

(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  
2015 年 4 月 9 日(09.04.2015)



(10) 国際公開番号  
**WO 2015/050256 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G02B 5/30* (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)  
*B29C 43/18* (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)  
*B29C 45/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076613
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 3 日(03.10.2014)
- (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 2013-208857 2013 年 10 月 4 日(04.10.2013) 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 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田口 貴雄(TAGUCHI Takao); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 沖 和宏(OKI Kazuhiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FILM FOR THERMAL COMPRESSION BONDING, WHICH CONTAINS CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL LAYER, AND APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称: コレステリック液晶層を含む熱圧着貼合用フィルムおよびその応用

(57) Abstract: The present invention provides a film for thermal compression bonding, which contains a cholesteric liquid crystal layer that is formed by curing a liquid crystal composition containing a polymerizable calamitic liquid crystal compound, a chiral agent and a polymerizable monomer. The polymerizable calamitic liquid crystal compound contains: a monofunctional calamitic liquid crystal compound having one polymerizable group and a bifunctional calamitic liquid crystal compound having two polymerizable groups; or two or more bifunctional calamitic liquid crystal compounds, each having two polymerizable groups. The polymerizable monomer has three or more polymerizable groups, and the polymerizable monomer is contained in an amount of 0.3-6.0% by mass relative to the total mass of the polymerizable calamitic liquid crystal compounds. The present invention also provides: a method for producing a molded article using this film for thermal compression bonding; and a molded article which is produced by this production method.

(57) 要約: 本発明は、重合性棒状液晶化合物、キラル剤、および、重合性モノマーを含む液晶組成物を硬化して形成されたコレステリック液晶層を含み、上記重合性棒状液晶化合物は、重合性基を 1 つ有する単官能棒状液晶化合物および重合性基を 2 つ有する 2 官能棒状液晶化合物、または重合性基を 2 つ有する 2 官能棒状液晶化合物を 2 種以上含み、上記重合性モノマーは重合性基を 3 つ以上有し、上記重合性モノマーは上記重合性棒状液晶化合物の総質量に対して 0.3 ~ 6.0 質量%である熱圧着貼合用フィルム; 上記熱圧着貼合用フィルムを用いた成型品の製造方法; ならびに上記製造方法で製造された成型品を提供する。

WO 2015/050256 A1

## 明 細 書

発明の名称：

コレステリック液晶層を含む熱圧着貼合用フィルムおよびその応用

### 技術分野

[0001] 本発明は、コレステリック液晶層を含む熱圧着貼合用フィルムおよび上記フィルムを用いた成型品、ならびに上記フィルムを用いた成型品の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来からPETフィルムなどの樹脂フィルムを成形用の金型内に設置して加熱し、所望の形状に加工することが知られている。例えば、塩化ビニルやポリカーボネートなどの平板に接着剤で貼合した樹脂フィルムを平板とともに熱をかけながら加圧し、表面に曲面上になった樹脂フィルムが転写された製品を製造することができる。また、プラスチックやセラミック、コンパウンドの射出成型を行う際に、樹脂フィルムを挟み込むことで、射出成型と同時に金型内で射出成型品表面に樹脂フィルムの転写を行なうことができる成型法としてインモールド成型が知られており、製品表面に画像や写真などの転写を行なう際に用いられている。特許文献1には、パターン化された装飾的なコレステリック液晶層をインモールド成型法で物品の表面に設けることに関する記載がある。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特表2003-532565号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、熱圧着貼合に適したコレステリック液晶層を含むフィルムを提供することを課題とする。より詳しくは、本発明は熱圧着加工を行っても、コレステリック液晶層に基づく光学的特性が変化しにくく、また、加工に伴う

割れなどの破損やシワが生じにくいコレステリック液晶層を含むフィルムを提供することを課題とする。本発明はまた、このようなフィルムを用いた成型品、および成型品の製造方法の提供も課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0005] コレステリック液晶層は円偏光選択反射性を有することが知られており、この特性を生かして、光反射フィルム等の様々な光学素子に應用されている。本発明者らは、このコレステリック液晶層に基づく光反射を示す成型品の製造のために、コレステリック液晶層を含むフィルムを用いてインモールド成型を行った。しかし、得られた成型品がインモールド成型前のコレステリック液晶層で設計されたとおりの光学特性を示さないという問題に直面した。特許文献1においては装飾的なパターンとしてコレステリック液晶層を用いているため、この問題を認識することはできない。本発明者がさらに検討を重ねたところ、この問題は、加熱やプレスによる高温高圧条件下で高温高圧条件下でコレステリック液晶層中の未硬化物質が表面に設けられる接着層に溶出することに由来することが分かった。すなわち、キラル剤等の未硬化物質の溶出に伴ってコレステリック液晶層が潰されてコレステリック液晶層における螺旋ピッチが狭くなり円偏光選択反射波長が短波長側にシフトしていると考えられた。

また、インモールド成型等では、曲面を有する形状への成型も行われるため、フィルムに割れなどの破損やシワが生じるという問題にも直面した。そして、これらの問題の解決のため、コレステリック液晶層を形成するための組成や望ましい物性について試行錯誤し、熱圧着貼合に適したコレステリック液晶層を含むフィルムを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は下記の〔1〕～〔16〕を提供するものである。

〔1〕熱圧着貼合用フィルムであって、上記熱圧着貼合用フィルムは重合性棒状液晶化合物、キラル剤、および、重合性モノマーを含む液晶組成物を硬化して形成されたコレステリック液晶層を含み、上記重合性棒状液晶化合物

は、重合性基を1つ有する単官能棒状液晶化合物および重合性基を2つ有する2官能棒状液晶化合物、または重合性基を2つ有する2官能棒状液晶化合物を2種以上含み、上記重合性モノマーは重合性基を3つ以上有し、上記重合性モノマーは上記重合性棒状液晶化合物の総質量に対して0.3～6.0質量%である熱圧着貼合用フィルム。

[2] 上記フィルムが支持体を含み、上記支持体がポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリオレフィン、シクロオレフィンポリマー、セルロース誘導体、およびシリコンからなる群から選択されるプラスチックフィルムである[1]に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[3] 上記支持体がポリエチレンテレフタレートである[2]に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[0007] [4] 上記コレステリック液晶層および上記支持体からなる[2]または[3]に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[5] 上記フィルムが配向層を含み、上記配向層がポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、および変性ポリアミドからなる群から選択される[1]～[4]のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[6] 上記支持体、上記配向層、および上記コレステリック液晶層からなる[5]に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[7] 上記キラル剤がHTPが $30\mu\text{m}^{-1}$ 以上である左旋回性、あるいは右旋回性のキラル剤である[1]～[6]のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[8] 接着層をさらに含み、上記接着層が上記コレステリック液晶層と直接接している[1]～[7]のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[0008] [9] [1]～[7]のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤が塗布されたフィルムを用意すること、接着剤が塗布された上記フィルムを射出成形機の型内に挟み込むこと、上記接着剤を

塗布した面側に直接適用されるように樹脂を上記射出成形機の型内に注入すること、上記射出成形機により、上記熱圧着貼合用フィルムおよび上記樹脂を加熱圧縮することを含む、樹脂成型品の製造方法。

〔１０〕〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤が塗布されたフィルムを用意すること、上記接着剤を塗布した面で、上記熱圧着貼合用フィルムと樹脂平板とを接着させること、上記熱圧着貼合用フィルムと上記樹脂平板とを金型または圧縮空気により加熱圧縮することを含む、樹脂成型品の製造方法。

〔１１〕上記樹脂がアクリル樹脂またはポリカーボネートである、〔９〕または〔１０〕に記載の製造方法。

〔１２〕〔９〕～〔１１〕のいずれか一項に記載の製造方法により得られる、表面にコレステリック液晶層を有する樹脂成型品。

〔１３〕センサー用フィルター、ハーフミラー、遮熱シート、ＵＶカットシートとして使用される〔１２〕に記載の樹脂成型品。

〔０００９〕〔１４〕〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤が塗布されたフィルムを用意すること、上記接着剤を塗布した面で、上記熱圧着貼合用フィルムと金属平板とを接着させること、  
上記熱圧着貼合用フィルムと上記金属平板とを金型または圧縮空気により加熱圧縮することを含む、成型品の製造方法。

〔１５〕〔１４〕に記載の製造方法により得られる、表面にコレステリック液晶層を有する成型品。

〔１６〕センサー用フィルター、ハーフミラー、遮熱シート、ＵＶカットシートとして使用される〔１５〕に記載の成型品。

## 発明の効果

〔００１０〕 本発明により、熱圧着貼合に適したコレステリック液晶層を含むフィルムが提供される。本発明のフィルムはインモールド成型等の熱圧着を含む製造方法に用いてもコレステリック液晶層に基づく光学的特性が変化しにくく、

また、破損やシワも生じにくい。本発明のフィルムを利用することにより、光反射性を有する所望の形状の樹脂製品などの成型品を製造することができ、例えば無機物を蒸着することにより反射層を設ける方法を用いるよりも安価に製造することができ、また、電波透過性を有する製品とすることができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」とはそ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意味で使用される。

本明細書において、「(メタ)アクリレート」との記載は、「アクリレートおよびメタクリレートのいずれか一方または双方」の意味を表す。「(メタ)アクリル酸」等も同様である。

[0012] 本明細書において、円偏光につき「選択的」というときは、光の右円偏光成分または左円偏光成分のいずれかの光量が、他方の円偏光成分よりも多いことを意味する。具体的には「選択的」というとき、光の円偏光度は、0.3以上であることが好ましく、0.6以上がより好ましく、0.8以上がさらに好ましい。実質的に1.0であることがさらに好ましい。ここで、円偏光度とは、光の右円偏光成分の強度を $I_R$ 、左円偏光成分の強度を $I_L$ としたとき、 $|I_R - I_L| / (I_R + I_L)$ で表される値である。

[0013] 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。

[0014] 本明細書においては、コレステリック液晶の螺旋の振れ方向について「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振れ方向(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。

[0015] なお、光の各波長の偏光状態は、円偏光板を装着した分光放射輝度計またはスペクトルメータを用いて測定することができる。この場合、右円偏光板を通して測定した光の強度が $I_R$ 、左円偏光板を通して測定した光の強度が $I_L$ に相当する。また、白熱電球、水銀灯、蛍光灯、LED等の通常光源は、ほぼ自然光を発しているが、これらに装着して偏光状態制御部材の偏光を作り出す特性は、例えば、AXOMETRICS社製の偏光位相差解析装置AxoScanなどを用いて測定することができる。

また、照度計や光スペクトルメータに、円偏光板を取り付けても測定することができる。右円偏光透過板をつけ、右円偏光量を測定、左円偏光透過板をつけ、左円偏光量を測定することにより、比率を測定できる。

[0016] 本明細書において、光反射率または光透過率の算出に関連して必要である光強度の測定は、例えば通常の可視、近赤外スペクトルメータを用いて測定したものであればよい。

[0017] (熱圧着貼合用フィルム)

熱圧着貼合用フィルムとは加熱もしくは加圧、または加熱および加圧を含む工程を含む加工の原料フィルムとして使用されるフィルムを意味する。熱圧着貼合用フィルムは、熱転写用フィルム（成型後に支持体が剥離される）、熱ラミネート用フィルム（成型後に支持体が剥離されない）を含む概念であり、熱圧着貼合用フィルムの具体例としては、インモールド成型用フィルム、真空・圧空成型用フィルム、マッチドダイ成型用フィルムなどが挙げられる。

本発明の熱圧着貼合用フィルムはコレステリック液晶層を含み、必要に応じて、支持体、配向層、接着層などの他の層を含んでいてもよい。

本発明の熱圧着貼合用フィルムは、高温高圧下でも、コレステリック液晶層の選択反射波長のシフトが小さいことを特徴とする。また、本発明の熱圧着貼合用フィルムは、高温高圧下でも、シワや破断等が少ない。

本発明の熱圧着貼合用フィルムは具体的には、熱圧着貼合用フィルムとし

での伸長伸びが5～40%であればよく、好ましくは10～30%であればよく、より好ましくは12～25%であればよい。引張伸びは、薄いプラスチックシートの引張試験（ASTMD882）に準じて測定することができる。

[0018] （コレステリック液晶層）

コレステリック液晶層は、重合性液晶化合物を含む液晶組成物の硬化により得られる。コレステリック液晶層においては、重合性液晶化合物の重合性基による重合反応などにより、コレステリック液晶相が固定されている。

コレステリック液晶相は、右円偏光または左円偏光のいずれか一方を選択的に反射させるとともに他方の円偏光を透過する円偏光選択反射を示すことが知られている。円偏光選択反射性を示すコレステリック液晶化合物やコレステリック液晶化合物から形成されたフィルムは従来から数多く知られており、コレステリック液晶層の選択や作製においては、それらの従来技術を参照することができる。

[0019] コレステリック液晶層においては、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ている。典型的には、コレステリック液晶層は、重合性液晶化合物をコレステリック液晶相の配向状態としたうえで、紫外線照射、加熱等によって重合、硬化し、流動性がない層を形成して、同時に、また外場や外力によって配向形態に変化を生じさせることない状態に変化した層であればよい。なお、コレステリック液晶層においては、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、層中の液晶性化合物はもはや液晶性を示していなくてもよい。例えば、重合性液晶化合物は、硬化反応により高分子量化して、もはや液晶性を失っていてもよい。

本明細書においてはコレステリック液晶層を液晶層ということがある。

[0020] コレステリック液晶層は、コレステリック液晶の螺旋構造に由来した円偏光選択反射を示す。その反射の中心波長 $\lambda$ は、コレステリック液晶相における螺旋構造のピッチ長 $P$ （＝螺旋の周期）に依存し、コレステリック液晶相の平均屈折率 $n$ と $\lambda = n \times P$ の関係に従う。そのため、この螺旋構造のピッ



チ長を調節することによって、円偏光反射を示す波長を調整できる。コレステリック液晶相のピッチ長は重合性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し、 $P = 1 / (\beta \cdot c)$  で表すことができる。ここで、 $c$  はキラル剤の濃度、 $\beta$  はキラル剤が液晶をねじる力の指標であり、Helical Twisting Power (HTP) と呼ばれる指標である。HTP は、キラル剤と棒状液晶性化合物とを含む液晶組成物から形成されたコレステリック液晶層の、選択反射波長  $\lambda$  と、平均屈折率  $n$ 、および加えたキラル剤濃度  $C$  (質量%) から、式  $HTP = n / (\lambda \times 0.01 \times C)$  を用いて算出することができる。

これらを調整することによって所望のピッチ長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 p、および「液晶便覧」液晶便覧編集委員会 丸善 196 p に記載の方法を用いることができる。

[0021] 円偏光選択反射帯の半値幅は、 $\Delta\lambda$  が液晶化合物の複屈折  $\Delta n$  と上記ピッチ長  $P$  に依存し、 $\Delta\lambda = \Delta n \times P$  の関係に従う。そのため、選択反射帯の幅の制御は、 $\Delta n$  を調整して行うことができる。 $\Delta n$  の調整は重合性液晶化合物の種類やその混合比率を調整したり、配向固定時の温度を制御したりすることで行うことができる。

特に、本発明の熱圧着貼合用フィルムにおいては、コレステリック液晶の螺旋構造に由来したコレステリック液晶層の円偏光選択反射の中心波長  $\lambda$  やその半値幅がフィルムの熱圧着貼合時に変化（シフト）しにくいように重合性液晶化合物の種類やその混合比率、重合性モノマーの種類やその混合比率、キラル剤の種類や濃度などが制御されていればよい。

[0022] コレステリック液晶層の反射円偏光のセンスは螺旋のセンスに一致する。

本発明のフィルムにおいては、螺旋のセンスが右または左のいずれのコレステリック液晶層を用いてもよい。反射波長での反射率は、コレステリック液晶層が厚いほど高くなるが、通常の液晶材料では可視光の波長域では 2 ~ 8  $\mu\text{m}$  の厚みで飽和する。特定の波長で円偏光選択性を高くするためなどの

目的のために複数のコレステリック液晶層を積層してもよく、その際には、周期Pが同じで、同じ螺旋のセンスのコレステリック液晶層を複数積層すればよい。また、特定の波長で自然光（非偏光）に対する反射性を有する層を形成するために複数のコレステリック液晶層を積層してもよく、その際には、周期Pが同じで、異なる螺旋のセンスのコレステリック液晶層を積層すればよい。

[0023] さらに、円偏光選択反射波長域の幅は可視光領域においては、通常の方法では15nm～100nmであるため、周期Pを変えた反射光の中心波長が異なるコレステリック液晶層を幾種類か積層することで反射の帯域幅を広げることができる。その際は同じ螺旋のセンスのコレステリック液晶層を積層することが好ましい。また、1つのコレステリック液晶層内において、周期Pを膜厚方向に対して緩やかに変化させることで反射の帯域を広げることができる。

コレステリック液晶層の積層の際は、別途作製した複数のコレステリック液晶層を接着剤で貼り合わせてもよく、先に形成されたコレステリック液晶層の表面に直接、重合性液晶化合物等を含む液晶組成物を塗布し、配向および固定の工程を経て次のコレステリック液晶層を形成してもよい。

[0024] （コレステリック液晶層の作製方法）

上記コレステリック液晶層の形成には、重合性棒状液晶化合物と重合性モノマーとを含む液晶組成物を用いることができる。必要に応じてさらにキラリ剤（光学活性化合物）、重合開始剤、配向制御剤などと混合して溶剤などに溶解した上記液晶組成物を、基材（支持体、配向層、下層となるコレステリック液晶層など）に塗布し、コレステリック配向熟成後、固定化してコレステリック液晶層を形成することができる。

[0025] 重合性棒状液晶化合物

コレステリック液晶層を形成する重合性棒状液晶化合物の例としては、棒状ネマチック液晶化合物が挙げられる。棒状ネマチック液晶化合物としては、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、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。低分子液晶化合物だけではなく、高分子液晶化合物も用いることができる。

[0026] 重合性液晶化合物は、重合性基を液晶化合物に導入することで得られる。重合性基の例には、不飽和重合性基、エポキシ基、およびアジリジニル基が含まれ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。重合性基は種々の方法で、コレステリック液晶化合物の分子中に導入できる。重合性液晶化合物が有する重合性基の個数は、好ましくは1～6個、より好ましくは1～3個である。重合性コレステリック液晶化合物の例は、Makromol. Chem., 190巻、2255頁(1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁(1993年)、米国特許第4683327号明細書、同5622648号明細書、同5770107号明細書、国際公開WO95/22586号公報、同95/24455号公報、同97/00600号公報、同98/23580号公報、同98/52905号公報、特開平1-272551号公報、同6-16616号公報、同7-110469号公報、同11-80081号公報、および特開2001-328973号公報などに記載の化合物が含まれ、これらの公報に記載された内容は本願明細書に組み込まれる。2種類以上の重合性液晶化合物を併用してもよい。2種類以上の重合性液晶化合物を併用すると、配向温度を低下させることができる。

[0027] 重合性液晶化合物は、重合性基を2つ有する2官能液晶化合物と重合性基を1つのみ有する単官能液晶化合物とを含んでいるか、または重合性基を2つ有する2官能液晶化合物を2種含んでいればよい。2官能性液晶化合物と単官能性液晶化合物とを含む場合の両者の質量比率(多官能性液晶化合物/単官能性液晶化合物)は30/70～99/1であればよく。70/30～90/10であることが好ましい。このような重合性液晶化合物と後述の重合性

モノマーを含む液晶組成物を用いることにより、コレステリック液晶層の円偏光選択反射の中心波長 $\lambda$ やその半値幅はフィルムの熱圧着貼合時に変化（シフト）しづらくなり、また、熱圧着時に破断せず、また曲面化などの加工に追従できるようになる。

[0028] また、液晶組成物中の重合性液晶化合物の添加量は、液晶組成物の固形分質量（溶媒を除いた質量）に対して、50～99質量%であることが好ましく、70～98質量%であることがより好ましく、80～95質量%であることが特に好ましい。

[0029] 重合性モノマー

重合性モノマーは重合性基を3つ以上有する3官能以上の重合性モノマーであればよい。また重合性モノマーは、UV照射により重合反応するUV硬化性モノマーであればよい。添加量が少量なため、液晶性を示しても示さなくてもどちらでもよい。液晶化合物としては、3官能以上の重合性基を持つ液晶、たとえばスワローテイル型のものが好ましい。

[0030] また、3官能以上の重合性モノマーの重合性官能基の種類はそれぞれ独立に、異なる種類の重合性官能基であっても、同じ種類の重合性官能基を2以上含んでいてもよい。その中でも、3官能以上の重合性モノマー中に含まれる重合性官能基がすべて同じ種類の重合性官能基であることが好ましい。

[0031] 3官能以上の重合性モノマーの重合性官能基数としては、特に制限はないが、3～10官能であることが好ましく、3～6官能であることがより好ましく、3～4官能であることが特に好ましい。

[0032] 3官能以上の重合性モノマーの重合性官能基以外の構造としては、特に制限はないが、直鎖または分枝を有する構造であること（すなわち環状構造を有さないこと）が好ましく、分枝を有する構造であることがより好ましい。

[0033] 3官能以上の重合性モノマーの重合性官能基の種類は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて特に制限はないが、例えば、以下の重合性官能基を挙げることができる。

（メタ）アクリロイル基、ビニルエーテル基、エポキシド基、オキセタン

基、カルボキシル基、スルホン酸基、チラン基、アジリジン基、イソシアナート基およびイソチオシアナート基。

その中でも3官能以上の重合性モノマーの重合性官能基は、(メタ)アクリロイル基であることが得られるフィルムの反応性の高さの観点からより好ましく、アクリロイル基であることが特に好ましい。

なお、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、質量平均分子量が1,000以下の化合物をいう。

[0034] 3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーの具体例を以下に記載するが、以下の例に限定されるものではない。

エピクロロヒドリン(以下「ECH」という)変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以後「PO」という。)変性グリセロールトリ(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、EO変性リン酸トリ(メタ)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、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(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、カプロラクトン変性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ヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(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、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(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。

その中でも、EO変性トリメチロールプロパントリ(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、ペンタエリスリト

ールテトラ（メタ）アクリレートがより好ましく、EO変性トリメチロールプロパントリ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが特に好ましく、これらの化合物のアクリレートであることがより特に好ましい。

[0035] 一方、3官能以上の（メタ）アクリレートモノマー以外の、本発明に用いられる3官能以上の重合性モノマーの具体例を以下に記載するが、本発明は以下の態様に限定されるものではない。

ECH変性グリセロールトリアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、HPA（ヘテロポリ酸）変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンベンゾエートアクリレート、アルコキシ変性トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、シリコーンヘキサアクリレート、ラクトン変性可撓性アクリレート。

重合性モノマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0036] 3官能以上の重合性モノマーの含有量は、液晶組成物中に含まれる液晶性化合物の総量に対して、0.3～6質量%であればよく、0.4～5質量%であることがより好ましく、0.5～2質量%であることが特に好ましい。特に、3官能以上の重合性モノマーの含有量が、液晶組成物中に含まれる液晶性化合物の総量に対して上記の上限値以下であることが、コレステリック液晶層の曲面追従性を落とさず曲面への転写時にわれやシワが発生しないようにする観点から、さらに液晶性を落とさず反射帯域幅を維持する観点から

好ましい。一方、3官能以上の重合性モノマーの含有量が、液晶組成物中に含まれる液晶性化合物の総量に対して上記の下限值以上であることが、得られるフィルムのコレステリック液晶層の反射帯域幅の変化を抑制する効果を十分に得る観点から好ましい。

液晶組成物は、重合性モノマーの反応性に応じて公知の触媒を含んでもよい、触媒により膜強度および耐久性向上に加えて生産性を向上させることができる。

#### [0037] キラル剤（光学活性化合物）

キラル剤はコレステリック液晶相の螺旋構造を誘起する機能を有する。キラル化合物は、化合物によって誘起する螺旋のセンスまたは螺旋ピッチが異なるため、目的に応じて選択すればよい。

キラル剤としては、特に制限はなく、公知の化合物（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に記載）、イソソルビド、イソマンニド誘導体を用いることができる。

キラル剤は、一般に不斉炭素原子を含むが、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物あるいは面性不斉化合物もキラル剤として用いることができる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ビナフチル、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。キラル剤と硬化性コレステリック液晶化合物が重合性基を有する場合は、重合性キラル剤と重合性コレステリック液晶化合物との重合反応により、コレステリック液晶化合物から誘導される繰り返し単位と、キラル剤から誘導される繰り返し単位とを有するポリマーを形成することができる。この態様では、重合性キラル剤が有する重合性基は、重合性コレステリック液晶化合物が有する重合性基と、同種の基であることが好ましい。従って、キラル剤の重合性基も、不飽和重合性基、エポキシ基またはアジリジニル基であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが特に好ましい。

また、キラル剤は、液晶化合物であってもよい。

[0038] キラル剤が光異性化基を有する場合には、塗布、配向後に活性光線などのフォトマスク照射によって、発光波長に対応した所望の反射波長のパターンを形成することができるので好ましい。光異性化基としては、フォトクロックミックス性を示す化合物の異性化部位、アゾ、アゾキシ、シナモイル基が好ましい。具体的な化合物として、特開2002-80478号公報、特開2002-80851号公報、特開2002-179668号公報、特開2002-179669号公報、特開2002-179670号公報、特開2002-179681号公報、特開2002-179682号公報、特開2002-338575号公報、特開2002-338668号公報、特開2003-313189号公報、特開2003-313292号公報に記載の化合物を用いることができる。

[0039] キラル剤はHTPが $30\mu\text{m}^{-1}$ 以上である左旋回性、あるいは右旋回性のキラル剤を用いることが好ましい。右旋回性のキラル剤のHTPは、 $40\mu\text{m}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $50\mu\text{m}^{-1}$ 以上であることがより好ましい。左旋回性のキラル剤のHTPは、 $33\mu\text{m}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $35\mu\text{m}^{-1}$ 以上であることがより好ましい。

液晶組成物における、キラル剤の含有量は、重合性液晶性化合物量の0.3モル%～30質量%が好ましく、1質量%～15質量%がより好ましい。

[0040] 重合開始剤

液晶組成物は、重合開始剤を含有していることが好ましい。紫外線照射により重合反応を進行させる態様では、使用する重合開始剤は、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。光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -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）、 $\alpha$ -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）等が挙げられ、これらの公報に記載された内容は本願明細書に組み込まれる。

液晶組成物中の光重合開始剤の含有量は、重合性液晶化合物の含有量に対して0.1～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～5質量%であることがさらに好ましい。

#### [0041] 配向制御剤

液晶組成物中には、安定的にまたは迅速にプレーナー配向のコレステリック液晶層とするために寄与する配向制御剤を添加してもよい。配向制御剤の例としては特開2007-272185号公報の段落〔0018〕～〔0043〕等に記載のフッ素（メタ）アクリレート系ポリマー、特開2012-203237号公報の段落〔0031〕～〔0034〕等に記載の式（I）～（IV）で表される化合物などが挙げられ、これらの公報に記載された内容は本願明細書に組み込まれる。

なお、配向制御剤としては1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] 液晶組成物における、配向制御剤の添加量は、コレステリック液晶化合物の全質量に対して0.01質量%～10質量%が好ましく、0.01質量%～5質量%がより好ましく、0.02質量%～1質量%が特に好ましい。

#### [0043] その他の添加剤

その他、液晶組成物は、塗膜の表面張力を調整し膜厚を均一にするための界面活性剤、および重合性モノマー等の種々の添加剤から選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。また、液晶組成物中には、必要に応じて、さらに重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、色材、金属酸化物微粒子等を、光学的性能を低下させない範囲で添加することができる。

[0044] コレステリック液晶層は、重合性液晶化合物、重合性モノマー、キラル剤

、さらに必要に応じて添加される重合開始剤、界面活性剤等を溶媒に溶解させた液晶組成物を、支持体または支持体上の配向層等の上に塗布し、乾燥させて塗膜を得、この塗膜に活性光線を照射してコレステリック液晶性組成物を重合し、コレステリック規則性が固定化されたコレステリック液晶層を形成することができる。なお、複数のコレステリック液晶層からなる積層膜は、コレステリック液晶層の製造工程を繰り返し行うことにより形成することができる。

[0045] 液晶組成物の調製に使用する溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、有機溶媒が好ましく用いられる。

有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばケトン類、アルキルハライド類、アミド類、スルホキシド類、ヘテロ環化合物、炭化水素類、エステル類、エーテル類、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、環境への負荷を考慮した場合にはケトン類が特に好ましい。

[0046] 支持体または配向層などへの液晶組成物の塗布方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ワイヤーバーコーティング法、カーテンコーティング法、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、ダイコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法などが挙げられる。また、別途支持体上に塗設した液晶組成物を基材上へ転写することによっても実施できる。塗布した液晶組成物を加熱することにより、液晶分子を配向させる。加熱温度は、200℃以下が好ましく、130℃以下がより好ましい。この配向処理により、重合性液晶化合物が、フィルム面に対して実質的に垂直な方向に螺旋軸を有するようにねじれ配向している光学薄膜が得られる。

[0047] 配向させた液晶化合物は、さらに重合させればよい。重合方法としては、光重合（紫外線重合）、放射線重合、電子線重合、熱重合が挙げられ、これらのいずれでもよいが、光重合が好ましい。光照射は、紫外線を用いること

が好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{ J}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下または窒素雰囲気下で光照射を実施してもよい。照射紫外線波長は $200\text{ nm} \sim 430\text{ nm}$ が好ましい。

コレステリック液晶層の厚み（複数層積層されている場合は複数層の合計）は、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0048] （支持体）

本発明のフィルムは、支持体を含んでいてもよい。支持体は特に限定されず、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。支持体は、透明であり、低複屈折性であることが好ましい。プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリオレフィン、シクロオレフィンポリマー、セルロース誘導体、シリコンなどが挙げられる。

支持体の膜厚としては、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 程度であればよく、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{m} \sim 90\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0049] 上記のコレステリック液晶層の作製のためには通常支持体を用いられるが、その際の支持体は、本発明の熱圧着貼合用フィルムにおいては剥離されていてもよい。すなわち、例えば、支持体上で形成されたコレステリック液晶層を他の基材に積層し、コレステリック液晶層の作製の際の支持体を剥離してフィルムとすることによっては、支持体の耐熱性などの特性をコレステリック液晶層の作製に好都合に選択できるとともに、フィルムの光学的性質等が支持体の性質に影響されないようにすることができる。

また、支持体は、熱圧着貼合用フィルムを用いた成型品の製造時または製造後に剥離される仮支持体であってもよい。

[0050] （配向層）

本発明のフィルムは、液晶化合物の配向のための配向層を含んでいてもよ

い。配向層は、有機化合物、ポリマー（ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、変性ポリアミドなどの樹脂）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、またはラングミュア・ブロジェット法（LB膜）による有機化合物（例えば、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアシル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与または光照射により、配向機能が生じる配向層も知られている。これらの中でも、ポリマーのラビング処理により形成する配向層が特に好ましい。ラビング処理は、ポリマー層の表面を、紙、布で一定方向に、数回擦ることにより実施することができる。

配向層の厚さは0.01～5  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.05～2  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

配向層を設けずに支持体表面、または支持体をラビング処理した表面に、液晶組成物を塗布してもよい。

支持体が仮支持体である場合、配向層は支持体とともに剥離されてもよく、剥離されなくてもよい。

#### [0051]（接着層）

本発明の熱圧着貼合用フィルムは接着層を含んでいてもよい。接着層を構成する接着剤の例としては、熱硬化性接着剤、熱可塑性接着剤、加圧接着剤等の樹脂接着剤が挙げられる。樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、オレフィン系などの中から選ばれる少なくとも1種の樹脂の中から、適宜選択して使用する。選択した1種又は2種以上の樹脂を混合して使用してもよい。また必要に応じて、接着層に離型フィルムを設けてもよい。離型フィルムは接着層の保護のために設けられ、成型品との貼合前に剥離される。

接着層の厚さは0.1～6  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～4  $\mu\text{m}$ である

ことがさらに好ましい。

[0052] (熱圧着貼合用フィルムの応用)

本発明の熱圧着貼合用フィルムは加熱もしくは加圧、または加熱および加圧の工程を含む加工が可能である。特に、本発明の熱圧着貼合用フィルムは、加熱および加圧しながら、樹脂製品や金属製品に転写またはラミネートされるための貼合フィルムとして用いることができる。このような加工法としては例えば、真空成型、圧空成型、マッチドダイ成型やインモールド成型などの、熱圧着貼合用フィルムを再加熱および加圧することを含む方法が挙げられる。

[0053] 真空成型、圧空成型、マッチドダイ成型は、例えば樹脂や金属などの平板を加熱しながら金型や圧縮空気に加圧して、所望の形状を形成する方法であるが、上記平板に予め本発明の熱圧着貼合用フィルムを接着剤等により、または本発明の熱圧着貼合用フィルムが接着層を含む場合は、その接着層により、接着させておいてから、加熱しながら加圧を行うことにより、上記平板から形成される加工品に本発明の熱圧着貼合用フィルムに基づく装飾や性質を付与することができる。

[0054] インモールド成型法はプラスチックフィルムを射出成形機の型内に挟み込んだ後に、必要に応じて、樹脂注入側に接着剤を貼付し、上記射出成形機の型内に樹脂を注入して、加熱圧縮することにより表面にプラスチックフィルムがラミネートまたは転写された樹脂成型品を得ることができる方法である。このプラスチックフィルムとして本発明の熱圧着貼合用フィルムを用いることにより、樹脂から形成される製品に本発明の熱圧着貼合用フィルムに基づく装飾や性質を付与することができる。または本発明の熱圧着貼合用フィルムが接着層を含む場合は、その接着層が樹脂注入側に面するようにして、インモールド成型法を行えばよい。

上記の加工法に用いられる接着剤の例としては、上記において接着層で用いられる接着剤として例示したものが挙げられる。

[0055] (成型品)

成型品としては、本発明の熱圧着貼合用フィルム中のコレステリック液晶層の性質に基づく選択反射特性を利用する製品を例示することができ、センサー用フィルター、ハーフミラー、遮熱シート、UVカットシート、加飾シート、円偏光フィルター、光散乱シート、反射型スクリーンなどが挙げられる。

本発明の熱圧着貼合用フィルムが転写される樹脂製品の樹脂としてはアクリル樹脂またはポリカーボネートが好ましい。

### 実施例

[0056] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質質量とその割合、操作等は本発明の趣旨から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の実施例に限定されるものではない。

[0057] <フィルムの作製>

各実施例および比較例では、下記表1および2にそれぞれ示す組成の塗布液R、および塗布液Lを用いた。塗布液R、Lは、ともに作製されるコレステリック液晶層の反射中心波長が600nmとなるように調製した。

[0058]

[表1]

塗布液Rの組成表

| 材料（種類）              | 材料名（メーカー）                                                                                        | 処方量                             |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 棒状液晶性化合物 1<br>（主液晶） | 下記に示す化合物 1 A、<br>または化合物 1 B                                                                      | 80 質量部                          |
| 棒状液晶性化合物 2<br>（副液晶） | 下記に示す化合物 2 A、<br>または化合物 2 B                                                                      | 20 質量部                          |
| 右ネジレ用キラル剤           | LC-756（B A S F 社）                                                                                | 4.95 質量部                        |
| 重合開始剤               | Irgacure819（B A S F 社）                                                                           | 4 質量部                           |
| 配向制御剤               | 下記に示す化合物 3                                                                                       | 0.1 質量部                         |
| 重合性モノマー             | A-TMMT（4 官能、新中村化学工業）<br>TMPEOTA（3 官能 ダイセル・オルネクス）<br>NK エステル A-600（2 官能、新中村化学工業）<br>のいずれか（表 4 参照） | 表 4 参照<br>（液晶質量<br>部に対して<br>添加） |
| 溶剤                  | 2-ブタノン（和光純薬）                                                                                     | 170 質量部                         |

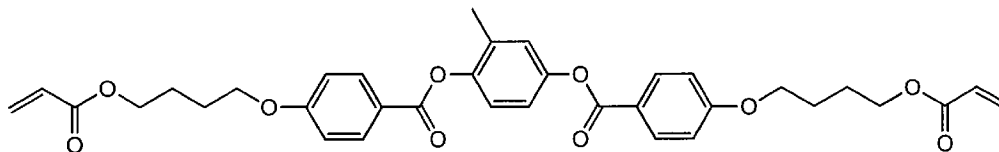
[0059] [表2]

塗布液Lの組成表

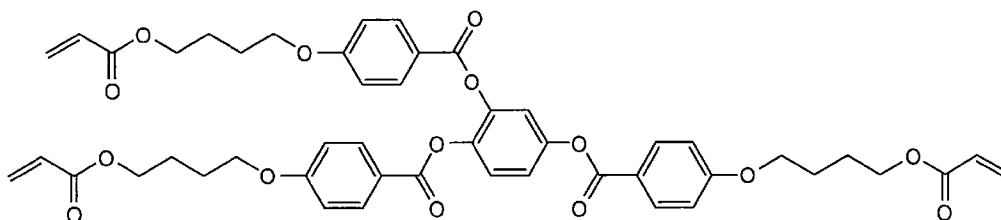
| 材料（種類）              | 材料名（メーカー）                                                                                        | 処方量                             |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 棒状液晶性化合物 1<br>（主液晶） | 下記に示す化合物 1 A、<br>または化合物 1 B                                                                      | 80 質量部                          |
| 棒状液晶性化合物 2<br>（副液晶） | 下記に示す化合物 2 A、<br>または化合物 2 B                                                                      | 20 質量部                          |
| 左ネジレ用キラル剤           | 下記に示す化合物 4                                                                                       | 7.81 質量部                        |
| 重合開始剤               | Irgacure819（B A S F 社）                                                                           | 4 質量部                           |
| 配向制御剤               | 下記に示す化合物 3                                                                                       | 0.1 質量部                         |
| 重合性モノマー             | A-TMMT（4 官能、新中村化学工業）<br>TMPEOTA（3 官能、ダイセル・オルネクス）<br>NK エステル A-600（2 官能、新中村化学工業）<br>のいずれか（表 4 参照） | 表 4 参照<br>（液晶質量部<br>に対して添<br>加） |
| 溶剤                  | 2-ブタノン（和光純薬）                                                                                     | 175 質量部                         |

[0060] [化1]

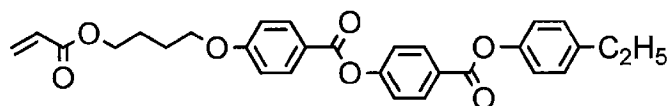
棒状液晶性化合物 1 : 化合物 1 A (2 官能)



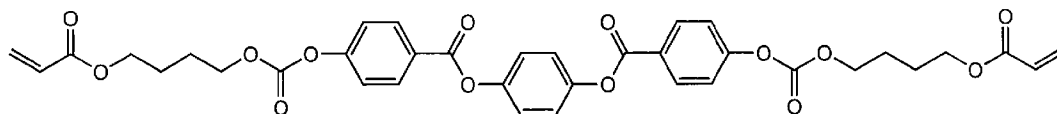
棒状液晶性化合物 1 : 化合物 1 B (3 官能)



棒状液晶性化合物 2 : 化合物 2 A (单官能)



棒状液晶性化合物 2 : 化合物 2 B (2 官能)

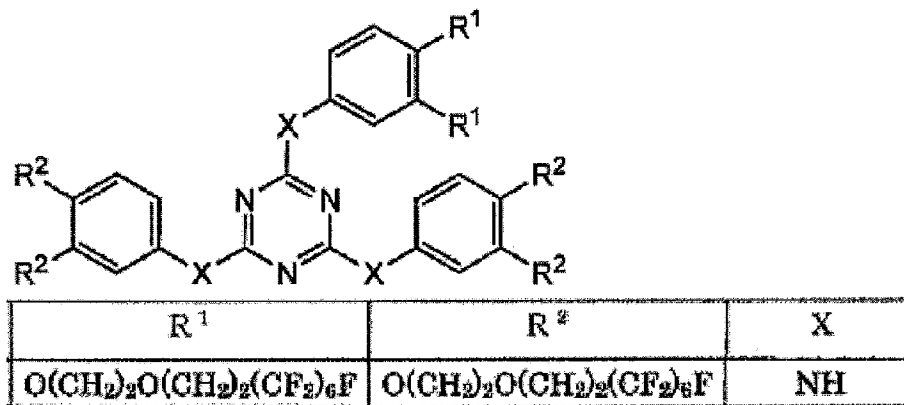


[0061]

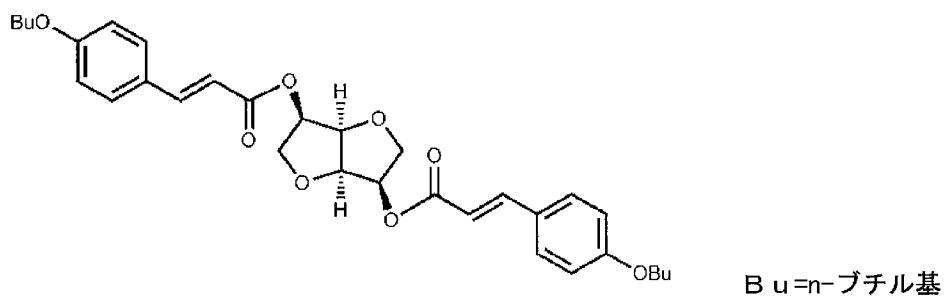


[化2]

配向制御剤：化合物 3（特開 2005-99248 号公報記載の化合物）



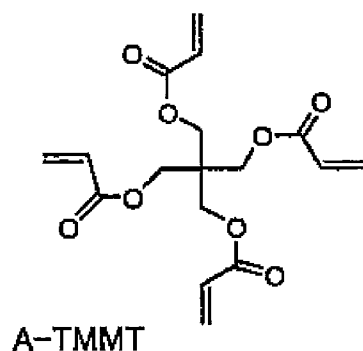
左ネジレ用キラル剤：化合物 4



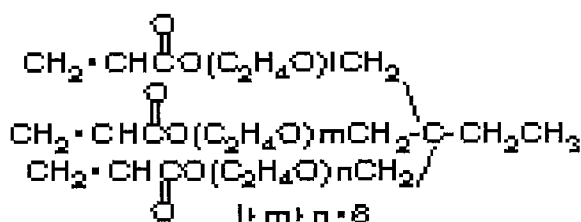
[0062]

## [化3]

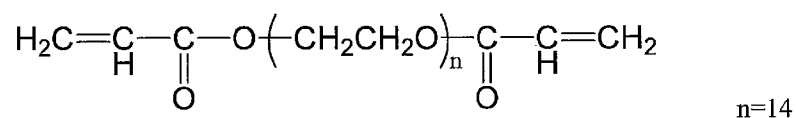
重合性モノマー：A-TMMT（4 官能）



重合性モノマー：TMPEOTA（3 官能）



重合性モノマー：NK エステル A-600（2 官能）



## [0063] [表3]

<接着剤の調製>接着剤の組成表

| 材料（種類） | 材料名（メーカー）             | 処方量     |
|--------|-----------------------|---------|
| 接着剤    | L I S - 8 2 5（東洋インキ）  | 100 質量部 |
| 硬化剤    | L C R - 9 0 1（東洋モートン） | 10 質量部  |
| 溶剤     | 酢酸エチル                 | 80 質量部  |

[0064] 実施例、比較例（表4）のフィルムの作製は以下のように行った。なお、同一フィルムの作製で使用される塗布液Rおよび塗布液Lにおいては棒状液晶性化合物1、2の種類および添加量ならびに重合性モノマーの種類および

添加がそれぞれ同一になるように作製した。

富士フィルム（株）製PETフィルム（下塗り層無し、厚み：75  $\mu\text{m}$ ）に、ラビング処理（レーヨン布、圧力：9.8 kPa（0.1 kgf/cm<sup>2</sup>）、回転数：1000 rpm、搬送速度：10 m/min、回数：1往復）を施した。

PETフィルムのラビング面に、塗布液Rを、ワイヤーバーを用いて、乾燥後の膜の厚みが3.5  $\mu\text{m}$ になるように、PETフィルム上に、室温にて塗布した。室温にて30秒間乾燥させて溶剤を除去した後、125℃の雰囲気中で2分間加熱し、その後95℃でコレステリック液晶相とした。次いで、フージョンUVシステムズ（株）製無電極ランプ「Dバルブ」（90 mW/cm<sup>2</sup>）にて、出力60%で6～12秒間UV照射し、コレステリック液晶相を固定して、コレステリック液晶層を形成した。室温まで冷却した後、得られた液晶層の表面に、塗布液Lを上記塗布液Rと同様に塗布し、さらに、上記と同様に乾燥、加熱、UV照射して、2層目のコレステリック液晶層を形成し、PETフィルム基板上に2層のコレステリック液晶層を有するフィルムを得た。

#### [0065] <インモールド成型方法>

コレステリック液晶層上に表3の接着剤をワイヤーバーを用いて乾燥後の膜の厚みが2  $\mu\text{m}$ になるように室温にて塗布した。室温にて2分間乾燥させて溶剤を除去した後、フィルムを80mm×80mmのサイズにカットして、接着剤の塗布面が樹脂側になるように、SUS製の金型（曲率半径R400）内に挟みこんだ。金型にポリカーボネート樹脂を流しこんで成型し（金型温度110℃、樹脂温度：310℃、圧力13.7 MPa、時間1分）、サイズ80mm×80mm、厚さ5 mmのフィルム付き成型品を得た。さらに成型品からPETを剥がして、コレステリック液晶層が転写された成型品を得た。

#### <評価条件>

・波長シフト量：フィルム転写前後での中心反射波長を分光光度計（型式V-670、日本分光（株）製）で測定。（中心波長の波長シフト（短波化）が10

n m以上となると通常実用に好ましくない。)

・割れ：目視による観察。

[0066] [表4]

|       | 液晶フィルムの特徴      |                |                     |        | 転写後のフィルム評価結果   |    |
|-------|----------------|----------------|---------------------|--------|----------------|----|
|       | 重合性液晶          |                | 重合性モノマー<br>(対 液晶質量) |        | 波長シフト量<br>(nm) | 割れ |
|       | 主 (80%)        | 副 (20%)        | 種類                  | 添加量[%] |                |    |
| 比較例 1 | 化 1A<br>(2 官能) | 化 2A<br>(単官能)  | —                   | —      | 15.3           | 無  |
| 実施例 1 | 同上             | 同上             | A-TMMT<br>(4 官能)    | 0.2    | 9.7            | 無  |
| 実施例 2 | 同上             | 同上             | 同上                  | 2      | 2.7            | 無  |
| 実施例 3 | 同上             | 同上             | 同上                  | 10     | 1.5            | 無  |
| 比較例 2 | 同上             | 同上             | 同上                  | 12     | 1.1            | 有  |
| 比較例 3 | 同上             | 化 2B<br>(2 官能) | —                   | —      | 10.6           | 無  |
| 実施例 4 | 同上             | 同上             | A-TMMT<br>(4 官能)    | 0.2    | 4.2            | 無  |
| 実施例 5 | 同上             | 同上             | 同上                  | 6      | 1.6            | 無  |
| 比較例 4 | 同上             | 同上             | 同上                  | 10     | なし             | 有  |
| 比較例 5 | 化 1B<br>(3 官能) | 化 2A<br>(単官能)  | 同上                  | 0.2    | なし             | 有  |
| 比較例 6 | 同上             | 同上             | —                   | —      | 1.2            | 有  |
| 比較例 7 | 化 1A<br>(2 官能) | 化 2A<br>(単官能)  | TMPEOTA<br>(3 官能)   | 0.2    | 10.8           | 無  |
| 実施例 6 | 同上             | 同上             | 同上                  | 0.3    | 9.9            | 無  |
| 実施例 7 | 同上             | 同上             | 同上                  | 10     | 1.9            | 無  |
| 比較例 8 | 同上             | 同上             | A-600<br>(2 官能)     | 12     | 15.0           | 無  |

表中「%」は「質量%」である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 熱圧着貼合用フィルムであって、  
前記熱圧着貼合用フィルムは重合性棒状液晶化合物、キラル剤、および、重合性モノマーを含む液晶組成物を硬化して形成されたコレステリック液晶層を含み、  
前記重合性棒状液晶化合物は、重合性基を1つ有する単官能棒状液晶化合物および重合性基を2つ有する2官能棒状液晶化合物、または重合性基を2つ有する2官能棒状液晶化合物を2種以上含み、  
前記重合性モノマーは重合性基を3つ以上有し、  
前記重合性モノマーは前記重合性棒状液晶化合物の総質量に対して0.3～6.0質量%である熱圧着貼合用フィルム。
- [請求項2] 前記フィルムが支持体を含み、  
前記支持体がポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリオレフィン、シクロオレフィンポリマー、セルロース誘導体、およびシリコンからなる群から選択されるプラスチックフィルムである請求項1に記載の熱圧着貼合用フィルム。
- [請求項3] 前記支持体がポリエチレンテレフタレートである請求項2に記載の熱圧着貼合用フィルム。
- [請求項4] 前記コレステリック液晶層および前記支持体からなる請求項2または3に記載の熱圧着貼合用フィルム。
- [請求項5] 前記フィルムが配向層を含み、  
前記配向層がポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、および変性ポリアミドからなる群から選択される請求項1～4のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルム。
- [請求項6] 前記支持体、前記配向層、および前記コレステリック液晶層からなる請求項5に記載の熱圧着貼合用フィルム。
- [請求項7] 前記キラル剤がHTPが $30\ \mu\text{m}^{-1}$ 以上である左旋回性、あるいは右

旋回性のキラル剤である請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[請求項8] 接着層をさらに含み、前記接着層が前記コレステリック液晶層と直接接している請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルム。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤が塗布されたフィルムを用意すること、  
接着剤が塗布された前記フィルムを射出成形機の型内に挟み込むこと、  
前記接着剤を塗布した面側に直接適用されるように樹脂を前記射出成形機の型内に注入すること、  
前記射出成形機により、前記熱圧着貼合用フィルムおよび前記樹脂を加熱圧縮することを含む、樹脂成型品の製造方法。

[請求項10] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤が塗布されたフィルムを用意すること、  
前記接着剤を塗布した面で、前記熱圧着貼合用フィルムと樹脂平板とを接着させること、  
前記熱圧着貼合用フィルムと前記樹脂平板とを金型または圧縮空気により加熱圧縮することを含む、樹脂成型品の製造方法。

[請求項11] 前記樹脂がアクリル樹脂またはポリカーボネートである、請求項 9 または 10 に記載の製造方法。

[請求項12] 請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載の製造方法により得られる、表面にコレステリック液晶層を有する樹脂成型品。

[請求項13] センサー用フィルター、ハーフミラー、遮熱シート、UVカットシートとして使用される請求項 12 に記載の樹脂成型品。

[請求項14] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の熱圧着貼合用フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤が塗布されたフィルムを用意すること、  
前記接着剤を塗布した面で、前記熱圧着貼合用フィルムと金属平板と

を接着させること、

前記熱圧着貼合用フィルムと前記金属平板とを金型または圧縮空気により加熱圧縮することを含む、成型品の製造方法。

[請求項15] 請求項14に記載の製造方法により得られる、表面にコレステリック液晶層を有する成型品。

[請求項16] センサー用フィルター、ハーフミラー、遮熱シート、UVカットシートとして使用される請求項15に記載の成型品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076613

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F2/44(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, B29C43/18, B29C45/14, B32B27/00, C08F2/44

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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<br>Y    | WO 2007/142206 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>13 December 2007 (13.12.2007),<br>paragraphs [0036] to [0041], [0067] to [0068],<br>[0073] to [0074], [0081] to [0083], [0096]<br>& US 2009/0117292 A1 & EP 2036969 A1 | 1-8<br>9-16           |
| Y         | JP 7-276777 A (NISSHA Printing Co., Ltd.),<br>24 October 1995 (24.10.1995),<br>paragraphs [0013] to [0042]; fig. 1 to 4<br>(Family: none)                                                                            | 9-16                  |
| Y         | JP 7-156533 A (NISSHA Printing Co., Ltd.),<br>20 June 1995 (20.06.1995),<br>paragraphs [0014] to [0039]; fig. 6<br>(Family: none)                                                                                    | 9-16                  |

☒ 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  
12 December, 2014 (12.12.14)

Date of mailing of the international search report  
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/076613

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 2008-250187 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>16 October 2008 (16.10.2008),<br>paragraphs [0041] to [0042], [0064]<br>(Family: none) | 1-16                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                          |                                                                    |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                          |                                                                    |             |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. G02B5/30, B29C43/18, B29C45/14, B32B27/00, C08F2/44                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                          |                                                                    |             |
| 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<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>           日本国実用新案公報<br/>           日本国公開実用新案公報<br/>           日本国実用新案登録公報<br/>           日本国登録実用新案公報         </div> <div>           1 9 2 2 - 1 9 9 6 年<br/>           1 9 7 1 - 2 0 1 4 年<br/>           1 9 9 6 - 2 0 1 4 年<br/>           1 9 9 4 - 2 0 1 4 年         </div> </div>                                                             |                                                                                                                                                          |                                                                    |             |
| 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<br>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<br>請求項の番号                                                     |             |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | WO 2007/142206 A1（日本ゼオン株式会社）2007.12.13,<br>[0036]-[0041], [0067]-[0068], [0073]-[0074], [0081]-[0083],<br>[0096]<br>& US 2009/0117292 A1 & EP 2036969 A1 | 1-8<br>9-16                                                        |             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 7-276777 A（日本写真印刷株式会社）1995.10.24,<br>[0013]-[0042], 図 1-4<br>(ファミリーなし)                                                                                | 9-16                                                               |             |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                          |                                                                    |             |
| 国際調査を完了した日<br>1 2 . 1 2 . 2 0 1 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                          | 国際調査報告の発送日<br>2 2 . 1 2 . 2 0 1 4                                  |             |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>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）<br>小西 隆<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1 | 2 0 4 0 8 1 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                  |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 7-156533 A (日本写真印刷株式会社) 1995. 06. 20,<br>[0014]-[0039], 図 6<br>(ファミリーなし)      | 9-16           |
| A                     | JP 2008-250187 A (日本ゼオン株式会社) 2008. 10. 16,<br>[0041]-[0042], [0064]<br>(ファミリーなし) | 1-16           |