



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104204877 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201380017427. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 04. 08

G02B 5/30(2006. 01)

(30) 优先权数据

B32B 7/02(2006. 01)

2012-089278 2012. 04. 10 JP

G02F 1/1335(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/060632 2013. 04. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/154073 JA 2013. 10. 17

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 池田怜男奈

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

具有光学各向异性的层积体

(57) 摘要

本发明提供一种光学各向异性体，其在层积体上的涂布性良好，该层积体包含光学各向异性层和直接涂布成膜在该光学各向异性层上的各向同性树脂层，所述光学各向异性层由包含液晶性化合物的组合物通过涂布成膜而形成。一种层积体，其是包含光学各向异性层和由直接涂布在上述光学各向异性层上的树脂组合物形成的各向同性树脂层的层积体，其中，上述光学各向异性层为将包含具有聚合性基团的液晶性化合物的液晶性组合物固化而形成的层，上述各向同性树脂层为上述层积体的最外层，上述层积体的上述各向同性树脂层侧的表面能为 34. 0mN/m 以上。

1. 一种层积体，其是包含光学各向异性层和由直接涂布在所述光学各向异性层上的树脂组合物形成的各向同性树脂层的层积体，其中，

所述光学各向异性层为将包含液晶性化合物的液晶性组合物固化而形成的层，该液晶性化合物具有聚合性基团，

所述各向同性树脂层为所述层积体的最外层，

所述层积体的所述各向同性树脂层侧的表面能为 34.0mN/m 以上。

2. 如权利要求 1 所述的层积体，其中，所述液晶性化合物具有 2 个以上聚合性基团。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的层积体，其中，所述液晶性组合物含有非离子系表面活性剂，该非离子系表面活性剂不含氟和硅。

4. 如权利要求 3 所述的层积体，其中，所述表面活性剂的平均分子量为 6000 以下。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的层积体，其中，所述表面活性剂为乙炔二醇系或炔二醇系。

6. 如权利要求 1～5 任一项所述的层积体，其中，所述液晶性组合物不含有含氟或硅的非离子型表面活性剂。

7. 如权利要求 1～6 任一项所述的层积体，其中，所述液晶性化合物的分子水平取向。

8. 如权利要求 1～7 任一项所述的层积体，其中，所述树脂组合物不含有含氟或硅的非离子型表面活性剂。

9. 如权利要求 1～7 任一项所述的层积体，其中，所述树脂组合物不含有含氟的非离子型表面活性剂、以及含硅的非离子型表面活性剂。

10. 如权利要求 1～9 任一项所述的层积体，其中，所述树脂组合物含有非离子型表面活性剂，该非离子型表面活性剂不含氟和硅。

11. 如权利要求 10 所述的层积体，其中，在所述树脂组合物中，相对于所述各向同性树脂层的固体成分质量，不含氟和硅的非离子型表面活性剂的含量为 0.01 质量%～1.0 质量%。

12. 如权利要求 1～11 任一项所述的层积体，其中，所述树脂组合物包含溶剂。

13. 如权利要求 12 所述的层积体，其中，在所述树脂组合物中，相对于所述树脂组合物的总质量，所述树脂组合物中含有的溶剂为 60 质量%～99 质量%。

14. 如权利要求 1～13 任一项所述的层积体，其中，在所述液晶性组合物中，相对于所述液晶性化合物的总质量，不含氟和硅的非离子型表面活性剂的含量为 0.01 质量%～0.5 质量%。

15. 如权利要求 1～14 任一项所述的层积体，其中，光学各向异性层的厚度为 0.5 μm～10 μm。

16. 如权利要求 1～15 任一项所述的层积体，其中，各向同性树脂层的厚度为 0.4 μm～5 μm。

17. 一种层积体，其包含追加的层，该追加的层由直接涂布在权利要求 1～16 任一项所述的层积体的所述各向同性树脂层上的组合物所形成。

18. 一种方法，其为层积体的制造方法，在该层积体中，依序相互邻接地包含光学各向异性层、各向同性树脂层、和追加的树脂层，其中，该方法中包括：

将包含液晶性化合物的液晶性组合物固化而形成光学各向异性层，该液晶性化合物具有聚合性基团；

将树脂组合物直接涂布于所述光学各向异性层而形成各向同性树脂层,使得该各向同性树脂层的表面能为 34.0mN/m 以上;和

将组合物直接涂布于所述各向同性树脂层而形成追加的层。

具有光学各向异性的层积体

技术领域

[0001] 本发明涉及具有光学各向异性的层积体。更详细地说，本发明涉及一种层积体，其是包含光学各向异性层、和直接涂布成膜在该光学各向异性层上的各向同性树脂层的层积体，所述光学各向异性层由包含具有聚合性基团的液晶性化合物的组合物形成，其中，在上述各向同性树脂层上的涂布性得到改善。

背景技术

[0002] 使液晶性分子取向并在该状态下进行固化而形成的光学各向异性膜中，因液晶性分子的多样的取向形态，能够实现在现有的拉伸聚合物膜中无法获得的光学性质。特别是，通过使用含有2个以上聚合性基团的化合物作为液晶性化合物，能够形成交联结构而增强层的物理耐性、或者制作图案状的具有双折射性的光学各向异性层（例如专利文献1）。

[0003] 在上述的涂布层中，为了处于液晶性组合物与空气的界面的液晶分子的取向的规整、涂布性的提高，已知的方法是在液晶性组合物中添加表面活性剂。作为表面活性剂，例如使用专利文献2中记载的非离子性氟代烷基烷氧基化物表面活性剂这样的含氟表面活性剂、专利文献3中记载那样的聚合物表面活性剂、专利文献4中记载那样的烷基醚型表面活性剂的示例均是已知的。但是，通过使用表面活性剂，在所得到的光学各向异性层上的涂布性恶化，有时光学各向异性层上层积的层出现排斥等。此外，表面活性剂也会移动至层积在光学各向异性层上的层，在向该层进行层积时，有时会出现排斥等，难以在光学各向异性层上层积2个以上的层。另外，若在由含有聚合物表面活性剂的组合物形成的光学各向异性层的上层层积聚合物层，则也能观察到上层与表面活性剂发生层分离、容易变得白浊的情况。

[0004] 作为用于改善光学各向异性层上的涂布性的技术，已知使用添加了链烷烃等烃或卤素取代烃的液晶性组合物的示例（专利文献5和6）。但是，尚未知晓在光学各向异性层上进行2个以上的层的层积中涂布性得到改善的构成例。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2009-69793号公报

[0008] 专利文献2：日本特开2000-98133号公报

[0009] 专利文献3：日本特开2000-105315号公报

[0010] 专利文献4：日本特开2007-333896号公报

[0011] 专利文献5：日本特开2009-294358号公报

[0012] 专利文献6：日本特开2009-242564号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明的课题是提供在各向同性树脂层上的涂布性良好的层积体，该层积体包含

光学各向异性层、和直接涂布成膜在该光学各向异性层上的各向同性树脂层，所述光学各向异性层由包含具有聚合性基团的液晶性化合物的组合物形成。特别是，本发明的课题是提供在上述各向同性树脂层上进一步形成层时难以产生排斥的问题的层积体。

[0015] 解决课题的手段

[0016] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究，发现了通过在包含液晶性化合物的组合物中添加特定的表面活性剂并使各向同性树脂层上的表面能为 34.0mN/m 以上能够解决上述课题。

[0017] 即，本发明提供以下的 (1) ~ (13)。

[0018] (1) 一种层积体，其包含光学各向异性层和由直接涂布在上述光学各向异性层上的树脂组合物形成的各向同性树脂层，其中，

[0019] 上述光学各向异性层为将包含液晶性化合物的液晶性组合物固化而形成的层，该液晶性化合物具有聚合性基团，

[0020] 上述各向同性树脂层为上述层积体的最外层，

[0021] 上述层积体的上述各向同性树脂层侧的表面能为 34.0mN/m 以上。

[0022] (2) 如 (1) 所述的层积体，其中，上述液晶性化合物具有 2 个以上聚合性基团。

[0023] (3) 如 (1) 或 (2) 所述的层积体，其中，上述液晶性组合物含有非离子系表面活性剂，该非离子系表面活性剂不含氟和硅。

[0024] (4) 如 (3) 所述的层积体，其中，上述表面活性剂的平均分子量为 6000 以下。

[0025] (5) 如 (3) 或 (4) 所述的层积体，其中，上述表面活性剂为乙炔二醇 (アセチレンジオール) 系或炔二醇 (アセチレンゲリコール) 系。

[0026] (6) 如 (1) ~ (5) 的任一项所述的层积体，其中，上述液晶性组合物不含有含氟或硅的非离子型表面活性剂。

[0027] (7) 如 (1) ~ (6) 的任一项所述的层积体，其中，上述液晶性化合物的分子水平取向。

[0028] (8) 如 (1) ~ (7) 的任一项所述的层积体，其后，上述树脂组合物不含有含氟或硅的非离子型表面活性剂。

[0029] (9) 如 (1) ~ (7) 任一项所述的层积体，其中，上述树脂组合物不含有含氟的非离子型表面活性剂、以及含硅的非离子型表面活性剂。

[0030] (10) 如 (1) ~ (9) 的任一项所述的层积体，其中，上述树脂组合物含有非离子型表面活性剂，该非离子型表面活性剂不含氟和硅。

[0031] (11) 如 (10) 所述的层积体，其中，在上述树脂组合物中，相对于上述各向同性树脂层的固体成分质量，不含氟和硅的非离子型表面活性剂的含量为 0.01 ~ 1.0 质量%。

[0032] (12) 如 (1) ~ (11) 的任一项所述的层积体，其中，上述树脂组合物包含溶剂。

[0033] (13) 如 (12) 所述的层积体，其中，在上述树脂组合物中，相对于上述树脂组合物的总质量，上述树脂组合物中含有的溶剂为 60 ~ 99 质量%。

[0034] (14) 如 (1) ~ (13) 的任一项所述的层积体，其中，在上述液晶性组合物中，相对于上述液晶性化合物的总质量，不含氟和硅的非离子型表面活性剂的含量为 0.01 ~ 0.5 质量%。

[0035] (15) 如 (1) ~ (14) 的任一项所述的层积体，其中，光学各向异性层的厚度为

0.5 ~ 10 μm 。

[0036] (16) 如 (1) ~ (15) 的任一项所述的层积体, 其中, 各向同性树脂层的厚度为 0.4 ~ 5 μm 。

[0037] (17) 一种层积体, 其包含追加的层, 该追加的层由直接涂布在 (1) ~ (16) 的任一项所述的层积体的上述各向同性树脂层上的组合物形成。

[0038] (18) 一种方法, 其为层积体的制造方法, 在该层积体中, 依序相互相邻地包含光学各向异性层、各向同性树脂层、和追加的树脂层, 其中, 该方法包括:

[0039] 将包含液晶性化合物的液晶性组合物固化而形成光学各向异性层, 该液晶性化合物具有聚合性基团;

[0040] 将树脂组合物直接涂布于上述光学各向异性层而形成各向同性树脂层, 使得该各向同性树脂层的表面能为 34.0mN/m 以上; 和

[0041] 将组合物直接涂布于上述各向同性树脂层而形成追加的层。

[0042] 发明效果

[0043] 根据本发明, 提供在制造工序中各向同性树脂层上的涂布性良好的层积体, 该层积体包含光学各向异性层和直接涂布成膜在该光学各向异性层上的各向同性树脂层, 所述光学各向异性层由包含具有聚合性基团的液晶性化合物的组合物形成。

具体实施方式

[0044] 以下详细说明本发明。

[0045] 需要说明的是, 本说明书中, “~”是以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义而使用的。

[0046] 本说明书中, Re 表示延迟(相位差)。 Re 可以使用光谱相位差法进行测定, 在所述光谱相位差法中, 使用 Journal of Optical Society of America, vol. 39, p. 791-794 (1949) 或日本特开 2008-256590 号公报所记载的方法, 由透过或反射的分光光谱换算为相位差。上述文献是使用了透过光谱的测定法, 但在特别是反射的情况下, 光 2 次通过光学各向异性层, 因此可以将由反射光谱换算得到的相位差的一半作为光学各向异性层的相位差。延迟(Re)若没有特别指定则是指正面延迟。 $Re(\lambda)$ 是使用波长 $\lambda \text{ nm}$ 的光作为测定光而得到的。本说明书中的 Re 是指对于 R、G、B 分别在 $611 \pm 5 \text{ nm}$ 、 $545 \pm 5 \text{ nm}$ 、 $435 \pm 5 \text{ nm}$ 的波长进行测定得到的, 若没有特别关于颜色的记载, 则是指在 $545 \pm 5 \text{ nm}$ 的波长进行测定得到的。

[0047] 本说明书中, 关于角度, “实质上”是指与精密的角度的误差为小于 $\pm 5^\circ$ 的范围内。进一步, 与精密的角度的误差优选为小于 4° 、更优选为小于 3° 。关于延迟, “实质上”是指延迟为 $\pm 5\%$ 以内的差异。进一步, 延迟实质上为 0 是指延迟为 5 nm 以下。另外, 只要没有特别记载, 则折射率的测定波长是指可见光区域的任意波长。需要说明的是, 本说明书中, “可见光”是指波长为 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 的光。

[0048] 本说明书中, 提到“固体成分质量”时, 是指挥发分挥发后的剩余成分的质量。

[0049] [层积体]

[0050] 本发明中的层积体包含光学各向异性层和各向同性树脂层。上述各向同性树脂层为上述层积体的最外层, 上述各向同性树脂层侧的表面能为 34.0mN/m 以上。通过使各向同

性树脂层侧的表面能为 34.0mN/m 以上,可提高上述各向同性树脂层上的涂布性。本说明书中,将在上述的层积体的各向同性树脂层上进一步设置层而形成的形成物也称为“层积体”。该层积体中,上述各向同性树脂层可以不是上述层积体的最外层。

[0051] [表面能]

[0052] 具有各向同性树脂层作为最外层的上述层积体的各向同性树脂层侧的面的表面能为 34.0mN/m 以上,优选为 40mN/m 以上、50mN/m 以下。

[0053] 上述表面能 γ_s 可如下计算:测定纯水和二碘甲烷相对于层积体的各向同性树脂层侧的面的接触角,使用该接触角计算表面能。为了该计算,例如可以利用在以下实施例中使用的扩展 Fowkes 式。

[0054] [光学各向异性层]

[0055] 本发明的层积体中的光学各向异性层为具有下述光学特性的层:在测定延迟时,延迟实质上不为 0 的入射方向至少为一个、即不为各向同性。光学各向异性层可以是图案化光学各向异性层。

[0056] 本发明中,优选光学各向异性层由包含具有聚合性基团的液晶性化合物以及平均分子量为 6000 以下的非离子型表面活性剂的液晶性组合物而形成,所述非离子型表面活性剂不含氟和硅。

[0057] 光学各向异性层在 20°C 的延迟优选为 5nm 以上、优选为 10nm 以上 10000nm 以下、最优选为 20nm 以上 2000nm 以下。

[0058] 作为光学各向异性层的制法,例如可以举出下述方法:将液晶性组合物制成溶液,涂布在支撑体等上,接下来对涂布后的层进行干燥以形成液晶相后,进行加热或光照射以将液晶性化合物聚合,使层固定化,从而进行制作。上述光学各向异性层的厚度优选为 0.1 ~ 20 μm、更优选为 0.5 ~ 10 μm。

[0059] [液晶性化合物]

[0060] 一般而言,液晶性化合物根据其形状可分为棒状型和圆盘状型。进而各自具有低分子型和高分子型。高分子是指通常聚合度为 100 以上的物质(高分子物理·相转移动力学,土井正男著,2页,岩波书店,1992)。本发明中,可以使用任一种液晶性化合物,但优选使用棒状液晶性化合物。

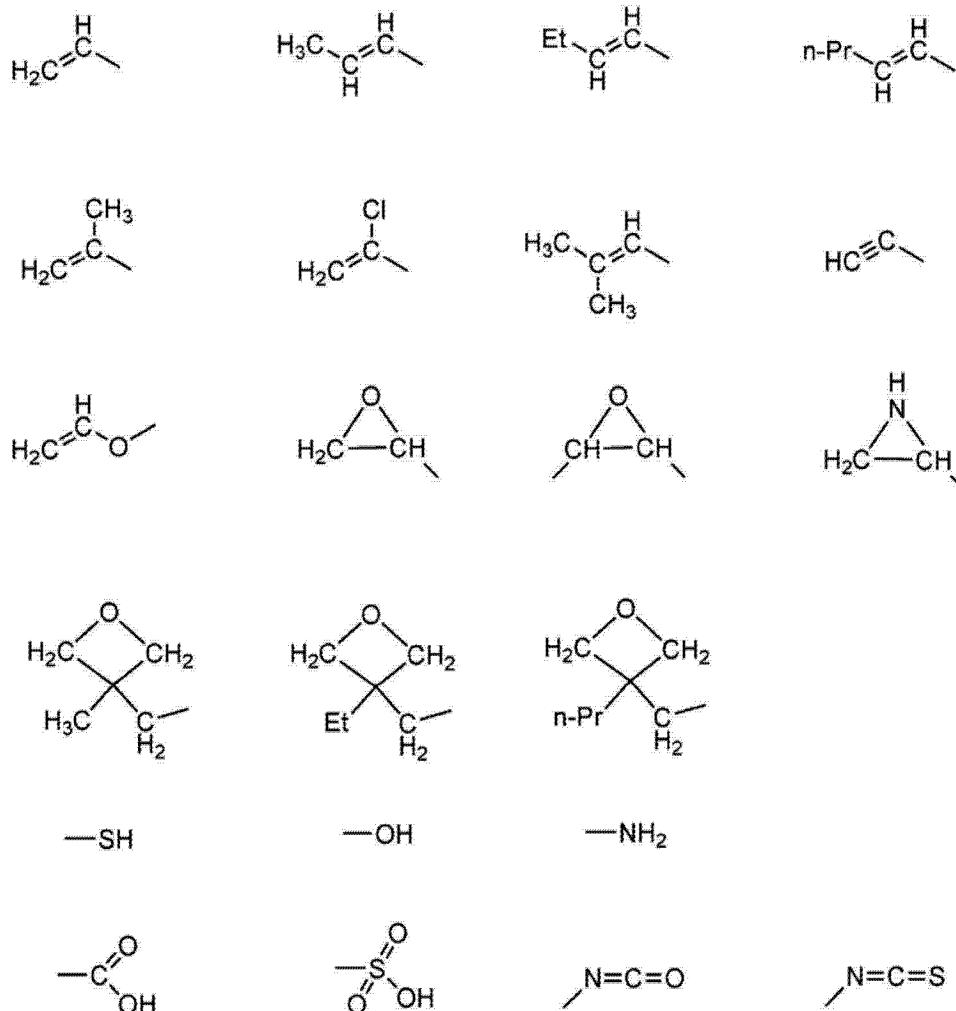
[0061] 需要说明的是,本说明书中,关于由包含液晶性化合物的组合物所形成的层,在被记载时,在该形成的层中无需包含具有液晶性的化合物。例如,上述由包含液晶性化合物的组合物所形成的层也可以为包含上述低分子液晶性化合物因下述原因而失去液晶性的物质的层,上述低分子液晶性化合物具有因热、光等而发生反应的基团,结果在热、光等下通过反应而聚合或交联,进行高分子量化,从而失去液晶性。作为液晶性化合物,可以使用 2 种以上的棒状液晶性化合物、2 种以上的圆盘状液晶性化合物、或者棒状液晶性化合物与圆盘状液晶性化合物的混合物。液晶性化合物优选具有 2 个以上的聚合性基团。在 2 种以上的液晶性化合物的混合物的情况下,优选至少 1 种具有 2 个以上的聚合性基团。液晶性化合物具有 2 个以上的聚合性基团时,液晶性化合物中的 2 个以上的聚合性基团可以全部相同,也可以任意 2 个以上相同,还可以各自不同。作为聚合性基团,可以举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基、环氧基、氧杂环丁基、乙烯基醚基、羟基、羧酸基、氨基等。

[0062] 可以使用具有 2 种以上的聚合性基团作为 2 个以上的聚合性基团的液晶性化合

物。使用这样的液晶性化合物，使2种以上的聚合性基团逐步地交联，也能够制作显示出图案状的光学各向异性的层积体。例如，使用自由基聚合性基团与阳离子聚合性基团的组合，通过所采用的引发剂的种类等反应条件可控制反应。上述自由基聚合性基团为乙烯基或(甲基)丙烯酰基、且上述阳离子聚合性基团为环氧基、氧杂环丁基或乙烯基醚基的组合容易控制反应性。以下示出聚合性基团的示例。

[0063] 【化1】

[0064]



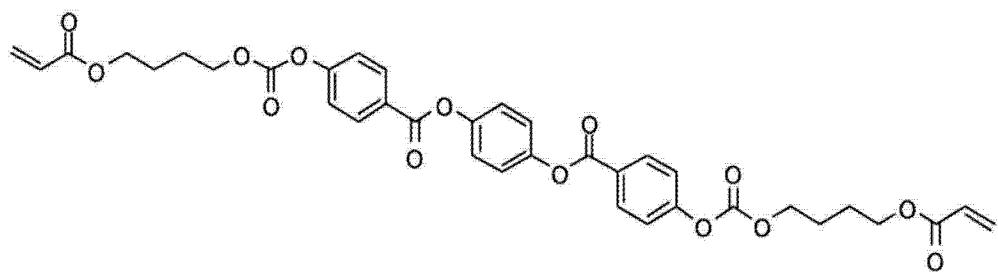
[0065] 作为棒状液晶性化合物，优选使用偶氮甲碱类、氧化偶氨基类、氰基联苯类、氰基苯基酯类、苯甲酸酯类、环己烷羧酸苯基酯类、氰基苯基环己烷类、氰基取代苯基嘧啶类、烷氧基取代苯基嘧啶类、苯基二氧六环类、二苯乙炔类和链烯基环己基苯甲腈类。不仅可以使用上述的低分子液晶性化合物，还可以使用高分子液晶性化合物。上述高分子液晶性化合物是低分子的具有反应性基团的棒状液晶性化合物聚合而成的高分子化合物。作为棒状液晶性化合物的示例，可以举出日本特开2008-281989号公报、日本特表平11-513019号公报(W097/00600)和日本特表2006-526165号公报中记载的物质。

[0066] 以下示出棒状液晶性化合物的具体例，但本发明并不限于这些。需要说明的是，通式(I)表示的化合物可利用日本特表平11-513019号公报(W097/00600)中记载的方法合成。

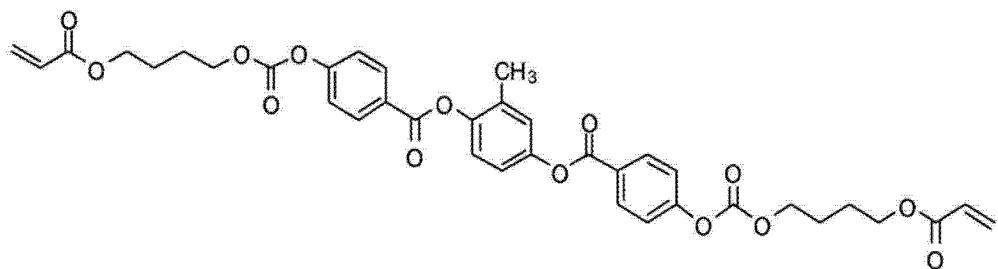
[0067] 【化2】

[0068]

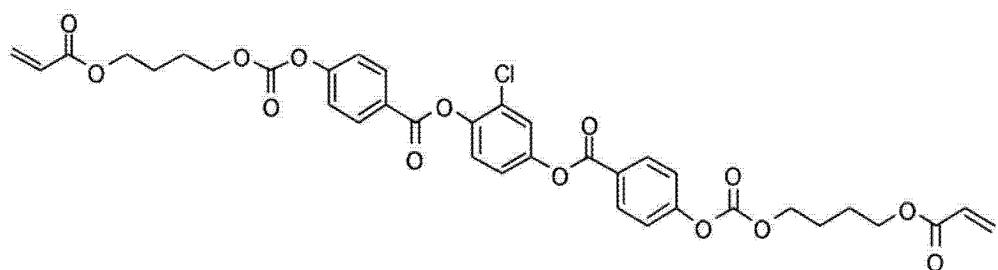
I - 1



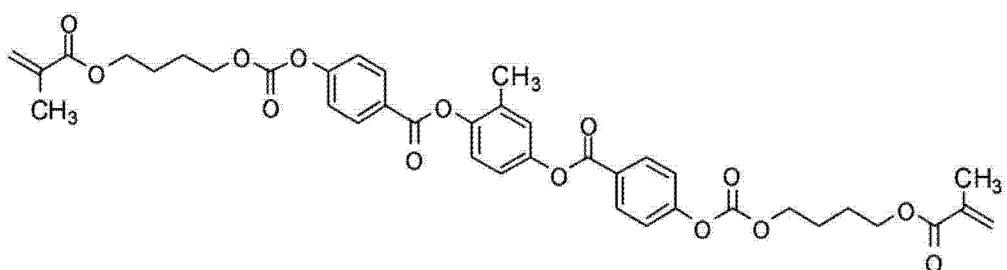
I - 2



I - 3



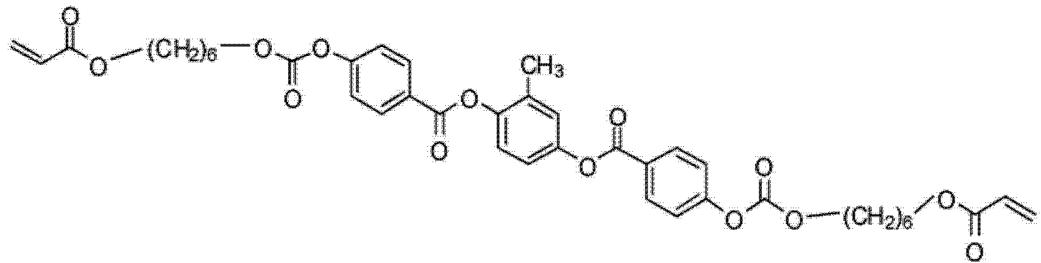
I - 4



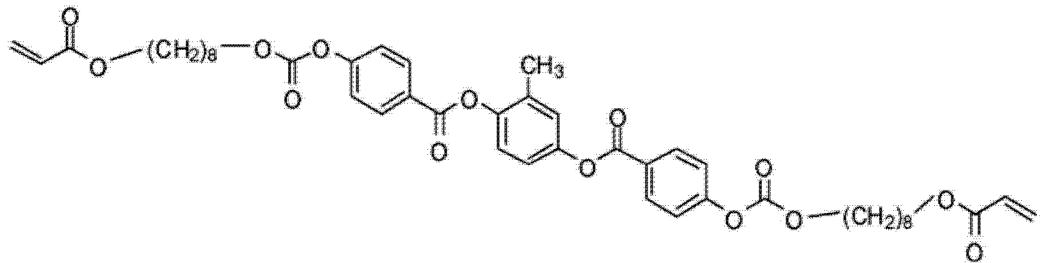
[0069] 【化 3】

[0070]

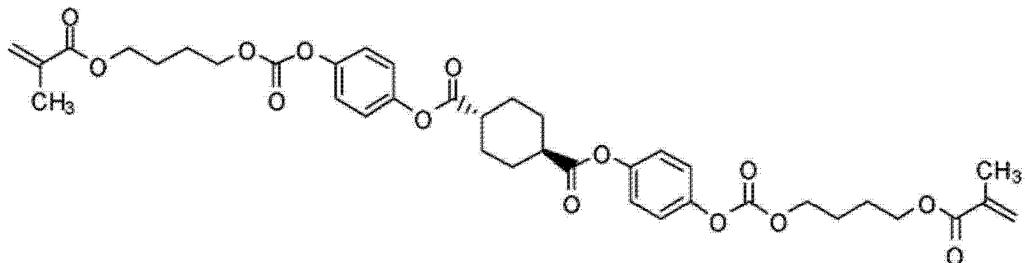
I - 5



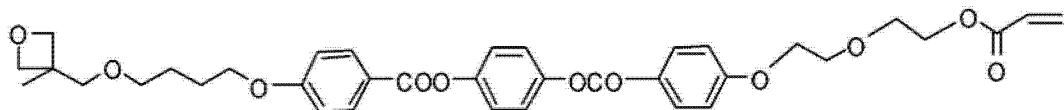
I - 6



I - 7



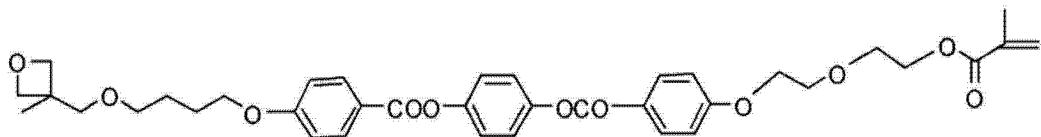
I - 8



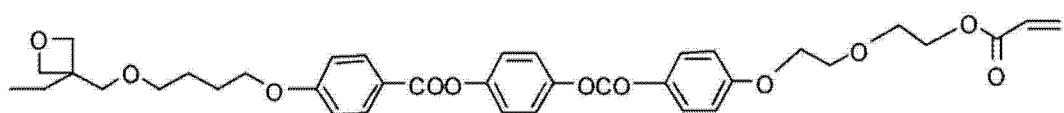
[0071] 【化 4】

[0072]

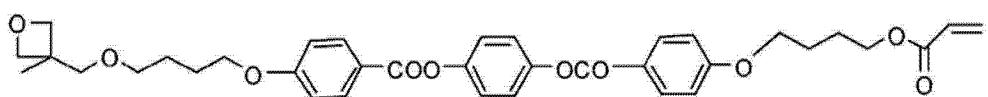
I - 9



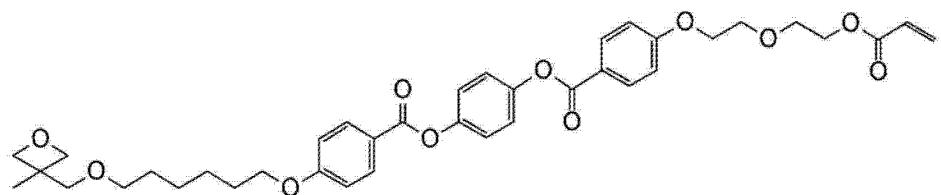
I - 10



I - 11



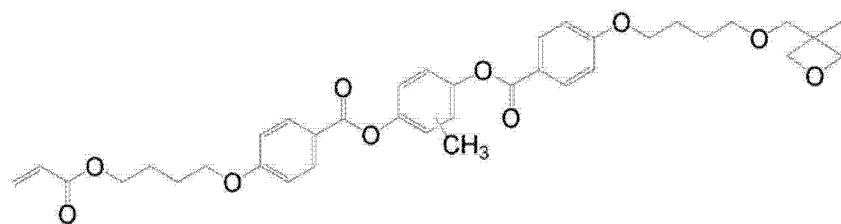
I - 12



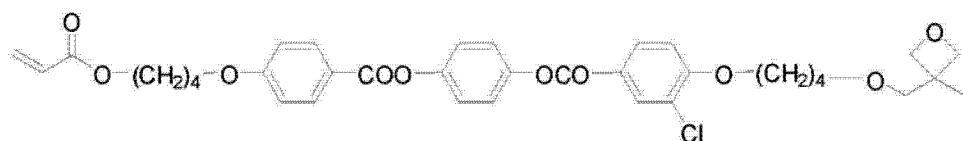
[0073] 【化 5】

[0074]

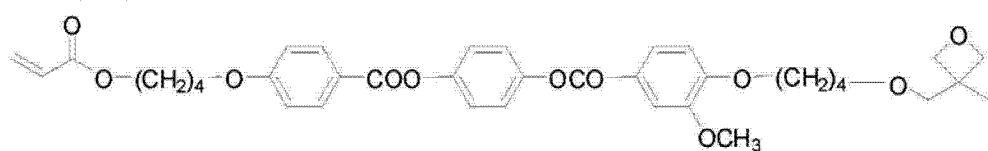
I - 1 3



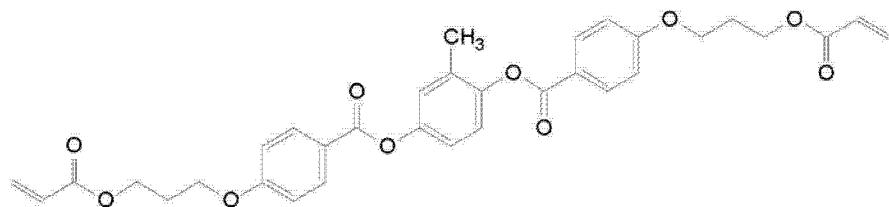
I - 1 4



I - 1 5



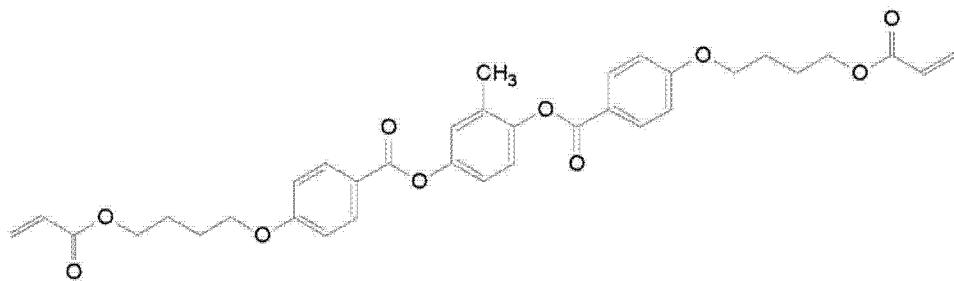
I - 1 6



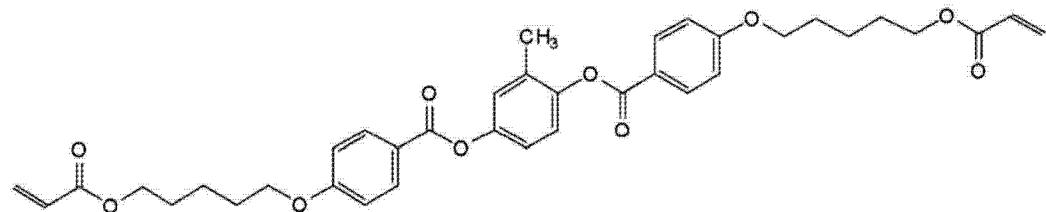
[0075] 【化 6】

[0076]

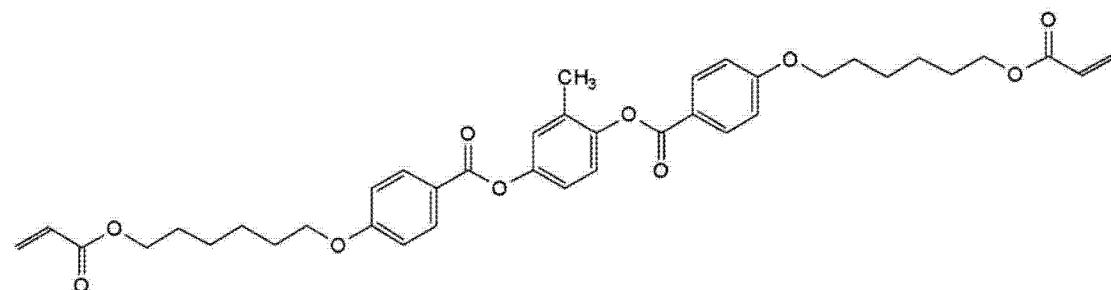
I - 1 7



I - 1 8



I - 1 9



[0077] 作为其他方式,存在有在上述光学各向异性层中使用圆盘状液晶的方式。上述光学各向异性层优选为单体等低分子量的圆盘状液晶性化合物的层、或通过聚合性的圆盘状液晶性化合物的聚合(固化)而得到的聚合物的层。作为上述圆盘状液晶性化合物的示例,可以举出,C. Destrade 等人的研究报告、Mol. Cryst. 71 卷、111 页(1981 年)中记载的苯衍生物;C. Destrade 等人的研究报告、Mol. Cryst. 122 卷、141 页(1985 年)、Physicslett, A, 78 卷、82 页(1990) 中记载的三聚茚衍生物;B. Kohne 等人的研究报告、Angew. Chem. 96 卷、70 页(1984 年) 中记载的环己烷衍生物;和 J. M. Lehn 等人的研究报告、J. Chem. Commun. 1794 页(1985 年),J. Zhang 等人的研究报告、J. Am. Chem. Soc. 116 卷、2655 页(1994 年) 中记载的氮杂冠系或苯乙炔系大环等。上述圆盘状液晶性化合物通常为将上述化合物作为分子中心的圆盘状的母核、直链的烷基或烷氧基、取代苯甲酰基氧基等基团以放射线状进行取代的结构,包括显示液晶性、通常被称为圆盘状液晶的物质。但是,这样的分子的聚集体进行了同样取向的情况下,显示出负的单轴性,但并非限定于该记载。作为圆盘状液晶性化合物的示例,可以举出日本特开 2008-281989 号公报的 [0061] ~ [0075] 段中记载的化合物。

[0078] 液晶性化合物可以以水平取向、垂直取向、倾斜取向、和螺旋取向中的任一种取向

状态而固定。需要说明的是，本说明书中，对于“水平取向”，在棒状液晶的情况下，是指分子长轴与层积体的水平面是平行的，在圆盘状液晶的情况下，是指圆盘状液晶性化合物的核的圆盘面与透明支撑体的水平面是平行的，但并非要求是严格的平行，本说明书中，是指与水平面形成的倾斜角小于 10 度的取向。进而，倾斜角优选为 0～5 度、更优选为 0～3 度、进一步优选为 0～2 度、最优选为 0～1 度。作为本发明的光学各向异性层，优选含有以水平取向的状态进行固定化的棒状液晶化合物。

[0079] 相对于液晶性组合物的固体成分总质量，液晶性化合物优选含有 30 质量%～99.9 质量%、更优选含有 50 质量%～99.9 质量%、进一步优选含有 70 质量%～99.9 质量%即可。

[0080] 使含有液晶性化合物的组合物取向固定化而形成的光学各向异性层中，可以添加用于促进液晶性化合物交联的聚合性单体。

[0081] 可以使用例如具有 2 个以上烯键式不饱和双键、且通过光的照射而进行加成聚合的单体或低聚物。

[0082] 作为这样的单体和低聚物，可以举出分子中具有至少 1 个能够加成聚合的烯键式不饱和基的化合物。作为其示例，可以举出，聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等单官能丙烯酸酯或单官能甲基丙烯酸酯；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)氰尿酸酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯；对三羟甲基丙烷或甘油等多官能醇加成氧化乙烯或氧化丙烯后进行(甲基)丙烯酸酯化而成的物质等多官能丙烯酸酯或多官能甲基丙烯酸酯。

[0083] 进一步可以举出，日本特公昭 48-41708 号公报、日本特公昭 50-6034 号公报和日本特开昭 51-37193 号公报中记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类；日本特开昭 48-64183 号公报、日本特公昭 49-43191 号公报和日本特公昭 52-30490 号公报中记载的聚酯丙烯酸酯类；作为环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应生成物的环氧丙烯酸酯类等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0084] 这些之中，优选三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0085] 另外，除此以外，作为适宜的示例，还可以举出日本特开平 11-133600 号公报中记载的“聚合性化合物 B”。这些单体或低聚物可以单独使用，也可以混合两种以上进行使用。

[0086] 此外，还可以使用阳离子聚合性单体。可以举出例如，日本特开平 6-9714 号、日本特开 2001-31892 号、日本特开 2001-40068 号、日本特开 2001-55507 号、日本特开 2001-310938 号、日本特开 2001-310937 号、日本特开 2001-220526 号各公报中例示的环氧化合物、乙烯基醚化合物、氧杂环丁烷化合物等。

[0087] 作为环氧化合物，可以举出以下的芳香族环氧化物、脂环式环氧化物和脂肪族环氧化物等。作为芳香族环氧化物，可以举出例如，双酚 A 或其环氧烷加成体的二缩水甘油醚或聚缩水甘油醚、氢化双酚 A 或其环氧烷加成体的二缩水甘油醚或聚缩水甘油醚、以及酚

醛清漆型环氧树脂等。在此,作为环氧烷,可以举出环氧乙烷和环氧丙烷等。

[0088] 作为脂环式环氧化物,可以举出,利用过氧化氢、过酸等适当的氧化剂,将具有至少1个环己烯环或环戊烯环等环烷烃环的化合物进行环氧化而得到的、含有环氧环己烷或含有环氧环戊烷的化合物。作为脂肪族环氧化物的优选示例,有脂肪族多元醇或其环氧烷加成体的二缩水甘油醚或聚缩水甘油醚等,作为其代表例,可以举出,乙二醇的二缩水甘油醚、丙二醇的二缩水甘油醚或1,6-己二醇的二缩水甘油醚等烷撑二醇的二缩水甘油醚、甘油或其环氧烷加成体的二缩水甘油醚或三缩水甘油醚等多元醇的聚缩水甘油醚、聚乙二醇或其环氧烷加成体的二缩水甘油醚、聚丙二醇或其环氧烷加成体的二缩水甘油醚等聚烷撑二醇的二缩水甘油醚等。在此,作为环氧烷,可以举出环氧乙烷和环氧丙烷等。

[0089] 另外,本发明的组合物中,作为阳离子聚合性单体,也可以使用单官能或2官能的氧杂环丁烷单体。可优选使用例如3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷(东亚合成株式会社制造,商品名OXT101等)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基甲基]苯(东亚合成株式会社制造,OXT121等)、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成株式会社制造,OXT211等)、二(1-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲醚(东亚合成株式会社制造,OXT221等)、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成株式会社制造,OXT212等)等,特别是能够使用3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷、二(1-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲醚等化合物;日本特开2001-220526号公报、日本特开2001-310937号公报中记载的公知的任何官能或2官能氧杂环丁烷化合物。

[0090] [溶剂]

[0091] 在将含有液晶性化合物的组合物制成涂布液来涂布于例如支撑体或后述的取向层等的表面的情况下,作为在涂布液的制备中使用的溶剂,优选使用有机溶剂。作为有机溶剂的示例,可以举出酰胺(例如N,N-二甲基甲酰胺)、亚砜(例如二甲基亚砜)、杂环化合物(例如吡啶)、烃(例如苯、己烷)、卤代烷(例如氯仿、二氯甲烷)、酯(例如乙酸甲酯、乙酸丁酯)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮)、醚(例如四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷)。另外,也可以将两种以上的溶剂混合使用。上述之中,优选卤代烷、酯、酮和这些的混合溶剂。

[0092] [取向固定化]

[0093] 液晶性化合物的取向固定化优选通过液晶性化合物的聚合性基团的交联反应来实施,更优选通过聚合性基团的聚合反应来实施。聚合反应包括使用热聚合引发剂的热聚合反应和使用光聚合引发剂的光聚合反应,更优选光聚合反应。作为光聚合反应,可以为自由基聚合、阳离子聚合的任一种。自由基光聚合引发剂的示例包括: α -羧基化合物(美国专利2367661号、美国专利2367670号的各说明书记载)、偶姻醚(美国专利2448828号说明书记载) α -烃取代芳香族偶姻化合物(美国专利2722512号说明书记载)、多核醌化合物(美国专利3046127号、美国专利2951758号的各说明书记载)、三芳基咪唑二聚物与对氨基苯基甲酮的组合(美国专利3549367号说明书记载)、吖啶和吩嗪化合物(日本特开昭60-105667号公报、美国专利4239850号说明书记载)和噁二唑化合物(美国专利4212970号说明书记载)。阳离子光聚合引发剂的示例中,可例示出有机锍盐系、碘鎓盐系、𬭸盐系等,优选有机锍盐系,特别优选三苯基锍盐。作为这些化合物的抗衡离子,优选使用六氟锑酸盐、六氟磷酸盐等。

[0094] 光聚合引发剂的用量优选为涂布液的固体成分的 0.01 ~ 20 质量%，更优选为 0.5 ~ 5 质量%。用于液晶性化合物的聚合的光照射优选使用紫外线。照射能量优选为 $10\text{mJ/cm}^2 \sim 10\text{J/cm}^2$ 、更优选为 $25 \sim 1000\text{mJ/cm}^2$ 。照度优选为 $10 \sim 2000\text{mW/cm}^2$ 、更优选为 $20 \sim 1500\text{mW/cm}^2$ 、进一步优选为 $40 \sim 1000\text{mW/cm}^2$ 。作为照射波长，优选在 $250 \sim 450\text{nm}$ 具有峰，更优选在 $300 \sim 410\text{nm}$ 具有峰。为了促进光聚合反应，可以在氮等不活性气体气氛下或者加热条件下实施光照射。

[0095] [不含氟和硅、且平均分子量为 6000 以下的非离子型表面活性剂]

[0096] 用于制作本发明的层积体中的光学各向异性层的液晶性组合物优选含有不含氟和硅的非离子型表面活性剂。并且，该非离子型表面活性剂优选平均分子量为 6000 以下。（以下有时将不含氟和硅且平均分子量为 6000 以下的表面活性剂称为“非 F・Si 系表面活性剂”。）。根据本发明人的研究可知，通过使用这样的表面活性剂，在具有液晶分子的取向控制性和液晶性组合物的涂布性的同时，在所制作的光学各向异性层上的涂布性也良好，还难以产生白浊等问题。通过使用这样的非离子型表面活性剂，能够使液晶性化合物的分子实质上进行水平取向。

[0097] 作为非 F・Si 系表面活性剂，只要满足不含氟和硅且平均分子量为 6000 以下的条件，就没有特别限定。平均分子量（重均分子量）优选为 5000、更优选为 4000 以下、进一步优选为 1500 以下。具体地说，可以举出聚氧乙烯烷基醚、山梨糖醇酐酯、烷基聚葡萄糖苷、脂肪酸二乙醇酰胺、烷基单甘油基醚、炔属醇、炔二醇等。这些之中，优选炔属醇、炔二醇。

[0098] 作为炔二醇系化合物，可以举出日信化学工业社制造的 Surfynol 104PA、Surfynol 104E、Surfynol 104H、Surfynol 104A 等 104 系列、Surfynol 420、Surfynol 440、Surfynol 465、Surfynol 485 等 400 系列、Surfynol SE、Surfynol SE-F、Dynol 604、Dynol 607、01fine、Exp4400、Exp4123、E1004、01fine E1010、01fine PD-001、01fine PD-005 等。

[0099] 相对于液晶性化合物的总质量，非 F・Si 系表面活性剂优选为 0.01 ~ 0.5 质量%，特别优选为 0.02 ~ 0.3 质量%。

[0100] 作为用于制作本发明的层积体中的光学各向异性层的液晶性组合物，可以含有非 F・Si 系表面活性剂以外的表面活性剂，也可以不含有非 F・Si 系表面活性剂以外的表面活性剂，优选不含有。特别是，液晶性组合物优选不含有含氟或硅的非离子型表面活性剂（以下有时称为“F・Si 系表面活性剂”。）。

[0101] 作为 F・Si 系表面活性剂，具体可举出“MEGAFAC F-110”、“MEGAFAC F-113”、“MEGAFAC F-120”、“MEGAFAC F-812”、“MEGAFAC F-142D”、“MEGAFAC F-144D”、“MEGAFAC F-150”、“MEGAFAC F-171”、“MEGAFAC F-173”、“MEGAFAC F-177”、“MEGAFAC F-183”、“MEGAFAC F-195”、“MEGAFAC F-824”、“MEGAFAC F-833”、“MEGAFAC F-114”、“MEGAFAC F-410”、“MEGAFAC F-493”、“MEGAFAC F-494”、“MEGAFAC F-443”、“MEGAFAC F-444”、“MEGAFAC F-445”、“MEGAFAC F-446”、“MEGAFAC F-470”、“MEGAFAC F-471”、“MEGAFAC F-474”、“MEGAFAC F-475”、“MEGAFAC F-477”、“MEGAFAC F-478”、“MEGAFAC F-479”、“MEGAFAC F-480SF”、“MEGAFAC F-482”、“MEGAFAC F-483”、“MEGAFAC F-484”、“MEGAFAC F-486”、“MEGAFAC F-487”、“MEGAFAC F-489”、“MEGAFAC F-172D”、“MEGAFAC F-178K”、“MEGAFAC F-178RM”、“MEGAFAC F-472SF”（以上为大日本油墨化学工业社制造），“TEGO Rad2100”、

“TEGO Rad2200N”、“TEGO Rad2250”、“TEGORad2300”、“TEGO Rad2500”、“TEGO Rad2600”、“TEGO Rad2700”（以上为 Tego 社制造）等示例。

[0102] [在光学各向异性层上层积的各向同性树脂层]

[0103] 作为在光学各向异性层上层积的各向同性树脂层，可以举出例如，用于设置追加的光学各向异性层的取向层、光学各向异性层的保护层、控制透过光的散射的散射层、防止下层划伤的硬涂层、防止因带电而吸附灰尘的抗静电层、成为印刷基底的印刷涂布层等。各向同性树脂层可以是含有聚合引发剂的层，该聚合引发剂用于使光学各向异性层中的未反应的聚合性基团发生反应。

[0104] 各向同性树脂层可以为聚合物层。作为，没有特别限定，可以举出聚（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸及其各种酯的共聚物、聚苯乙烯、苯乙烯与（甲基）丙烯酸或各种（甲基）丙烯酸酯的共聚物、聚乙烯基甲苯、乙烯基甲苯与（甲基）丙烯酸或各种（甲基）丙烯酸酯的共聚物、苯乙烯 / 乙烯基甲苯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯 / 乙烯共聚物、乙酸乙烯酯 / 氯乙烯共聚物、聚酯、聚酰亚胺、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯和聚碳酸酯等。作为优选的示例，可以举出（甲基）丙烯酸甲酯与（甲基）丙烯酸的共聚物、（甲基）丙烯酸烯丙酯与（甲基）丙烯酸的共聚物、（甲基）丙烯酸苄酯与（甲基）丙烯酸与其他单体的多元共聚物等。这些聚合物可以单独使用，也可以组合两种以上进行使用。相对于总固体成分，聚合物的含量通常为 20 ~ 99 质量%，优选为 40 ~ 99 质量%，更优选为 60 ~ 98 质量%。

[0105] 需要说明的是，各向同性树脂层的厚度没有特别限定，优选为 0.2 ~ 10 μm、更优选为 0.4 ~ 5 μm。

[0106] [各向同性树脂层中的表面活性剂]

[0107] 从有效防止不均的观点等出发，各向同性树脂层、即用于形成各向同性树脂层的组合物可以含有表面活性剂。作为表面活性剂，优选不含氟和硅的非离子型表面活性剂，对分子量（平均分子量）没有特别限定，以重均分子量 M_w 计，优选为 50 ~ 40000、更优选为 100 ~ 20000。作为各向同性树脂层所含有的表面活性剂，具体可举出山梨糖醇酐酯、烷基聚葡萄糖苷、脂肪酸二乙醇酰胺、炔属醇、炔二醇等。这些之中，优选炔属醇、炔二醇。

[0108] 作为炔二醇系化合物，可以举出日信化学工业社制造的 Surfynol 104PA、Surfynol 104E、Surfynol 104H、Surfynol 104A 等 104 系列、Surfynol 420、Surfynol 440、Surfynol 465、Surfynol 485 等 400 系列、Surfynol SE、Surfynol SE-F、Dynol 604、Dynol 607、01fine、Exp4400、Exp4123、E1004、01fine E1010、01fine PD-001、01fine PD-005 等。

[0109] 表面活性剂的量优选为各向同性树脂层的固体成分的 0.01 ~ 5.0 质量%，更优选为 0.01 ~ 3.0 质量%。

[0110] 用于形成各向同性树脂层的组合物偶然不含有含氟和硅的非离子型表面活性剂。同样地，优选也不含有含氟的非离子型表面活性剂、含硅的非离子型表面活性剂。

[0111] 需要说明的是，用于形成各向同性树脂层的组合物可以含有溶剂。并且，通过含有溶剂，更容易利用后述那样的各种涂布方法来形成各向同性树脂层。对使用的溶剂没有特别限定，可以举出例如酰胺（例如 N,N-二甲基甲酰胺）、亚砜（例如二甲基亚砜）、杂环化合物（例如吡啶）、烃（例如苯、己烷）、卤代烷（例如氯仿、二氯甲烷）、酯（例如乙酸甲酯、乙

酸丁酯)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮)、醚(例如四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷)。另外,可以将两种以上的溶剂混合使用。上述溶剂之中,特别优选卤代烷、酯、酮和它们的混合溶剂。相对于用于形成各向同性树脂层的组合物的总质量,涂布时的溶剂(混合溶剂的情况下为其合计)的比例优选为60~99质量%、更优选为70%~98质量%、特别优选为80~95质量%。

[0112] [支撑体]

[0113] 为了保持力学上的稳定性,本发明的层积体可以具有支撑体。作为支撑体,没有特别限定,可以为刚性的支撑体,也可以为柔性的支撑体,优选柔性的支撑体。作为刚性的支撑体,没有特别限定,可以举出表面具有二氧化硅覆膜的苏打玻璃板、低膨胀玻璃、无碱玻璃、石英玻璃板等公知的玻璃板、铝板、铁板、SUS板等金属板、树脂板、陶瓷板、石板等。作为柔性的支撑体,没有特别限定,可以举出纤维素酯(例如乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素)、聚烯烃(例如降冰片烯系聚合物)、聚(甲基)丙烯酸酯(例如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚酯和聚砜、降冰片烯系聚合物等的塑料膜或纸、铝箔、布等。从处理容易的方面出发,作为刚性的支撑体的膜厚,优选为100~3000μm、更优选为300~1500μm。作为柔性的支撑体的膜厚,优选为3~500μm、更优选为10~200μm。

[0114] [取向层]

[0115] 本发明的层积体可以具有取向层。取向层发挥出规定其上设置的层中的液晶性化合物的取向方向的功能。取向层只要能够对光学各向异性层赋予取向性,就可以为任意的层。作为优选的示例,可以举出,有机化合物(优选聚合物)经摩擦处理后的层、偶氮苯聚合物或聚乙烯基肉桂酸酯所代表的通过偏振光照射而显现出液晶的取向性的光取向层、无机化合物的斜方蒸镀层、和具有微米凹槽的层,进一步可以举出ω-二十三酸、二(十八烷基)甲基氯化铵和硬脂酸甲酯等通过Langmuir Blodgett法(LB膜)而形成的累积膜、或者通过赋予电场或磁场而使电介质取向的层。作为取向层,在摩擦的方式中优选含有聚乙烯醇,特别优选取向层能够与其上或下的至少任意1层交联。作为控制取向方向的方法,优选光取向层和微米凹槽。作为光取向层,特别优选聚乙烯基肉桂酸酯那样的通过二聚而显现出取向性的物质,作为微米凹槽,特别优选预先通过机械加工或激光加工而制作出的主辊(マスターロール)的压纹处理。

[0116] [各向同性树脂层上的层]

[0117] 在本发明的层积体上可以进一步设置层而制造多样的层积体。通过按照上述层积体的各向同性树脂层侧的面的表面能为34.0mN/m以上的方式来构成,在经过将组合物直接涂布在处于本发明的层积体的最外层的各向同性树脂层上的工序而形成层时,不易产生排斥的问题,涂布性良好。直接设置在各向同性树脂层上的层优选为含有聚合物的树脂层。

[0118] 作为进一步设置在各向同性树脂层上的层,可以举出例如,追加的光学各向异性层、用于设置追加的光学各向异性层的取向层、保护层、控制透过光的散射的散射层、防止下层划伤的硬涂层、防止因带电而吸附灰尘的抗静电层、成为印刷基底的印刷涂布层等。

[0119] 追加的光学各向异性层可以与上述的光学各向异性层同样地形成,由将液晶性组合物直接涂布在各向同性树脂层上所成的层形成即可。

[0120] [涂布方法]

[0121] 光学各向异性层、各向同性树脂层、取向层、和各向同性树脂层上的层等各层可以

利用浸渍涂布法、气刀涂布法、旋涂法、狭缝涂布法、幕涂法、辊涂法、绕线棒涂布法、凹板印刷法、挤出涂布法（美国专利 2681294 号说明书）通过涂布来形成。可以同时涂布 2 层以上的层。关于同时涂布的方法，美国专利 2761791 号、美国专利 2941898 号、美国专利 3508947 号、美国专利 3526528 号的各说明书、以及原崎勇次著、涂布工学、253 页、朝仓书店（1973）中有记载。

[0122] 实施例

[0123] 以下举出实施例，对本发明进一步具体说明。只要不脱离本发明的宗旨就可以适当变更以下实施例中所示的材料、试剂、物质量及其比例、操作等。因此，本发明的范围并非限于以下的具体例。

[0124] （光学各向异性层用涂布液 LC-1 的制备）

[0125] 制备下述的组合物，利用孔径 30 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤，用作光学各向异性层用涂布液 LC-1。

[0126]

光学各向异性层用涂布液组成(%)

聚合性液晶化合物	14.91
----------	-------

(RM257, Merck Co., LTD. 制造)

聚合引发剂	0.46
-------	------

(Irgacure 907, 汽巴精化株式会社制造)

非 F·Si 系表面活性剂	0.05
---------------	------

[0127]

(Olfine Exp4200、日信化学工业株式会社制造)

甲基乙基酮	64.58
-------	-------

环己酮	20.00
-----	-------

[0128] （光学各向异性层用涂布液 LC-2 的制备）

[0129] 制备下述的组合物，利用孔径 30 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤，用作光学各向异性层用涂布液 LC-2。

[0130]

—

光学各向异性层用涂布液组成(%)

—

聚合性液晶化合物	14.91
(RM257, Merck Co., LTD. 制造)	
聚合引发剂	0.46
(Irgacure 907, 汽巴精化株式会社制造)	
非 F·Si 系表面活性剂	0.05
(Olfine Exp4123、日信化学工业株式会社制造)	
甲基乙基酮	64.58
环己酮	20.00

[0131] (光学各向异性层用涂布液 LC-3 的制备)

[0132] 制备下述的组合物, 利用孔径 30 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤, 用作光学各向异性层用涂布液 LC-3。

[0133]

—

光学各向异性层用涂布液组成(%)

[0134]

聚合性液晶化合物 (RM257, Merck Co., LTD. 制造)	14.91
聚合引发剂 (Irgacure 907, 汽巴精化株式会社制造)	0.46
非 F·Si 系表面活性剂 (Surfynol 104PA、日信化学工业株式会社制造)	0.05
甲基乙基酮	64.58
环己酮	20.00

[0135] (各向同性树脂层用涂布液 A-1 的制备)

[0136] 制备下述的组合物后,利用孔径 0.45 μ m 的聚丙烯制过滤器进行过滤,用作各向同性树脂层用涂布液 A-1。

[0137]

各向同性树脂层用涂布液组成(质量%)

聚合物 (DIANAL BR-87, 三菱丽阳株式会社制造)	8.10
非 F·Si 系表面活性剂 (Olfine Exp4200、日信化学工业株式会社制造)	0.02
甲基乙基酮	81.88
环己酮	10.00

[0138] (各向同性树脂层用涂布液 A-2 的制备)

[0139] 制备下述的组合物后,利用孔径 0.45 μ m 的聚丙烯制过滤器进行过滤,用作各向同性树脂层用涂布液 A-2。

[0140]

各向同性树脂层用涂布液组成(质量%)

聚合物	8.10
(DIANAL BR-87, 三菱丽阳株式会社制造)	
非 F·Si 系表面活性剂	0.02
(Olfine Exp4123、日信化学工业株式会社制造)	
甲基乙基酮	81.88
环己酮	10.00

[0141] (各向同性树脂层用涂布液 A-3 的制备)

[0142] 制备下述的组合物后,利用孔径 0.45 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,用作各向同性树脂层用涂布液 A-3。

[0143]

各向同性树脂层用涂布液组成(质量%)

聚合物	8.10
(DIANAL BR-87, 三菱丽阳株式会社制造)	
非 F·Si 系表面活性剂	0.02
(Surfynol 104PA、日信化学工业株式会社制造)	
甲基乙基酮	81.88
环己酮	10.00

[0144]

[0145] (层积树脂层用涂布液 B-1 的制备)

[0146] 将柔印油墨 (UV Flexo500、T&K TOKA 株式会社制造) 作为层积树脂层用涂布液 B-1 进行使用。

[0147] (实施例 1:在将含有非 F·Si 系表面活性剂的液晶性组合物涂布而成的光学各向

异性层上层积各向同性树脂层的层积体的制作)

[0148] (层积体 T-01 的制作)

[0149] 使用绕线棒将光学各向异性层用涂布液 LC-1 涂布在进行了摩擦处理的厚度 50 μm 的 TAC 膜面上, 在膜面温度为 90℃ 的条件下干燥 2 分钟, 形成液晶相状态后, 在空气中使用 160W/cm 的空气冷却金属卤化物灯 (Eye Graphics 株式会社制造) 来照射紫外线, 以使其取向状态固定化, 从而形成厚度 2.6 μm 的光学各向异性层。此时使用的紫外线的照度在 UV-A 区域 (波长 320nm ~ 400nm 的积分) 中为 600mW/cm², 照射量在 UV-A 区域为 300mJ/cm²。光学各向异性层的延迟为 280nm, 在 20℃ 为固体的聚合物。此外, 测定了倾斜角, 为 0.6°。最后, 使用绕线棒将各向同性树脂层用涂布液 A-1 涂布、干燥于光学各向异性层上, 形成膜厚 1.0 μm 的各向同性树脂层, 制作具有光学各向异性层的层积体 T-01, 结果未观察到白浊。使用印刷试验用测试涂布机将层积树脂层用涂布液 B-1 涂布在层积体 T-01 上。在空气中使用 160W/cm 的空气冷却金属卤化物灯 (Eye Graphics 株式会社制造) 来照射紫外线以进行固化, 形成厚度 0.5 μm 的层积树脂层, 从而制作具有光学各向异性层的层积体 T-11。此时使用的紫外线的照度在 UV-A 区域 (波长 320nm ~ 400nm 的积分) 中为 500mW/cm², 照射量在 UV-A 区域中为 400mJ/cm²。

[0150] (实施例 2: 在将含有非 F-Si 系表面活性剂的液晶性组合物涂布而成的光学各向异性层上层积各向同性树脂层的层积体的制作)

[0151] 将光学各向异性层用涂布液变更为 LC-2、将各向同性树脂层用涂布液变更为 A-2, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作层积体 T-02、T-12。LC-02 涂布后的倾斜角为 0.4°。另外, 与层积体 T-01 同样未观察到有白浊。

[0152] (实施例 3: 在将含有非 F-Si 系表面活性剂的液晶性组合物涂布而成的光学各向异性层上层积各向同性树脂层的层积体的制作)

[0153] 将光学各向异性层用涂布液变更为 LC-3、将各向同性树脂层用涂布液变更为 A-3, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作层积体 T-03、T-13。LC-02 涂布后的倾斜角为 0.8°。另外, 与层积体 T-01 同样未观察到白浊。

[0154] (表面能的测定方法)

[0155] 层积体的表面能 γ_s 通过测定纯水和二碘甲烷相对于层积体的接触角而求出。使用测出的接触角, 利用以下的扩展 Fowkes 式 (式 1) 来算出表面能。

[0156] 【数 1】

[0157] 式 1

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\gamma_{sd} \cdot \gamma_{ld})^{1/2} + 2(\gamma_{sp} \cdot \gamma_{lp})^{1/2}$$

[0159] 式 2

$$\gamma_L = \gamma_{ld} + \gamma_{lp}$$

[0161] 式 3

$$\gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp}$$

[0163] θ 表示接触角 (°)。γ_L 为在接触角测定中使用的液体的表面能, γ_{ld} 为接触角测定中使用的液体的表面能的分散成分, γ_{lp} 为接触角测定中使用的液体的表面能的极性成分, 均为已知的值。对于纯水, γ_{ld} = 21.8mN/m, γ_{lp} = 51.0mN/m, 对于二碘甲烷, γ_{ld} = 49.5mN/m, γ_{lp} = 1.3mN/m, 由此算出 γ_s。需要说明的是, γ_{sd} 为层积体的表面能的分散成

分, γ_{sp} 为层积体的表面能的极性成分。

[0164] (层积体的表面能的测定)

[0165] 测定层积体 T-01、T-02、T-03 的表面能, 结果为 45.4mN/m、43.9mN/m、41.9mN/m。

[0166] (比较例 1: 在将含有含 F 的非离子系表面活性剂的液晶性组合物涂布而成的光学各向异性层上层积各向同性树脂层的层积体的制作)

[0167] (光学各向异性层用涂布液 LC-4 的制备)

[0168] 制备下述的组合物, 利用孔径 30 μ m 的聚丙烯制过滤器进行过滤, 用作取向层用涂布液 LC-4。

[0169]

光学各向异性层用涂布液组成(%)

聚合性液晶化合物	14.91
----------	-------

[0170]

(RM257, Merck Co., LTD. 制造)

聚合引发剂	0.46
-------	------

(Irgacure 907, 汽巴精化株式会社制造)

含 F 的非离子系表面活性剂	0.05
----------------	------

(MEGAFACE F556、DIC 株式会社制造)

甲基乙基酮	64.58
-------	-------

环己酮	20.00
-----	-------

[0171] 将光学各向异性层用涂布液变更为 LC-4, 除此以外, 与实施例 1 同样地制作层积体 P-01、P-11。LC-04 涂布后的倾斜角为 0.5°。

[0172] (比较例 2: 在将含有含 Si 的表面活性剂的液晶性组合物涂布而成的光学各向异性层上层积各向同性树脂层的层积体的制作)

[0173] (光学各向异性层用涂布液 LC-5 的制备)

[0174] 制备下述的组合物, 利用孔径 30 μ m 的聚丙烯制过滤器进行过滤, 用作光学各向异性层用涂布液 LC-5。

[0175]

光学各向异性层用涂布液组成(%)

聚合性液晶化合物 (RM257, Merck Co., LTD. 制造)	14.91
聚合引发剂 (Irgacure 907, 汽巴精化株式会社制造)	0.46
含 Si 的非离子系表面活性剂 (TEGO Flow 425、Evonik TEGO Chemie 制造)	0.05
甲基乙基酮	64.63
环己酮	20.00

[0176] 将光学各向异性层用涂布液变更为 LC-5, 除此以外, 与比较例 1 同样地制作层积体 P-02、P-12。LC-05 涂布后的倾斜角为 1.0°。

[0177] (层积体的表面能的测定)

[0178] 测定层积体 P-01、P-02 的表面能, 结果为 30.4mN/m、33.0mN/m。

[0179] (层积时涂布性的评价)

[0180] 将层积体 T11 ~ T13 和 P11 ~ 13 制作时的、各层涂布液的排斥的评价列于表 1。

[0181] 【表 1】

[0182]

	光学各向异性层用涂布液的排斥	各向同性树脂层用涂布液的排斥	层积树脂层用涂布液的排斥
T-11 (本发明)	无	无	无
T-12 (本发明)	无	无	无
T-13 (本发明)	无	无	无
P-11 (比较例)	无	有	有
P-12 (比较例)	无	有	有

[0183] 作为评价结果, 对于表面能为 34.0mN/m 以上的层积体, 层积树脂层用涂布液没有被排斥而能够涂布, 与此相对, 在含有 F・Si、且表面能小于 34.0mN/m 的光学各向异性层上的层积发生排斥, 无法进行层积。

[0184] (参考例 1: 在将不含表面活性剂的液晶性组合物涂布而成的光学各向异性层上层积各向同性树脂层的层积体的制作)

[0185] (光学各向异性层用涂布液 LC-6 的制备)

[0186] 制备下述的组合物, 利用孔径 30 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤, 用作光学各向异性层用涂布液 LC-5。

[0187]

—
光学各向异性层用涂布液组成(%)

—
聚合性液晶化合物 14.91

(RM257, Merck Co., LTD. 制造)

[0188]

聚合引发剂 0.46

(Irgacure 907, 汽巴精化株式会社制造)

甲基乙基酮 64.63

环己酮 20.00

—

[0189] 将光学各向异性层用涂布液变更为 LC-6, 除此以外, 与比较例 1 同样地制作层积体 P-03, 结果涂布 LC-6 时发生了排斥。