または $-C(=O)O-$ で置換された基からなる群から選択される連結基を示し、

Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、水素原子、または、以下の式 (Q-1) ~ 式 (Q-5) で表される基からなる群から選択される重合性基を示し、ただし Q^1 および Q^2 のいずれか一方は重合性基を示す；

[化2]



[0022] A は、置換基を有していてもよいフェニレン基、または、置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基である。本明細書において、フェニレン基というとき、1, 4-フェニレン基であるのが好ましい。

なお、A のうち少なくとも 1 つは置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基である。

m 個の A は、互いに同一でも異なってもよい。

[0023] m は 3 ~ 12 の整数を示し、3 ~ 9 の整数であるのが好ましく、3 ~ 7 の整数であるのがより好ましく、3 ~ 5 の整数であるのがさらに好ましい。

[0024] 式 (1) 中の、フェニレン基およびトランス-1, 4-シクロヘキシレン基が有していてもよい置換基としては、特に制限されず、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アミド基、アミノ基、およびハロゲン原子、ならびに、上記の置換基を 2 つ以上組み合わせて構成される基からなる群から選択される置換基が挙げられる。また、置換基の例としては、後述の $-C(=O)-X^3-Sp^3-Q^3$ で表される置換基が挙げられる。フェニレン基およびトランス-1, 4-シクロヘキシレン基は、置換基を 1 ~ 4 個有していてもよい。2 個以上の置換基を有するとき、2

個以上の置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

[0025] 本明細書において、アルキル基は直鎖および分岐のいずれでもよい。アルキル基の炭素数は1～30が好ましく、1～10がより好ましく、1～6がさらに好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、および、ドデシル基などが挙げられる。アルコキシ基中のアルキル基の説明も、上記アルキル基に関する説明と同じである。また、本明細書において、アルキレン基というときのアルキレン基の具体例としては、上記のアルキル基の例それぞれにおいて、任意の水素原子を1つ除いて得られる2価の基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、および、ヨウ素原子が挙げられる。

[0026] 本明細書において、シクロアルキル基の炭素数は、3以上が好ましく、5以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下がさらに好ましく、6以下が特に好ましい。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、および、シクロオクチル基などが挙げられる。

[0027] フェニレン基およびトランス-1,4-シクロヘキシレン基が有しているもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、および、 $-C(=O)-X^3-Sp^3-Q^3$ からなる群から選択される置換基が好ましい。ここで、 X^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、もしくは $-N(Sp^4-Q^4)-$ を示すか、または、 Q^3 および Sp^3 と共に環構造を形成している窒素原子を示す。 Sp^3 および Sp^4 は、それぞれ独立に、単結合、または、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH$

—、—N(CH₃)—、—C(=O)—、—OC(=O)—、または—C(=O)O—で置換された基からなる群から選択される連結基を示す。

Q³およびQ⁴はそれぞれ独立に、水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つもしくは2つ以上の—CH₂—が—O—、—S—、—NH—、—N(CH₃)—、—C(=O)—、—OC(=O)—、もしくは—C(=O)O—で置換された基、または式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示す。

[0028] シクロアルキル基において1つまたは2つ以上の—CH₂—が—O—、—S—、—NH—、—N(CH₃)—、—C(=O)—、—OC(=O)—、または—C(=O)O—で置換された基として、具体的には、テトラヒドロフラン基、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、および、モルホルニル基などが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン基が好ましく、2-テトラヒドロフラン基がより好ましい。

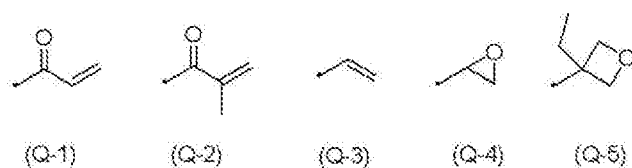
[0029] 式(1)において、Lは、単結合、または、—CH₂O—、—OCH₂—、—(CH₂)₂OC(=O)—、—C(=O)O(CH₂)₂—、—C(=O)O—、—OC(=O)—、—OC(=O)O—、—CH=CH—C(=O)O—、および、—OC(=O)—CH=CH—からなる群から選択される連結基を示す。Lは、—C(=O)O—または—OC(=O)—であるのが好ましい。m個のLは互いに同一でも異なってもよい。

[0030] Sp¹およびSp²は、それぞれ独立に、単結合、または、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の—CH₂—が—O—、—S—、—NH—、—N(CH₃)—、—C(=O)—、—OC(=O)—、または、—C(=O)O—で置換された基からなる群から選択される連結基を示す。Sp¹およびSp²はそれぞれ独立に、両末端にそれぞれ—O—、—OC(=O)—、および、—C(=O)O—からなる群から選択される連結基が結合した炭素数1から10の直鎖のアルキレン基、—OC(=O)—、—

C(=O)O-, -O-, および、炭素数1から10の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される基を1または2以上組み合わせて構成される連結基であるのが好ましく、両末端に-O-がそれぞれ結合した炭素数1から10の直鎖のアルキレン基であるのがより好ましい。

[0031] Q¹およびQ²はそれぞれ独立に、水素原子、または、以下の式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基を示す。ただし、Q¹およびQ²のいずれか一方は重合性基を示す。

[0032] [化3]

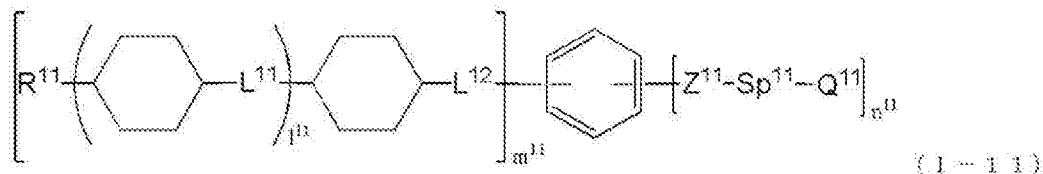


[0033] 重合性基としては、アクリロイル基(式(Q-1))またはメタクリロイル基(式(Q-2))が好ましい。

[0034] 上記液晶化合物の具体例としては、以下の式(1-11)で表される液晶化合物、式(1-21)で表される液晶化合物、式(1-31)で表される液晶化合物が挙げられる。上記以外にも、特開2013-112631号公報の式(1)で表される化合物、特開2010-70543号公報の式(1)で表される化合物、特開2008-291218号公報の式(1)で表される化合物、特許第4725516号の式(1)で表される化合物、特開2013-087109号公報の一般式(II)で表される化合物、特開2007-176927号公報の段落[0043]記載の化合物、特開2009-286885号公報の式(1-1)で表される化合物、WO2014/10325号の一般式(1)で表される化合物、特開2016-81035号公報の式(1)で表される化合物、ならびに、特開2016-121339号公報の式(2-1)および式(2-2)で表される化合物、などに記載の公知の化合物が挙げられる。

[0035] 式(1-11)で表される液晶化合物

[化4]



[0036] 式中、 R^{11} は水素原子、炭素数1から12の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または、 $-Z^{12}-Sp^{12}-Q^{12}$ を示し、

L^{11} は単結合、 $-C(=O)O-$ 、または、 $-O(C=O)-$ を示し、

L^{12} は $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、または、 $-CONR^2-$ を示し、

、

R^2 は、水素原子、または、炭素数1から3のアルキル基を示し、

Z^{11} および Z^{12} はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、または、 $-C(=O)NR^{12}-$ を示し、

R^{12} は水素原子または $-Sp^{12}-Q^{12}$ を示し、

Sp^{11} および Sp^{12} はそれぞれ独立に、単結合、 Q^{11} で置換されていてもよい炭素数1から12の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、または、 Q^{11} で置換されていてもよい炭素数1から12の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において、いずれか1つ以上の $-CH_2-$ を $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q^{11})-$ 、または、 $-C(=O)-$ に置き換えて得られる連結基を示し、

Q^{11} は水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つまたは2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、もしくは $-C(=O)O-$ で置換された基、または、式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基を示し、

Q^{12} は水素原子または式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基を示し、

l^{11} は0～2の整数を示し、

m^{11} は1または2の整数を示し、

n^{11} は1～3の整数を示し、

複数の R^{11} 、複数の L^{11} 、複数の L^{12} 、複数の I^{11} 、複数の Z^{11} 、複数の Sp^{11} 、および、複数の Q^{11} はそれぞれ互いに同じでも異なってもよい。

また、式(1-11)で表される液晶化合物は、 R^{11} として、 Q^{12} が式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基である $-Z^{12}-Sp^{12}-Q^{12}$ を少なくとも1つ含む。

また、式(1-11)で表される液晶化合物は、 Z^{11} が $-C(=O)O-$ または $-C(=O)NR^{12}-$ 、および、 Q^{11} が式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基である $-Z^{11}-Sp^{11}-Q^{11}$ であるのが好ましい。また、式(1-11)で表される液晶化合物は、 R^{11} として、 Z^{12} が $-C(=O)O-$ または $-C(=O)NR^{12}-$ 、および、 Q^{12} が式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基である $-Z^{12}-Sp^{12}-Q^{12}$ であるのが好ましい。

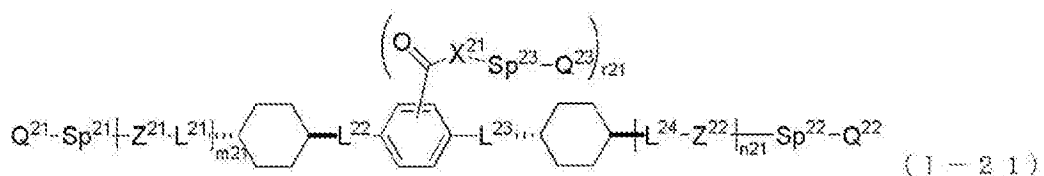
[0037] 式(1-11)で表される液晶化合物に含まれる1,4-シクロヘキシルン基はいずれもトランス-1,4-シクロヘキレン基である。

式(1-11)で表される液晶化合物の好適態様としては、 L^{11} が単結合、 I^{11} が1(ジシクロヘキシル基)、かつ、 Q^{11} が式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基である化合物が挙げられる。

式(1-11)で表される液晶化合物の他の好適態様としては、 m^{11} が2、 I^{11} が0、かつ、2つの R^{11} がいずれも $-Z^{12}-Sp^{12}-Q^{12}$ を表し、 Q^{12} が式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択される重合性基である化合物が挙げられる。

[0038] 式(1-21)で表される液晶化合物

[化5]



[0039] 式中、 Z^{21} および Z^{22} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、または、置換基を有していてもよいフェニレン基を示し、

上記置換基はいずれもそれぞれ独立に、 $-CO-X^{21}-Sp^{23}-Q^{23}$ 、アルキル基、およびアルコキシ基からなる群から選択される1から4個の置換基であり、

m_{21} は1または2の整数を示し、 n_{21} は0または1の整数を示し、

m_{21} が2を示すとき n_{21} は0を示し、

m_{21} が2を示すとき2つの Z^{21} は同一であっても異なってもよく、

Z^{21} および Z^{22} の少なくともいずれか一つは置換基を有していてもよいフェニレン基であり、

L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} および L^{24} はそれぞれ独立に、単結合、または、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O(CH_2)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-CH=CH-C(=O)O-$ 、および $-OC(=O)-CH=CH-$ からなる群から選択される連結基を示し、

X^{21} は $-O-$ 、 $-S-$ 、もしくは $-N(Sp^{25}-Q^{25})-$ を示すか、または、 Q^{23} および Sp^{23} と共に環構造を形成する窒素原子を示し、

r^{21} は1から4の整数を示し、

Sp^{21} 、 Sp^{22} 、 Sp^{23} 、および Sp^{25} はそれぞれ独立に、単結合、または、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、または $-C(=O)O-$ で置換された基からなる群から選択される連結基を示し、

Q^{21} および Q^{22} はそれぞれ独立に、式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、

Q^{23} は水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つもしくは

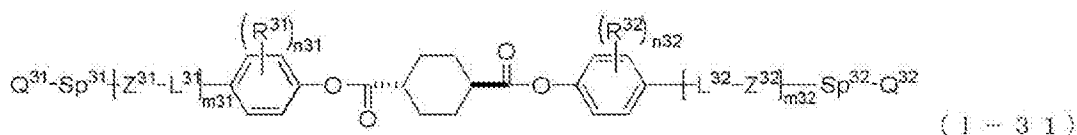
は2つ以上の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、もしくは $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ で置換された基、式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基、または、 X^{21} が Q^{23} および Sp^{23} と共に環構造を形成する窒素原子である場合において単結合を示し、

Q^{25} は、水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つもしくは2つ以上の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、もしくは $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ で置換された基、または、式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、 Sp^{25} が単結合のとき、 Q^{25} は水素原子ではない。

[0040] 式(1-21)で表される液晶化合物は、1,4-フェニレン基およびトランス-1,4-シクロヘキシレン基が交互に存在する構造であることも好ましく、例えば、 m_{21} が2であり、 n_{21} が0であり、かつ、 Z^{21} が Q^{21} 側からそれぞれ置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基であるか、または、 m_{21} が1であり、 n_{21} が1であり、 Z^{21} が置換基を有していてもよいアリーレン基であり、かつ、 Z^{22} が置換基を有していてもよいアリーレン基である構造が好ましい。

[0041] 式(1-31)で表される液晶化合物；

[0042] [化6]



[0043] 式中、 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、および、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}^{31}-\text{Sp}^{33}-\text{Q}^{33}$ からなる群から選択される基であり、 n_{31} および n_{32} はそれぞれ独立に、0～4の整数を示し、 X^{31} は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、もしくは $-\text{N}(\text{Sp}^{34}-\text{Q}^{34})-$ を示すか、

または、 Q^{33} および $S p^{33}$ と共に環構造を形成している窒素原子を示し、

Z^{31} は、置換基を有していてもよいフェニレン基を示し、

Z^{32} は、置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、または、置換基を有していてもよいフェニレン基を示し、

上記置換基はいずれもそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、および、 $-C(=O)-X^{31}-S p^{33}-Q^{33}$ からなる群から選択される1から4個の置換基であり、

m_{31} は1または2の整数を示し、 m_{32} は0~2の整数を示し、

m_{31} および m_{32} が2を示すとき2つの Z^{31} 、 Z^{32} は同一であっても異なってもよく、

L^{31} および L^{32} はそれぞれ独立に、単結合、または、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O(CH_2)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-CH=CH-C(=O)O-$ 、および $-OC(=O)-CH=CH-$ からなる群から選択される連結基を示し、

$S p^{31}$ 、 $S p^{32}$ 、 $S p^{33}$ および $S p^{34}$ はそれぞれ独立に、単結合、または、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、または $-C(=O)O-$ で置換された基からなる群から選択される連結基を示し、

Q^{31} および Q^{32} はそれぞれ独立に、式(Q-1)~式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、

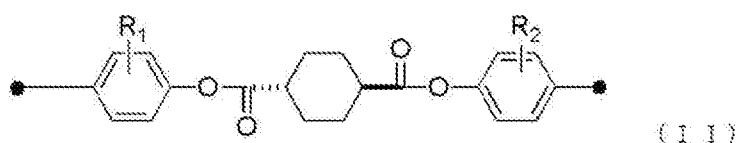
Q^{33} および Q^{34} はそれぞれ独立に、水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つもしくは2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、もしくは $-C(=O)O-$ で置換された基、または、式(Q-1)~式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、 Q^{33} は X^{31} およ

び $S p^{33}$ と共に環構造を形成している場合において、単結合を示してもよく、 $S p^{34}$ が単結合のとき、 Q^{34} は水素原子ではない。

式 (1-31) で表される液晶化合物として、特に好ましい化合物としては、 Z^{32} がフェニレン基である化合物および m^{32} が 0 である化合物が挙げられる。

[0044] 式 (I) で表される化合物は、以下の式 (II) で表される部分構造を有することも好ましい。

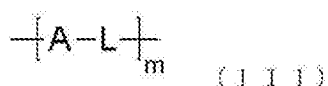
[化7]



式 (II) において、黒丸は、式 (I) の他の部分との結合位置を示す。

式 (II) で表される部分構造は式 (I) 中の下記式 (III) で表される部分構造の一部として含まれていればよい。

[0045] [化8]



[0046] 式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、および、 $-C(=O)-X^3-S p^3-Q^3$ で表される基からなる群から選択される基である。ここで、 X^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、もしくは $-N(S p^4-Q^4)-$ を示すか、または、 Q^3 および $S p^3$ と共に環構造を形成している窒素原子を示す。 X^3 は単結合または $-O-$ であることが好ましい。 R^1 および R^2 は、 $-C(=O)-X^3-S p^3-Q^3$ であることが好ましい。また、 R^1 および R^2 は、互いに同一であることが好ましい。 R^1 および R^2 のそれぞれのフェニレン基への結合位置は特に制限されない。

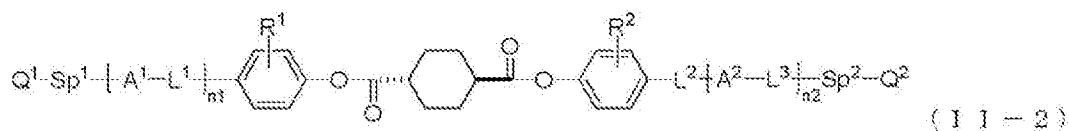
[0047] $S p^3$ および $S p^4$ はそれぞれ独立に、単結合、または、炭素数 1 から 20 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および、炭素数 1 から 20 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において 1 つまたは 2 つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-$

S—、—NH—、—N(CH₃)—、—C(=O)—、—OC(=O)—、または—C(=O)O—で置換された基からなる群から選択される連結基を示す。Sp³およびSp⁴としては、それぞれ独立に、炭素数1から10の直鎖または分岐のアルキレン基が好ましく、炭素数1から5の直鎖のアルキレン基がより好ましく、炭素数1から3の直鎖のアルキレン基がさらに好ましい。

Q³およびQ⁴はそれぞれ独立に、水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つもしくは2つ以上の—CH₂—が—O—、—S—、—NH—、—N(CH₃)—、—C(=O)—、—OC(=O)—もしくは—C(=O)O—で置換された基、または、式(Q-1)～式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示す。

[0048] 式(1)で表される化合物は、例えば、以下式(II-2)で表される構造を有することも好ましい。

[0049] [化9]



[0050] 式中、A¹およびA²はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基または置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキレン基を示し、上記置換基はいずれもそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、および、—C(=O)—X³—Sp³—Q³からなる群から選択される1から4個の置換基であり、

L¹、L²およびL³は単結合、または、—CH₂O—、—OCH₂—、—(CH₂)₂OC(=O)—、—C(=O)O(CH₂)₂—、—C(=O)O—、—OC(=O)—、—OC(=O)O—、—CH=CH—C(=O)O—、および、—OC(=O)—CH=CH—からなる群から選択される連結基を示し、

n₁およびn₂はそれぞれ独立に、0から9の整数を示し、かつn₁+n₂は9以下である。

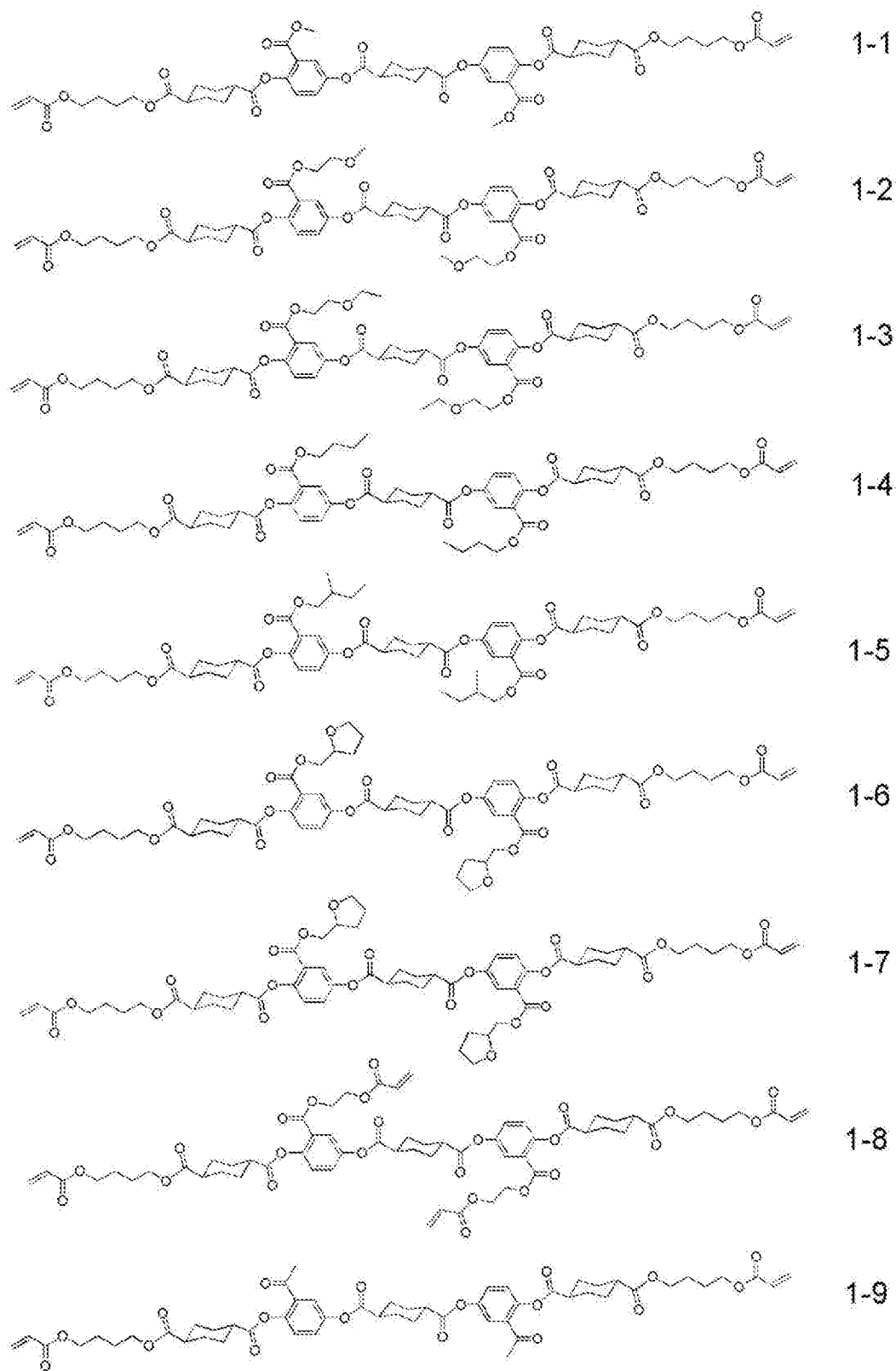
Q¹、Q²、Sp¹、および、Sp²の定義は、上記式(1)中の各基の定義と

同義である。 X^3 、 $S p^3$ 、 Q^3 、 R^1 、および、 R^2 の定義は、上記式 (II) 中の各基の定義と同義である。

[0051] 式 (I) で表される液晶化合物であって、 $0.4 \leq m c \leq 0.8$ を満たす液晶化合物としては、以下が例示される。

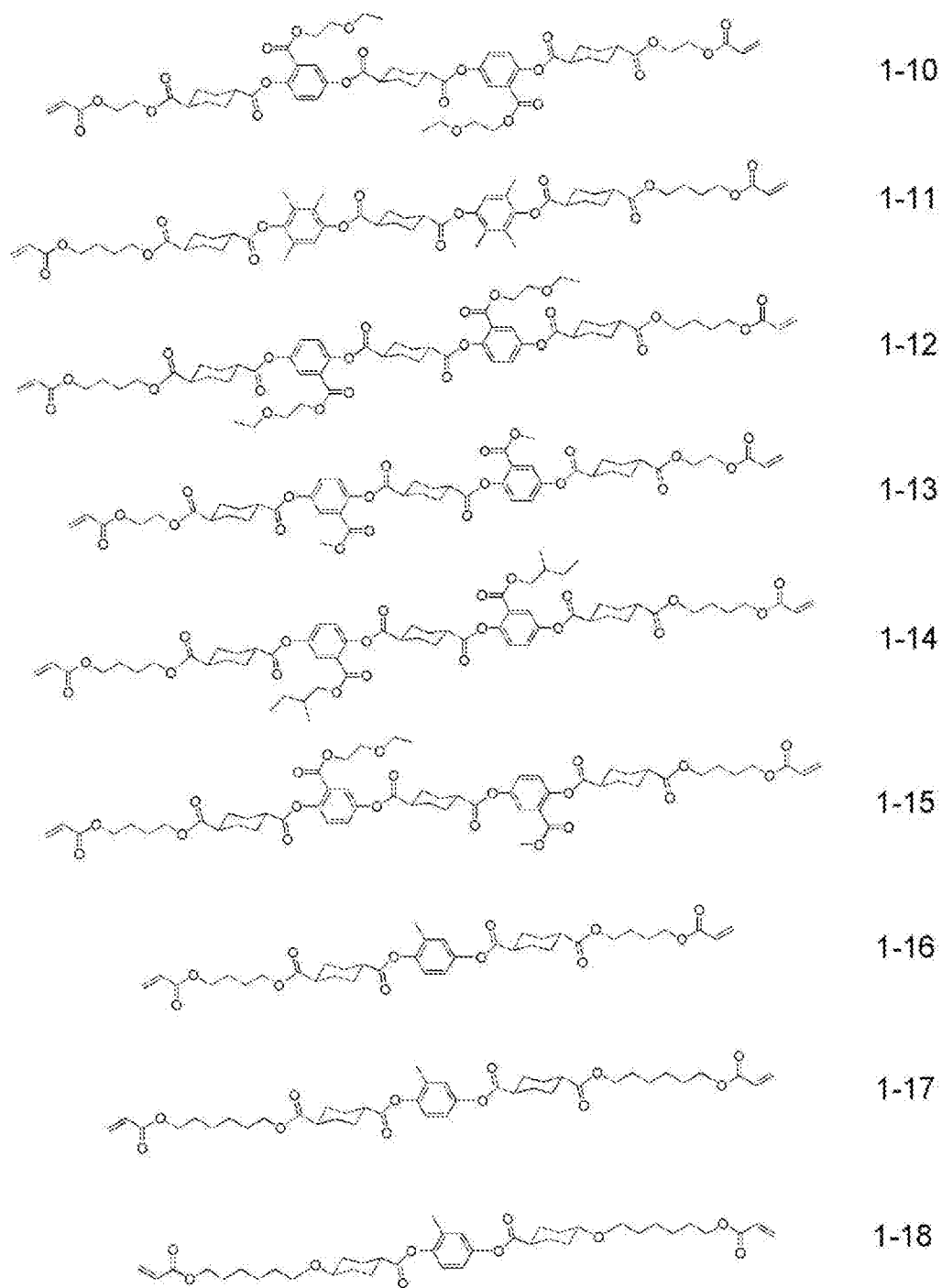
[0052]

[化10]



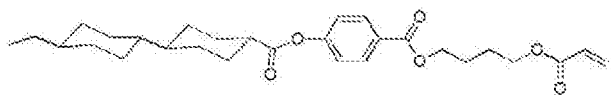
[0053]

[化11]

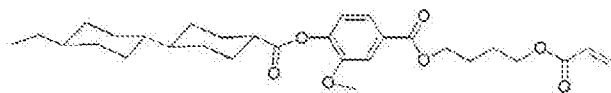


[0054]

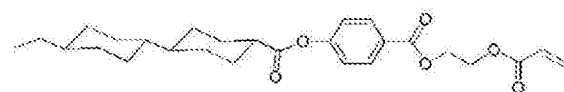
[化12]



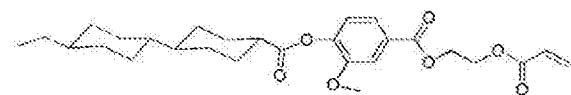
1-19



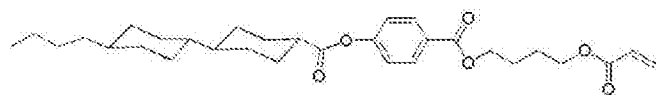
1-20



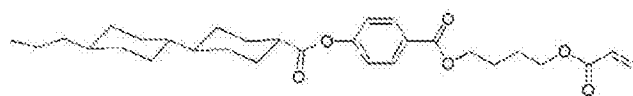
1-21



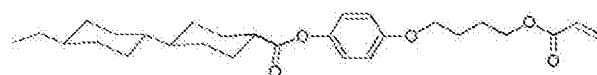
1-22



1-23



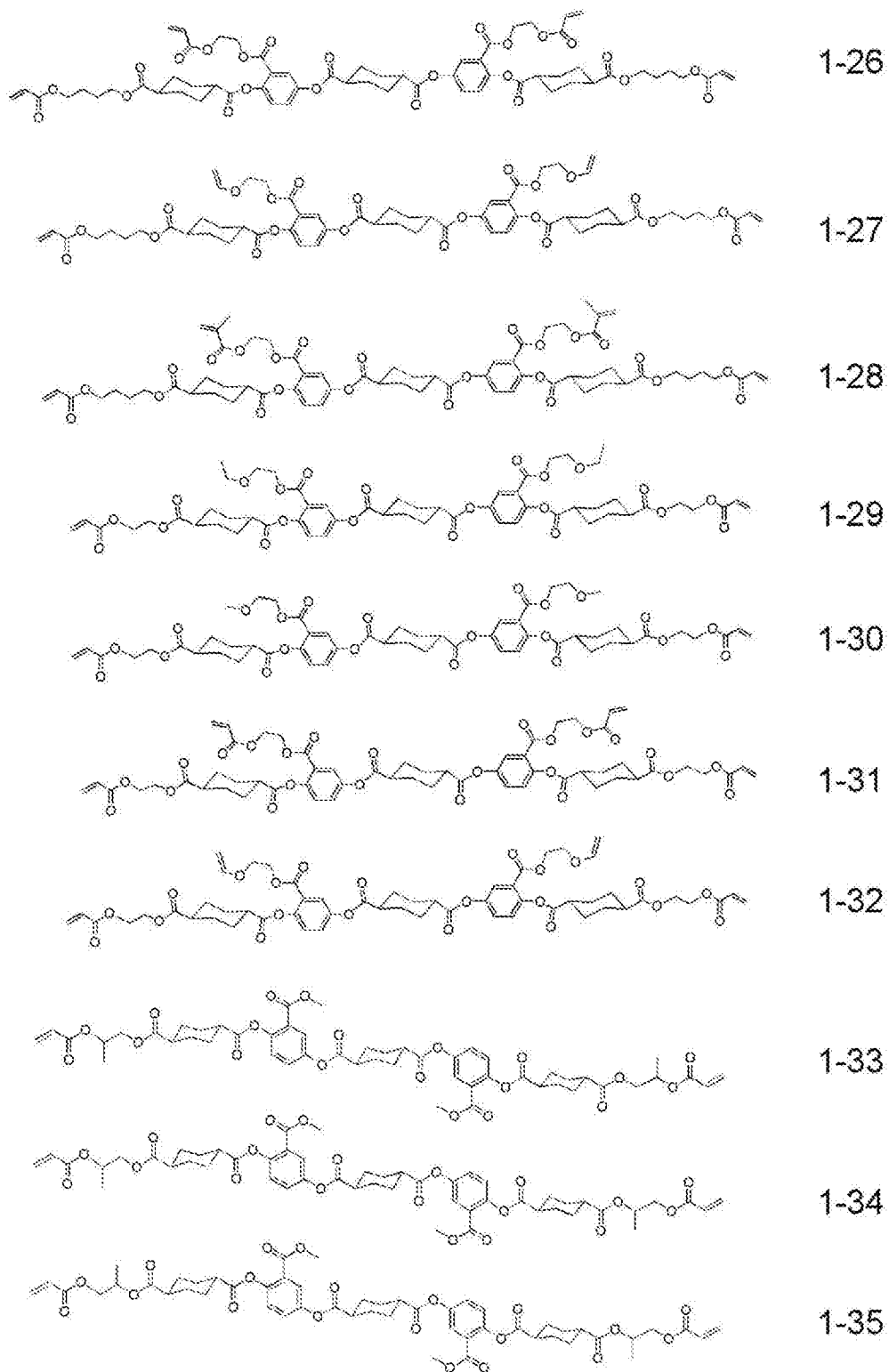
1-24



1-25

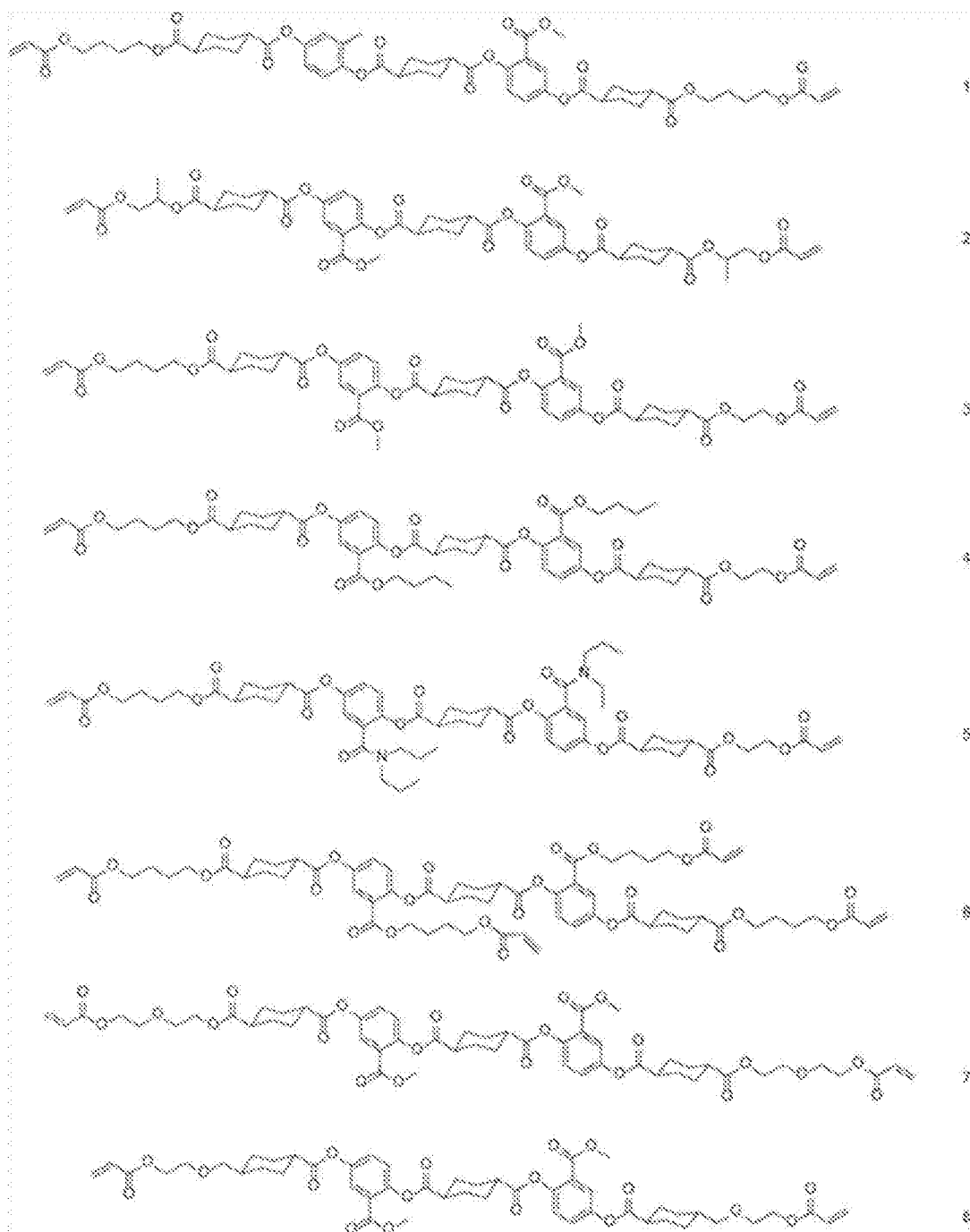
[0055]

[化13]



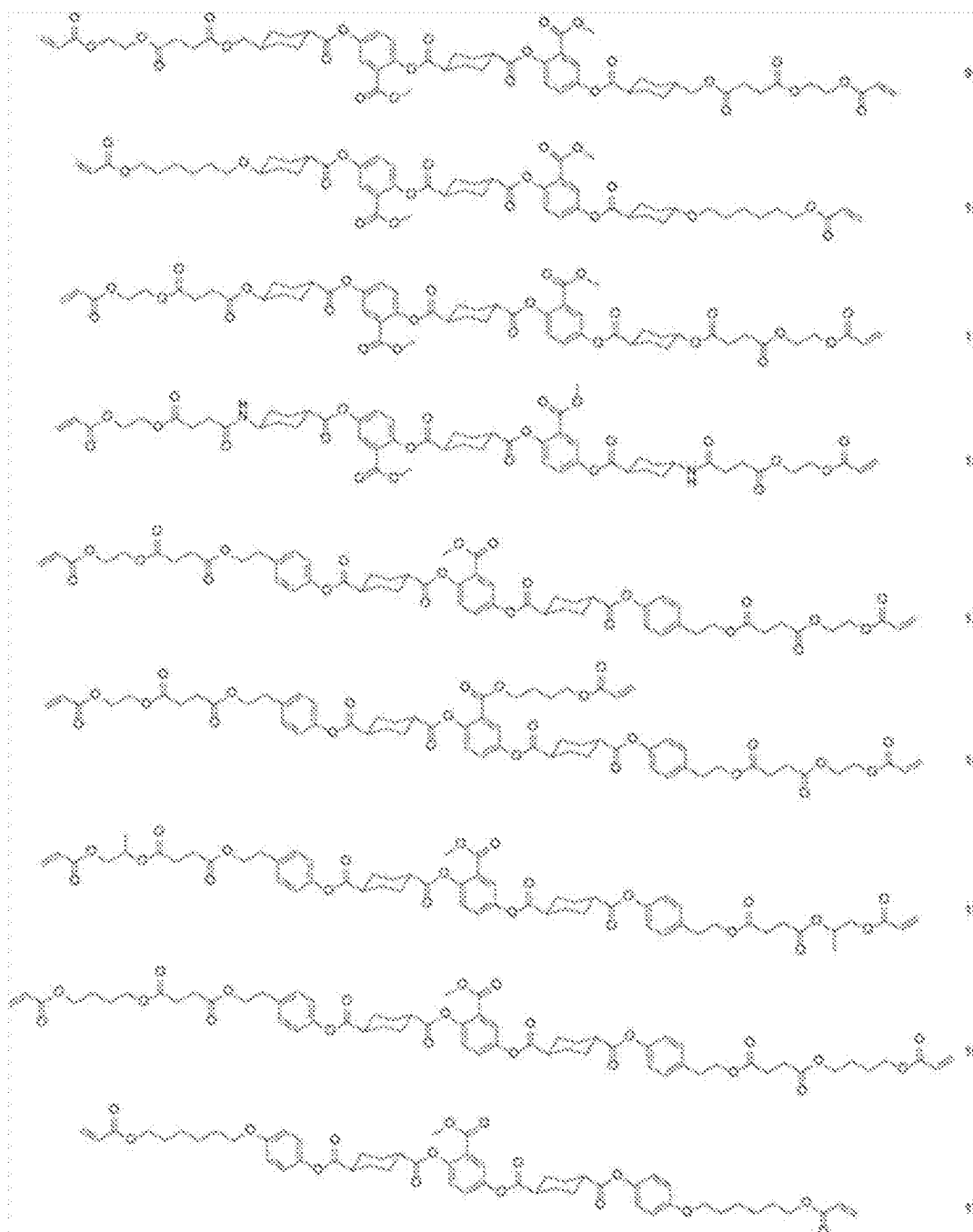
[0056]

[化14]



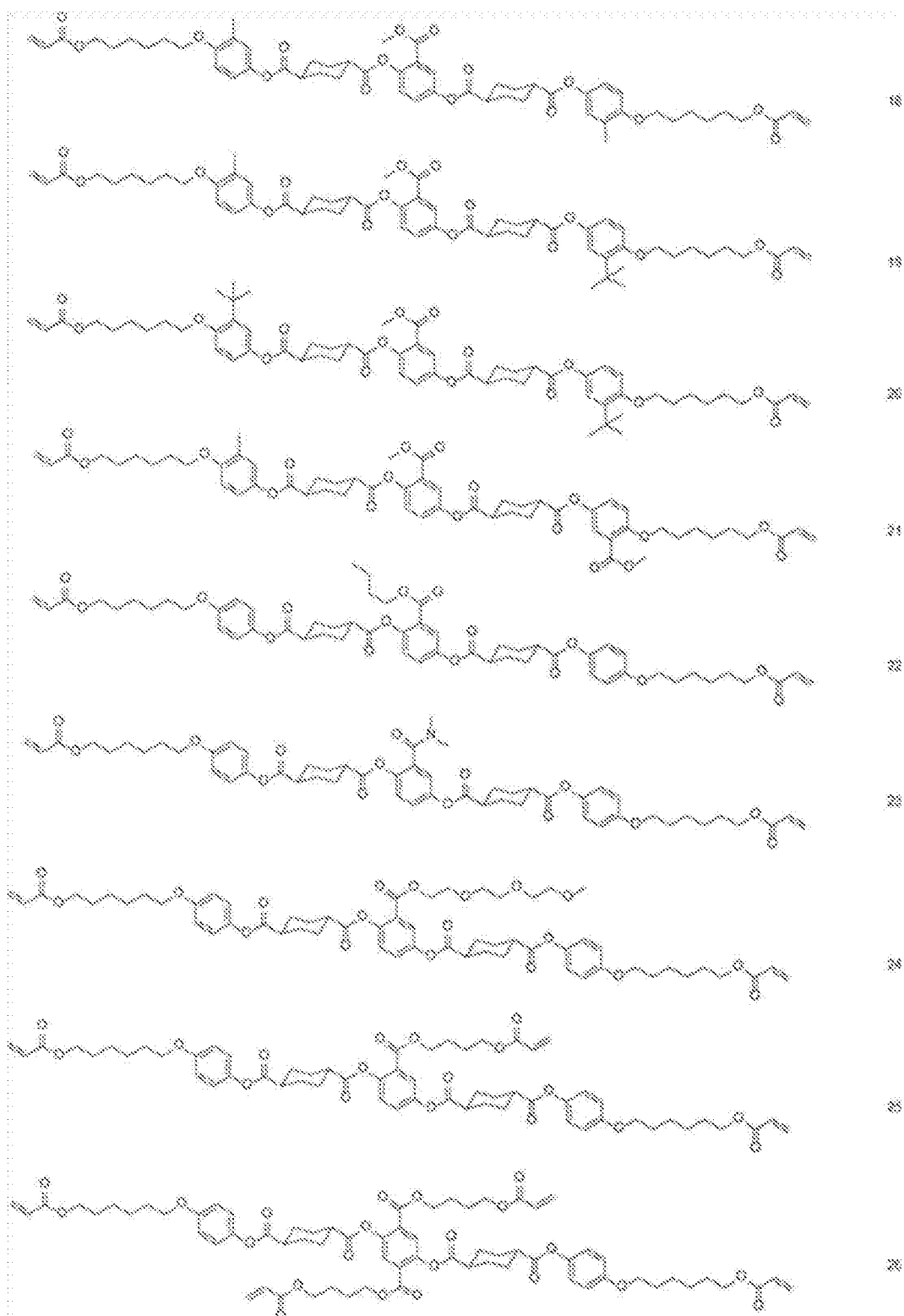
[0057]

[化15]



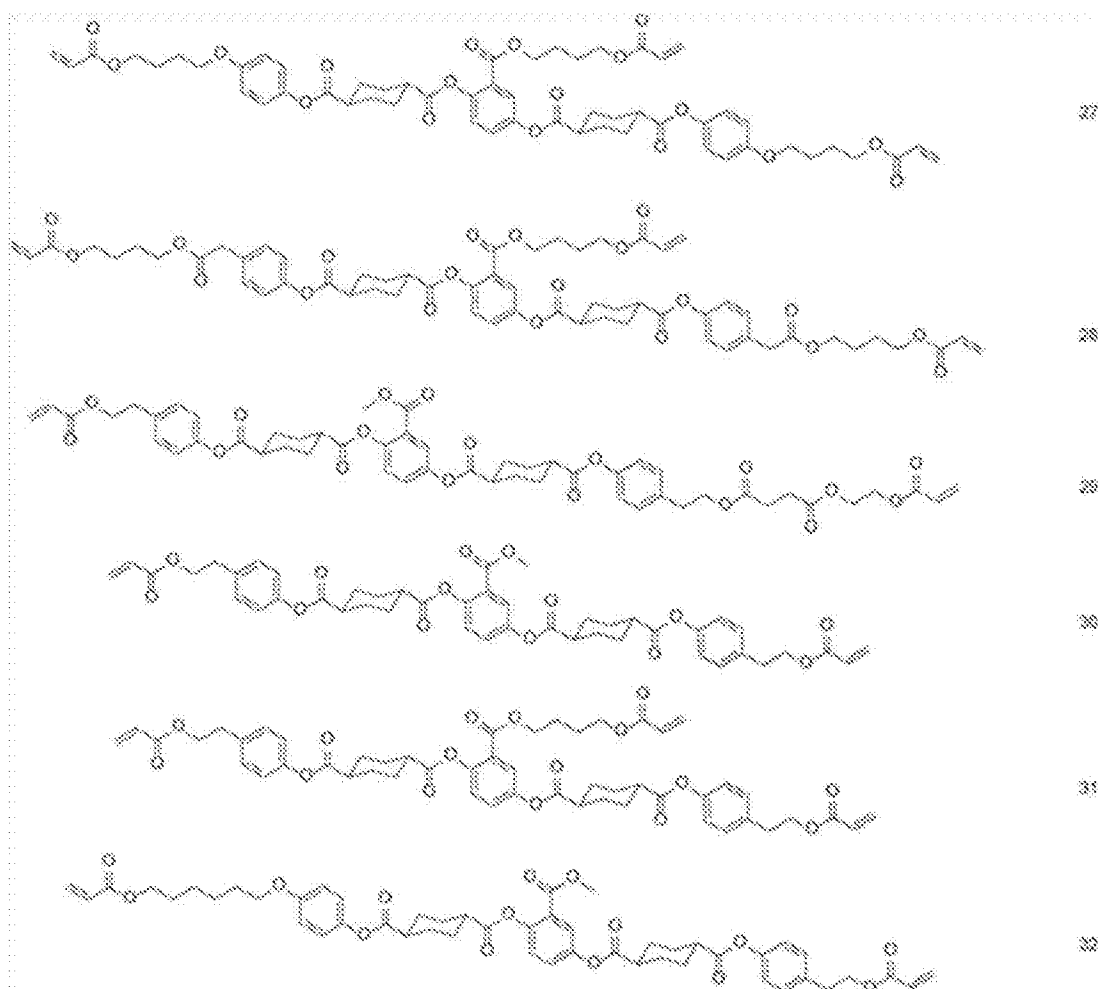
[0058]

[化16]



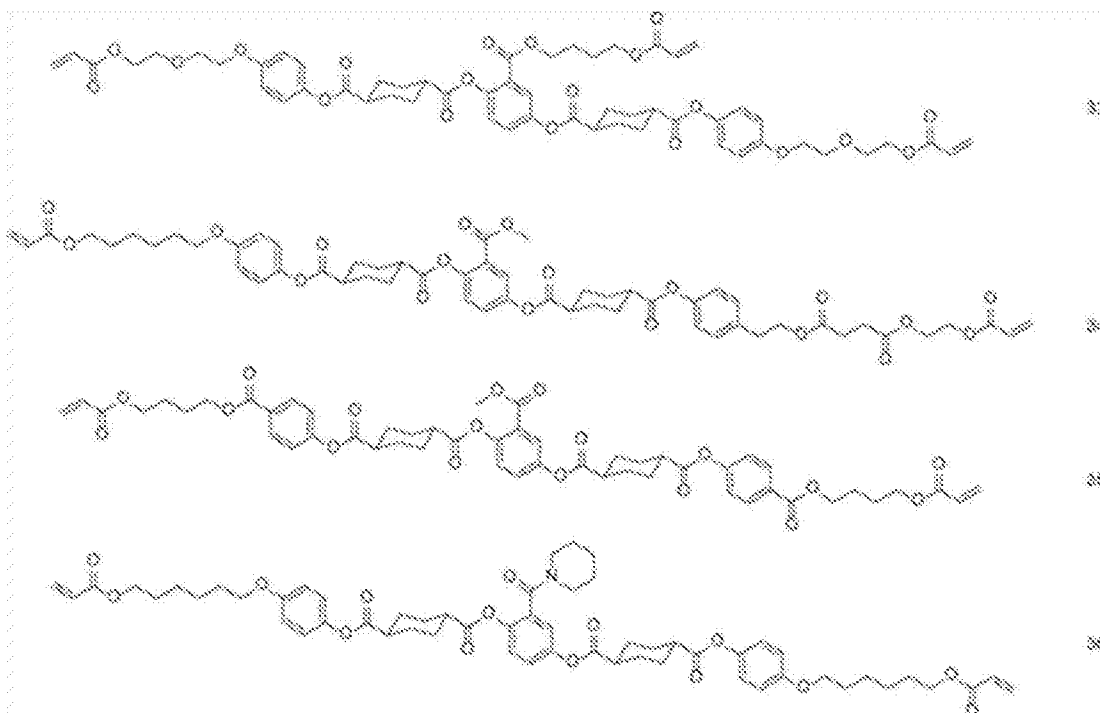
[0059]

[化17]

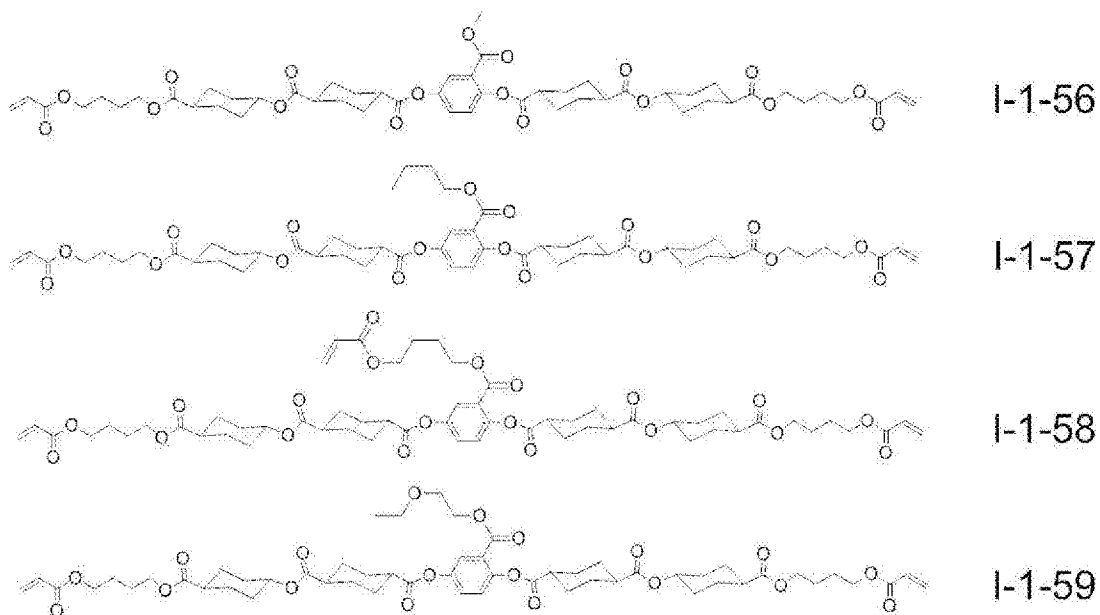


[0060]

[化18]



[0061] [化19]

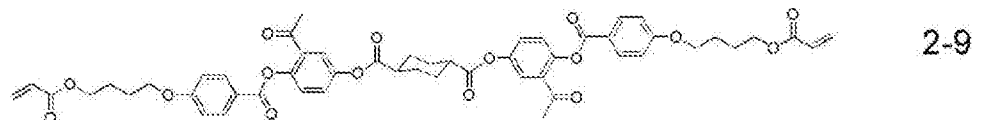
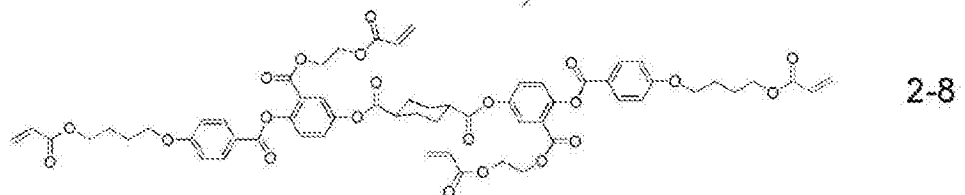
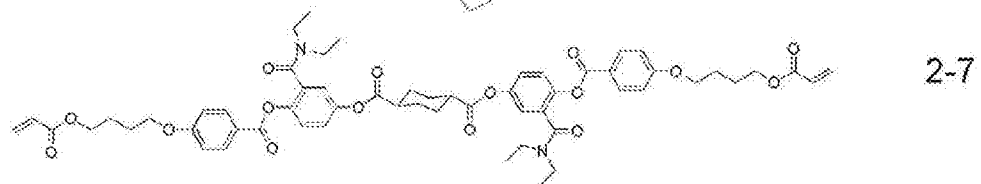
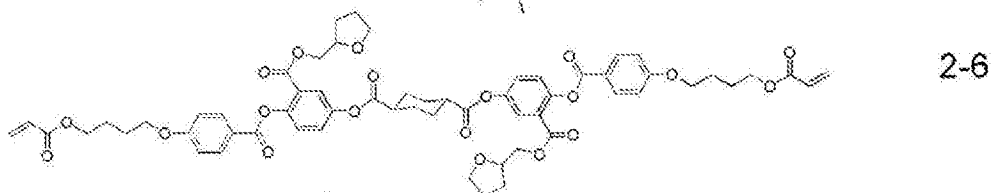
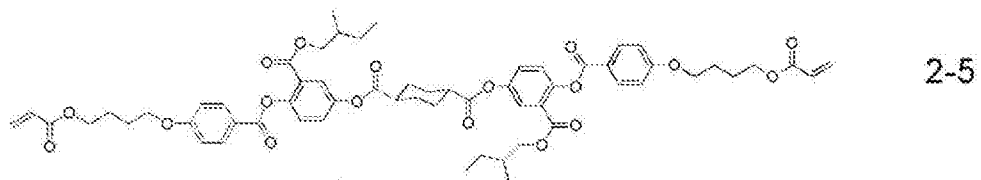
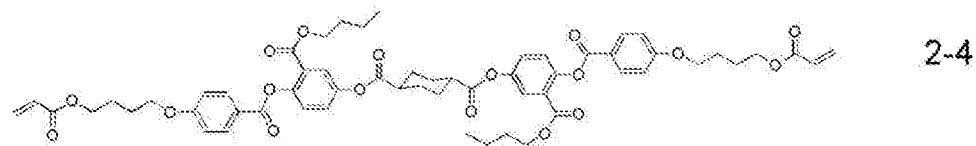
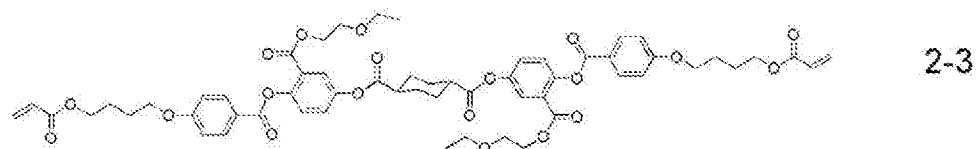
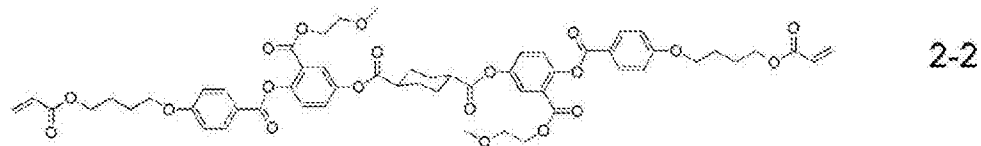
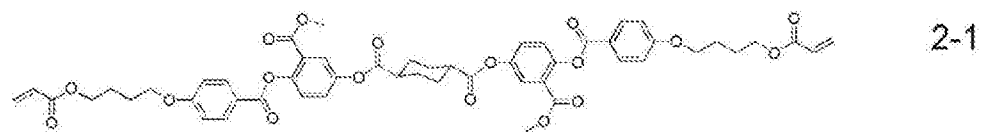


[0062] なお、液晶化合物は2種以上併用して用いてもよい。例えば、式(1)で表される液晶化合物を2種以上併用してもよい。

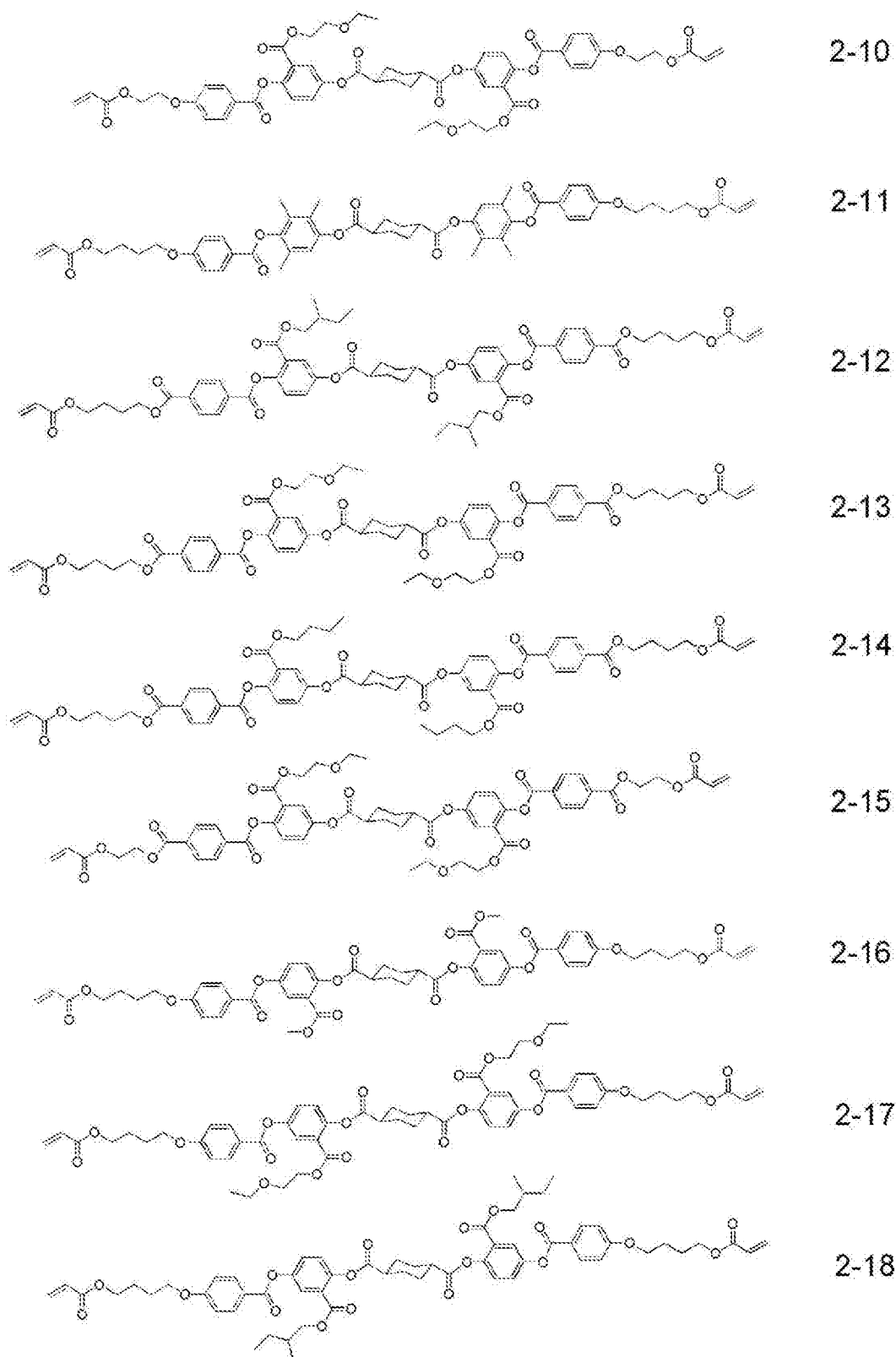
なかでも、上記式(1)で表される液晶化合物であって、 $0.4 \leq m_c \leq 0.8$ を満たす液晶化合物と共に、式(1)で表される液晶化合物であって、 $0.1 < m_c < 0.3$ を満たす液晶化合物を用いるのが好ましい。

[0063] 式(1)で表される液晶化合物であって、 $0.1 < m < 0.3$ を満たす液晶化合物としては、以下が例示される。

[化20]

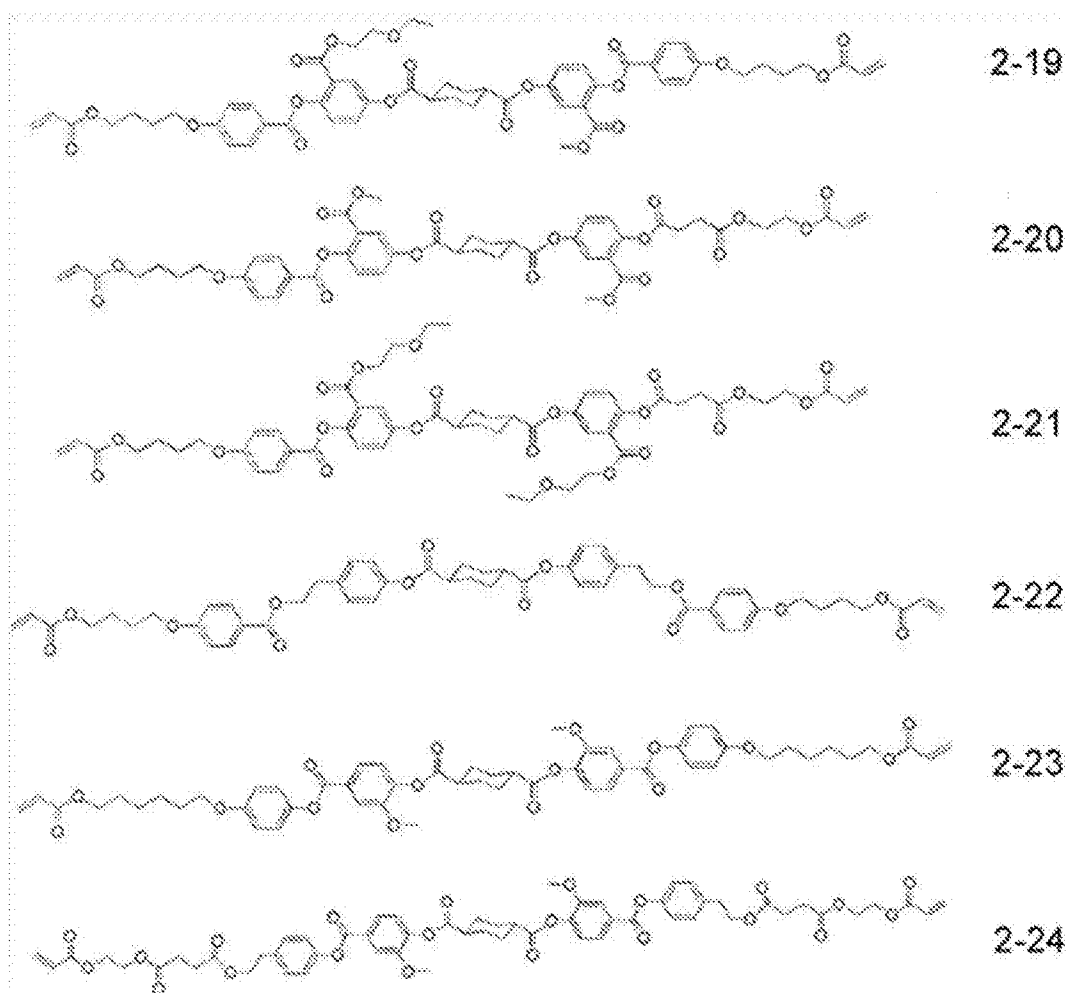


[0064] [化21]



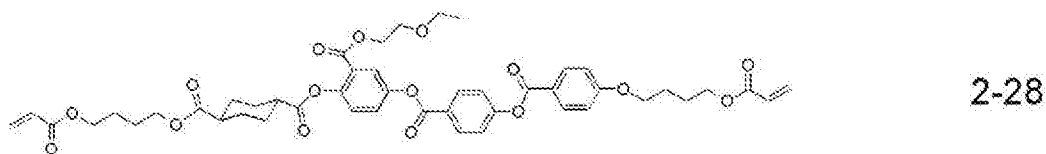
[0065]

[化22]

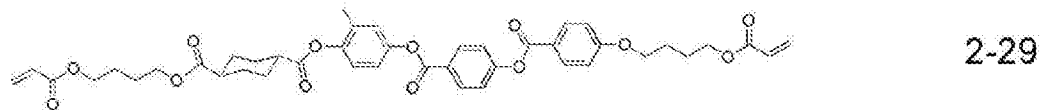


[0066]

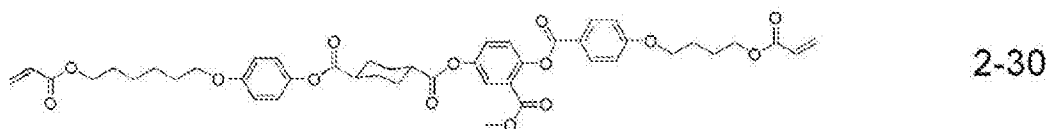
[化23]



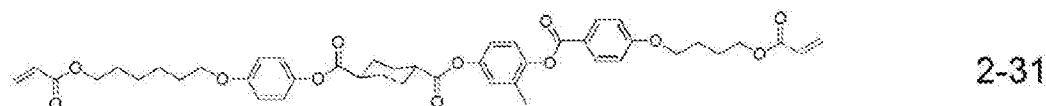
2-28



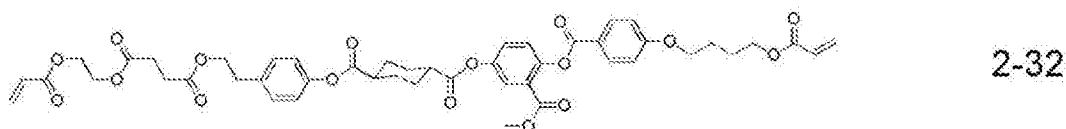
2-29



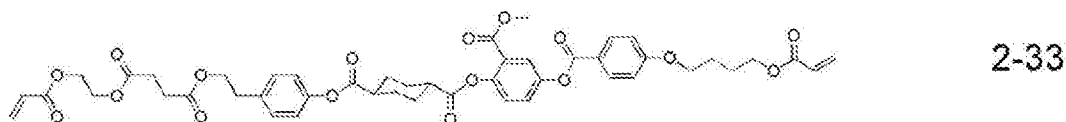
2-30



2-31



2-32

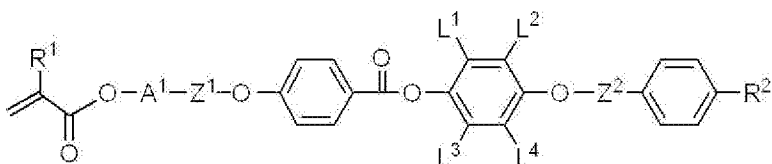


2-33

[0067] 本発明に用いる液晶化合物としては、特開2014-198814号公報に記載される、以下の式(ⅠV)で表される化合物、特に、式(ⅠV)で表される1つの(メタ)アクリレート基を有する重合性液晶化合物も、好適に利用される。

[0068] 式(ⅠV)

[化24]



[0069] 式(ⅠV)中、A¹は、炭素数2～18のアルキレン基を表し、アルキレン基中の1つのCH₂または隣接していない2つ以上のCH₂は、-O-で置換されていてもよい；

Z¹は、-C(=O)-、-O-C(=O)-または単結合を表し；

Z^2 は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-CH=CH-$ を表し；

R^1 は、水素原子またはメチル基を表し；

R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、置換基を有していてもよいフェニル基、ビニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アセトキシ基、N-アセチルアミド基、アクリロイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、マレイミド基、メタクリロイルアミノ基、アリルオキシ基、アリルオキシカルバモイル基、アルキル基の炭素数が1～4であるN-アルキルオキシカルバモイル基、N-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシ基、N-(2-アクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシ基、または、以下の式(ⅠV-2)で表される構造を表し；

L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素数2～4のアシル基、ハロゲン原子または水素原子を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 のうち少なくとも1つは水素原子以外の基を表す。

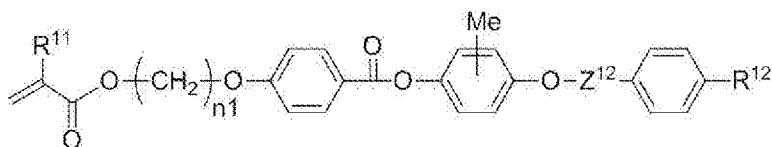
[0070] $-Z^5-T-S_p-P$ 式(ⅠV-2)

式(ⅠV-2)中、Pはアクリル基、メタクリル基または水素原子を表し、 Z^5 は単結合、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)NR^1-$ (R^1 は水素原子またはメチル基を表す)、 $-NR^1C(=O)-$ 、 $-C(=O)S-$ 、または、 $-SC(=O)-$ を表し、Tは1, 4-フェニレンを表し、 S_p は置換基を有していてもよい炭素数1～12の2価の脂肪族基を表し、脂肪族基中の1つの CH_2 または隣接していない2以上の CH_2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ で置換されていてもよい。

[0071] 上記式(ⅠV)で表される化合物は、以下の式(V)で表される化合物であることが好ましい。

式(V)

[化25]



式 (V) 中、 n_1 は 3 ～ 6 の整数を表し；

R^{11} は水素原子またはメチル基を表し；

Z^{12} は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-CH=CH-$ を表し；

R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ～ 4 の直鎖アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、アリルオキシ基、または、以下の式 (IV-3) で表される構造を表す。



式 (IV-3) 中、 P はアクリル基またはメタクリル基を表し；

Z^{51} は、 $-C(=O)O-$ 、または、 $-OC(=O)-$ を表し； T は 1, 4-フェニレンを表し；

Sp は置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 6 の 2 価の脂肪族基を表す。この脂肪族基中の 1 つの CH_2 または隣接していない 2 以上の CH_2 は、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ で置換されていてもよい。

[0072] 上記 n_1 は 3 ～ 6 の整数を表し、3 または 4 であることが好ましい。

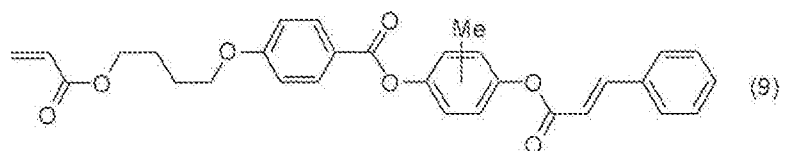
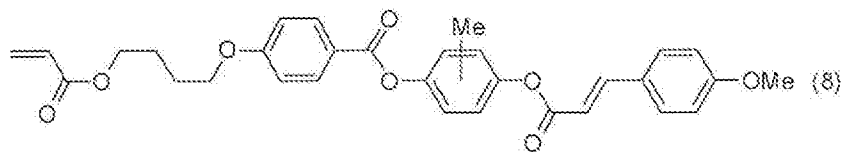
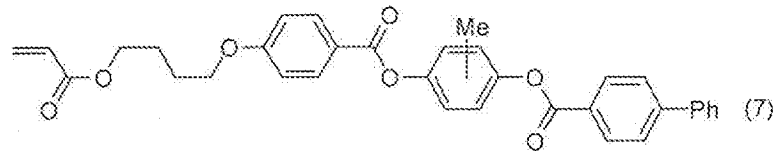
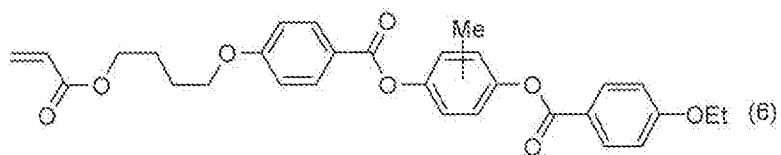
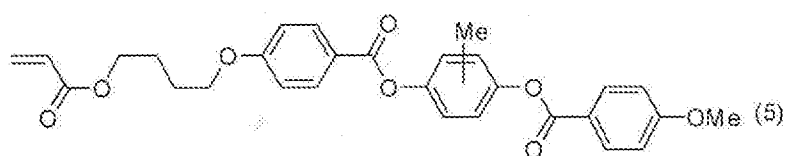
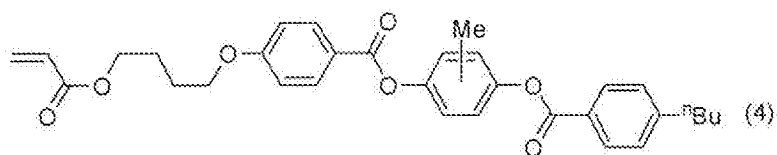
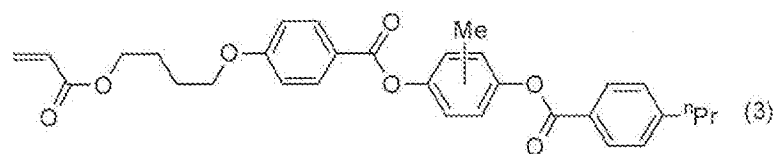
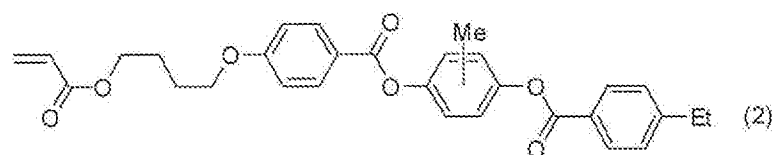
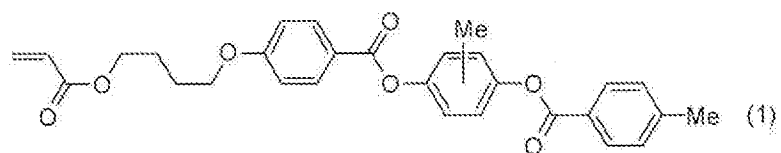
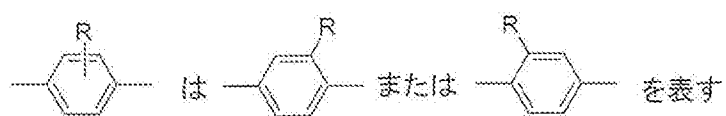
上記 Z^{12} は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-CH=CH-$ を表し、 $-C(=O)-$ を表すことが好ましい。

上記 R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ～ 4 の直鎖アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、アリルオキシ基、または、上記式 (IV-3) で表される基を表し、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、または、上記式 (IV-3) で表される基を表すことが好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、また

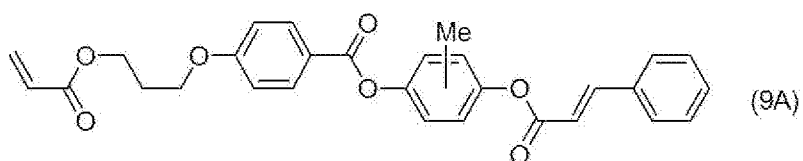
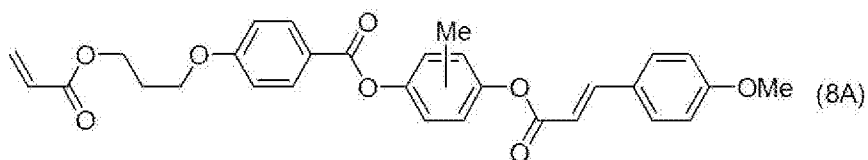
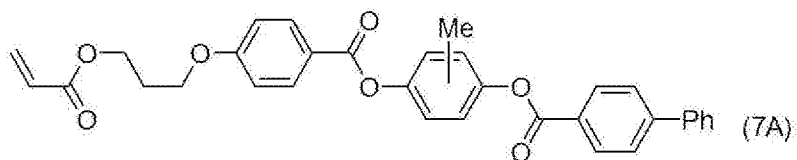
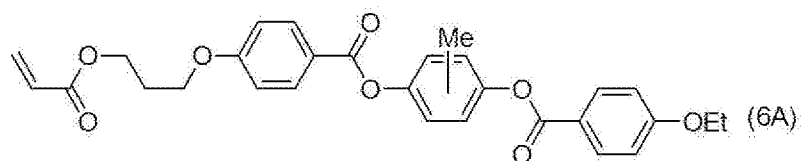
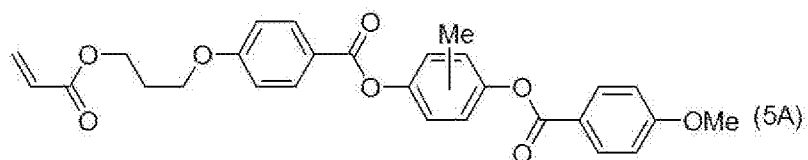
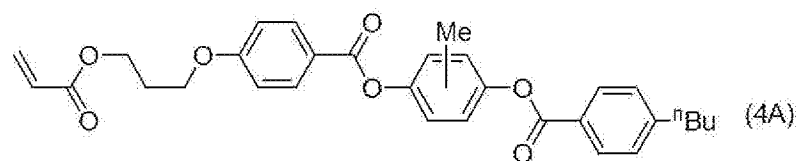
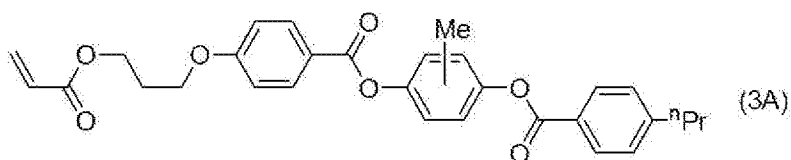
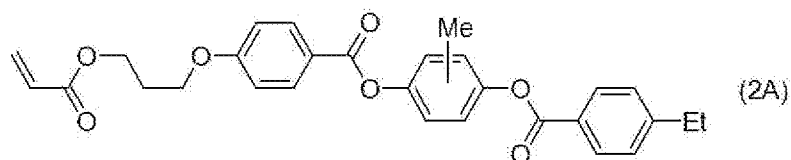
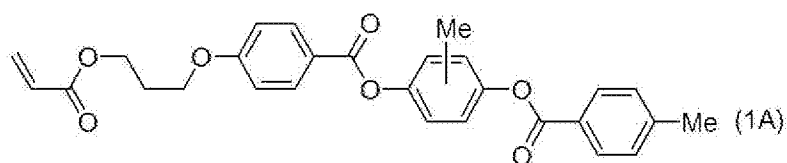
は、上記式（ⅠⅤ－３）で表される構造を表すことがより好ましい。

[0073] 以下に、上記式（ⅠⅤ）で表される化合物の具体例を示す。ただし、本発明において、式（ⅠⅤ）で表される化合物は、これらに制限はされない。

[化26]

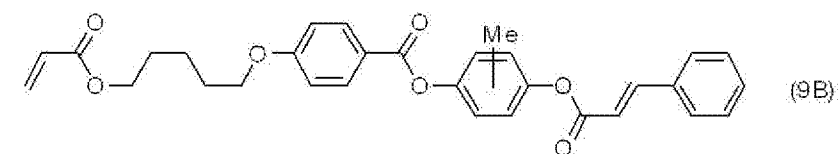
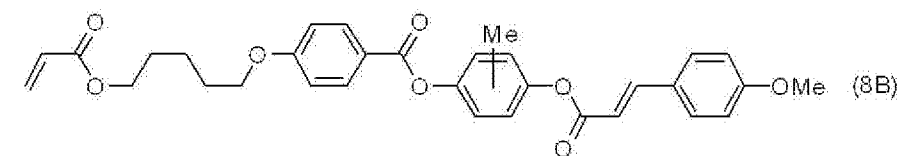
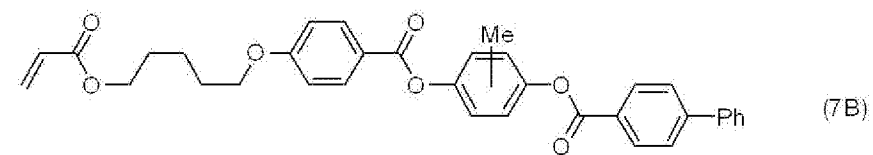
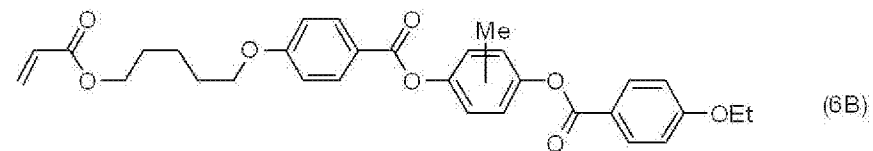
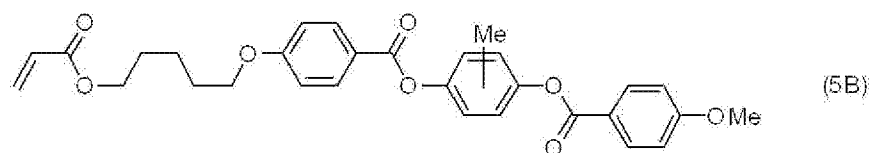
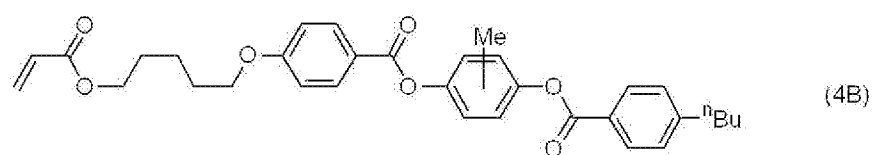
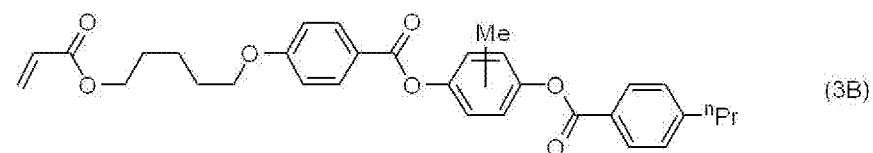
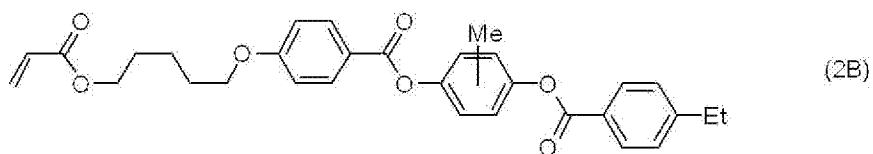
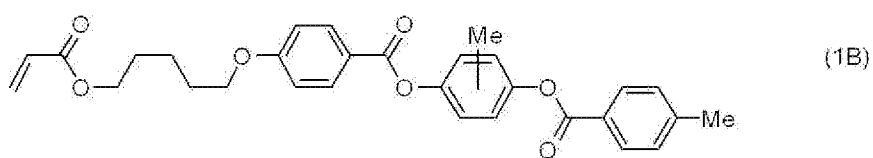


[0074] [化27]



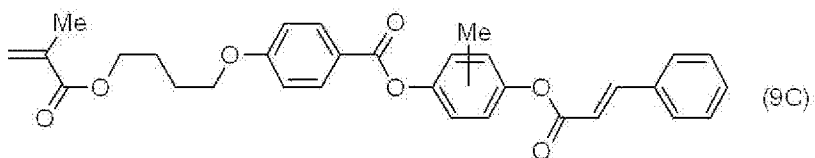
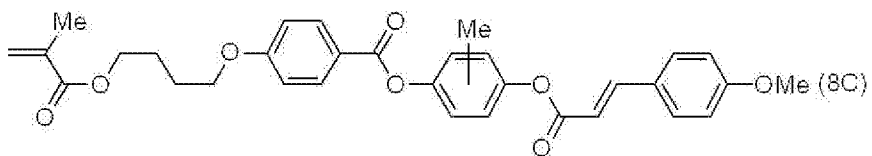
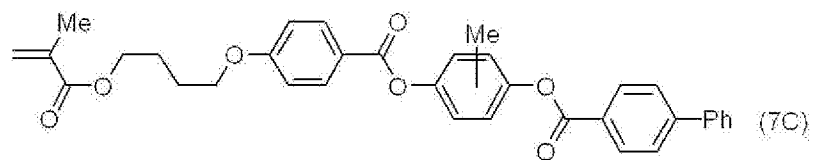
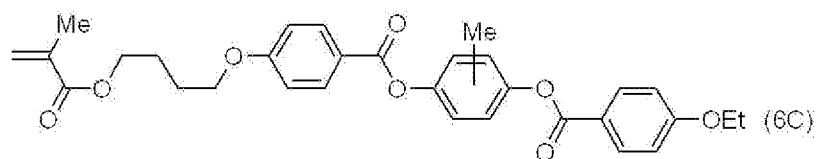
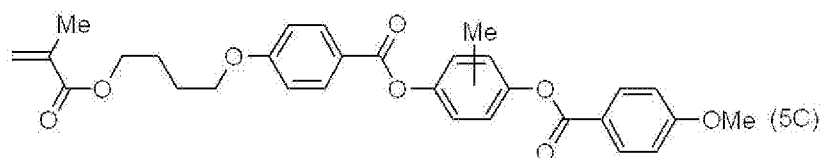
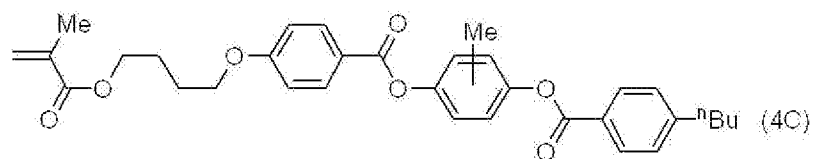
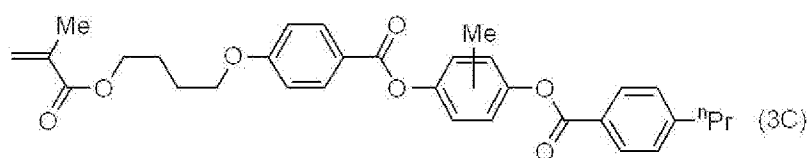
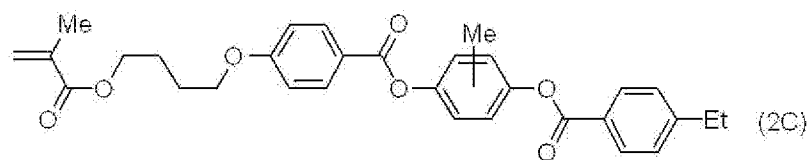
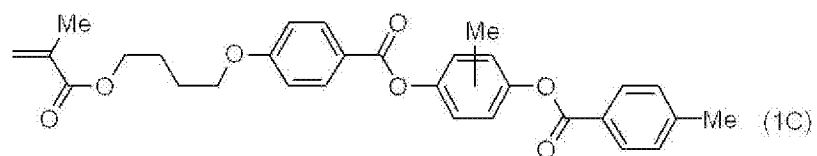
[0075]

[化28]



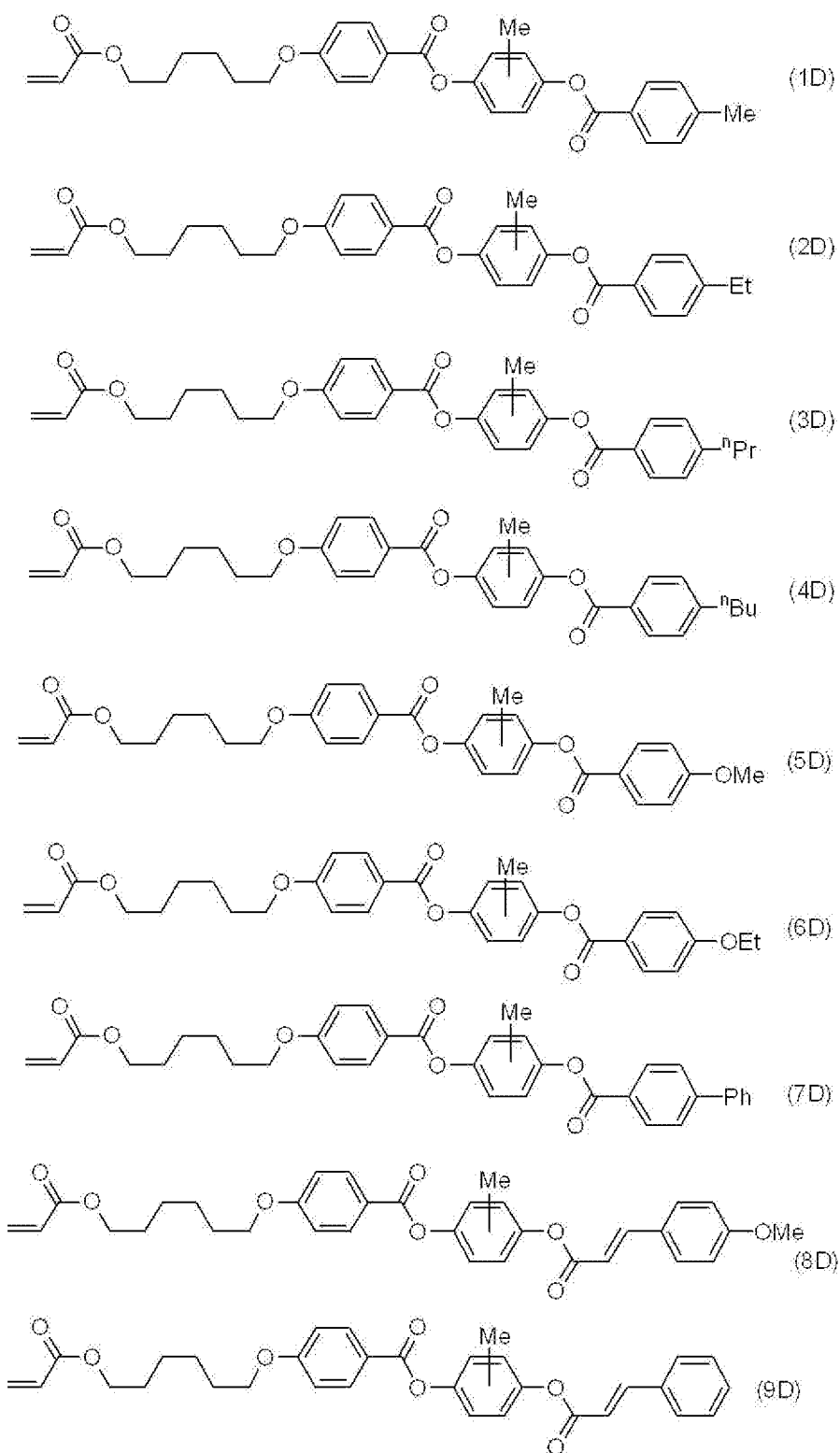
[0076]

[化29]



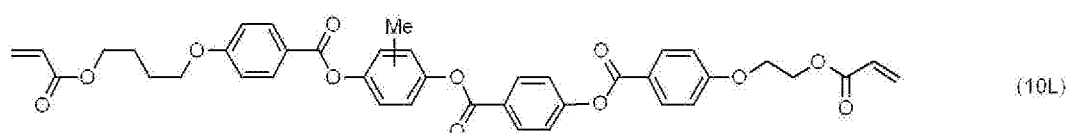
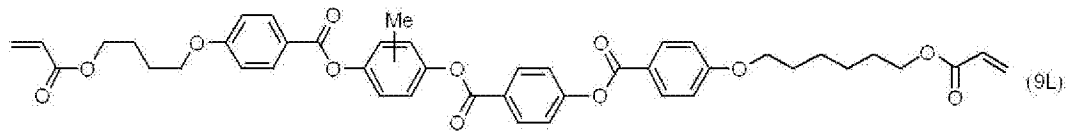
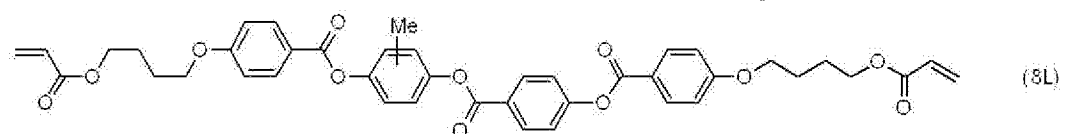
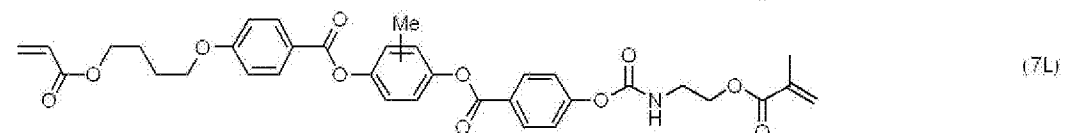
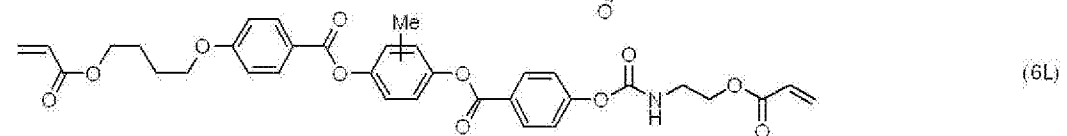
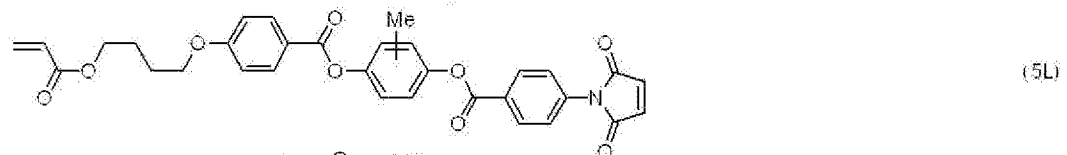
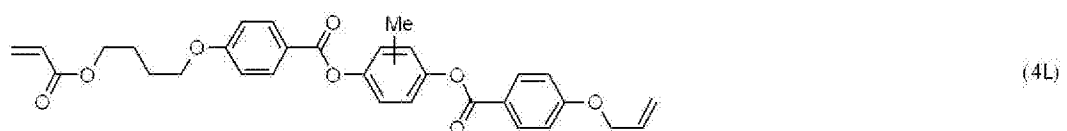
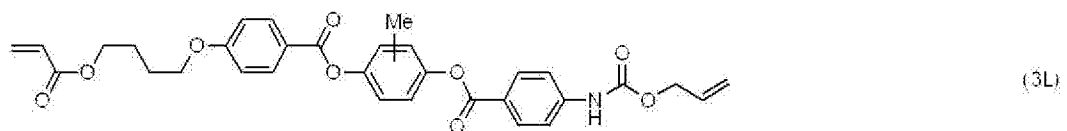
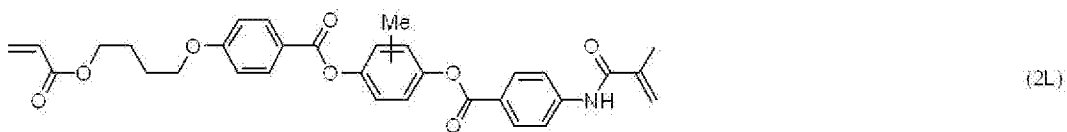
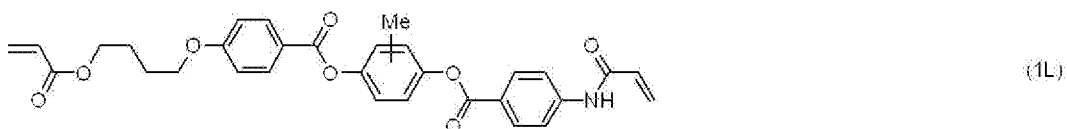
[0077]

[化30]



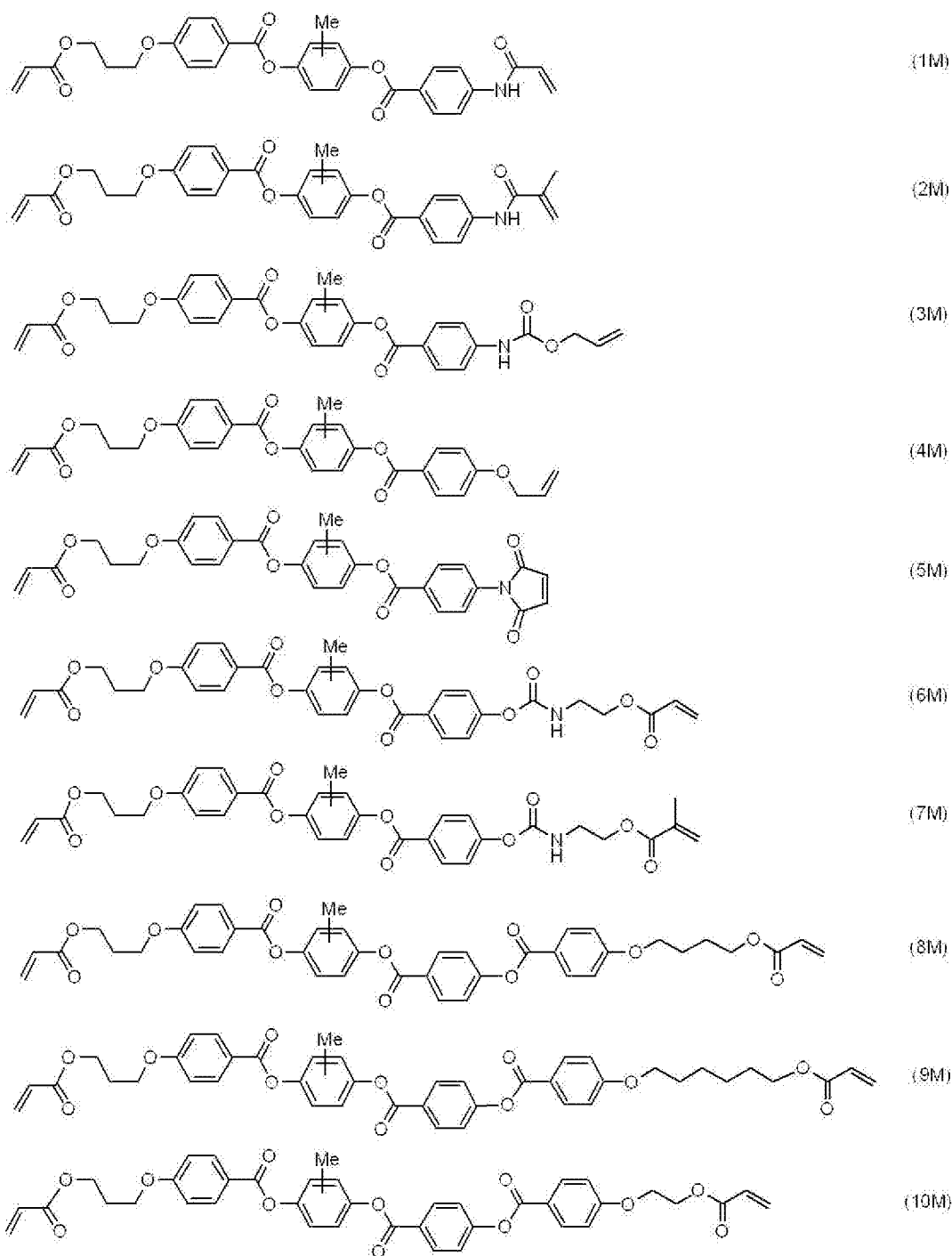
[0078]

[化31]



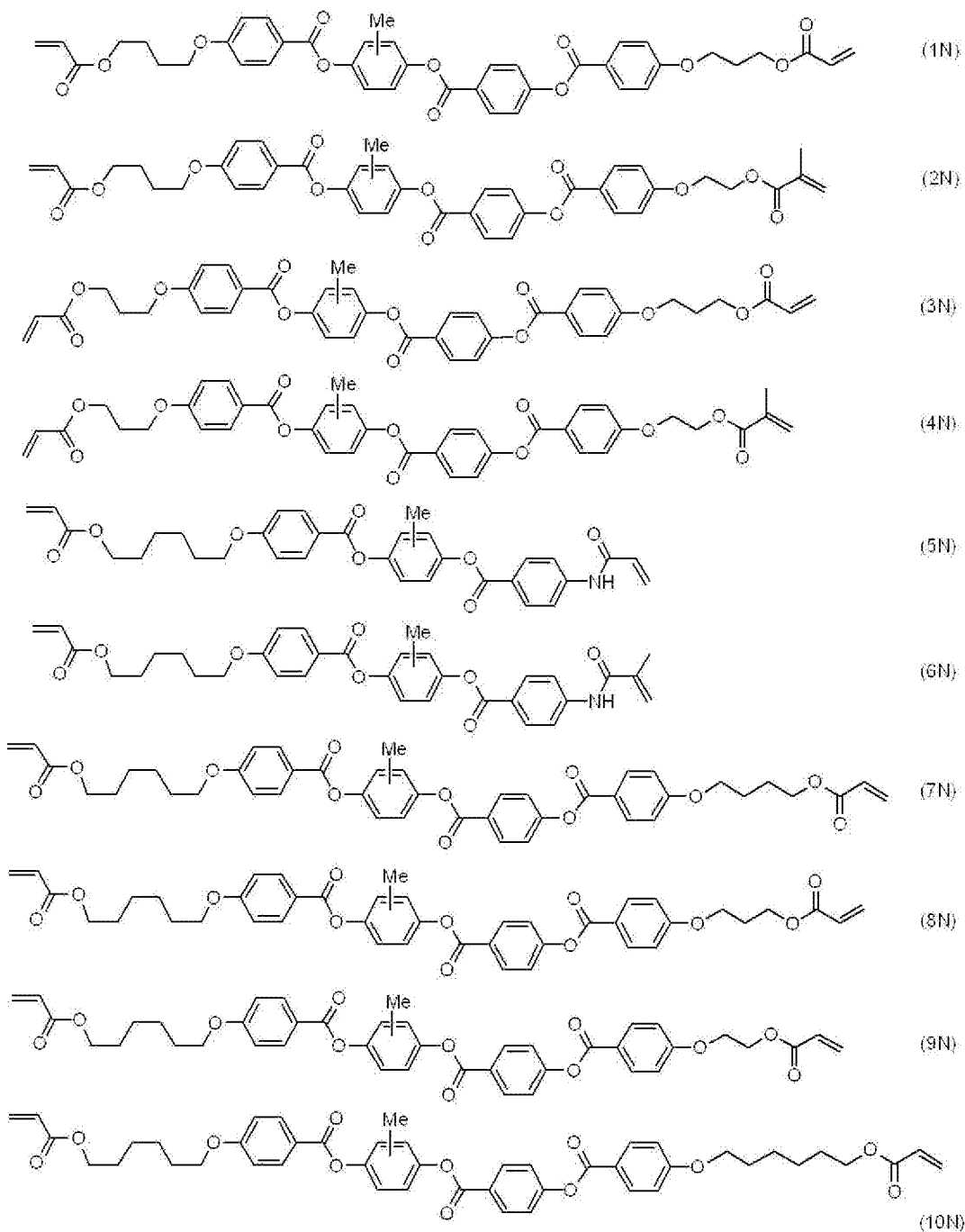
[0079]

[化32]



[0080]

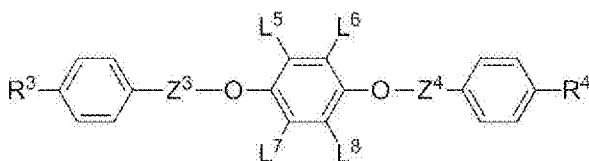
[化33]



[0081] 本発明に用いる液晶化合物としては、特開2014-198814号公報に記載される、以下の式(VI)で表される化合物、特に、以下の式(VI)で表される(メタ)アクリレート基を有さない液晶化合物も好適に利用される。

[0082] 式(VI)

[化34]



式 (V I) 中、 Z^3 は、 $-C(=O)-$ または $-CH=CH-C(=O)-$ を表し；

Z^4 は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-CH=CH-$ を表し；

R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、置換基を有していてもよい芳香環、シクロヘキシル基、ビニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アセトキシ基、アクリロイルアミノ基、N，N-ジメチルアミノ基、マレイミド基、メタクリロイルアミノ基、アリルオキシ基、アリルオキシカルバモイル基、アルキル基の炭素数が1～4であるN-アルキルオキシカルバモイル基、N-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシ基、N-(2-アクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシ基、または、以下の式 (V I-2) で表される構造を表し；

L^5 、 L^6 、 L^7 および L^8 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素数2～4のアシル基、ハロゲン原子、または、水素原子を表し、 L^5 、 L^6 、 L^7 および L^8 のうち少なくとも1つは水素原子以外の基を表す。

[0083] $-Z^5-T-Sp-P$ 式 (V I-2)

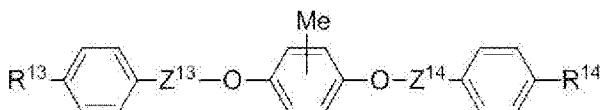
式 (V I-2) 中、Pはアクリル基、メタクリル基または水素原子を表し、 Z^5 は $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)NR^1-$ (R^1 は水素原子またはメチル基を表す)、 $-NR^1C(=O)-$ 、 $-C(=O)S-$ 、または $-SC(=O)-$ を表し、Tは1，4-フェニレンを表し、Spは置換基を有していてもよい炭素数1～12の2価の脂肪族基を表す。ただし、この脂肪族基中の1つの CH_2 または隣接していない2以上の CH_2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$

で置換されていてもよい。

[0084] 上記式 (V I) で表される化合物は、以下の式 (VII) で表される化合物であることが好ましい。

式 (VII)

[化35]



[0085] 式 (VII) 中、 Z^{13} は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-CH=CH-$ を表し；

Z^{14} は、 $-C(=O)-$ または $-CH=CH-C(=O)-$ を表し；

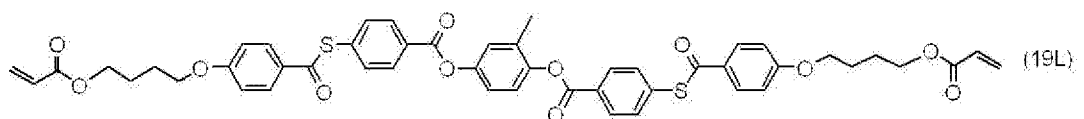
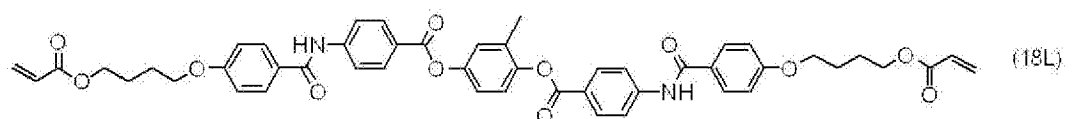
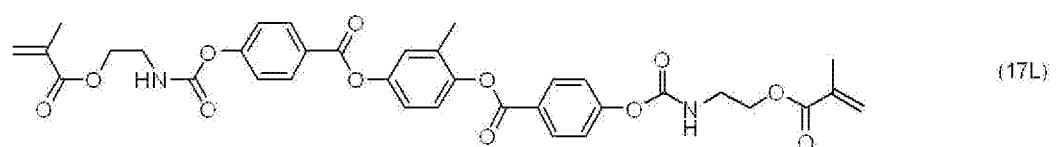
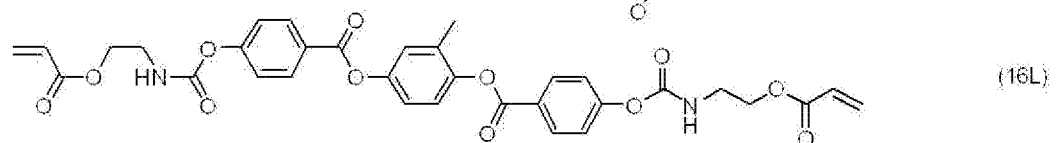
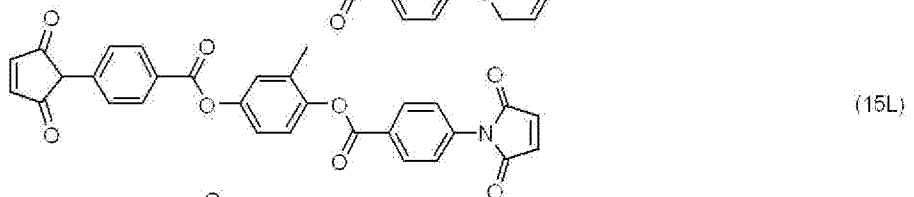
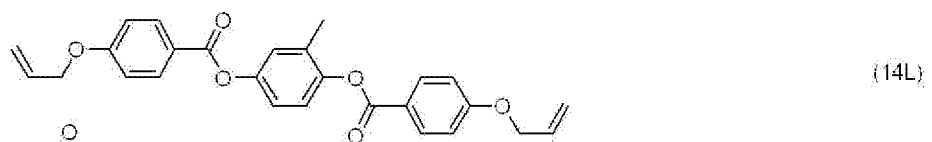
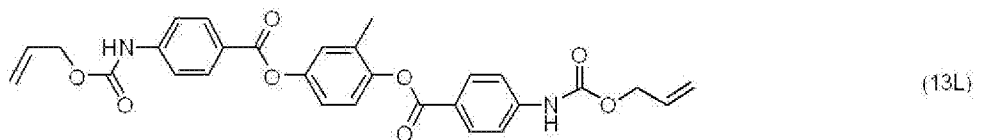
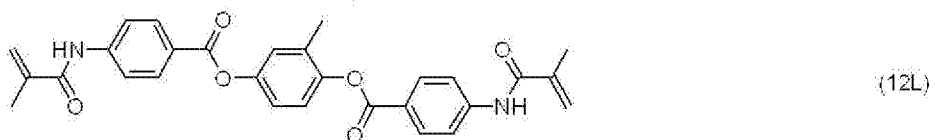
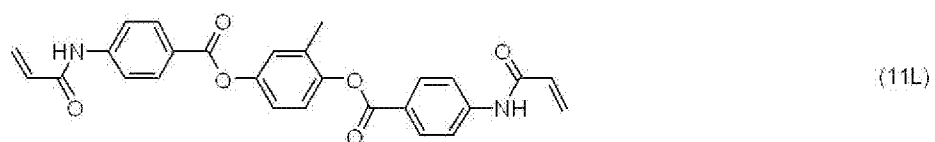
R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～4 の直鎖アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、アリルオキシ基、または上記式 (IV-3) で表される構造を表す。

[0086] 上記 Z^{13} は、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-CH=CH-$ を表し、 $-C(=O)-$ が好ましい。

R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～4 の直鎖アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、アリルオキシ基、または、上記式 (IV-3) で表される構造を表し、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、または、上記式 (IV-3) で表される構造を表すことが好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基、または、上記式 (IV-3) で表される構造を表すことがより好ましい。

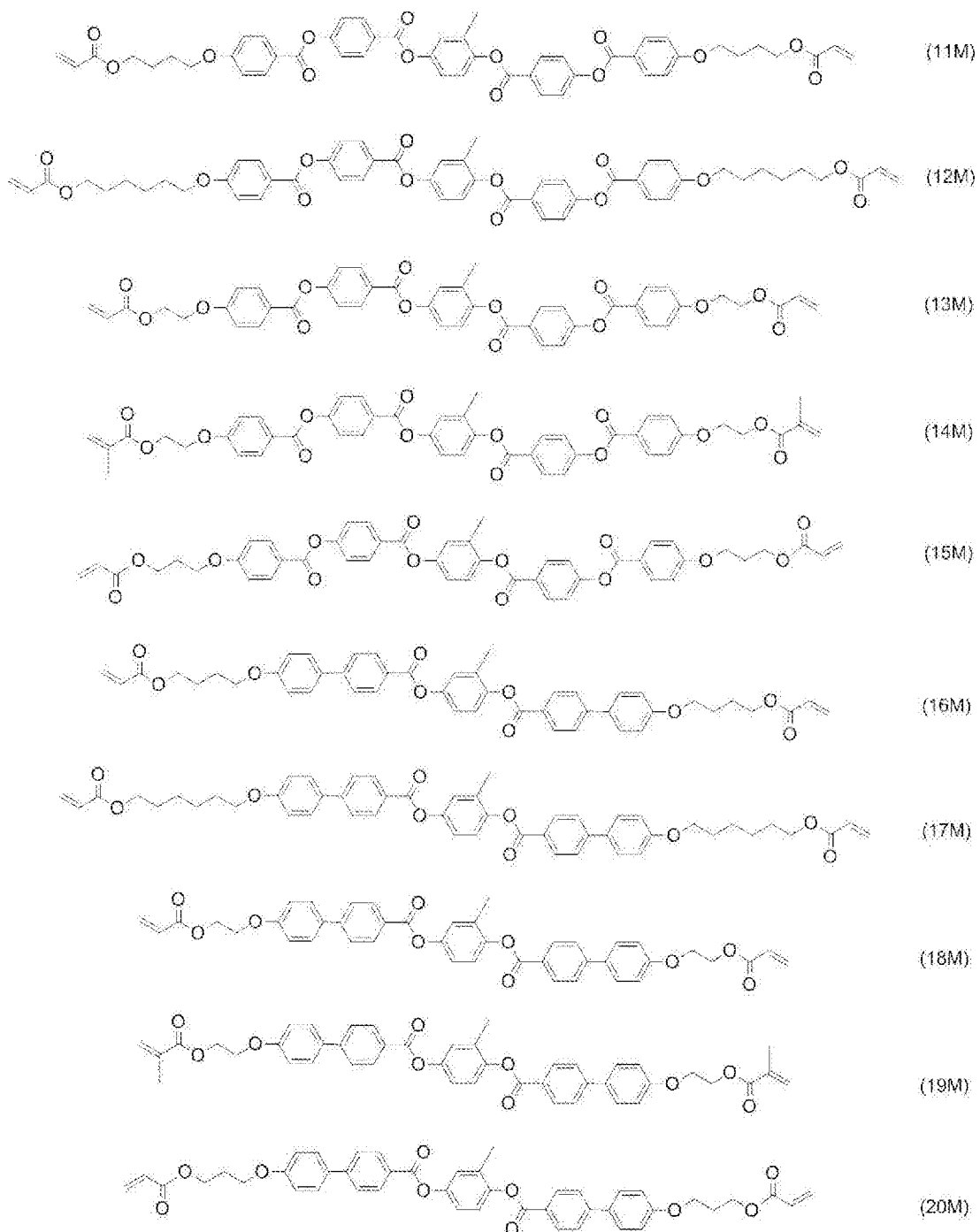
[0087] 以下に、上記式 (V I) で表される化合物の具体例を示す。ただし、本発明において、式 (V I) で表される化合物は、これらに制限はされない。

[化36]



[0088]

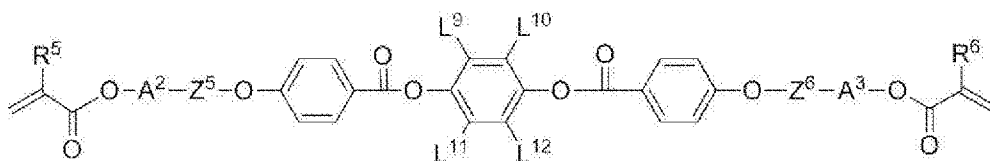
[化37]



[0089] 本発明に用いる液晶化合物としては、特開2014-198814号公報に記載される、以下の式(VIII)で表される化合物、特に、以下の式(VII I)で表される2つの(メタ)アクリレート基を有する重合性液晶化合物も好適に利用される。

[0090] 式(VIII)

[化38]



[0091] 式 (VIII) 中、 A^2 および A^3 は、それぞれ独立して、炭素数 2 ～ 18 のアルキレン基を表し、アルキレン基中の 1 つの CH_2 または隣接していない 2 つ以上の CH_2 は、 $-O-$ で置換されていてもよい；

Z^5 は、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ または単結合を表し；

Z^6 は、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ または単結合を表し；

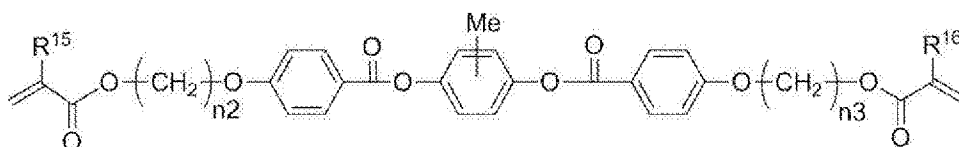
R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し；

L^9 、 L^{10} 、 L^{11} および L^{12} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 5 のアルコシカルボニル基、炭素数 2 ～ 4 のアシル基、ハロゲン原子または水素原子を表し、 L^9 、 L^{10} 、 L^{11} および L^{12} のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基を表す。

[0092] 上記式 (VIII) で表される化合物は、下記式 (IX) で表される化合物であることが好ましい。

式 (IX)

[化39]



[0093] 式 (IX) 中、 n_2 および n_3 は、それぞれ独立して、3 ～ 6 の整数を表し；

R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表す。

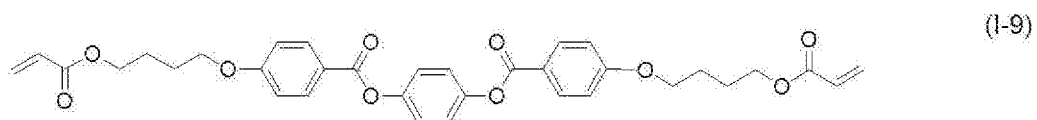
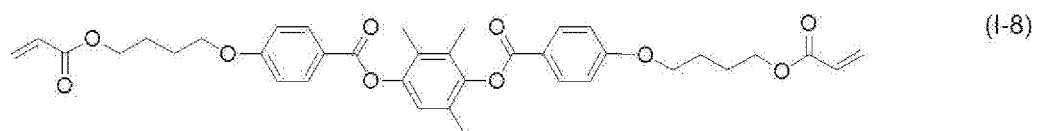
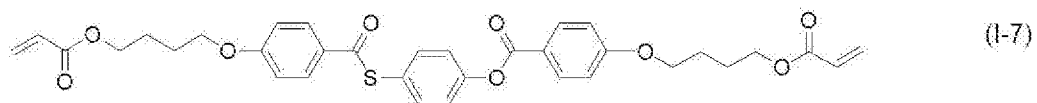
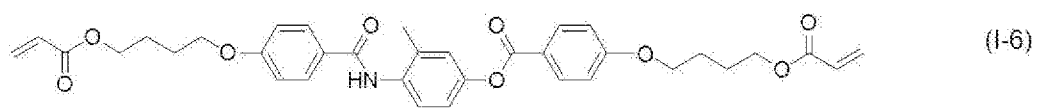
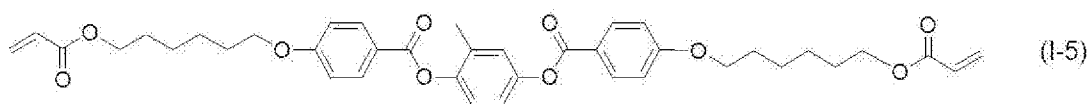
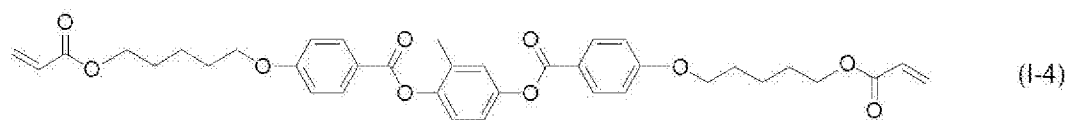
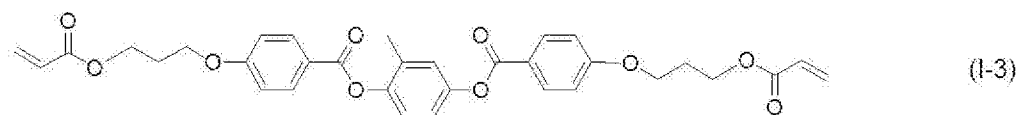
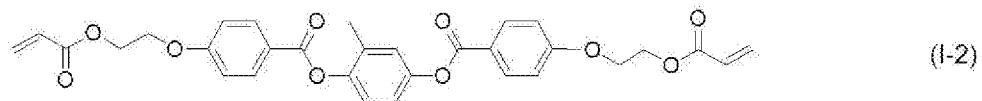
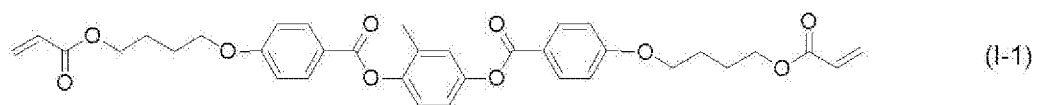
[0094] 式 (IX) 中、 n_2 および n_3 は、それぞれ独立して、3 ～ 6 の整数を表し、上記 n_2 および n_3 が 4 であることが好ましい。

式 (IX) 中、 R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、上記 R^{15} および R^{16} が水素原子を表すことが好ましい。

[0095] 以下に、上記式 (VIII) で表される化合物の具体例を示す。ただし、本発

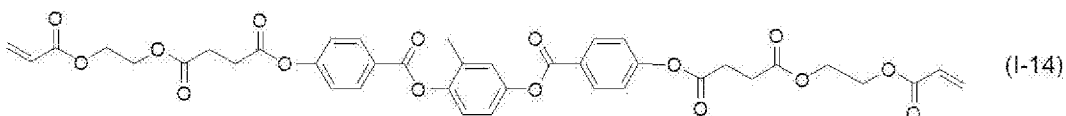
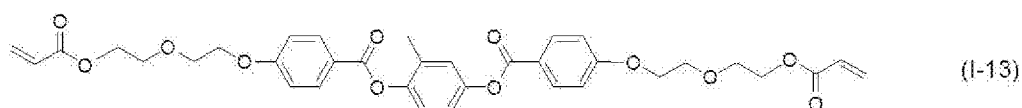
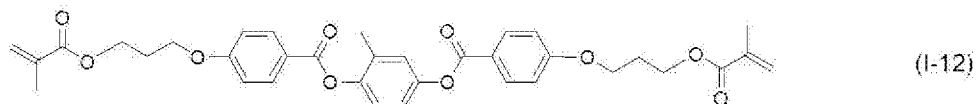
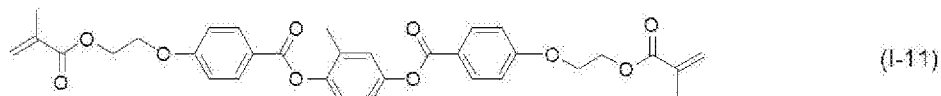
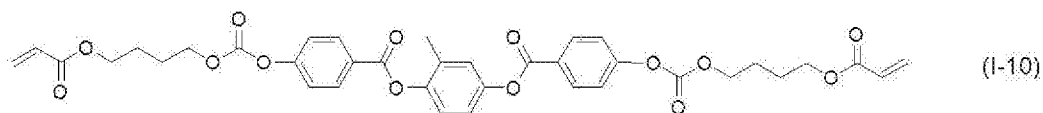
明において、式（VIII）で表される化合物は、これらに制限はされない。

[0096] [化40]



[0097]

[化41]



[0098] このような液晶化合物は、公知の方法により製造できる。

[0099] (キラル剤 (キラル化合物))

組成物は、キラル剤を含む。

キラル剤の種類は、特に制限されない。キラル剤は液晶性であっても、非液晶性であってもよい。キラル剤は、公知の種々のキラル剤（例えば、液晶デバイスハンドブック、第3章4-3項、TN (Twisted Nematic)、STN (Super Twisted Nematic) 用カイラル剤、199頁、日本学術振興会第142委員会編、1989に記載）から選択できる。キラル剤は、一般に不斉炭素原子を含む。ただし、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物または面性不斉化合物を、キラル剤として用いることもできる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ピナフチル、ヘリセン、パラシクロファンおよびこれらの誘導体が含まれる。キラル剤は、重合性基を有していてもよい。

[0100] 組成物中、キラル剤の含有量は、液晶化合物全質量に対して、0.5～30質量%が好ましい。キラル剤の使用量は、より少ないことが液晶性に影響を及ぼさない傾向があるため好まれる。従って、キラル剤としては、少量でも所望の螺旋ピッチの捩れ配向を達成可能なように、強い捩り力のある化合

物が好ましい。

このような強い振れ力を示すキラル剤としては、例えば、特開2002-302487号公報、特開2002-80478号公報、特開2002-80851号公報、特開2002-179668号公報、特開2002-179670号公報、特開2002-338575号公報、特開2002-180051号公報、特開昭62-81354号公報、WO2002/006195号、特開2011-241215号公報、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、および、特開2014-034581号公報に記載のキラル剤、ならびに、BASF社製のLC-756などが挙げられる。

[0101] (任意の成分)

組成物には、液晶化合物およびキラル剤以外の他の成分が含まれていてもよい。

[0102] (重合開始剤)

組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。特に、液晶化合物が重合性基を有する場合、組成物が重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては、紫外線照射によって重合反応を開始可能な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、 α -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、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（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）などが挙げられる。

組成物中での重合開始剤の含有量は特に制限されないが、液晶化合物全質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、1～8質量%がより好ましい。

[0103] (配向制御剤 (配向剤))

組成物は、配向制御剤を含んでいてもよい。組成物に配向制御剤が含まれることにより、安定的または迅速なコレステリック液晶相の形成が可能となる。また、配向制御剤および／またはキラル剤の選択、ならびに、後述する工程2における加熱処理または冷却処理の条件の選択の、少なくとも一方により、後述する図3に示すような、表面に凹凸を有する反射層30 (コレステリック液晶相状態の組成物の層) を作製できる。

配向制御剤としては、例えば、含フッ素 (メタ) アクリレート系ポリマー、WO2011/162291号に記載の一般式 (X1) ～ (X3) で表される化合物、特開2012-211306号公報の段落 [0007] ～ [0029] に記載の化合物、特開2013-47204号公報の段落 [0020] ～ [0031] に記載の化合物、WO2016/009648号の段落 [0165] ～ [0170] に記載の化合物、WO2016/092844号の段落 [0077] ～ [0081]、および、特許第4592225号公報に記載の一般式 (Cy201) ～ (Cy211) 等が挙げられる。これらから選択される2種以上を含有していてもよい。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶化合物の分子のチルト角を低減または実質的に水平配向させることができる。なお、本明細書で「水平配向」とは、液晶分子長軸と膜面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が20°未満の配向を意味するものとする。

配向制御剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

組成物中での配向制御剤の含有量は特に制限されないが、液晶化合物全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましく、0.01～1質量%がさらに好ましい。

[0104] (溶媒)

組成物は、溶媒を含んでいてもよい。

溶媒としては、水または有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、例えば、N，N－ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；ピリジンなどのヘテロ環化合物；ベンゼン、ヘキサンなどの炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタンなどのアルキルハライド類；酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、1，2－ジメトキシエタンなどのエーテル類；1，4－ブタンジオールジアセテート；などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0105] (その他の添加剤)

組成物は、1種または2種類以上の酸化防止剤、紫外線吸収剤、増感剤、安定剤、可塑剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、界面活性物質、分散剤、ならびに、染料および顔料などの色材、などの他の添加剤を含んでいてもよい。

[0106] 組成物は、組成物を構成する化合物の1以上が、複数の重合性基を有する化合物（多官能性化合物）であるのが好ましい。さらに、組成物においては、複数の重合性基を有する化合物の総含有量が、組成物中の全固形分に対して、80質量%以上であるのが好ましい。なお、この上記固形分とは、反射層を形成する成分であり、溶媒は含まれない。

組成物中の全固形分の80質量%以上を、複数の重合性基を有する化合物とすることにより、コレステリック液晶相の明部14および暗部16の波状構造、または、さらに、後述する図3に示す表面に周期的な凹凸を有する反射層30を形成する際に、反射層30（コレステリック液晶相）の波状構造または表面の凹凸構造を強固に固定して耐久性を付与できる等の点で好ましい。

なお、複数の重合性基を有する化合物とは、1分子内に2つ以上の固定化可能な基を有する化合物である。本発明において、組成物が含む多官能性化合物は、液晶性を有するものでも、液晶性を有さないものでもよい。

[0107] (工程1の手順)

工程1では、まず、上述した組成物を基板上に塗布する。塗布方法は特に制限されず、例えば、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、および、ダイコーティング法などが挙げられる。なお、組成物の塗布に先立ち、基板に公知のラビング処理を施してもよい。

なお、必要に応じて、塗布後に、基板上に塗布された組成物を乾燥する処理を実施してもよい。乾燥処理を実施することにより、塗布された組成物から溶媒を除去できる。

[0108] 基板上に塗布された組成物（組成物層）の膜厚は特に制限されないが、反射層の拡散反射性がより優れる点で、0.1～20 μm が好ましく、0.2～15 μm がより好ましく、0.5～10 μm がさらに好ましい。

[0109] 次に、基板上に塗布された組成物（組成物層）を加熱して、組成物中の液晶化合物を配向させてコレステリック液晶相の状態とする。

組成物の液晶相転移温度は、製造適性の面から10～250℃の範囲内が好ましく、10～150℃の範囲内がより好ましい。

好ましい加熱条件としては、40～100℃（好ましくは、60～100℃）で0.5～5分間（好ましくは、0.5～2分間）にわたって組成物を加熱することが好ましい。

組成物を加熱する際には、液晶化合物が等方相（iso）となる温度まで加熱しないことが好ましい。液晶化合物が等方相となる温度以上に組成物を加熱してしまうと、コレステリック液晶相の欠陥が増加してしまい、好ましくない。

[0110] <工程2>

工程2は、工程1で得られたコレステリック液晶相の状態の組成物に含ま

れるキラル剤の螺旋誘起力が５％以上上昇するように、組成物を冷却または加熱し、反射層を形成する工程である。つまり、基板上に形成された塗布層（組成物層）を構成する組成物に含まれるキラル剤の螺旋誘起力が５％以上上昇するように、塗布層に冷却処理または加熱処理を施す工程である。上述したように、本工程を実施することにより、液晶化合物の振れがより増し、結果として、コレステリック液晶相の配向（螺旋軸の傾き）が変化して、これにより、基板１０に平行な明部１４および暗部１６が変化して、図２に示すような波状構造（凹凸構造）の明部１４および暗部１６を有する反射層（コレステリック液晶相状態の組成物の層１２ｂ）が形成される。

また、この工程２における冷却処理および加熱処理の条件を選択することでも、コレステリック液晶相の配向の変化によって、図３に示すような、表面に周期的な凹凸を有する反射層３０を形成できる。

[0111] なお、キラル剤の螺旋誘起力（HTP）は、下記式（１）で表される螺旋配向能力を示すファクターである。

式（１） $HTP = 1 / (\text{螺旋ピッチの長さ（単位：} \mu\text{m）} \times \text{キラル剤の濃度})$

螺旋ピッチの長さとは、組成物中におけるコレステリック液晶相の螺旋構造のピッチＰ（＝螺旋の周期）の長さをいい、液晶便覧（丸善株式会社出版）の１９６ページに記載の方法で測定できる。また、キラル剤の濃度とは、組成物中の全固形分に対するキラル剤の濃度（質量％）を意図する。

なお、上記ＨＴＰの値は、キラル剤の種類のみならず、組成物に含まれる液晶化合物の種類によっても影響を受ける。よって、例えば、所定のキラル剤Ｘおよび液晶化合物Ａを含む組成物と、所定のキラル剤Ｘおよび液晶化合物Ａとは異なる液晶化合物Ｂを含む組成物とを用意し、同一温度で両者のＨＴＰを測定した場合、その値が異なる場合もある。また、ＨＴＰの値は、組成物中に形成される螺旋ピッチの長さによって異なり、螺旋ピッチの長さは、組成物の温度によって適宜調節可能である。つまり、組成物に対して冷却処理または加熱処理を施すことにより、螺旋ピッチの長さを調節できる。

[0112] キラル剤の螺旋誘起力が５％以上上昇するとは、組成物（組成物層）を冷却または加熱する前の組成物中のキラル剤の螺旋誘起力を X とし、組成物（組成物層）を冷却または加熱した後の組成物中のキラル剤の螺旋誘起力を Y とした場合、以下の式（２）で表される上昇率 Z が５％以上であることを意図する。

$$\text{式（２）：上昇率 } Z (\%) = \{ (Y - X) / X \} \times 100$$

上昇率 Z は５％以上であればよく、１０％以上がより好ましい。反射層の拡散反射性がより優れる点で、上昇率 Z は１２％以上がさらに好ましい。上昇率 Z の上限は特に制限されないが、３０％以下の場合が多い。

[0113] 本工程では、上述したように、キラル剤の螺旋誘起力が５％以上上昇するように、組成物を冷却または加熱する。なかでも、組成物を冷却するのが好ましい。

組成物を冷却する際には、反射層の拡散反射性がより優れる点で、組成物の温度が３０℃以上下がるように、組成物を冷却することが好ましい。なかでも、上記効果がより優れる点で、４０℃以上下がるように組成物を冷却することが好ましく、５０℃以上下がるように組成物を冷却することがより好ましい。上記冷却処理の低減温度幅の上限値は特に制限されないが、通常、７０℃程度である。

なお、上記冷却処理は、言い換えると、冷却前のコレステリック液晶相の状態の組成物の温度を T ℃とする場合、 $T - 30$ ℃以下となるように、組成物を冷却することを意図する。

上記冷却の方法は特に制限されず、組成物が配置された基板を所定の温度の雰囲気中に静置する方法が挙げられる。

[0114] 冷却処理における冷却速度には制限はないが、コレステリック液晶相の明部１４および暗部１６の波状構造、または、さらに、後述する反射層の表面の凹凸を、好適に形成するためには、冷却速度を、ある程度の速さにするのが好ましい。

具体的には、冷却処理における冷却速度は、その最大値が毎秒１℃以上で

あるのが好ましく、毎秒 2°C 以上であるのがより好ましく、毎秒 3°C 以上であるのがさらに好ましい。なお、冷却速度の上限は、特に制限されないが、毎秒 10°C 以下の場合が多い。

[0115] また、螺旋誘起力が 5% 以上上昇した後のキラル剤は、螺旋誘起力が 20 以上であるのが好ましく、 30 以上であるのがより好ましい。上限は特に制限されないが、 100 以下の場合が多い。

キラル剤の螺旋誘起力を 20 以上とすることにより、反射層の明部および暗部の波状構造を好適に形成できる。

ここで、本発明の反射層の製造方法においては、組成物層（反射層）が風に晒されると、形成される反射層の表面の面状にムラが生じてしまう可能性がある。この点を考慮すると、本発明の反射層の製造方法では、組成物の塗布～加熱～冷却の全工程において、組成物層（液晶層）が晒される環境の風速が低い方が好ましい。具体的には、本発明の反射層の製造方法では、組成物の塗布～加熱～冷却の全工程において、組成物層が晒される環境の風速は、 1 m/s 以下が好ましい。

[0116] なお、液晶化合物が重合性基を有する場合、工程2において、基板上の組成物に硬化処理を施し、コレステリック液晶相を固定してもよい。つまり、上記冷却処理または加熱処理と同時に、硬化処理を実施してもよい。

得られる反射層は、コレステリック液晶相を固定してなる層に該当する。

なお、ここで、コレステリック液晶相を「固定化した」状態は、コレステリック液晶相となっている液晶化合物の配向が保持された状態が最も典型的、且つ、好ましい態様である。それだけには制限されず、具体的には、通常 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、より過酷な条件下では $-30\sim 70^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、層に流動性が無く、また、外場もしくは外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態を意味するものとする。本発明では、後述するように、紫外線照射によって進行する硬化反応により、コレステリック液晶相の配向状態を固定することが好ましい。

なお、コレステリック液晶相を固定してなる層においては、コレステリック液晶相の光学的性質が層中において保持されていれば十分であり、最終的に層中の組成物がもはや液晶性を示す必要はない。

また、このコレステリック液晶相の固定化は、冷却処理または加熱処理が行われた後のコレステリック液晶相の構造（配向状態）を固定化するものであるのが好ましい。

[0117] 硬化処理の方法は特に制限されず、光硬化処理および熱硬化処理が挙げられる。なかでも、光照射処理が好ましく、紫外線照射処理がより好ましい。また、前述のように、液晶化合物は、重合性基を有する液晶化合物であるのが好ましい。液晶化合物が重合性基を有する場合には、硬化処理は、光照射（特に紫外線照射）による重合反応であるのが好ましく、光照射（特に紫外線照射）によるラジカル重合反応であるのがより好ましい。

紫外線照射には、紫外線ランプなどの光源が利用される。

紫外線の照射エネルギー量は特に制限されないが、一般的には、 $0.1 \sim 0.8 \text{ J/cm}^2$ 程度が好ましい。また、紫外線を照射する時間は特に制限されないが、得られる層の十分な強度および生産性の双方の観点から適宜決定すればよい。

[0118] 上記では工程2において組成物の層に硬化処理を施す手順について述べたが、工程2を実施した後に、組成物に硬化処理を施し、コレステリック液晶相を固定してなる反射層を形成する工程3を実施してもよい。

硬化処理の手順は、上述の通りである。

[0119] <反射層>

上記製造方法により、図2に示すような、断面SEM観察図において明部と暗部とが波状構造をとる反射層が形成される。

反射層は、コレステリック液晶構造を有し、螺旋軸と反射層の表面とのなす角が周期的に変化する構造を有する層である。言い換えれば、反射層は、コレステリック液晶構造を有し、コレステリック液晶構造は走査型電子顕微鏡にて観測される反射層の断面図において明部と暗部との縞模様を与え、少

なくとも一つの暗部がなす線の法線と反射層の表面となす角が周期的に変化する、反射層である。そのため本発明の反射層は、限られた方向ではなく、ほぼ任意の方向に光を拡散反射できる。

なお、特開 2006-284862 号公報には、液晶化合物を含む組成物を塗布した後、液晶化合物が等方相になる温度以上に加熱し、次いで、所定の方向からガスを吹き付けて、液晶化合物がコレステリック液晶相になる温度まで降温させることで、コレステリック液晶相の螺旋軸方向を傾ける異方性光学素子の製造方法が記載されている。この方法で形成される異方性光学素子は、光の反射に異方性を発現するが、螺旋軸の傾斜方向に対応する方向にしか光を反射できず、本発明による反射層のような良好な拡散反射性は発現しない。

[0120] なお、基板上に上記反射層を複数層形成してもよい。

例えば、上述した方法によって基板上に所定の選択反射波長を有する反射層 X を形成した後、同様の手順によって、反射層 X とは異なる選択反射波長を有する反射層 Y を形成してもよい。なお、上記のように複数層の反射層を形成する際には、重合性基を有する液晶化合物を用いて、コレステリック液晶相が固定化してなる層を複数積層することが好ましい。

[0121] ここで、本発明の製造方法では、キラル剤および／または配向制御剤の選択、ならびに、加熱処理または冷却処理の条件の選択の、少なくとも一方を行うことにより、図 2 に概念的に示すような、表面（基板 10 とは逆側の面）が平坦（略平坦）な反射層に代えて、図 3 に断面を概念的に示すような、断面における明部 14 および暗部 16 の波状構造（凹凸構造）に加えて、表面に周期的な凹凸を有する、本発明の反射層 30 を作製できる。

例えば、反射層 30 の内部における波状構造の誘起力が大きいキラル剤を選択することによって、反射層 30 における波状構造を大きくして、反射層 30 の表面を凹凸にできる。また、反射層 30 の表面のアンカリング効果が弱い配向制御剤を選択することによって、同様に反射層 30 の表面を凹凸にできる。また、工程 1 における加熱温度と、工程 2 における冷却温度との差

を大きくすることにより、同様に反射層 30 の表面を凹凸にできる。さらに、工程 2 における冷却速度を速くすることにより、同様に反射層 30 の表面を凹凸にできる。

[0122] 本発明の反射層 30 は、コレステリック液晶相を固定してなる反射層であって、図 2 に示す反射層と同様、コレステリック液晶相の螺旋構造によって形成されるコレステリック液晶相の断面の明部 14 および暗部 16 が、波状構造を有し、さらに、表面に、周期的な凹凸を有するものである。

[0123] なお、図 3 に示す反射層 30 において、表面の凹凸（凸部）は、二次元的に形成される（図 7 参照）。

従って、反射層 30（コレステリック液晶相）の断面の明部 14 および暗部 16 の波状構造は、図 3 に示す横方向のみならず、例えば、図 3 の紙面に垂直な方向の断面でも、同様の波状構造が形成される。すなわち、反射層 30 は、あらゆる方向の断面で、明部 14 と暗部 16 の波状構造が認められる。この点に関しては、前述の図 2 に示す反射層も同様である。

ただし、本発明は、これに制限はされず、反射層は、断面またはさらに表面において、連続的な波が一方向にのみ形成される波状構造を有するものでもよい。しかしながら、拡散反射性の点では、反射層 30 は、前述のように、あらゆる方向の断面で明部 14 と暗部 16 の波状構造が認められ、または、さらに、図 7 に示されるように表面の凹凸が二次元的に形成される構造であるのが好ましい。

[0124] また、反射層 30 の表面の凹凸は、周期的であるが、断面の波状構造とは位相が異なっている。具体的には、反射層 30 の表面の凹凸は、断面の波状構造に対して、位相が、半分（略半分）ズレている。従って、基板 10 の面方向では、反射層 30 の断面の波状構造の凸部の位置が反射層 30 の表面の凹凸の凹部の位置となり、反射層 30 の断面の波状構造の凹部の位置が反射層 30 の表面の凹凸の凸部の位置となる。

さらに、反射層 30 は、図 3 に概念的に示すように、基本的に、表面の凹凸のピッチ p_1 と、断面の波状構造のピッチ p_2 とが等しい。すなわち、本

発明の反射層 30 は、表面の凹凸の周期と、断面の波状構造の周期とが等しい。

なお、図 3 に示すように、ピッチ p_1 は、反射層 30 の表面における凸部の頂点の間隔であり、ピッチ p_2 は、反射層 30 の表面に最も近い暗部 16 の波の頂点の間隔である。

また、本発明において、ピッチ p_1 とピッチ p_2 とが等しいとは、ピッチ p_1 とピッチ p_2 とが完全に一致する場合のみならず、『 $[(p_1 - p_2) / p_1] \times 100$ 』で算出されるピッチの差が $\pm 30\%$ 以下である場合も含む。

[0125] また、図 3 に示す反射層 30 において、反射層 30（コレステリック液晶相）の断面における明部 14 および暗部 16 の波状構造は、波のピッチ（周期）は均一であるが、波の高さは、反射層 30 の厚さ方向の中心（中央領域）が最も高く、厚さ方向の表面側および基板 10 側に向かうにしたがって、漸次、低くなっている。すなわち、反射層 30 の断面の波状構造の振幅は、厚さ方向の中心が最も大きく、表面側および基板 10 側に向かうにしたがって、漸次、小さくなっている。

この波状構造の波の高さに関しては、図 2 に示す表面に凹凸を有さない反射層（波状構造を有する層 12b）も、同様に、厚さ方向の中心から、厚さ方向の表面側および基板 10 に向かって、漸次、高さが低くなる構造であってもよい。また、図 3 に示す表面に凹凸を有する反射層 30 の波状構造が、図 2 に示す反射層の波状構造のように、厚さ方向の全域で均一な高さの波を有する構造であってもよい。

[0126] このような表面に凹凸を有する反射層 30 は、反射層 30（コレステリック液晶相）の断面における、コレステリック液晶相の螺旋構造による明部 14 および暗部 16 の波状構造の波の高さ（波の振幅）が、図 2 に示す表面が平坦な反射層よりも大きい。すなわち、反射層 30 の内部に大きな波状構造を有すると、表面にも、その凹凸が伝わって、反射層 30 の表面の形状が凹凸になる。

そのため、図3に示すような、表面に凹凸を有する反射層30は、より高い拡散反射性が得られる。

[0127] 反射層30において、良好な高い拡散反射性を得るためには、断面の波状構造のピッチ p_2 を狭くして、かつ、断面の波状構造の波を大きく（高く）するのが好ましい。ここで、反射層30の表面の凹凸の状態は、断面の波状構造に大きく影響される。従って、反射層30において、良好な拡散反射性を得るためには、表面の凹凸のピッチ p_1 を狭くして、かつ、凹凸の高さ h を高く（深く）するのが好ましい。特に、凹凸の高さ h は、高いほど、高い拡散反射性を得られる傾向にある。

しかしながら、反射層30の表面の凹凸のピッチ p_1 を狭くすると、凹凸の高さ h は低くなる傾向にあり、また、凹凸の高さ h を高くすると、凹凸のピッチ p_1 は狭くなる傾向にある。

この点を考慮すると、反射層30の凹凸のピッチ p_1 は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 6 \mu\text{m}$ がより好ましい。

また、反射層30の凹凸の高さ h は、 $1 \sim 500 \text{nm}$ が好ましく、 $5 \sim 300 \text{nm}$ がより好ましく、 $50 \sim 300 \text{nm}$ がさらに好ましく、 $65 \sim 200 \text{nm}$ が特に好ましい。

[0128] 反射層30の厚さにも、特に制限はなく、反射層30に要求される拡散反射性を満たす厚さを、反射層30の面方向の大きさ、反射層30の形成材料等に応じて、適宜、設定すればよい。

反射層30の厚さは、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。反射層30の厚さを $0.3 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、十分な厚さの反射層30によって、良好な拡散反射性が得られる。また、反射層30の厚さを $20 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、反射層30が不要に厚くなることを防止して、例えば、後述する投映像表示用部材等を薄くできる。

なお、前述のように、基板10の上に複数の反射層を有する場合には、1層あたり厚さが、この範囲であるのが好ましい。また、図2に示す表面に凹凸を有さない反射層の厚さも、この範囲であるのが好ましい。

[0129] <用途>

反射層は、所定の波状構造を有するコレステリック液晶相（コレステリック液晶構造）を有する層（以下、反射層を、「コレステリック液晶層」ともいう。）であり、このコレステリック液晶相を固定してなる層であることが好ましい。

コレステリック液晶層は、所定の波長域の光に対して選択反射特性を示す層である。コレステリック液晶層は選択反射波長域において、右円偏光および左円偏光のいずれか一方を選択的に反射させ、他方のセンスの円偏光を透過させる円偏光選択反射層として機能する。コレステリック液晶層を1層または2層以上含むフィルムは、様々な用途に用いることができる。コレステリック液晶層を2層以上含むフィルムにおいて、各コレステリック液晶層が反射する円偏光のセンスは用途に応じて同じでも逆であってもよい。また、各コレステリック液晶層の後述の選択反射の中心波長も用途に応じて同じでも異なってもよい。

[0130] なお、本明細書において、円偏光につき「センス」というときは、右円偏光であるか、または左円偏光であるかを意味する。円偏光のセンスは、光が手前に向かって進んでくるように眺めた場合に電場ベクトルの先端が時間の増加に従って時計回りに回る場合が右円偏光であり、反時計回りに回る場合が左円偏光であるとして定義される。本明細書においては、コレステリック液晶の螺旋の捩れ方向について「センス」との用語を用いることもある。コレステリック液晶による選択反射は、コレステリック液晶の螺旋の捩れ方向（センス）が右の場合は右円偏光を反射し、左円偏光を透過し、センスが左の場合は左円偏光を反射し、右円偏光を透過する。

[0131] 例えば、可視光波長域（波長400～750nm）に選択反射特性を示すコレステリック液晶層を含むフィルムは、投映像表示用のスクリーンおよびハーフミラーとして利用できる。また、反射帯域を制御することで、カラーフィルターまたはディスプレイの表示光の色純度を向上させるフィルタ（例えば特開2003-294948号公報参照）として利用できる。

また、上記反射層は、光学素子の構成要素である、偏光素子、反射膜、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、および、配向膜など、種々の用途に利用できる。

以下特に好ましい用途である投映像表示用部材としての用途について説明する。

[0132] コレステリック液晶層の上記の機能により、投射光のうち選択反射を示す波長において、いずれか一方のセンスの円偏光を反射させて、投映像を形成できる。投映像は投映像表示用部材表面で表示され、そのように視認されるものであってもよく、観察者から見て投映像表示用部材の先に浮かび上がって見える虚像であってもよい。

[0133] 上記選択反射の中心波長 λ は、コレステリック液晶相における螺旋構造のピッチ P （＝螺旋の周期）に依存し、コレステリック液晶層の平均屈折率 n と $\lambda = n \times P$ の関係に従う。なお、ここで、コレステリック液晶層が有する選択反射の中心波長 λ は、コレステリック液晶層の法線方向から測定した円偏光反射スペクトルの反射ピークの重心位置にある波長を意味する。上記式から分かるように、螺旋構造のピッチを調節することによって、選択反射の中心波長を調節できる。すなわち、 n 値と P 値を調節して、例えば、青色光に対して右円偏光および左円偏光のいずれか一方を選択的に反射させるために、中心波長 λ を調節し、見かけ上の選択反射の中心波長が450～495 nmの波長域となるようにすることができる。なお、見かけ上の選択反射の中心波長とは実用の際（投映像表示用部材としての使用時）の観察方向から測定したコレステリック液晶層の円偏光反射スペクトルの反射ピークの重心位置にある波長を意味する。コレステリック液晶相のピッチは液晶化合物とともに用いるキラル剤の種類、またはその添加濃度に依存するため、これらを調節することによって所望のピッチを得ることができる。なお、螺旋のセンスやピッチの測定法については「液晶化学実験入門」日本液晶学会編 シグマ出版2007年出版、46頁、および、「液晶便覧」液晶便覧編集委員会 丸善 196頁に記載の方法を用いることができる。

- [0134] また、赤色光波長域、緑色光波長域、および青色光波長域にそれぞれ見かけ上の選択反射の中心波長を有するコレステリック液晶層をそれぞれ作製し、それらを積層することによりフルカラーの投映像の表示が可能である投映像表示用部材を作製できる。
- [0135] 各コレステリック液晶層の選択反射の中心波長を、投映に用いられる光源の発光波長域、および投映像表示用部材の使用態様に応じて調節することにより、光利用効率良く鮮明な投映像を表示できる。特にコレステリック液晶層の選択反射の中心波長をそれぞれ投映に用いられる光源の発光波長域などに応じてそれぞれ調節することにより、光利用効率良く鮮明なカラー投映像を表示できる。
- [0136] また、例えば、上記投映像表示用部材を可視光領域の光に対して透過性を有する構成とすることによりヘッドアップディスプレイのコンバイナとして使用可能なハーフミラーとすることができる。投映像表示用ハーフミラーは、プロジェクターから投映された画像を視認可能に表示できるとともに、画像が表示されている同じ面側から投映像表示用ハーフミラーを観察したときに、反対の面側にある情報または風景を同時に観察できる。

実施例

- [0137] 以下に、実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、および、処理手順などは、本発明の主旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により制限的に解釈されるべきものではない。

- [0138] [実施例 1 ～ 3、比較例 1 および 2]

<実施例 1>

(液晶組成物 (1) の調製)

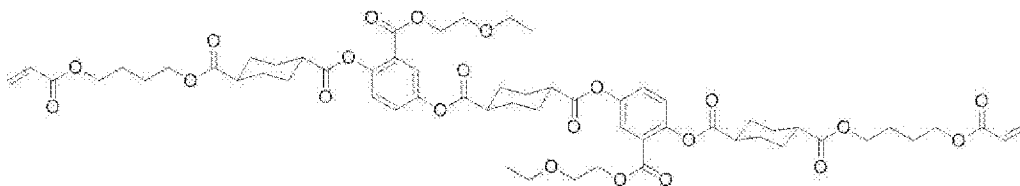
以下の成分を混合して、液晶組成物 (1) を調製した。

棒状液晶化合物 101	55 質量部
棒状液晶化合物 102	30 質量部

棒状液晶化合物 201	1.3 質量部
棒状液晶化合物 202	2 質量部
重合開始剤 Irg 819 (BASF 社製)	4 質量部
キラル剤 LC756 (BASF 社製)	4.6 質量部
配向制御剤 (1)	0.02 質量部
配向制御剤 (2)	0.03 質量部
酢酸メチル	260 質量部
シクロヘキサノン	65 質量部

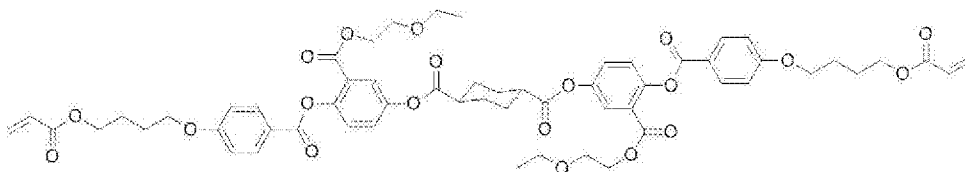
[0139] 棒状液晶化合物 101

[0140] [化42]



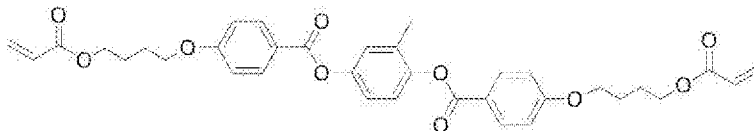
[0141] 棒状液晶化合物 102

[0142] [化43]



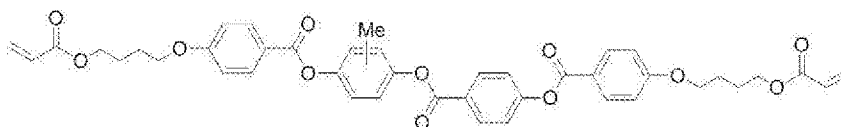
[0143] 棒状液晶化合物 201

[0144] [化44]



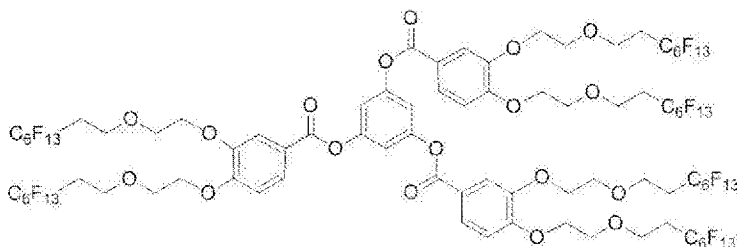
[0145] 棒状液晶化合物 202

[0146] [化45]



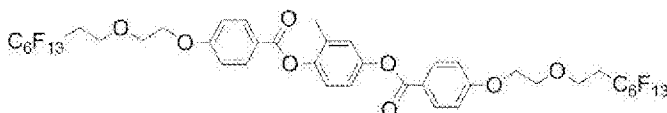
[0147] 配向制御剤 (1)

[0148] [化46]



[0149] 配向制御剤 (2)

[0150] [化47]



[0151] ラビング処理を施したPET (Polyethylene terephthalate) 基板 (富士フイルム株式会社製) のラビング処理面に、液晶組成物 (1) を乾燥後の塗布層 (組成物層) の厚さが $5.0 \mu\text{m}$ になるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。液晶組成物の塗布層を室温にて10秒間乾燥させた後、 95°C の雰囲気中で1分間加熱して液晶化合物を配向させた。その後、塗布層に対して 30°C でフュージョン製Dバルブ (ランプ $90 \text{ mW}/\text{cm}^2$) にて出力80%で8秒間UV (紫外線) 照射し、PET基板上に反射層1 (コレステリック液晶相を固定化してなる層に該当) を形成した。

分光光度計UV-3100PC (島津製作所製) を用いて反射層1の透過スペクトルを測定したところ、反射層1は波長 535 nm に中心を持つ選択反射ピークを有していた。

なお、上記手順においては、 95°C で液晶化合物を配向させた後、 30°C まで液晶組成物を冷却した。なお、冷却速度は、最大で $4.2^\circ\text{C}/\text{秒}$ であった。液晶組成物中のキラル剤の配向温度 (95°C) でのHTPと、UV照射時に冷却された液晶組成物中のキラル剤の固定化温度 (30°C) でのHTPとの間の変化率は17%であった。なお、上記変化率は、以下の式 (3) によって求められる。

式 (3) : 変化率 = { (液晶組成物中のキラル剤の固定化温度 (30°C) でのHTP) - (液晶組成物中のキラル剤の配向温度 (95°C) でのHTP) }

／（液晶組成物中のキラル剤の配向温度（95℃）でのHTP）}×100

さらに、PET基板の遅相軸が偏光顕微鏡の偏光子の方向と一致するように、反射層1を有するPET基板を偏光顕微鏡にセットして、反射層1を観察したところ、回折格子状の構造（＝アンジュレーション構造）の形成をはっきりと確認した（図4参照）。

また、反射層1の断面SEM観察（断面SEM写真）によって、コレステリック液晶相の層状構造が波打っていることを確認した（図5参照）。

なお、いずれの実施例においても、固定化温度の際のキラル剤の螺旋誘起力が20以上であった。

[0152] ＜実施例2＞

95℃（配向温度）の雰囲気中で1分間加熱処理の条件を、85℃（配向温度）の雰囲気中で1分間加熱処理に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、反射層2を得た。

なお、反射層1と同様に、反射層2においても、アンジュレーション構造が形成されていることが確認された。また、反射層2の選択反射ピークは、533nmであった。

[0153] ＜実施例3＞

UV照射時の温度（固定化温度）を30℃から40℃に変更した以外は、実施例2と同様の手順に従って、反射層3を得た。

なお、反射層1と同様に、反射層3においても、アンジュレーション構造が形成されていることが確認された。また、反射層3の選択反射ピークは、540nmであった。

[0154] ＜比較例1＞

以下の成分を混合して、液晶組成物（2）を調製した。

棒状液晶化合物201	80質量部
棒状液晶化合物301	20質量部
重合開始剤 Irg819（BASF社製）	3質量部
キラル剤 LC756（BASF社製）	5.5質量部

配向制御剤（２）

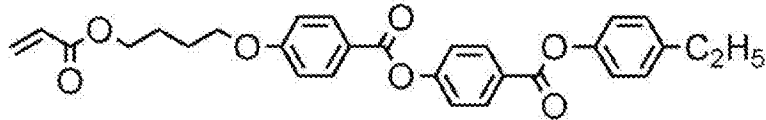
０．０５質量部

メチルエチルケトン

２３０質量部

[0155] 棒状液晶化合物 ３０１

[0156] [化48]



[0157] ラビング処理を施したPET（Polyethylene terephthalate）基板（富士フイルム株式会社製）のラビング処理面に、液晶組成物（２）を乾燥後の塗布層の厚みが４．５μmになるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。液晶組成物の塗布層を室温にて１０秒間乾燥させた後、９０℃の雰囲気中で１分間加熱して液晶化合物を配向させた後、塗布層に対して３５℃でフュージョン製Ｄバルブ（ランプ９０mW／cm²）にて出力８０％で８秒間UV照射し、PET基板上に反射層４を形成した。

分光光度計UV－３１００PC（島津社製）を用いて反射層４の透過スペクトルを測定したところ、反射層４は波長５４０nmに中心を持つ選択反射ピークを有していた。また、この液晶組成物中のキラル剤の９０℃（配向温度）でのHTPと、UV照射時に冷却された液晶組成物中のキラル剤の３５℃（固定化温度）でのHTPとの間の変化率は１％であった。

さらに、PET基板の遅相軸が偏光顕微鏡の偏光子の方向と一致するように反射層４を有するPET基板を偏光顕微鏡にセットして、反射層４を観察したところ、回折格子状の構造（＝アンジュレーション構造）の形成は確認できなかった。

[0158] 上記結果を以下の表１にまとめて示す。

なお、以下の顕微鏡観察評価は、以下の基準に従って評価した。

「Ａ」：アンジュレーション構造がはっきり見える

「Ｂ」：アンジュレーション構造が見える

「Ｃ」：アンジュレーション構造なし

また、表１中、「配向温度」は液晶化合物を配向させる温度であり、上記

工程 1 での加熱温度に該当する。また、「固定化温度」は UV 照射時の温度を意図し、上記工程 2 での冷却温度に該当する。

また、表 1 中、「HTP 変化率 (%)」は、以下の式 (4) によって求められる値である。

式 (4) : $\text{HTP 変化率 (\%)} = \{ (\text{液晶組成物中のキラル剤の固定化温度での HTP}) - (\text{液晶組成物中のキラル剤の配向温度での HTP}) / (\text{液晶組成物中のキラル剤の配向温度での HTP}) \} \times 100$

[0159] [表1]

表 1	配向温度 (°C)	固定化温度 (°C)	HTP変化率 (%)	顕微鏡観察 結果
実施例 1	95	30	17%	A
実施例 2	85	30	15%	A
実施例 3	85	40	11%	B
比較例 1	90	35	1%	C

[0160] <比較例 2>

特許文献 1 の実施例 1 に従って、配向膜表面にラビング処理を施していない、配向膜付きガラス基板を作製した。配向膜上に、液晶組成物 (2) を乾燥後の厚みが $4.5 \mu\text{m}$ となるようにスピコート塗布した。液晶組成物の塗布層を 90°C の雰囲気中で 1 分間加熱して液晶化合物を配向させた後、塗布層に対して 35°C でフュージョン製 D バルブ (ランプ $90 \text{ mW}/\text{cm}^2$) にて出力 80% で 8 秒間 UV 照射し、配向膜付きガラス基板上に反射層 5 を得た。上記と同様に HTP 変化率 (%) を算出したところ、 5% 未満であった。

[0161] <拡散反射性評価>

村上色彩社製 GCMS-3B のダブルビーム測定モードを用いて、各反射層のリファレンス (白色板) に対する相対反射率を測定した。具体的には、図 6 に示すように、光源 20 から入射光をサンプル (反射層 1~5) 22 表面の法線方向から照射し、サンプル 22 表面の法線方向に対して極角 θ が 40° または 60° に配置した検出器 24 によって、相対反射率を測定した。

結果を、表 2 にまとめて示す。

[0162] [表2]

表 2	40° 方向	60° 方向
実施例 1	45%	17%
比較例 1	0%	0%
比較例 2	13%	4%

[0163] 上記表 2 に示すように、アンジュレーション構造を有する反射層の場合、40° 方向および 60° 方向の相対反射率が高く、拡散反射性に優れることが確認された。

なお、表 2 には示さないが、実施例 2 および 3 に記載の反射層 2～3 は、比較例 1 および 2 に記載の反射層 4～5 よりも優れた拡散反射性を示すことが確認された。

[0164] [実施例 4～6、比較例 3]

<液晶組成物の調製>

下記の表 3 に示す成分を混合して、液晶組成物 (3)～(5) を調製した。なお、各成分の量は、全て、質量部である。

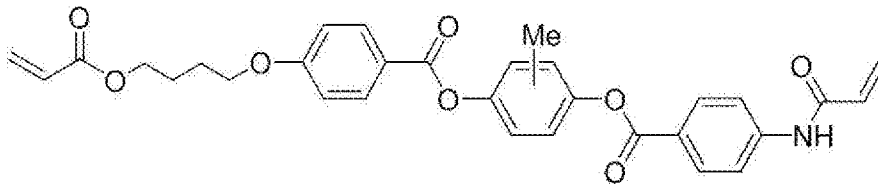
[0165] [表3]

表3	液晶組成物		
	(3)	(4)	(5)
棒状液晶化合物201	85	90	80
棒状液晶化合物202	15		
棒状液晶化合物203		10	20
重合開始剤 Irg819(BASF社製)	4	4	4
キラル剤(1)	5	5	5
配向制御剤(3)	0.06	0.06	0.06
メチルエチルケトン	200	200	200
シクロヘキサノン	200	200	200

[0166] 棒状液晶化合物 203

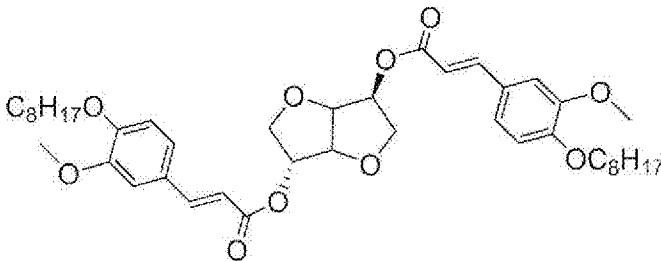
[0167]

[化49]



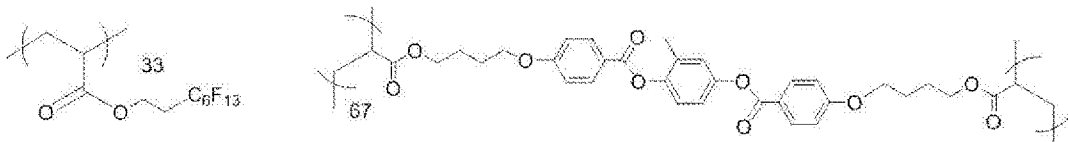
[0168] キラル剤 (1)

[0169] [化50]



[0170] 配向制御剤 (3)

[0171] [化51]



[0172] <実施例 4>

液晶組成物 (1) に替えて液晶組成物 (3) を用い、かつ、95℃ (配向温度) の雰囲気中で1分間加熱処理の条件を、100℃ (配向温度) の雰囲気中で1分間加熱処理に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、反射層6を得た。

なお、反射層1と同様に、反射層6においても、アンジュレーション構造が形成されていることが確認された。また、反射層6は、450～650 nmの範囲に反射のピークを有していた。

[0173] <実施例 5>

液晶組成物 (1) に替えて液晶組成物 (4) を用い、かつ、95℃ (配向温度) の雰囲気中で1分間加熱処理の条件を、100℃ (配向温度) の雰囲気中で1分間加熱処理に変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、反射層7を得た。

なお、反射層 1 と同様に、反射層 7 においても、アンジュレーション構造が形成されていることが確認された。また、反射層 7 は、450～650 nm の範囲に反射のピークを有していた。

[0174] <実施例 6>

液晶組成物 (1) に替えて液晶組成物 (5) を用い、かつ、95℃ (配向温度) の雰囲気中で 1 分間加熱処理の条件を、80℃ (配向温度) の雰囲気中で 1 分間加熱処理に変更し、かつ、UV 照射時の温度 (固定化温度) を 30℃ から 40℃ に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、反射層 8 を得た。

なお、反射層 1 と同様に、反射層 8 においても、アンジュレーション構造が形成されていることが確認された。また、反射層 8 は、450～650 nm の範囲に反射のピークを有していた。

[0175] <比較例 3>

95℃ (配向温度) の雰囲気中で 1 分間加熱処理の条件を、85℃ (配向温度) の雰囲気中で 1 分間加熱処理に変更し、かつ、UV 照射時の温度 (固定化温度) を 30℃ から 70℃ に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、反射層 9 を得た。

なお、反射層 9 においては、アンジュレーション構造が形成されていなかった。

[0176] <評価>

作製した実施例 4～6 および比較例 3 の各反射層について、実施例 1 と同様に、HTP 変化率を算出し、また、顕微鏡観察結果 (反射層断面の波状構造 (層状構造) の評価) を評価した。

また、絶対反射率測定システム付きの分光光度計 V-670 (日本分光社製) に、作製した反射層を光源側に向けてセットし、0° 入射 45° 検出の条件で、45° における反射性能の高さを評価した。45° における反射性能は、横軸が波長、縦軸が反射率のグラフを作成し、基板に由来する反射率を除去した上で、反射層 (コレステリック液晶相) の選択反射波長に相当す

る500～650nmの領域における反射ピークの面積を算出し、この面積の大きさを、45°における反射量として評価した。

結果を下記の表4に示す。

[0177] [表4]

表4	組成物	配向温度 [°C]	固定化温度 [°C]	HTP変化率 [%]	顕微鏡観察 結果	45° 反射量
実施例4	(3)	100	30	19	A	3.5
実施例5	(4)	100	30	20	A	7.5
実施例6	(5)	80	40	8.6	B	1.1
比較例3	(1)	85	70	3.7	C	0

[0178] 表4に示されるように、アンジュレーション構造を有する実施例4～6の反射層は、アンジュレーション構造を有さない比較例3に比して、45°における反射量が大きく、拡散反射性が優れることが分かる。

[0179] [実施例7～13、比較例4]

<液晶組成物の調製>

下記の表5に示す成分を混合して、液晶組成物(A)～(G)を調製した。なお、各成分の量は、全て、質量部である。

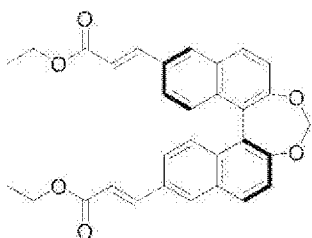
[0180]

[表5]

表5	液晶組成物						
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
棒状液晶化合物101	55	55	55	55	55	55	
棒状液晶化合物102	30	30	30	30	30	30	
棒状液晶化合物201	13	13	13	13	13	13	85
棒状液晶化合物202	2	2	2	2	2	2	15
重合開始剤 Irg819(BASF社製)	4	4	4	4	4	4	4
キラル剤 LC756(BASF社製)			4.5		4.5		4.5
キラル剤(2)	4.5	3.4					
キラル剤(3)				5.3		4.0	
配制御剤(2)	0.02	0.02		0.02			0.02
配向制御剤(3)						0.06	
配向制御剤(4)	0.04	0.04		0.04			0.04
配向制御剤(5)			0.06				
配向制御剤(6)					0.06		
酢酸メチル	285	285	285	285	285	285	285
シクロヘキサノン	50	50	50	50	50	50	50

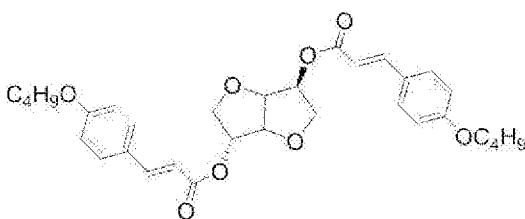
[0181] キラル剤(2)

[0182] [化52]



[0183] キラル剤(3)

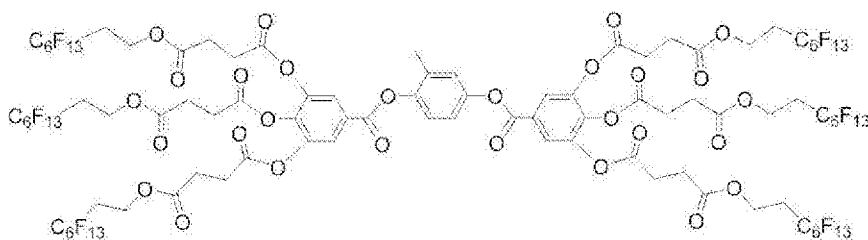
[0184] [化53]



[0185] 配向制御剤(4)

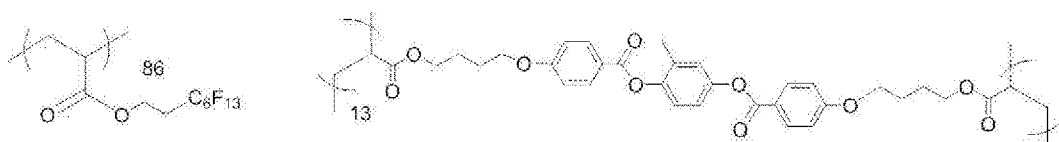
[0186]

[化56]



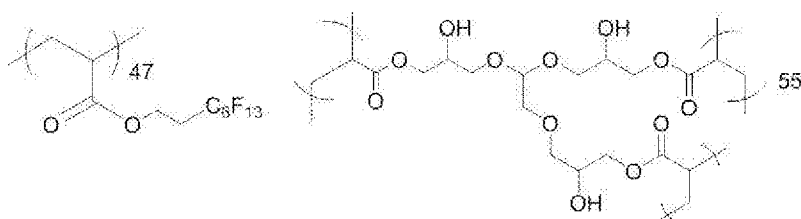
[0187] 配向制御剤 (5)

[0188] [化57]



[0189] 配向制御剤 (6)

[0190] [化58]



[0191] <実施例 7>

ラビング処理を施したPET (poly-ethylene terephthalate) 基板 (東洋紡社製) のラビング処理面に、液晶組成物 (A) を乾燥後の塗布層 (組成物層) の厚さが3.4 μm になるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。液晶組成物の塗布層を室温にて50秒間乾燥させた後、95℃の雰囲気中で1分間加熱して液晶化合物を配向させた。

その後、塗布層に対して30℃でフュージョン製Dバルブ (ランプ90 mW / cm^2) にて出力80%で8秒間UV (紫外線) を照射し、PET基板上に反射層10 (コレステリック液晶相を固定化してなる層に該当) を形成した。上記手順においても、95℃で液晶化合物を配向させた後、30℃まで液晶組成物を冷却した。なお、冷却速度は、最大で4.3℃ / 秒であった。

この液晶組成物 (A) 中のキラル剤の95℃ (配向温度) でのHTPと、UV照射時に冷却された液晶組成物 (A) 中のキラル剤の30℃でのHTP

との間の変化率は17%であった。HTP変化率は、実施例1と同様に算出した。

[0192] <実施例8～13、比較例4>

使用する液晶組成物、および、液晶組成物の塗布量を変更した以外は、実施例7と同様にして、反射層11～17を作製した。

また、実施例1と同様にHTP変化率を算出した。

[0193] <評価>

実施例7～13で作製した反射層10～16、および、比較例4で作製した反射層17について、以下の評価を行った。

[0194] <<膜厚>>

反射層の一部を剥離し、形状測定レーザマイクロスコープVK-X200（キーエンス社製）にて10倍の対物レンズを用いて、反射層の膜厚を測定した。

[0195] <<表面の凹凸>>

形状測定レーザマイクロスコープVK-X200（キーエンス社製）によって、150倍の対物レンズを用いて反射層の表面を測定した。

測定結果を解析して、反射層の表面の凹凸のピッチ p_1 （周期長）、および、表面の凹凸の高さ h を測定した。

また、図7に、実施例11（反射層14）における形状測定レーザマイクロスコープの表面解析結果を示す。なお、実施例7～10、12および13で作製した反射層10～13、15および16の表面にも、同様に二次元的な凹凸が形成されていた。

[0196] <<内部の波状構造>>

反射層をウルトラマイクロトムによって断面切削し、適切な前処理を行い、日立ハイテクノロジーズ社製のSU8030型SEMを用いて測定した。測定結果を解析して、内部の波状構造の凹凸の最大高さ（内部凹凸高さ）、波状構造のピッチ p_2 を測定した。

実施例7～13で形成した反射層10～16は、厚さ方向の中央部分にお

いて顕著に波状構造を形成していた。また、いずれの反射層も、波状構造のピッチ p_2 (周期長) は、表面凹凸のピッチ p_1 (周期長) と等しかった。

図8に、実施例13 (反射層16) における断面SEM観察図を示す。なお、図8において、反射層16は、図中下方のグレーの縞状の領域であり、その上の白色の領域は、断面に対して図中奥手側に位置する表面の凸部に起因するものである。また、実施例7～12で作製した反射層10～15にも、同様の波状構造が観察された。

[0197] <<顕微鏡観察評価>>

実施例1と同様に、顕微鏡観察評価を行った。

[0198] <<反射性能>>

絶対反射率測定システム付きの分光光度計V-670 (日本分光社製) に、作製した反射層を光源側に向けてセットし、 0° 入射 45° 検出の条件で、 45° における反射性能の高さを評価した。

45° における反射性能は、横軸が波長、縦軸が反射率のグラフを作成し、基板に由来する反射率を除去した上で、反射層 (コレステリック液晶相) の選択反射波長に相当する $500 \sim 650 \text{ nm}$ の領域における反射ピークの面積を算出し、この面積の大きさを、 45° における反射量として評価した。

[0199] 結果を下記の表6に示す。

[0200] [表6]

表6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例4
液晶組成物	(A)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
膜厚 [μm]	3.4	3.9	4.6	4.1	3.9	4.6	3.5	3.9
表面凹凸高さ[nm]	25	41	47	55	69	87	117	1
表面凹凸ピッチ [μm]	1.9	2.5	2.5	2.9	2.9	2.9	3.0	0.3
内部凹凸高さ[nm]	102	139	176	153	202	280	331	—
配向温度 [$^\circ\text{C}$]	95	95	95	95	95	95	95	95
固定化温度 [$^\circ\text{C}$]	30	30	30	30	30	30	30	30
HTP変化率[%]	17	17	17	17	19	17	19	1
顕微鏡観察評価	A	A	A	A	A	A	A	C
45° 反射量	2.3	4.6	5.8	7.2	11.2	15.7	16.5	0

[0201] 表6に示されるように、内部に波状構造を有し、かつ、表面凹凸を有する

本発明の反射層は、内部の波状構造および表面凹凸を有さない比較例４の反射層に比して、高い拡散反射性を有する。

また、拡散反射性は、表面凹凸の高さが高いほど、優れている。すなわち、コレステリック液晶相による反射は、表面よりも、内部での反射が支配的になる。前述のように、反射層３０の内部に大きな波状構造を有すると、表面にも、その凹凸が伝わって、反射層３０の表面の形状が凹凸になる。言い換えれば、表面に凹凸が形成される場合には、内部の波状構造も大きくなる。その結果、表面の凹凸が大きい反射層ほど、良好な拡散反射性を有する。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

符号の説明

[0202]	１０	基板
	１２ a	コレステリック液晶相状態の組成物の層
	１２ b	波状構造を有する層
	１４	明部
	１６	暗部
	２０	光源
	２２	サンプル
	２４	検出器
	３０	反射層

請求の範囲

- [請求項1] 液晶化合物およびキラル剤を含む組成物を基板上に塗布し、塗布された前記組成物を加熱して前記液晶化合物を配向させてコレステリック液晶相の状態とする工程 1 と、
- コレステリック液晶相の状態の前記組成物に含まれる前記キラル剤の螺旋誘起力が 5 % 以上上昇するように、前記組成物を冷却または加熱して、反射層を形成する工程 2 と、を有する反射層の製造方法。
- [請求項2] 前記工程 2 において、前記キラル剤の螺旋誘起力が 10 % 以上上昇するように、前記組成物を冷却または加熱する、請求項 1 に記載の反射層の製造方法。
- [請求項3] 前記工程 1 で形成した塗布層の断面において、前記コレステリック液晶相に由来する明部および暗部を、前記基板と平行ではない状態に変化させるように、前記工程 2 において前記組成物を冷却または加熱する、請求項 1 または 2 に記載の反射層の製造方法。
- [請求項4] 前記工程 1 で形成した塗布層の断面において、前記コレステリック液晶相に由来する明部および暗部が波状になるように、前記工程 2 において前記組成物を冷却または加熱する、請求項 3 に記載の反射層の製造方法。
- [請求項5] 前記液晶化合物が、重合性基を有する液晶化合物であり、
- 前記工程 2 の際に、前記組成物に硬化処理を施し、コレステリック液晶相を固定化してなる反射層を形成する、または、
- 前記工程 2 の後に、前記組成物に硬化処理を施し、コレステリック液晶相を固定化してなる反射層を形成する工程 3 をさらに有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項6] 前記工程 2 におけるコレステリック液晶相の固定化、または、前記工程 3 におけるコレステリック液晶相の固定化は、前記組成物の冷却または加熱を行った後の構造を固定化するものである、請求項 5 に記載の反射層の製造方法。

- [請求項7] 前記工程2におけるコレステリック液晶相の固定化、または、前記工程3におけるコレステリック液晶相の固定化を、光照射による重合反応で行う、請求項5または6に記載の反射層の製造方法。
- [請求項8] 前記光照射による重合反応がラジカル重合反応である、請求項7に記載の反射層の製造方法。
- [請求項9] 前記工程2において、前記キラル剤の螺旋誘起力が12%以上上昇するように、前記組成物を冷却または加熱する、請求項1～8のいずれか1項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項10] 前記工程2において、前記組成物の温度が30℃以上下がるように、前記組成物を冷却する、請求項1～9のいずれか1項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項11] 前記基板上に塗布された前記組成物の膜厚が0.1～20μmである、請求項1～10のいずれか1項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項12] 前記工程2において、前記キラル剤の螺旋誘起力が20以上となるように、前記組成物を冷却または加熱する、請求項1～11のいずれか1項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項13] 前記組成物を構成する化合物の1以上が複数の重合性基を有し、
前記組成物における、前記複数の重合性基を有する化合物の総含有量が、前記組成物中の全固形分に対して、80質量%以上である、請求項1～12のいずれか1項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項14] 前記液晶化合物およびキラル剤を含む組成物が、さらに、配向制御剤を含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項15] 前記工程2において、最大値が毎秒1℃以上となる冷却速度で前記組成物を冷却する、請求項1～14のいずれか1項に記載の反射層の製造方法。
- [請求項16] コレステリック液晶相を固定化してなる反射層であって、
前記反射層の断面において、前記コレステリック液晶相に由来する

明部および暗部が波状であり、

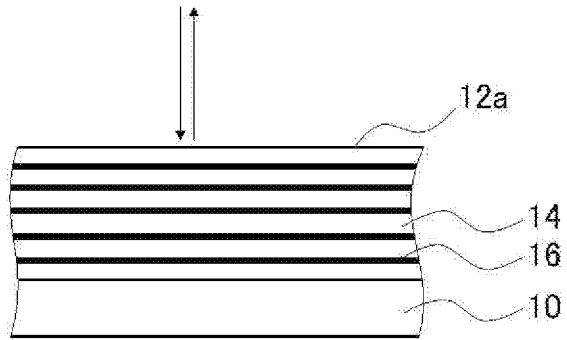
かつ、表面に、前記反射層の断面の明部および暗部の波と位相が異なる、周期的な凹凸を有する、反射層。

[請求項17] 前記表面の凹凸が、前記コレステリック液晶相の配向の変化によって形成されたものである、請求項16に記載の反射層。

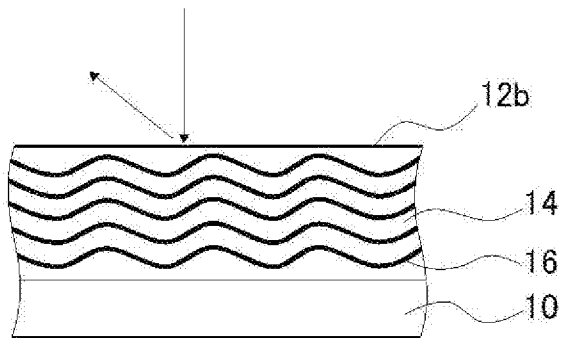
[請求項18] 前記表面の凹凸のピッチが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項16または17に記載の反射層。

[請求項19] 前記表面の凹凸の高さが $1 \sim 500 \text{ nm}$ である、請求項16～18のいずれか1項に記載の反射層。

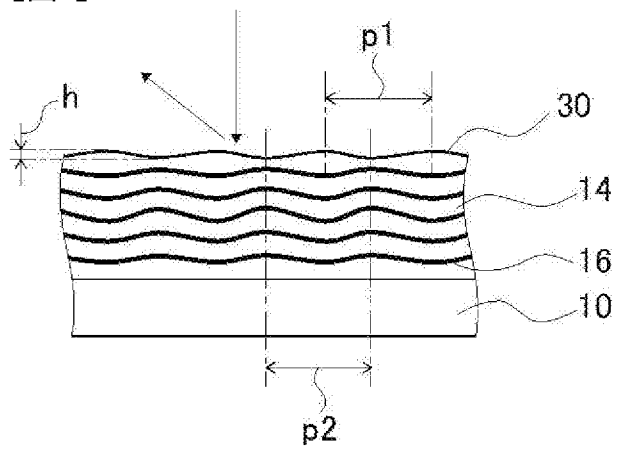
[図1]



[図2]

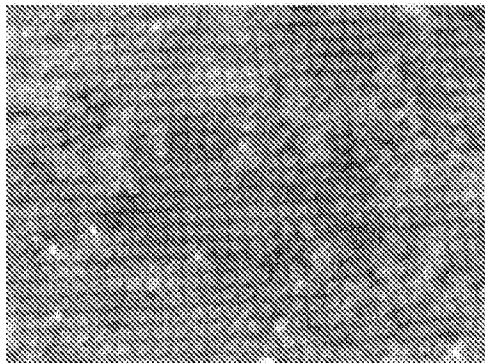


[図3]

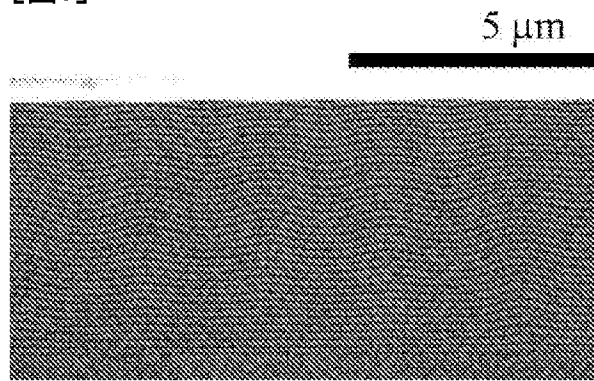


[図4]

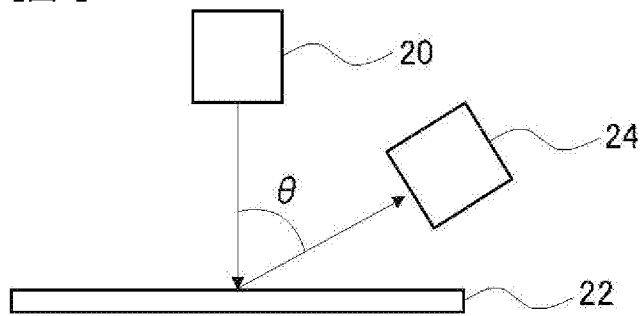
10um



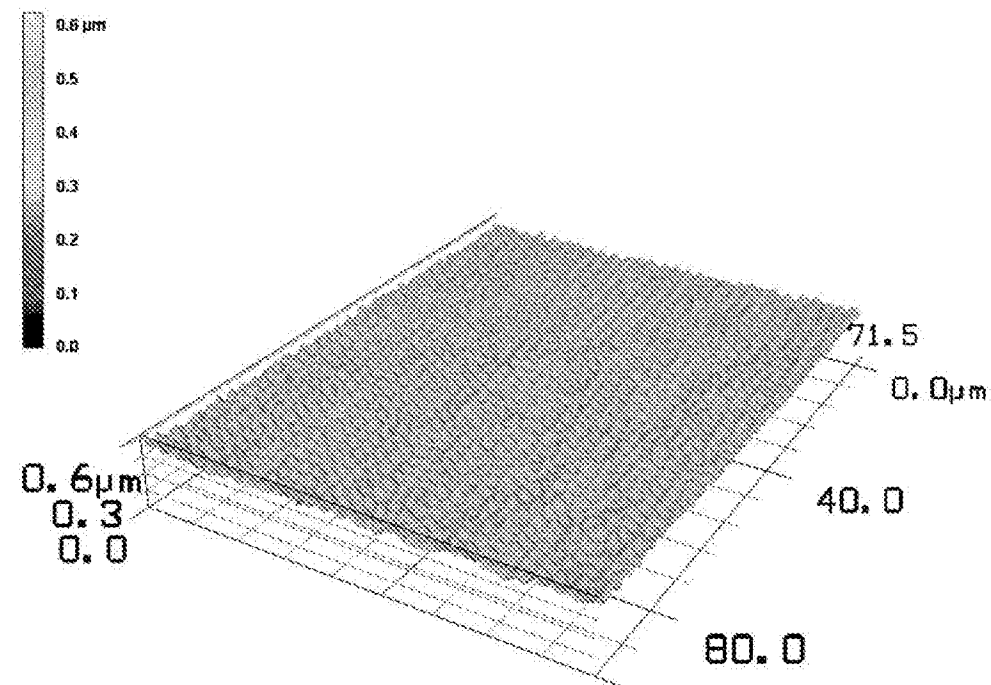
[図5]



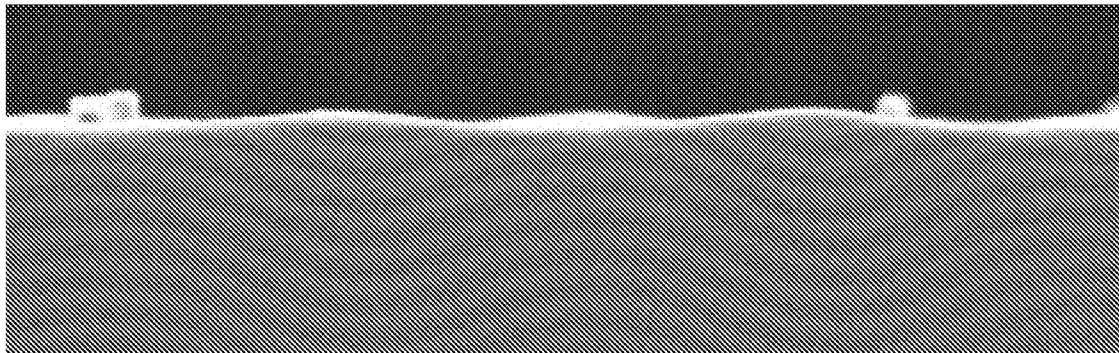
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, G02B5/08, G02F1/1335, G02F1/1337

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-206112 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), preparation example 1 (Family: none)	16-19 1-15
X A	JP 2008-197223 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), example 1 (Family: none)	16-19 1-15
X A	JP 2016-12047 A (Fujifilm Corp.), 21 January 2016 (21.01.2016), example 4 & US 2017/0108726 A1 example 4 & WO 2016/002434 A1 & TW 201606392 A	16-19 1-15

☒ 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
26 May 2017 (26.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010004

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-323312 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-19
A	JP 2005-49866 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), entire text; all drawings & US 2006/0152656 A1 entire text; all drawings & US 2010/0182545 A1 & WO 2005/008303 A1 & DE 112004001318 T & DE 112004001318 B & KR 10-2006-0039909 A & CN 1823284 A & CN 101334498 A & CN 101398502 A & CN 101408631 A & CN 101408632 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30, G02B5/08, G02F1/1335, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-206112 A（日本ゼオン株式会社）2007.08.16, 製造例1（ファミリーなし）	16-19 1-15
X A	JP 2008-197223 A（日本ゼオン株式会社）2008.08.28, 実施例1（ファミリーなし）	16-19 1-15
X A	JP 2016-12047 A（富士フイルム株式会社）2016.01.21, 実施例4 & US 2017/0108726 A1, Example 4 & WO 2016/002434 A1 & TW 201606392 A	16-19 1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

26.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

堀井 康司

20

3713

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-323312 A (大日本印刷株式会社) 2006. 11. 30, 全文全図 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2005-49866 A (大日本印刷株式会社) 2005. 02. 24, 全文全図 & US 2006/0152656 A1, 全文全図 & US 2010/0182545 A1 & WO 2005/008303 A1 & DE 112004001318 T & DE 112004001318 B & KR 10-2006-0039909 A & CN 1823284 A & CN 101334498 A & CN 101398502 A & CN 101408631 A & CN 101408632 A	1-19