

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-145604
(P2022-145604A)

(43)公開日 令和4年10月4日(2022.10.4)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)
G 0 2 B	5/30 (2006.01)	G 0 2 B	2 H 1 4 9
H 0 1 L	27/32 (2006.01)	H 0 1 L	3 K 1 0 7
H 0 5 B	33/02 (2006.01)	H 0 5 B	5 C 0 9 4
H 0 1 L	51/50 (2006.01)	H 0 5 B	5 G 4 3 5
G 0 9 F	9/30 (2006.01)	G 0 9 F	
		9/30	3 6 5
		審査請求 未請求 請求項の数	16 O L (全76頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-38107(P2022-38107)	(71)出願人	000002093
(22)出願日	令和4年3月11日(2022.3.11)		住友化学株式会社
(31)優先権主張番号	特願2021-43357(P2021-43357)		東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(32)優先日	令和3年3月17日(2021.3.17)	(74)代理人	110001195弁理士法人深見特許事務所
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	高月瑛
(31)優先権主張番号	特願2022-483(P2022-483)		千葉県市原市五井1665-1 アリシ
(32)優先日	令和4年1月5日(2022.1.5)	F ターム(参考)	アン206
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		2H149 AA18 AB05 AB06 BA02
			BA13 BA15 CA02 DA02
			DB03 EA02 EA12 EA22
			FA03W FA05Z FA24Y F
			A63
			FA68 FC03
			3K107 AA01 BB01 CC31 CC45
			EE26 FF06 FF13
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学積層体

(57)【要約】

図1

【課題】表示装置を斜め方向から見たときの黒画像の着色の低減を簡便に行うことができる光学積層体を提供する。

【解決手段】光学積層体は、色素含有層、偏光層、及び、面内位相差を有する位相差層をこの順に含む。色素含有層は、波長400nm以上750nm以下の範囲に極大吸収を有する二色性色素を含み、下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす。

$$0.001 \leq A \times C \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A \times C (z = 60) / A \times C > 2 \quad (2)$$

[式(1)及び式(2)中、

$A \times C$ 及び $A \times C (z = 60)$ は、いずれも色素含有層の波長400nm以上750nm以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、 $A \times C$ は、 x 軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、 $A \times C (z = 60)$ は、 y 軸を回転軸として色素含有層を60°回転させたときの x 軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表す。]

【選択図】図1



10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

色素含有層、偏光層、及び、面内位相差を有する位相差層をこの順に含む光学積層体であって、

前記色素含有層は、

波長 400 nm 以上 750 nm 以下の範囲に極大吸収を有する二色性色素を含み、

下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす、光学積層体。

$$0.001 \leq A \times C \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A \times C (z = 60) / A \times C > 2 \quad (2)$$

[式(1)及び式(2)中、

A × C は、前記色素含有層の波長 400 nm 以上 750 nm 以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、x 軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

A × C (z = 60) は、前記色素含有層の波長 400 nm 以上 750 nm 以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、y 軸を回転軸として前記色素含有層を 60° 回転させたときの前記 x 軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

前記 x 軸は、前記色素含有層の面内における任意の方向を表し、前記 y 軸は、前記色素含有層の面内において前記 x 軸に垂直な方向を表す。]

【請求項 2】

前記色素含有層、前記偏光層、前記位相差層、及び、前記光学積層体の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した垂直配向液晶層をこの順に含む積層体の製造中間体である、請求項 1 に記載の光学積層体。

【請求項 3】

色素含有層、偏光層、面内位相差を有する位相差層、及び、垂直配向液晶層をこの順に含む光学積層体であって、

前記垂直配向液晶層は、前記光学積層体の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物層であり、

前記色素含有層は、

波長 400 nm 以上 750 nm 以下の間に極大吸収を有する二色性色素を含み、

下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす、光学積層体。

$$0.001 \leq A \times C \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A \times C (z = 60) / A \times C > 2 \quad (2)$$

[式(1)及び式(2)中、

A × C は、前記色素含有層の波長 400 nm 以上 750 nm 以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、x 軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

A × C (z = 60) は、前記色素含有層の波長 400 nm 以上 750 nm 以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、y 軸を回転軸として前記色素含有層を 60° 回転させたときの前記 x 軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

前記 x 軸は、前記色素含有層の面内における任意の方向を表し、前記 y 軸は、前記色素含有層の面内において前記 x 軸に垂直な方向を表す。]

【請求項 4】

前記色素含有層は、さらに、前記光学積層体の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光学積層体。

【請求項 5】

前記位相差層は、前記光学積層体の積層方向に直交する方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した水平配向液晶層である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光学積層体。

【請求項 6】

前記位相差層は、下記式(3)の関係を満たす、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光学積層体。

$$Re A (450) / Re A (550) < 1.00 \quad (3)$$

10

20

30

40

50

[式(3)中、ReA(450)及びReA(550)は、それぞれ波長450nm及び波長550nmにおける前記位相差層の面内位相差値を表す。]

【請求項7】

前記位相差層は、下記式(4)の関係を満たす、請求項1～6のいずれか1項に記載の光学積層体。

$$120\text{nm} \quad \text{ReA}(550) \quad 170\text{nm} \quad (4)$$

[式(4)中、ReA(550)は、波長550nmにおける前記位相差層の面内位相差値を表す。]

【請求項8】

前記偏光層の吸収軸と前記位相差層の遅相軸とのなす角度は、45°±5°の範囲内である、請求項1～7のいずれか1項に記載の光学積層体。

【請求項9】

前記二色性色素は、アゾ色素である、請求項1～8のいずれか1項に記載の光学積層体。

【請求項10】

前記色素含有層は、下記[a1]～[a3]のうちのいずれかを満たす、請求項1～9のいずれか1項に記載の光学積層体。

[a1] 波長400nm以上550nm未満の範囲、及び、波長550nm以上700nm未満の範囲の両方に極大吸収を有する、

[a2] 波長400nm以上550nm未満の範囲に極大吸収を有し、波長550nm以上700nm以下の範囲に極大吸収を有さない、

[a3] 波長400nm以上550nm未満の範囲に極大吸収を有さず、波長550nm以上700nm以下の範囲に極大吸収を有する。

【請求項11】

さらに、前記色素含有層の前記偏光層側とは反対側にハードコート層を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の光学積層体。

【請求項12】

さらに、前記色素含有層の前記偏光層側とは反対側に保護フィルムを含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の光学積層体。

【請求項13】

さらに、前記位相差層と前記垂直配向液晶層との間に、接着剤層を有し、

前記接着剤層は、前記位相差層及び前記垂直配向液晶層に直接接している、請求項1～12のいずれか1項に記載の光学積層体。

【請求項14】

前記接着剤層は、紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層である、請求項13に記載の光学積層体。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか1項に記載の光学積層体を備え、

前記光学積層体は、前記色素含有層が前記偏光層よりも視認側となるように配置される、表示装置。

【請求項16】

有機EL表示装置である、請求項15に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学積層体に関し、さらにはそれを備えた表示装置にも関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス(以下、「有機EL」ということがある。)表示装置において、画像を表示するパネルは、内部に組み込まれた電極等に起因して、外部から入射

した光を反射する。この反射光は、パネルに表示された画像を視認しづらくする原因となる。このため、パネルの視認側に円偏光板を配置することが広く行われている。円偏光板は、直線偏光板と $\frac{1}{4}$ 位相差板とを積層した光学素子であり、直線偏光板の吸収軸と $\frac{1}{4}$ 位相差板の遅相軸とは略 45° の角度をなしている。この円偏光板は通常、直線偏光板が視認側となり、 $\frac{1}{4}$ 位相差板がパネル側となるように配置される。このような円偏光板を備えた有機EL表示装置を正面方向から視認すると、反射光の影響が低減され、特に黒画像を高画質で表示することが可能になる。

【0003】

一方、円偏光板を備えた有機EL表示装置を斜め方向から視認すると、黒画像が着色して見える場合がある。これは、有機EL表示装置を斜め方向から視認した場合には、 $\frac{1}{4}$ 位相差板が理想的な位相差値から外れて機能するためである。また、有機EL表示装置のパネルの内部には金属電極が組み込まれているため、有機EL表示装置を斜め方向から視認した場合には、金属電極表面で斜め方向に反射した反射光の位相差の影響を受ける。そのため、有機EL表示装置を斜め方向から視認した際の黒画像は、対象とするパネルごとに異なる色に着色する。

【0004】

このような問題を解決し得るものとしては、特許文献1に開示される垂直配向液晶硬化膜が挙げられる。この垂直配向液晶硬化膜は、二色性色素及び重合性液晶化合物を含む組成物を、重合性液晶化合物が垂直方向に配向した状態で硬化させた硬化膜である。この硬化膜は厚み方向に位相差を示すため、いわゆるポジティブC位相差板として機能する。このポジティブC位相差板と $\frac{1}{4}$ 位相差板とを組み合わせて有機EL表示装置に適用することにより、斜め方向から視認したときの $\frac{1}{4}$ 位相差板の位相差値が補償され、 $\frac{1}{4}$ 位相差板の理想的な位相差値を実現することができる。

【0005】

垂直配向液晶硬化膜を用いた有機EL表示装置では、黒画像にさらに僅かな着色が残ることもある。特許文献1に記載の垂直配向液晶硬化膜は、膜内で垂直配向した二色性色素により着色層としての機能も有する。そのため、垂直配向液晶膜に含まれる二色性色素として、有機EL表示装置を斜め方向から視認したときの黒画像の着色と補色関係にある色の二色性色素を選択することにより、黒画像に僅かに残った着色を打ち消すことも可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2020-76920号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、直線偏光板、 $\frac{1}{4}$ 位相差板、及び垂直配向液晶硬化膜を積層した円偏光板では、垂直配向液晶硬化膜の厚み方向の位相差値と着色の程度とを同時に制御する必要がある。この制御には、垂直配向液晶硬化膜を作製するための重合性液晶化合物、及びこれに組み合わせる二色性色素の選択、並びに、これらの配合比等の調整が必要であるが、これらの調整は煩雑であり、多くの試行錯誤を要する。

【0008】

本発明者は、多くの試行錯誤を要することなく、目的とするパネルに適した円偏光板を容易に製造するべく鋭意検討した。その結果、垂直配向液晶硬化膜が有する2つの機能、すなわちポジティブC位相差板としての機能、及び、垂直配向した二色性色素を備える着色層としての機能をそれぞれ独立した層が担い、着色層としての機能を担う層を直線偏光板よりもさらに視認側に配置することにより、厚み方向の位相差値と黒画像の着色の程度とを互いに独立して制御できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

10

20

30

40

50

本発明は、表示装置を斜め方向から視認した際の黒画像の着色の低減を簡便に行うことができる光学積層体及びそれを備えた表示装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下の光学積層体及び表示装置を提供する。

〔1〕 色素含有層、偏光層、及び、面内位相差を有する位相差層をこの順に含む光学積層体であって、

前記色素含有層は、

波長400nm以上750nm以下の範囲に極大吸収を有する二色性色素を含み、

下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす、光学積層体。

$$0.001 \leq A \times C \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A \times C (z = 60) / A \times C > 2 \quad (2)$$

〔式(1)及び式(2)中、

A × Cは、前記色素含有層の波長400nm以上750nm以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、x軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

A × C (z = 60)は、前記色素含有層の波長400nm以上750nm以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、y軸を回転軸として前記色素含有層を60°回転させたときの前記x軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

前記x軸は、前記色素含有層の面内における任意の方向を表し、前記y軸は、前記色素含有層の面内において前記x軸に垂直な方向を表す。〕

〔2〕 前記色素含有層、前記偏光層、前記位相差層、及び、前記光学積層体の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した垂直配向液晶層をこの順に含む積層体の製造中間体である、〔1〕に記載の光学積層体。

〔3〕 色素含有層、偏光層、面内位相差を有する位相差層、及び、垂直配向液晶層をこの順に含む光学積層体であって、

前記垂直配向液晶層は、前記光学積層体の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物層であり、

前記色素含有層は、

波長400nm以上750nm以下の間に極大吸収を有する二色性色素を含み、

下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす、光学積層体。

$$0.001 \leq A \times C \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A \times C (z = 60) / A \times C > 2 \quad (2)$$

〔式(1)及び式(2)中、

A × Cは、前記色素含有層の波長400nm以上750nm以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、x軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

A × C (z = 60)は、前記色素含有層の波長400nm以上750nm以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、y軸を回転軸として前記色素含有層を60°回転させたときの前記x軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

前記x軸は、前記色素含有層の面内における任意の方向を表し、前記y軸は、前記色素含有層の面内において前記x軸に垂直な方向を表す。〕

〔4〕 前記色素含有層は、さらに、前記光学積層体の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物を含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の光学積層体。

〔5〕 前記位相差層は、前記光学積層体の積層方向に直交する方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した水平配向液晶層である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の光学積層体。

〔6〕 前記位相差層は、下記式(3)の関係を満たす、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の光学積層体。

$$Re A (450) / Re A (550) < 1.00 \quad (3)$$

〔式(3)中、Re A (450)及びRe A (550)は、それぞれ波長450nm及び波長550nmにおける前記位相差層の面内位相差値を表す。〕

10

20

30

40

50

[7] 前記位相差層は、下記式(4)の関係を満たす、[1] ~ [6] のいずれかに記載の光学積層体。

$$120\text{ nm} \quad \text{Re A}(550) \quad 170\text{ nm} \quad (4)$$

[式(4)中、 $\text{Re A}(550)$ は、波長 550 nm における前記位相差層の面内位相差値を表す。]

[8] 前記偏光層の吸収軸と前記位相差層の遅相軸とのなす角度は、45° ± 5° の範囲内である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の光学積層体。

[9] 前記二色性色素は、アゾ色素である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の光学積層体。

[10] 前記色素含有層は、下記 [a1] ~ [a3] のうちのいずれかを満たす、[1] ~ [9] のいずれかに記載の光学積層体。

[a1] 波長 400 nm 以上 550 nm 未満の範囲、及び、波長 550 nm 以上 700 nm 未満の範囲の両方に極大吸収を有する、

[a2] 波長 400 nm 以上 550 nm 未満の範囲に極大吸収を有し、波長 550 nm 以上 700 nm 以下の範囲に極大吸収を有さない、

[a3] 波長 400 nm 以上 550 nm 未満の範囲に極大吸収を有さず、波長 550 nm 以上 700 nm 以下の範囲に極大吸収を有する。

[11] さらに、前記色素含有層の前記偏光層側とは反対側にハードコート層を含む、[1] ~ [10] のいずれかに記載の光学積層体。

[12] さらに、前記色素含有層の前記偏光層側とは反対側に保護フィルムを含む、[1] ~ [11] のいずれかに記載の光学積層体。

[13] さらに、前記位相差層と前記垂直配向液晶層との間に、接着剤層を有し、前記接着剤層は、前記位相差層及び前記垂直配向液晶層に直接接している、[1] ~ [12] のいずれかに記載の光学積層体。

[14] 前記接着剤層は、紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層である、[13] に記載の光学積層体。

[15] [1] ~ [14] のいずれかに記載の光学積層体を備え、前記光学積層体は、前記色素含有層が前記偏光層よりも視認側となるように配置される、表示装置。

[16] 有機 EL 表示装置である、[15] に記載の表示装置。

【発明の効果】

【0011】

本発明の光学積層体によれば、表示装置を斜め方向から視認した際の黒画像の着色の低減を簡便に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係る光学積層体を模式的に示す断面図である。

【図2】図1に示す光学積層体の製造方法の一例を模式的に示す概略図である。

【図3】本発明の他の一実施形態に係る光学積層体を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明のさらに他の一実施形態に係る光学積層体を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明のさらに他の一実施形態に係る光学積層体を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を参照して光学積層体及び表示装置の好ましい実施形態について説明する。各図面において、先に説明した部材と同じ部材については同じ符号を付してその説明を省略する。

【0014】

【実施形態1】

(光学積層体)

図1は、本発明の一実施形態に係る光学積層体を模式的に示す断面図である。図1に示

すように、光学積層体1は、色素含有層11、偏光層12、及び、面内位相差を有する位相差層13をこの順に備える。光学積層体1は、偏光層12及び位相差層13によって橢円偏光板(円偏光板である場合を含む。)を構成することが好ましい。光学積層体1はさらに、色素含有層11の偏光層12側とは反対側に、ハードコート層16又は保護フィルム15を有していてもよい。図1に示す光学積層体1は、ハードコート層16及び保護フィルム15を同時に有している。光学積層体1がハードコート層16及び保護フィルム15を同時に有する場合、色素含有層11側から、保護フィルム15及びハードコート層16をこの順に備えることが好ましい。

【0015】

光学積層体1を構成する各層は、粘着剤層又は接着剤層である貼合層を介して積層されることが好ましい。光学積層体1がハードコート層16及び保護フィルム15を同時に有する場合、保護フィルム15とハードコート層16とは、貼合層を介さずに直接接するように設けられていることが好ましい。

【0016】

色素含有層11、偏光層12、及び位相差層13が重合性液晶化合物等の液晶化合物を用いて形成された層である場合、光学積層体1は、上記液晶化合物を用いて形成された層に直接接するように液晶化合物の配向を規制するための配向膜を有していてもよく、上記液晶化合物を用いて形成された層又は配向膜を形成するための基材を有していてもよい。上記液晶化合物を用いて形成された層又は配向膜と基材とは、直接接するように設けることができる。

【0017】

光学積層体1において、偏光層12の吸収軸と位相差層13の遅相軸とのなす角度は、45°±5°の範囲内であることが好ましい。上記角度は、45°±3°の範囲内であってもよく、45°であってもよい。

【0018】

光学積層体1は、後述する図3に示す光学積層体5のように、色素含有層11、偏光層12、面内位相差を有する位相差層13、及び、光学積層体1の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した垂直配向液晶層17(図3)をこの順に含む積層体の製造中間体として用いることもできる。この場合、光学積層体1の位相差層13側に、垂直配向液晶層17を設けることにより、上記積層体を製造することができる。

【0019】

光学積層体1は表示装置に用いることができ、特に有機EL表示装置に好適に用いることができる。表示装置において光学積層体1は、色素含有層11が偏光層12よりも視認側になるように配置される。光学積層体1は後述する式(1)及び式(2)の関係を満たす色素含有層11を含む。そのため、上記した配置で光学積層体1が組み入れられた表示装置では、パネルに表示された黒画像を斜め方向から視認したときの黒画像の着色を、色素含有層11によって打ち消すことができる。これにより、表示装置を斜め方向から視認した際の黒画像の着色を低減することができる。

【0020】

(色素含有層)

色素含有層11は、波長400nm以上750nm以下の範囲に極大吸収を有する二性色素を含み、下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす。

$$0.001 \leq A \times C \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A \times C (z = 60) / A \times C > 2 \quad (2) \quad [\text{式(1)及び式(2)中,}]$$

A × Cは、色素含有層11の波長400nm以上750nm以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、x軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

A × C (z = 60)は、色素含有層11の波長400nm以上750nm以下の範囲における吸収極大波長の吸光度であって、y軸を回転軸として色素含有層11を60°回転させたときのx軸方向に振動する直線偏光の吸光度を表し、

x軸は、色素含有層11の面内における任意の方向を表し、y軸は、色素含有層11の

10

20

30

40

50

面内において x 軸に垂直な方向を表す。】

【0021】

本明細書における吸光度はいずれも、測定時の界面反射の影響を除いた状態で測定した際の吸光度を表す。界面反射の影響を取り除く方法としては、例えば、分光光度計を用いて波長 800 nm 等の長波長領域で化合物の吸収が無視できる波長における吸光度を 0 とし、その状態で化合物の吸収が存在する領域の波長の吸光度を測定する、等の方法が挙げられる。

【0022】

色素含有層 11 は、波長 400 nm 以上 750 nm 以下の範囲に極大吸収を有する二色性色素（以下、「本二色性色素」ということがある。）を少なくとも 1 種含む。二色性色素とは、分子の長軸方向における吸光度と、短軸方向における吸光度とが異なる性質を有する色素である。本二色性色素は、色素含有層 11 が上記式（1）及び式（2）の関係を満たしていることから、色素含有層 11 において光学積層体 1 の積層方向に配向していると考えられる。色素含有層 11 は、本二色性色素以外の二色性色素を含んでいてもよい。

【0023】

円偏光板を備える有機 EL 表示装置のパネルを斜め方向から視認すると、黒画像が着色して見える場合があった。これは、円偏光板に含まれる位相差層が理想的な位相差値から外れて機能するためである。また、有機 EL 表示装置のパネルの内部には金属電極が組み込まれているため、有機 EL 表示装置を斜め方向から視認した場合には、金属電極表面で斜め方向に反射した反射光の位相差の影響を受ける。そのため、有機 EL 表示装置を斜め方向から視認した際の黒画像は、対象とするパネルごとに異なる色に着色する。

【0024】

本実施形態の光学積層体 1 は、本二色性色素として表示装置を斜め方向から視認した際のパネルの黒表示時の着色を打ち消し得る光吸収能を有する二色性色素を含む色素含有層 11 を備える。そのため、光学積層体 1 が組み入れられた表示装置では、黒表示時における正面反射色相と斜方反射色相との色相差を低減することができる。例えば、パネルの黒表示時に斜め 45° 方向からパネルを視認したときの色相に対して、色素含有層 11 の同方向から見たときの反射色相が補色の関係になるように、色素含有層 11 の 400 ~ 750 nm における極大吸収波長を調整する。これにより、光学積層体 1 を備えた表示装置を斜め 45° 方向から視認した際の着色を打ち消すことができる。そのため、表示装置の黒表示時の正面反射色相に影響を与えることなく斜方反射色相を改善することができ、正面反射色相と斜方反射色相との色相差を抑制することができることから、表示装置を斜め方向から視認した際の黒画像の着色を低減することができる。

【0025】

上記式（1）及び式（2）中の $A \times C$ は、色素含有層 11 の厚み方向（以下、「 z 軸方向」ということがある。）から、色素含有層 11 の表面に向かって x 軸方向に振動する直線偏光を入射して測定することができる。上記式（1）は、色素含有層 11 の正面方向（色素含有層 11 の表面に対して直交する方向であり、光学積層体 1 の積層方向）の吸光度が 0.001 以上 0.3 以下であることを意味し、 $A \times C$ の値が小さいほど色素含有層 11 の表面に対して本二色性色素が光学積層体 1 の積層方向に精度よく配向しているといえる。 $A \times C$ が 0.3 を超える場合には色素含有層 11 の正面方向における着色が強くなるため、位相差層 13 との組み合わせにより表示装置の正面の発光を阻害することから、 $A \times C$ は、好ましくは 0.1 以下であり、より好ましくは 0.05 以下である。また、 $A \times C$ の下限値は通常 0.001 以上であり、好ましくは 0.003 以上であり、さらに好ましくは 0.005 以上である。

【0026】

上記式（2）中の $A \times C$ ($z = 60$) は、 y 軸を回転軸として色素含有層 11 を 60° 回転させた状態で、 $A \times C$ を測定した直線偏光と同一の直線偏光を入射して測定することができる。ここで、色素含有層 11 の回転は、 $A \times C$ を測定した状態の色素含有層 11 を、 y 軸を回転軸として直線偏光の入射方向に 60° 回転させて行う。 $A \times C$ ($z = 60$)

10

20

30

40

50

/ $A \times C$ が 2 以下であると良好な光吸収異方性を得難くなり、特に表示装置の正面の発光を阻害することがある。 $A \times C (z = 60) / A \times C$ は、好ましくは 2.5 以上であり、より好ましくは 3 以上である。一方で、 $A \times C (z = 60) / A \times C$ が大きすぎると特に表示装置を斜め方向から視認した際の発光を阻害することがあるため、 $A \times C (z = 60) / A \times C$ は、好ましくは 50 以下、より好ましくは 30 以下、さらに好ましくは 20 以下である。また、 $A \times C (z = 60)$ は、好ましくは 0.01 以上であり、より好ましくは 0.05 以上であり、さらに好ましくは 0.10 以上であり、また、好ましくは 1.0 以下であり、より好ましくは 0.5 以下であり、さらに好ましくは 0.3 以下である。

【0027】

なお、本明細書における色素含有層 11 において、y 軸方向に振動する直線偏光の吸光度 $A_y C$ は通常 $A \times C$ とほぼ等しい値となる。 $A \times C$ と $A_y C$ とが異なる場合、面内で二色性を有することとなり、この場合、特に表示装置の正面の発光を阻害することがある。

【0028】

色素含有層 11 が上記式(1)及び式(2)を満たす場合、色素含有層 11 が優れた偏光性能(吸収異方性)を有するといえ、これにより正面方向からの光を効果的に透過し、かつ、斜め方向からの光を効果的に吸収することができる。したがって、色素含有層 11 を含む光学積層体 1 が組み込まれた表示装置では、表示装置の正面発光を阻害することなく、黒表示において正面反射色相と斜方反射色相との色相差を抑制することができる。

【0029】

色素含有層 11 の $A \times C$ 及び $A \times C (z = 60)$ は、例えば、色素含有層 11 の厚み、製造工程の条件、色素含有層 11 に含まれる本二色性色素の種類及び/又は配合量等を調整することによって制御することができる。後述するように、色素含有層 11 が光学積層体 1 の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物を含む場合、 $A \times C$ 及び $A \times C (z = 60)$ は、重合性液晶化合物の種類及び/又は配合量を調整することによって制御することもでき、上記硬化物(液晶)と本二色性色素とのホストゲスト相互作用により制御することができる。 $A \times C (z = 60) / A \times C$ の値は、重合性液晶化合物がネマチック液晶の場合には 2 ~ 10 程度、スマートチック液晶の場合には 5 ~ 30 程度となり、目的の光学特性に合わせて適宜選択することが可能である。

【0030】

上記したように、色素含有層 11 が偏光層 12 よりも視認側になるように光学積層体 1 が組み入れられた表示装置では、色素含有層 11 は、黒表示における正面反射色相と斜方反射色相との色相差を抑制するために用いることができる。表示装置において色素含有層 11 が偏光層 12 よりも視認側に配置されることにより、色素含有層 11 が厚み方向に位相差を有していても人の目には認識されない。したがって、色素含有層 11 は厚み方向に位相差を有していてもよく、その値の大きさも特に限定されない。そのため、色素含有層 11 の厚み方向の位相差値に囚われることなく、式(1)及び式(2)を満たすように色素含有層 11 の厚みや本二色性色素の濃度を調整することができる。このように、光学積層体 1 を用いることにより、黒表示における正面反射色相と斜方反射色相との色相差の抑制を簡便に行うことができる。

【0031】

位相差層 13 が理想的な位相差値から外れて機能した際に着色する色は様々であるが、例えば赤色又は青色への変化が多い。このことから、パネルと光学積層体 1 とを組み合わせた表示装置において、斜め方向から観察したときの斜方反射色相を望ましい色相に調整しやすくするために、色素含有層 11 は下記 [a1] ~ [a3] のいずれかを満たすことが好ましい。

[a1] 波長 400 nm 以上 550 nm 未満の範囲、及び、波長 550 nm 以上 700 nm 未満の範囲の両方に極大吸収を有する、

[a2] 波長 400 nm 以上 550 nm 未満の範囲に極大吸収を有し、波長 550 nm 以上 700 nm 未満の範囲に極大吸収を有さない、

[a3] 波長 400 nm 以上 550 nm 未満の範囲に極大吸収を有さず、波長 550 nm 以上 700 nm 未満の範囲に極大吸収を有する、

10

20

30

40

50

m以上700nm以下の範囲に極大吸収を有する。

【0032】

色素含有層11が上記[a3]を満たす場合、斜め方向から漏れ出る反射光を吸収することができるが、表示装置を発光させた場合の視認性の観点からは、上記[a1]又は上記[a2]を満たす色素含有層11を用いることが好ましい。色素含有層11が上記[a2]を満たす場合、色素含有層11を、斜め45°における黒表示時に波長400nm以上550nm未満の範囲の光の反射が顕著な橜円偏光板と組み合わせて用いることにより、表示装置の黒表示時の斜方反射色相を向上させることができる。また、色素含有層11が上記[a3]を満たす場合、色素含有層11を、斜め45°における黒表示時に波長550nm以上700nm以下の範囲の光の反射が顕著な橜円偏光板と組み合わせて用いることにより、表示装置の黒表示時の斜方反射色相を向上させることができる。10

【0033】

色素含有層11は、光学積層体1の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物を含むことが好ましい。該硬化物を含むことにより、当該硬化物によって形成された硬化膜中に、本二色性色素を光学積層体1の積層方向に配向させやすくなるため、色素含有層11を作製しやすくなる。本二色性色素及び重合性液晶化合物の詳細については、後述する。

【0034】

色素含有層11の厚みは、特に限定されず、表示装置の構造等に応じて適宜選択できる。色素含有層11の厚みは、好ましくは0.1μm以上であり、より好ましくは0.2μm以上であり、また、好ましくは10μm以下であり、より好ましくは3μm以下であり、さらに好ましくは2μm以下である。20

【0035】

(偏光層)

偏光層12は、無偏光の光を入射させたとき、吸収軸に直交する振動面をもつ直線偏光を透過させる性質を有する直線偏光層である。偏光層12は、吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸フィルム、吸収異方性を有する色素を含む組成物を基材フィルムに塗布して形成した偏光層を含むフィルム等が挙げられる。偏光層12の詳細については、後述する。

【0036】

(位相差層)

位相差層13は、面内位相差を有する。位相差層13が有する面内位相差の値は特に限定されないが、波長550nmにおける位相差層13の面内位相差値ReA(550)が50nm以上であることが好ましく、90nm以上であることがより好ましい。位相差層13のReA(550)は、さらに好ましくは100nm以上250nm以下の範囲であり、特に好ましくは下記式(4)の範囲である。

$$120\text{nm} \leq \text{ReA}(550) \leq 170\text{nm} \quad (4)$$

[式(4)中、ReA(550)は、波長550nmにおける位相差層13の面内位相差値を表す。]

【0037】

位相差層13の面内位相差ReA(550)が上記式(4)の範囲内であることにより、光学積層体1が組み入れられた表示装置の黒表示時の正面反射色相を向上させる効果(着色を抑制させる効果)が顕著になる。面内位相差値ReA(550)は、より好ましくは130nm以上であり、また、より好ましくは150nm以下である。40

【0038】

位相差層13は、例えば、面内位相差を有する延伸フィルムであってもよく、光学積層体1の積層方向に直交する方向(以下、「水平方向」ということがある。)に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物層(以下、「水平配向液晶層」ということがある。)であってもよい。位相差層13を所望する面内位相差値に容易に制御可能であること、薄膜化が可能であることから、位相差層13は、水平配向液晶層であることが好ましい50

。

【0039】

位相差層13は、下記式(3)の関係を満たすことが好ましい。

$$ReA(450) / ReA(550) < 1.00 \quad (3)$$

[式(3)中、ReA(450)及びReA(550)は、それぞれ波長450nm及び波長550nmにおける位相差層13の面内位相差値を表す。]

【0040】

ここで、波長における位相差層13の面内位相差値ReA()は、下記式(6)で表される。

$$ReA() = (n_x A() - n_y A()) \times dA \quad (6)$$

10

[式(6)中、

$n_x A()$ は、位相差層13の面内における波長nmでの主屈折率を表し、

$n_y A()$ は、 $n_x A()$ と同一面内で、 $n_x A()$ の方向に対して直交する方向の波長nmでの屈折率を表し、

dA は、位相差層13の厚みを示す。]

【0041】

位相差層13が上記式(3)の関係を満たす場合、位相差層13は、短波長での面内位相差値が長波長での面内位相差値よりも小さくなる、いわゆる逆波長分散性を示す。逆波長分散性を向上させる観点から、ReA(450) / ReA(550)は、好ましくは0.70以上、より好ましくは0.78以上であり、また、好ましくは0.95以下、より好ましくは0.92以下である。

20

【0042】

面内位相差値ReA()は、位相差層13の厚みdAによって調整することができる。面内位相差値ReA()は上記式(6)によって決定されることから、所望の面内位相差値を得るには、3次元屈折率と膜厚dAとを調整すればよい。

【0043】

位相差層13が延伸フィルムである場合、位相差層13の厚みは、通常5μm以上20μm以下であり、好ましくは10μm以上80μm以下、さらに好ましくは40μm以下である。位相差層13が水平配向液晶層である場合、位相差層13の厚みは、好ましくは0.1μm以上であり、より好ましくは0.2μm以上であり、また、好ましくは3μm以下であり、より好ましくは2μm以下である。

30

【0044】

位相差層13は、/4の位相差特性を有する層と/2の位相差特性を有する層との組み合わせ等、各層の遅相軸どうしのなす角度が任意の角度となるように複数の層を積層することにより、全体として面内位相差値ReA(550)が上記式(4)の関係を満たし、ReA(450) / ReA(550)が上記式(3)の関係を満たすものであってもよい。位相差層13が/4の位相差特性を有する層と/2の位相差特性を有する層とを積層した積層体である場合は、例えば、各層の遅相軸どうしのなす角度が50°以上70°以下とするように積層したものを好適に用いることができる。

40

【0045】

位相差層13を構成する材料、位相差層13の形成方法等の詳細については、後述する。

【0046】

(光学積層体の製造方法)

図2は、図1に示す光学積層体1の製造方法の一例を模式的に示す概略図である。図1に示す光学積層体1は、上記した各層を、必要に応じて貼合層を介して積層することによって製造することができる。図2に示すように、長尺のフィルムを連続的に搬送しながら積層する、いわゆるロールトゥロールによって光学積層体1を製造する場合、例えば、色素含有層11と偏光層12とを含む第1積層体20と、位相差層13とを、図2中の矢印方向に連続的に搬送しながら貼合層を介して貼合すればよい。位相差層13が水平配向液

50

晶層である場合、基材上に水平配向液晶層を設けた積層体と、第1積層体20とを貼合してもよい。

【0047】

ロールトゥロールによって光学積層体1を製造することにより、光学積層体1の製造工程を短縮することができ、また、層間に異物が混入することを防止して視認性に優れた光学積層体1を製造することができる。

【0048】

(表示装置)

光学積層体1は、表示装置に用いることができる。表示装置としては、有機EL表示装置が好ましい。光学積層体1は表示装置のパネルの視認側に設けられ、表示装置においては、色素含有層11が偏光層12よりも視認側になるように配置することが好ましい。これにより、黒表示における正面反射色相と斜方反射色相との色相差を抑制した表示装置を提供することができる。

10

【0049】

[実施形態2]

(光学積層体)

図3は、本発明の他の一実施形態に係る光学積層体を模式的に示す断面図である。図3に示すように、光学積層体5は、色素含有層11、偏光層12、面内位相差を有する位相差層13、及び、垂直配向液晶層17をこの順に備える。光学積層体5は、偏光層12及び位相差層13によって橢円偏光板(円偏光板である場合を含む。)を構成することが好ましい。光学積層体5はさらに、色素含有層11の偏光層12側とは反対側に、ハードコート層16又は保護フィルム15を有していてもよい。図3に示す光学積層体5は、ハードコート層16及び保護フィルム15を同時に有している。光学積層体5がハードコート層16及び保護フィルム15を同時に有する場合、色素含有層11側から、保護フィルム15及びハードコート層16をこの順に備えることが好ましい。

20

【0050】

光学積層体5を構成する各層は、粘着剤層又は接着剤層である貼合層を介して積層されることが好ましい。光学積層体5がハードコート層16及び保護フィルム15を同時に有する場合、保護フィルム15とハードコート層16とは、貼合層を介さずに直接接するように設けられていることが好ましい。光学積層体5において、位相差層13と垂直配向液晶層17との間に接着剤層を有し、当該接着剤層は、位相差層13及び垂直配向液晶層17に直接接していることが好ましい。当該接着剤層は、後述する紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層であることが好ましい。

30

【0051】

色素含有層11、偏光層12、位相差層13、及び垂直配向液晶層17が重合性液晶化合物等の液晶化合物を用いて形成された層である場合、光学積層体5は、上記液晶化合物を用いて形成された層に直接接するように液晶化合物の配向を規制するための配向膜を有していてもよく、上記液晶化合物を用いて形成された層又は配向膜を形成するための基材を有していてもよい。上記液晶化合物を用いて形成された層又は配向膜と基材とは、直接接するように設けることができる。

40

【0052】

光学積層体5において、偏光層12の吸収軸と位相差層13の遅相軸とのなす角度は、45°±5°の範囲内であることが好ましい。上記角度は、45°±3°の範囲内であってもよく、45°であってもよい。

【0053】

光学積層体5は、表示装置に用いることができる。特に有機EL表示装置において好適に用いることができる。表示装置において光学積層体5は、色素含有層11が偏光層12よりも視認側になるように配置される。このような配置で光学積層体5が組み入れられた表示装置では、黒表示時において、表示装置の斜め方向からの反射光の色づき度合い(斜方反射色相)を改善することができる。

50

【0054】

色素含有層11、偏光層12、及び位相差層13は、先の実施形態で説明したもの用いることができ、その配置も先の実施形態で説明したようにすることができる。

【0055】

(垂直配向液晶層)

垂直配向液晶層17は、光学積層体5の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物層である。垂直配向液晶層17は、二色性色素を含んでいてもよいが、少なくとも本二色性色素を含んでいないことが好ましく、二色性色素全般を含んでいないことがより好ましい。

【0056】

ここで、波長 λ における垂直配向液晶層17の厚み方向の位相差値 $R_{thC}(\lambda)$ は、下記式(7)で表される。

$$R_{thC}(\lambda) = ((n_x C(\lambda) + n_y C(\lambda)) / 2 - n_z C(\lambda)) \times d_C \quad (7)$$

[式(7)中、

$n_x C(\lambda)$ は、垂直配向液晶層17の面内における波長 λ nmでの主屈折率を表し、 $n_y C(\lambda)$ は、 $n_x C(\lambda)$ と同一面内で、 $n_x C(\lambda)$ に対して直交する方向の波長 λ nmでの屈折率を表し、

$n_z C(\lambda)$ は、垂直配向液晶層17の厚み方向における波長 λ nmでの屈折率を表し、 $n_x C(\lambda) = n_y C(\lambda)$ である場合、 $n_x C(\lambda)$ は、垂直配向液晶層17の面内での任意の方向の屈折率とすることができ、

d_C は、垂直配向液晶層17の膜厚を示す。]

【0057】

$R_{thC}(450) / R_{thC}(550)$ は、特に限定されず、好ましくは0.70以上であり、より好ましくは0.75以上であり、さらに好ましくは0.80以上であり、1.00以上であってもよく、1.10以上であってもよく、1.20以上であってもよい。また、好ましくは0.95以下であり、さらに好ましくは0.92以下であり、特に好ましくは0.90以下である。

【0058】

垂直配向液晶層17は、重合性液晶化合物が積層方向に高い秩序で配向していることが好ましい。これにより、光学積層体5が組み入れられた表示装置の黒表示時の斜方反射色相を改善する効果を高めることができる。当該効果を得やすくするために、垂直配向液晶層17の $R_{thC}(550)$ は、-120nm以上-30nm以下の範囲であることが好ましい。上記効果をさらに向上させる観点から、垂直配向液晶層17の $R_{thC}(550)$ は、より好ましくは-100nm以上であり、さらに好ましくは-90nm以上であり、特に好ましくは-80nm以上であり、また、より好ましくは-40nm以下、さらに好ましくは-50nm以下である。

【0059】

厚み方向の位相差値 $R_{thC}(\lambda)$ は、垂直配向液晶層17の厚み d_C によって調整することができる。厚み方向の位相差値 $R_{thC}(\lambda)$ は上記式(7)によって決定されることから、所望の厚み方向の位相差値 $R_{thC}(\lambda)$ を得るためには、3次元屈折率と膜厚 d_C とを調整すればよい。

【0060】

上記したように、色素含有層11が偏光層12よりも視認側になるように光学積層体5が組み入れられた表示装置では、垂直配向液晶層17は、表示装置の黒表示時の斜方反射色相を改善するために用いることができる。よって、光学積層体5を組み込んだ表示装置では、表示装置の黒表示時の斜方反射色相を改善することができる。

【0061】

一方、色素含有層11を設けず、上記垂直配向液晶層17に本二色性色素を含ませた層(以下、「色素含有液晶層」ということがある。)を用いたこと以外は、光学積層体5と

10

20

30

40

50

同様の層構造とした積層体を用いても、表示装置の黒表示時の斜方反射色相を改善することができる。しかしながら、色素含有液晶層の吸光度及び吸収波長と、色素含有液晶層の厚み方向の位相差値 R_{th} とは、相互に関係するパラメータである。そのため、例えば、色素含有液晶層の厚み方向の位相差値 R_{th} を調整するために、色素含有液晶層の厚みのみを増減させると、吸光度にも大きな増減が発生し、例えば表示装置の白表示時に斜方から視認すると色づきが確認されることがある。また、例えば、二色性色素の吸光度を調整するために、色素含有液晶層に含まれる二色性色素の濃度を変化させると、色素含有液晶層の厚み方向の位相差値 R_{th} が変動し、表示装置の黒表示時に斜め方向から見た際のコントラストの低下を引き起こすことがある。さらに、表示装置のパネルの種類により金属電極表面で斜め方向に反射した反射光の位相差の大きさが異なることにより、最適な厚み方向の位相差値 R_{th} が変動するため、表示装置の構造に応じて調整する必要がある。したがって、色素含有液晶層のみを用いて、斜方反射色相を改善するためには、表示装置の構造に応じて色素含有液晶層の厚み及び二色性色素の濃度を調整する必要があり、色素含有液晶層の作製が煩雑になるという問題がある。

10

【0062】

これに対し、本実施形態の光学積層体5では、色素含有層11が斜め方向からの着色光を吸収し、垂直配向液晶層17が厚み方向の位相差値 R_{th} によって位相差層13の斜め方向の位相差値を調整することにより、反射色相を改善している。このように、光学積層体5では、独立した二つの層が上記した二つの機能を分担して担っている。そのため、吸光度及び吸収波長を調整する場合には色素含有層11を調整すればよく、厚み方向の位相差値 R_{th} を調整する場合には垂直配向液晶層17を調整すればよい。このように、光学積層体5では、独立した二つの層において上記二つの機能をそれぞれ独立して調整することができるため、上記した色素含有液晶層のように一つの層において上記二つの機能を調整する場合に比較すると、上記二つの機能の調整を簡便に行うことができる。

20

【0063】

(光学積層体の製造方法)

図3に示す光学積層体5は、図1に示す光学積層体1と、垂直配向液晶層17とを、貼合層を介して積層することによって製造することができる。当該貼合層は、接着剤層であることが好ましく、紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層であることがより好ましい。光学積層体5は、光学積層体1と、基材上に垂直配向液晶層17を設けた積層体とを貼合してもよい。光学積層体5の製造は、先の実施形態で説明した光学積層体1の製造(図2)のように、ロールトゥロールによって製造することができる。

30

【0064】

(表示装置)

光学積層体5は、表示装置に用いることができる。表示装置としては、有機EL表示装置が好ましい。光学積層体5は表示装置のパネルの視認側に設けられ、表示装置において色素含有層11が偏光層12よりも視認側になるように配置することが好ましい。これにより、表示装置の黒表示における正面反射色相と斜方反射色相との色相差を抑制した表示装置を提供することができる。

40

【0065】

[実施形態3]

(光学積層体)

図4及び図5は、本発明のさらに他の一実施形態に係る光学積層体を模式的に示す断面図である。

【0066】

図4に示すように、光学積層体6は、色素含有層11、偏光層12、及び、面内位相差を有する位相差層13をこの順に備える。光学積層体6は、偏光層12及び位相差層13によって橢円偏光板(円偏光板である場合を含む。)を構成することが好ましい。光学積層体6はさらに、色素含有層11の偏光層12側とは反対側に第1ハードコート層16及び/又は第1保護フィルム15を有していてもよい。第1ハードコート層16及び第1保

50

護フィルム 15 はそれぞれ、先の実施形態で説明したハードコート層 16 及び保護フィルム 15 に対応する。図 4 に示す光学積層体 6 は、第 1 ハードコート層 16 及び第 1 保護フィルム 15 を同時に有している。光学積層体 6 は第 1 ハードコート層 16 及び第 1 保護フィルム 15 を同時に有する場合、図 4 に示すように、色素含有層 11 側から第 1 保護フィルム 15 及び第 1 ハードコート層 16 をこの順に備えることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

光学積層体 6 を構成する各層は、粘着剤層又は接着剤層である貼合層を介して積層されることが好ましい。光学積層体 6 が第 1 ハードコート層 16 及び第 1 保護フィルム 15 を同時に有する場合、第 1 保護フィルム 15 と第 1 ハードコート層 16 とは貼合層を介することなく直接接するように設けられていることが好ましい。

10

【 0 0 6 8 】

図 4 に示す光学積層体 6 は、さらに色素含有層 11 と偏光層 12 との間に、色素含有層 11 側から順に第 2 ハードコート層 162 及び第 2 保護フィルム 152 を有している。第 2 ハードコート層 162 と第 2 保護フィルム 152 とは貼合層を介することなく、直接接するように設けられていることが好ましい。第 2 ハードコート層 162 は、色素含有層 11 に通常、貼合層を介して積層される。第 2 保護フィルム 152 は偏光層 12 に通常、貼合層を介して積層される。貼合層は粘着剤層又は接着剤層である。第 2 ハードコート層 162 、第 2 保護フィルム 152 、及び偏光層 12 は、偏光板を構成することができる。

【 0 0 6 9 】

光学積層体 6 は、色素含有層 11 の偏光層 12 側とは反対側に、第 1 保護フィルム 15 を介して第 1 ハードコート層 16 を備え、色素含有層 11 の偏光層 12 側に、第 2 ハードコート層 162 及び第 2 保護フィルム 152 をこの順に備える。このような光学積層体 6 において、第 1 ハードコート層 16 側からの衝撃に対する色素含有層 11 の耐クラック性を向上する観点から、第 1 ハードコート層 16 は第 1 保護フィルム 15 に積層された状態で鉛筆硬度が H B ~ 6 B であり、第 2 ハードコート層 162 は第 2 保護フィルム 152 に積層された状態で鉛筆硬度が H B ~ 6 B であることが好ましい。第 1 ハードコート層 16 の鉛筆硬度と第 2 ハードコート層 162 の鉛筆硬度とは同じであってもよい。あるいは、第 1 ハードコート層 16 の鉛筆硬度が第 2 ハードコート層 162 の鉛筆硬度よりも柔らかくてもよいし、硬くてもよい。第 1 ハードコート層 16 の鉛筆硬度と第 2 ハードコート層 162 の鉛筆硬度とが異なる場合、その差は通常 6 段階以下となるが、耐クラック性をより向上し得る観点から 2 段階以上であることが好ましい。

20

【 0 0 7 0 】

光学積層体 6 は、さらに、色素含有層 11 と偏光層 12 との間に、第 3 ハードコート層を有していてもよい。光学積層体 6 が第 2 ハードコート層 162 及び第 2 保護フィルム 152 を備える場合、色素含有層 11 と第 2 ハードコート層 162 との間に第 3 ハードコート層を備えることができる。第 3 ハードコート層は、色素含有層 11 又は色素含有層 11 に直接接している配向膜に、直接接して設けることができ、第 3 ハードコート層と偏光層 12 又は第 2 ハードコート層 162 とは貼合層を介して積層されることが好ましい。上記貼合層は、偏光層 12 又は第 2 ハードコート層 162 と、第 3 ハードコート層と直接接していることが好ましい。第 3 ハードコート層の鉛筆硬度は、第 1 ハードコート層 16 又は第 2 ハードコート層 162 と同じであってもよく、異なっていてもよい。

30

【 0 0 7 1 】

図 4 に示す光学積層体 6 は、表示装置に用いることができる。光学積層体 6 は、光学積層体 6 の位相差層 13 側に、光学積層体 6 の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した垂直配向液晶層 17 をこの順に含む光学積層体 7 (図 5) の製造中間体として用いることもできる。

40

【 0 0 7 2 】

図 5 に示す光学積層体 7 は、光学積層体 6 と垂直配向液晶層 17 とを積層した構造を有する。光学積層体 7 において、垂直配向液晶層 17 は、光学積層体 6 の位相差層 13 側に、粘着剤層又は接着剤層である貼合層を介して積層されることが好ましい。

50

【0073】

光学積層体6, 7は表示装置に用いることができ、特に有機EL表示装置に好適に用いることができる。表示装置において光学積層体6, 7は、色素含有層11が偏光層12よりも視認側になるように配置される。上記した配置で光学積層体6が組み入れられた表示装置では、パネルに表示された黒画像を斜め方向から視認したときの黒画像の着色を、色素含有層11によって打ち消すことができる。これにより、表示装置を斜め方向から視認した際の黒画像の着色を低減することができる。また、上記した配置で光学積層体7が組み入れられた表示装置では、黒表示時において、表示装置の斜め方向からの反射光の色づき度合い（斜方反射色相）を改善することができる。

【0074】

色素含有層11、偏光層12、位相差層13、及び垂直配向液晶層17は、先の実施形態で説明したもの用いることができ、その配置も先の実施形態で説明したようにすることができる。

【0075】

(光学積層体の製造方法)

図4に示す光学積層体6及び図5に示す光学積層体7は、上記した各層を、必要に応じて貼合層を介して積層することによって製造することができる。光学積層体6は、例えば、まず、第1ハードコート層16、第1保護フィルム15、色素含有層、及び必要に応じて第3ハードコート層を含む第2積層体と、第2ハードコート層162、第2保護フィルム152、及び偏光層12を含む偏光板とを貼合層を介して積層して、第3積層体を得る。次に、この第3積層体と位相差層13とを貼合層を介して積層して、光学積層体6を得ることができる。光学積層体7は、光学積層体6と、垂直配向液晶層17とを、貼合層を介して積層することによって製造することができる。光学積層体7は、光学積層体6と、基材上に垂直配向液晶層17を設けた積層体とを貼合してもよい。光学積層体6, 7の製造は、先の実施形態で説明した光学積層体1の製造（図2）のように、ロールトゥロールによって製造することが好ましい。

【0076】

(表示装置)

光学積層体6, 7は、表示装置に用いることができる。表示装置としては、有機EL表示装置が好ましい。光学積層体6, 7は表示装置のパネルの視認側に設けられ、表示装置において色素含有層11が偏光層12よりも視認側になるように配置することができる。これにより、表示装置の黒表示における正面反射色相と斜方反射色相との色相差を抑制した表示装置を提供することができる。

【0077】

以下、本実施形態の光学積層体で用いた各部材の詳細及びその製造方法等について説明する。

(本二色性色素)

色素含有層に含まれる本二色性色素は、波長400nm以上750nm以下の範囲に極大吸収を有する二色性色素であれば特に限定されない。本二色性色素は染料であってもよいし、顔料であってもよい。色素含有層に含まれる本二色性色素は、二種以上の染料の組み合わせであってもよく、二種以上の顔料の組み合わせであってもよく、染料と顔料との組み合わせであってもよい。

【0078】

色素含有層は上記した[a1]又は[a2]を満たすことが好ましいことから、本二色性色素としては、アクリジン色素、オキサジン色素、シアニン色素、ナフタレン色素、アゾ色素及びアントラキノン色素から選ばれる色素を用いることが好ましい。中でも、配向性の観点からアゾ色素を用いることがより好ましい。また、本二色性色素は液晶性を示してもよい。

【0079】

アゾ色素としては、モノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素、テトラキスマゾ色

10

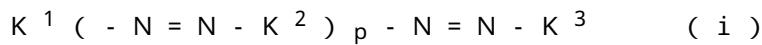
20

30

40

50

素及びスチルベンアゾ色素等が挙げられ、ビスアゾ色素及びトリスアゾ色素が好ましく、例えば、式(i)で表される化合物(以下、「化合物(i)」)ということがある。)が挙げられる。



[式(i)中、

K^1 及び K^3 は、互いに独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基又は置換基を有していてもよい1価の複素環基を表す。

K^2 は、置換基を有していてもよいp-フェニレン基、置換基を有していてもよいナフタレン-1,4-ジイル基又は置換基を有していてもよい2価の複素環基を表す。

pは1~4の整数を表す。pが2以上の整数である場合、複数の K^2 は互いに同一でも異なるついてよい。

可視域に吸収を示す範囲で- $N = N -$ 結合が- $C = C -$ 、- $C O O -$ 、- $N H C O -$ 、- $N = C H -$ 結合に置き換わっていてよい。]

【0080】

1価の複素環基としては、例えば、キノリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、チエノチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール等の複素環化合物から1個の水素原子を除いた基が挙げられる。2価の複素環基としては、上記複素環化合物から2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

【0081】

K^1 及び K^3 におけるフェニル基、ナフチル基及び1価の複素環基、並びに K^2 におけるp-フェニレン基、ナフタレン-1,4-ジイル基及び2価の複素環基が任意に有する置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、重合性基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~4のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基；重合性基を有する炭素数1~20のアルコキシ基；トリフルオロメチル基等の炭素数1~4のフッ化アルキル基；シアノ基；ニトロ基；ハロゲン原子；アミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジノ基等の置換又は無置換アミノ基(置換アミノ基とは、炭素数1~6のアルキル基を1つ又は2つ有するアミノ基、重合性基を有する炭素数1~6のアルキル基を1つ又は2つ有するアミノ基、あるいは2つの置換アルキル基が互いに結合して炭素数2~8のアルカンジイル基を形成しているアミノ基を意味する。無置換アミノ基は- $N H_2$ である。)等が挙げられる。なお、ここで、上記重合性基としては、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基等が挙げられる。

【0082】

化合物(i)の中でも、以下の式(i-1)~式(i-8)のいずれかで表される化合物が好ましい。

10

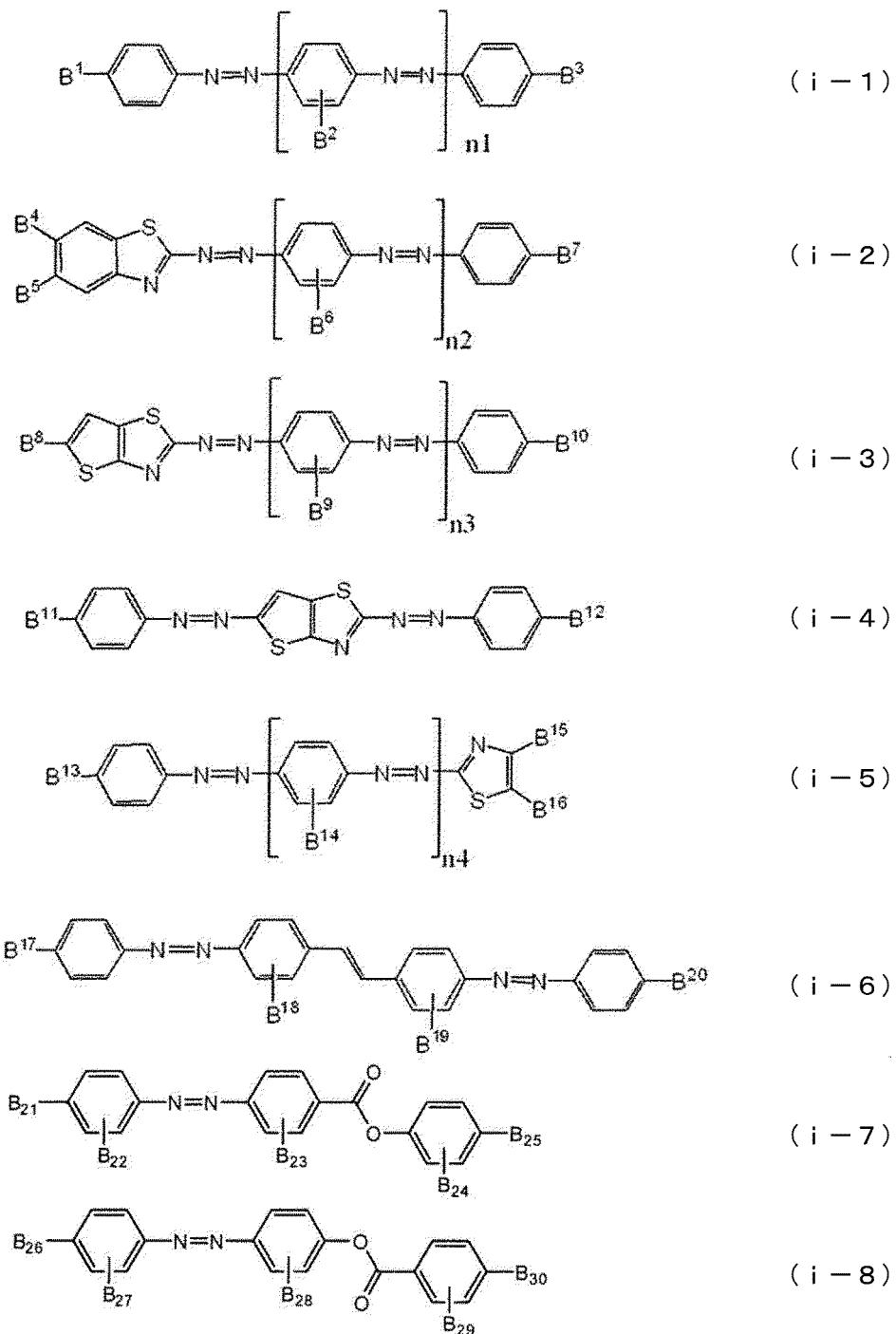
20

30

40

50

【化1】



[式(i-1)～(i-8)中、

B¹～B³は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、炭素数1～4のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基（置換アミノ基及び無置換アミノ基の定義は上記のとおり）、塩素原子又はトリフルオロメチル基を表す。

n₁～n₄は、互いに独立に0～3の整数を表す。

n₁が2以上である場合、複数のB²は互いに同一でも異なっていてもよく、

n₂が2以上である場合、複数のB⁶は互いに同一でも異なっていてもよく、

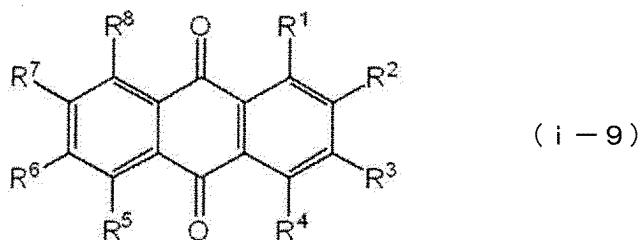
n₃が2以上である場合、複数のB⁹は互いに同一でも異なっていてもよく、

n₄が2以上である場合、複数のB¹⁴は互いに同一でも異なっていてもよい。】

【0083】

アントラキノン色素としては、式(i-9)で表される化合物が好ましい。

【化2】



10

[式(i-9)中、

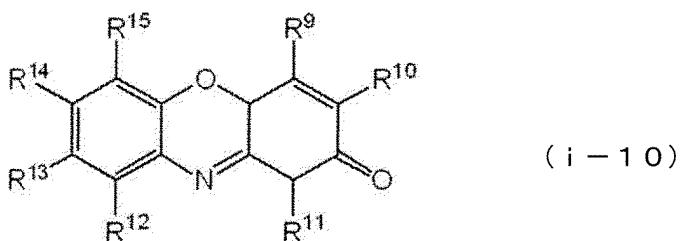
R¹～R⁸は、互いに独立して、水素原子、-R^X、-NH₂、-NHR^X、-N₂R^X、-SR^X又はハロゲン原子を表す。

R^Xは、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。】

【0084】

オキサゾン色素としては、式(i-10)で表される化合物が好ましい。

【化3】



20

[式(i-10)中、

R⁹～R¹⁵は、互いに独立して、水素原子、-R^X、-NH₂、-NHR^X、-N₂R^X、-SR^X又はハロゲン原子を表す。

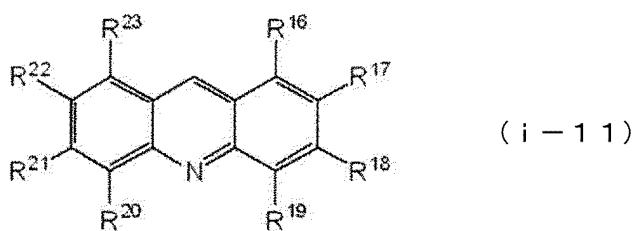
R^Xは、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。】

【0085】

30

アクリジン色素としては、式(i-11)で表される化合物が好ましい。

【化4】



40

[式(i-11)中、

R¹⁶～R²³は、互いに独立して、水素原子、-R^X、-NH₂、-NHR^X、-N₂R^X、-SR^X又はハロゲン原子を表す。

R^Xは、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。】

【0086】

式(i-9)、式(i-10)及び式(i-11)において、R^Xの炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシリル基等が挙げられ、炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基及びナフチル基等が挙げられる。

【0087】

シアニン色素としては、式(i-12)で表される化合物及び式(i-13)で表され

50

じて適宜決定し得る。色素含有層が重合性液晶化合物の硬化物を含む場合、上記組成物中の本二色性色素の含有量は、重合性液晶化合物100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部であり、より好ましくは0.1~10質量部であり、さらに好ましくは0.1~5質量部である。本二色性色素の含有量が、上記範囲内であると、表示装置の白表示を阻害せず、かつ斜め方向からの反射色相を補償するように吸光度を制御することが可能となる。また、重合性液晶化合物の配向を乱し難く、高い配向秩序度を有する重合性液晶化合物の硬化物を得ることができる。

【0091】

(色素含有層を形成するための重合性液晶化合物及び重合性液晶組成物)

色素含有層は、光学積層体の積層方向に重合性液晶化合物が配向した状態で硬化した硬化物を含んでいてもよい。当該重合性液晶化合物は、重合性基を有する液晶化合物であり、重合性基は光重合性基であることが好ましい。重合性液晶化合物としては、上記式(1)及び(2)を満たす色素含有層を形成し得るものであれば特に限定されず、例えば位相差フィルムの分野において従来公知の重合性液晶化合物を用いることができる。

【0092】

重合性基とは、重合反応に関与しうる基をいう。光重合性基とは、重合性基であって、光重合開始剤から発生した反応活性種、例えば活性ラジカルや酸等によって重合反応に関与し得る基をいう。光重合性基としては、例えばビニル基、ビニルオキシ基、1-クロロビニル基、イソプロペニル基、4-ビニルフェニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、オキシラニル基、オキセタニル基等が挙げられる。中でも、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基、オキシラニル基、及びオキセタニル基が好ましく、アクリロイルオキシ基がより好ましい。重合性液晶化合物が示す液晶性はサーモトロピック性液晶であってもよいし、リオトロピック性液晶であってもよいが、緻密な膜厚制御が可能な点でサーモトロピック性液晶が好ましい。また、サーモトロピック性液晶における相秩序構造としてはネマチック液晶でもスマートチック液晶でもよい。上記した式(1)及び式(2)における、 $A \times C$ の値を小さくし、 $A \times C (z = 60) / A \times C$ の値を大きくする観点から、スマートチック液晶が好ましい。 $A \times C$ の値が小さく、 $A \times C (z = 60) / A \times C$ の値が大きい場合には、上記表示装置の白表示を良好に保つつつ、斜方反射色相を効果的に改善できる。重合性液晶化合物は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0093】

重合性液晶化合物としては、一般に正波長分散性を示す重合性液晶化合物と逆波長分散性を示す重合性液晶化合物が挙げられ、どちらか一方の重合性液晶化合物のみを使用することもできるし、両方の重合性液晶化合物を混合して用いることもできる。

【0094】

逆波長分散性を示す重合性液晶化合物としては、下記(A)~(D)の特徴を有する化合物であることが好ましい。

(A) ネマチック相又はスマートチック相を形成し得る化合物である。

(B) 該重合性液晶化合物の長軸方向(a)上に 電子を有する。

(C) 長軸方向(a)に対して交差する方向(交差方向(b))上に 電子を有する。

(D) 長軸方向(a)に存在する 電子の合計を $N(a)$ 、長軸方向に存在する分子量の合計を $N(Aa)$ として下記式(i a)で定義される重合性液晶化合物の長軸方向(a)の 電子密度:

$$D(a) = N(a) / N(Aa) \quad (i a)$$

と、交差方向(b)に存在する 電子の合計を $N(b)$ 、交差方向(b)に存在する分子量の合計を $N(Ab)$ として下記式(i ib)で定義される重合性液晶化合物の交差方向(b)の 電子密度:

$$D(b) = N(b) / N(Ab) \quad (i ib)$$

とが、式(i ii)

$$0 \leq [D(a) / D(b)] < 1 \quad (i ii c)$$

10

20

30

40

50

の関係にある〔すなわち、交差方向(b)の 電子密度が、長軸方向(a)の 電子密度よりも大きい〕。また、上記記載のように長軸及びそれに対して交差方向上に 電子を有する重合性液晶化合物は、例えばT字構造となる。

【 0 0 9 5 】

上記(A)～(D)の特徴において、長軸方向(a)及び 電子数 N は以下のように定義される。

・長軸方向(a)は、例えば棒状構造を有する化合物であれば、その棒状の長軸方向である。

・長軸方向(a)上に存在する 電子数 N (a)には、重合反応により消失する 電子は含まない。

・長軸方向(a)上に存在する 電子数 N (a)には、長軸上の 電子及びこれと共に役する 電子の合計数であり、例えば長軸方向(a)上に存在する環であって、ヒュッケル則を満たす環に存在する 電子の数が含まれる。

・交差方向(b)に存在する 電子数 N (b)には、重合反応により消失する 電子は含まない。

上記を満たす重合性液晶化合物は、長軸方向にメソゲン構造を有している。このメソゲン構造によって、液晶相(ネマチック相、スマクチック相)を発現する。

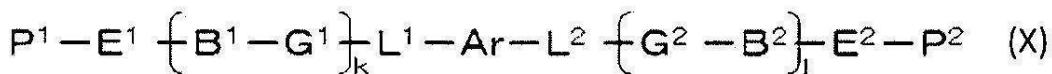
【 0 0 9 6 】

上記(A)～(D)を満たす重合性液晶化合物は、基材又は配向膜上に塗布し、相転移温度以上に加熱することにより、ネマチック相やスマクチック相を形成することが可能である。この重合性液晶化合物が配向して形成されたネマチック相又はスマクチック相では通常、重合性液晶化合物の長軸方向が互いに平行になるように配向しており、この長軸方向がネマチック相の配向方向となる。このような重合性液晶化合物を膜状とし、ネマチック相又はスマクチック相の状態で重合させると、長軸方向(a)に配向した状態で重合した重合体からなる重合体膜を形成することができる。この重合体膜は、長軸方向(a)上の 電子と交差方向(b)上の 電子により紫外線を吸収する。ここで、交差方向(b)上の 電子により吸収される紫外線の吸収極大波長を b_{max} とする。 b_{max} は通常 $300\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ である。電子の密度は、上記式(i i i c)を満足していて、交差方向(b)の 電子密度が長軸方向(a)の 電子密度よりも大きいので、交差方向(b)に振動面を有する直線偏光紫外線(波長は b_{max})の吸収が、長軸方向(a)に振動面を有する直線偏光紫外線(波長は b_{max})の吸収よりも大きな重合体膜となる。その比(直線偏光紫外線の交差方向(b)の吸光度 / 長軸方向(a)の吸光度の比)は、例えば 1.0 超であり、好ましくは 1.2 以上であり、通常 30 以下であり、例えば 10 以下である。

【 0 0 9 7 】

上記特性を有する重合性液晶化合物は、一般に逆波長分散性を示すものであることが多い。具体的には、例えば、下記式(X)で表される化合物が挙げられる。

【 化 9 】



【 0 0 9 8 】

式(X)中、 Ar は置換基を有していてもよい芳香族基を有する二価の基を表す。ここでいう芳香族基とは、該環構造が有する 電子数がヒュッケル則に従い $[4n + 2]$ 個であるものを指し、例えば後述する(Ar - 1)～(Ar - 23)で例示されるような Ar 基を、二価の連結基を介して 2 個以上有していてもよい。ここで n は整数を表す。 - N = や - S - 等のヘテロ原子を含んで環構造を形成している場合、これらヘテロ原子上の非共有結合電子対を含めてヒュッケル則を満たし、芳香族性を有する場合も含む。該芳香族基中には窒素原子、酸素原子、硫黄原子のうち少なくとも 1 つ以上が含まれることが好まし

10

20

30

40

50

い。二価の基 A_r に含まれる芳香族基は 1 つであってもよいし、2 つ以上であってもよい。芳香族基が 1 つである場合、二価の基 A_r は置換基を有していてもよい二価の芳香族基であってもよい。二価の基 A_r に含まれる芳香族基が 2 つ以上である場合、2 つ以上の芳香族基は互いに単結合、-CO-O-、-O- 等の二価の結合基で結合していてもよい。

G^1 及び G^2 はそれぞれ独立に、二価の芳香族基又は二価の脂環式炭化水素基を表す。ここで、該二価の芳香族基又は二価の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、シアノ基又はニトロ基に置換されていてもよく、該二価の芳香族基又は二価の脂環式炭化水素基を構成する炭素原子が、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子に置換されていてもよい。

L^1 、 L^2 、 B^1 及び B^2 はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基である。

k 、1 は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、1 ~ $k+1$ の関係を満たす。ここで、2 ~ $k+1$ である場合、 B^1 及び B^2 、 G^1 及び G^2 は、それぞれ互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。

E^1 及び E^2 はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 17 のアルカンジイル基を表し、炭素数 4 ~ 12 のアルカンジイル基がより好ましい。また、アルカンジイル基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよく、該アルカンジイル基に含まれる -CH₂- は、-O-、-S-、-SiH₂-、-C(=O)- で置換されていてもよい。

P^1 及び P^2 は互いに独立に、重合性基又は水素原子を表し、少なくとも 1 つは重合性基である。

【0099】

G^1 及び G^2 は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 4 のアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換されていてもよい 1,4-フェニレンジイル基、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 4 のアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換されていてもよい 1,4-シクロヘキサンジイル基であり、より好ましくはメチル基で置換された 1,4-フェニレンジイル基、無置換の 1,4-フェニレンジイル基、又は無置換の 1,4-trans-シクロヘキサンジイル基であり、特に好ましくは無置換の 1,4-フェニレンジイル基、又は無置換の 1,4-tran-s-シクロヘキサンジイル基である。

また、複数存在する G^1 及び G^2 のうち少なくとも 1 つは二価の脂環式炭化水素基であることが好ましく、また、 L^1 又は L^2 に結合する G^1 及び G^2 のうち少なくとも 1 つは二価の脂環式炭化水素基であることがより好ましい。

【0100】

L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、好ましくは、単結合、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、-O-、-S-、-Ra¹ORa²-、-Ra³COORa⁴-、-Ra⁵OCORa⁶-、-Ra⁷OC=OORa⁸-、-N=N-、-CR^c=CR^d-、又は-C-C-である。ここで、Ra¹ ~ Ra⁸ はそれぞれ独立に単結合、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を表し、R^c 及び R^d は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は水素原子を表す。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、より好ましくは単結合、-ORa²-1-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-COORa⁴-1-、又は-OCORa⁶-1- である。ここで、Ra²-1、Ra⁴-1、Ra⁶-1 はそれぞれ独立に単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂- のいずれかを表す。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、さらに好ましくは単結合、-O-、-CH₂CH₂-、-COO-、-COOCH₂CH₂-、又は-OCO- である。

【0101】

B^1 及び B^2 はそれぞれ独立に、好ましくは、単結合、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、-O-、-S-、-Ra⁹ORa¹⁰-、-Ra¹¹COORa¹²-、-Ra¹³OCORa¹⁴-、又は-Ra¹⁵OC=OORa¹⁶- である。ここで、Ra⁹ ~ Ra¹⁶ はそれぞれ独立に単結合、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を表す。 B^1 及び B^2 はそれぞれ独立に、より好ましくは単結合、-ORa¹⁰-1-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-COORa¹²-1-、又は-OCORa¹⁴-1- である。ここで、Ra¹⁰-1、Ra¹¹-

10

20

30

40

50

$2 - 1$ 、 R^{a14-1} はそれぞれ独立に単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ のいずれかを表す。 B^1 及び B^2 はそれぞれ独立に、さらに好ましくは単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-OCO-$ 、又は $OCOCH_2CH_2-$ である。

【0102】

k 及び1は、逆波長分散性の発現の観点から $2 - k + 1 - 6$ の範囲が好ましく、 $k + 1 = 4$ であることが好ましく、 $k = 2$ かつ $1 = 2$ であることがより好ましい。 $k = 2$ かつ $1 = 2$ であると対称構造となるため好ましい。

【0103】

P^1 又は P^2 で表される重合性基としては、エポキシ基、ビニル基、ビニルオキシ基、1-クロロビニル基、イソプロペニル基、4-ビニルフェニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、オキシラニル基、及びオキセタニル基等が挙げられる。中でも、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基、オキシラニル基及びオキセタニル基が好ましく、アクリロイルオキシ基がより好ましい。

【0104】

A_r は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、置換基を有していてもよい芳香族複素環、及び電子吸引性基から選ばれる少なくとも一つを有することが好ましい。当該芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。当該芳香族複素環としては、フラン環、ベンゾフラン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアゾール環、トリアジン環、ピロリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、及びフェナンスロリン環等が挙げられる。中でも、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、又はベンゾフラン環を有することが好ましく、ベンゾチアゾール基を有することがさらに好ましい。また、 A_r に窒素原子が含まれる場合、当該窒素原子は電子を有することが好ましい。

【0105】

式(X)中、 A_r で表される2価の芳香族基に含まれる電子の合計数 N は8以上が好ましく、より好ましくは10以上であり、さらに好ましくは14以上であり、特に好ましくは16以上である。また、好ましくは30以下であり、より好ましくは26以下であり、さらに好ましくは24以下である。

【0106】

A_r で表される芳香族基としては、例えば以下の基が挙げられる。

10

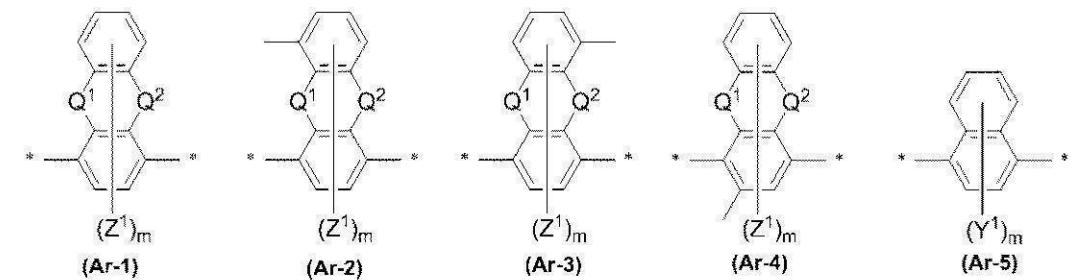
20

30

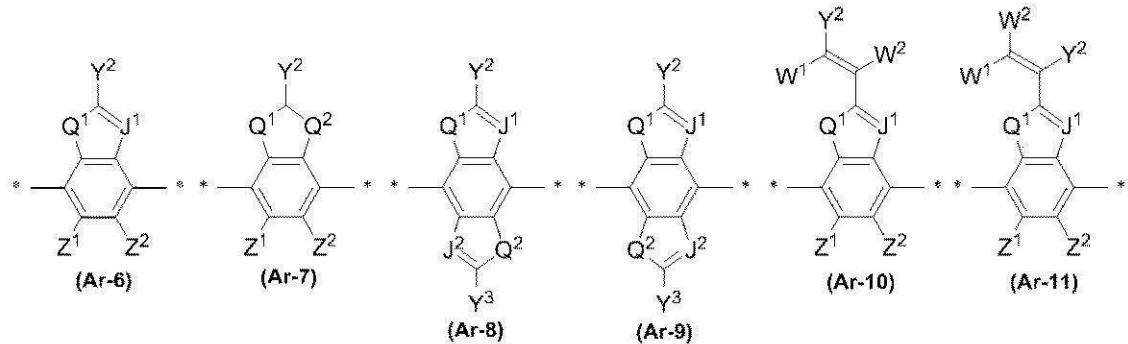
40

50

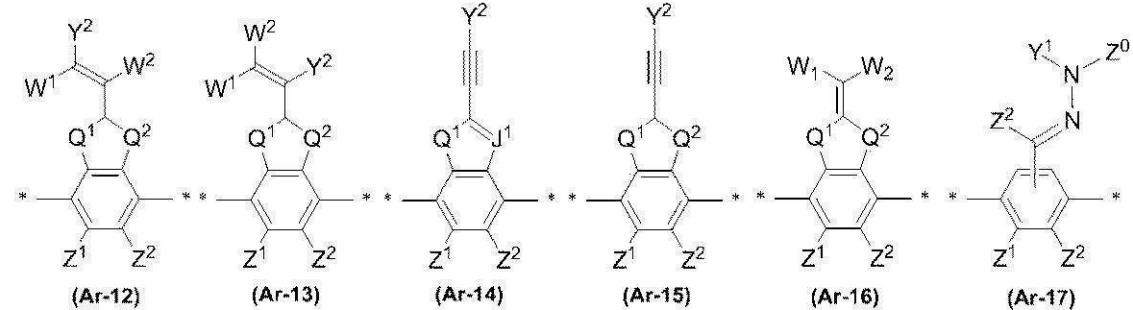
【化10】



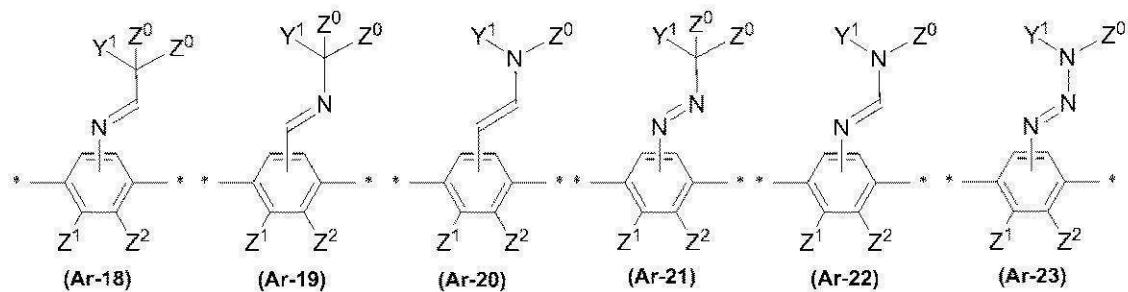
10



20



30



【0107】

式(Ar-1)～式(Ar-23)中、*印は連結部を表し、Z⁰、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シアノ基、二トロ基、炭素数1～12のアルキルスルフィニル基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、カルボキシル基、炭素数1～12のフルオロアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基、炭素数1～12のN-アルキルアミノ基、炭素数2～12のN,N-ジアルキルアミノ基、炭素数1～12のN-アルキルスルファモイル基又は炭素数2～12のN,N-ジアルキルスルファモイル基を表す。また、Z⁰、Z¹及びZ²は、重合性基を含んでいてもよい。

【0108】

Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、-CR²'R³'-、-S-、-NH-、-NR²'-、-CO-又は-O-を表し、R²'及びR³'は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数

40

50

1 ~ 4 のアルキル基を表す。

【 0 1 0 9 】

J¹、及びJ²は、それぞれ独立に、炭素原子、又は窒素原子を表す。

【 0 1 1 0 】

Y¹、Y²及びY³は、それぞれ独立に、置換されてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

【 0 1 1 1 】

W¹及びW²は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、メチル基又はハロゲン原子を表し、mは0 ~ 6の整数を表す。

【 0 1 1 2 】

Y¹、Y²及びY³における芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビフェニル基等の炭素数6 ~ 20の芳香族炭化水素基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。芳香族複素環基としては、フリル基、ピロリル基、チエニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基等の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を少なくとも1つ含む炭素数4 ~ 20の芳香族複素環基が挙げられ、フリル基、チエニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基が好ましい。

【 0 1 1 3 】

Y¹、Y²及びY³は、それぞれ独立に、置換されてもよい多環系芳香族炭化水素基又は多環系芳香族複素環基であってもよい。多環系芳香族炭化水素基は、縮合多環系芳香族炭化水素基、又は芳香環集合に由来する基をいう。多環系芳香族複素環基は、縮合多環系芳香族複素環基、又は芳香環集合に由来する基をいう。

【 0 1 1 4 】

Z⁰、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 12のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1 ~ 12のアルコキシ基であることが好ましく、Z⁰は、水素原子、炭素数1 ~ 12のアルキル基、シアノ基がさらに好ましく、Z¹及びZ²は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、シアノ基がさらに好ましい。また、Z⁰、Z¹及びZ²は重合性基を含んでいてもよい。

【 0 1 1 5 】

Q¹及びQ²は、-NH-、-S-、-NR²-、-O-が好ましく、R²は水素原子が好ましい。中でも-S-、-O-、-NH-が特に好ましい。

【 0 1 1 6 】

式(Ar-1) ~ (Ar-23)の中でも、式(Ar-6)及び式(Ar-7)が分子の安定性の観点から好ましい。

【 0 1 1 7 】

式(Ar-16) ~ (Ar-23)において、Y¹は、これが結合する窒素原子及びZ⁰と共に、芳香族複素環基を形成してもよい。芳香族複素環基としては、Arが有していてもよい芳香族複素環として前記したものが挙げられるが、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピロリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、インドール環、キノリン環、イソキノリン環、プリン環、ピロリジン環等が挙げられる。この芳香族複素環基は、置換基を有してもよい。また、Y¹は、これが結合する窒素原子及びZ⁰と共に、上記した置換されてもよい多環系芳香族炭化水素基又は多環系芳香族複素環基であってもよい。例えば、ベンゾフラン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環等が挙げられる。

【 0 1 1 8 】

また、色素含有層を形成する重合性液晶化合物として、例えば、下記式(Y)で表される基を含む化合物(以下、「重合性液晶化合物(Y)」)ということがある。)を用いてもよい。重合性液晶化合物(Y)は一般に正波長分散性を示す傾向にある。重合性液晶化合物は単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

50

P 1 1 - B 1 1 - E 1 1 - B 1 2 - A 1 1 - B 1 3 - (Y)

[式(Y)中、

P 1 1 は、重合性基を表す。

A 1 1 は、2価の脂環式炭化水素基又は2価の芳香族炭化水素基を表す。該2価の脂環式炭化水素基及び2価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基で置換されてもよく、該炭素数1~6のアルキル基及び該炭素数1~6アルコキシ基に含まれる水素原子は、フッ素原子で置換されてもよい。

B 1 1 は、- O - 、- S - 、- CO - O - 、- O - CO - 、- O - CO - O - 、- CO - NR^{1 6} - 、- NR^{1 6} - CO - 、- CO - 、- CS - 又は単結合を表す。R^{1 6} は、
10
水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。

B 1 2 及び B 1 3 は、それぞれ独立に、- C C - 、- CH = CH - 、- CH₂ - CH₂ - 、- O - 、- S - 、- C (= O) - 、- C (= O) - O - 、- O - C (= O) - 、- O - C (= O) - O - 、- CH = N - 、- N = CH - 、- N = N - 、- C (= O) - NR^{1 6} - 、- NR^{1 6} - C (= O) - 、- OCH₂ - 、- OC₂F₂ - 、- CH₂O - 、- CF₂O - 、- CH = CH - C (= O) - O - 、- O - C (= O) - CH = CH - 又は単結合を表す。

E 1 1 は、炭素数1~12のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基に含まれる水素原子は、炭素数1~5のアルコキシ基で置換されてもよく、該アルコキシ基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。また、該アルカンジイル基を構成する- CH₂ - は、- O - 又は- CO - に置き換わっていてもよい。]
20

【0 1 2 0】

A 1 1 の芳香族炭化水素基及び脂環式炭化水素基の炭素数は、3~18の範囲であることが好ましく、5~12の範囲であることがより好ましく、5又は6であることが特に好ましい。A 1 1 としては、シクロヘキサン-1,4-ジイル基、1,4-フェニレン基が好ましい。

【0 1 2 1】

E 1 1 としては、直鎖状の炭素数1~12のアルカンジイル基が好ましい。該アルカンジイル基を構成する- CH₂ - は、- O - に置き換わっていてもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基及びドデカン-1,12-ジイル基等の炭素数1~12の直鎖状アルカンジイル基；- CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - 、- CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - 及び- CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - 等が挙げられる。
30

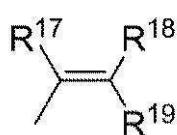
B 1 1 としては、- O - 、- S - 、- CO - O - 、- O - CO - が好ましく、中でも、- CO - O - がより好ましい。

B 1 2 及び B 1 3 としては、それぞれ独立に、- O - 、- S - 、- C (= O) - 、- C (= O) - O - 、- O - C (= O) - 、- O - C (= O) - O - が好ましく、中でも、- O - 又は- O - C (= O) - O - がより好ましい。
40

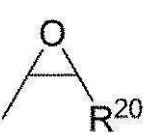
【0 1 2 2】

P 1 1 で示される重合性基としては、重合反応性、特に光重合反応性が高いという点で、ラジカル重合性基又はカチオン重合性基が好ましく、取り扱いが容易な上、液晶化合物の製造自体も容易であることから、重合性基は、下記の式(P - 1 1)~式(P - 1 5)で表される基であることが好ましい。

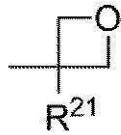
【化11】



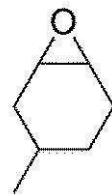
(P-11)



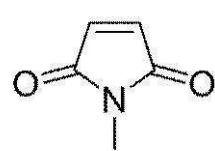
(P-12)



(P-13)



(P-14)



(P-15)

[式(P-11)～(P-15)中、

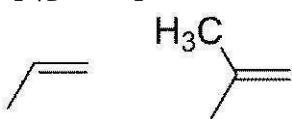
10

R¹⁷～R²¹はそれぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基又は水素原子を表す。]

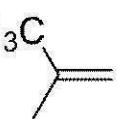
【0123】

式(P-11)～式(P-15)で表される基の具体例としては、下記式(P-16)～式(P-20)で表される基が挙げられる。

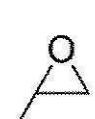
【化12】



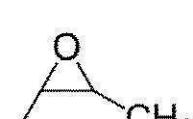
(P-16)



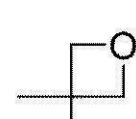
(P-17)



(P-18)



(P-19)



(P-20)

20

【0124】

P11は、式(P-14)～式(P-20)で表される基であることが好ましく、ビニル基、p-スチルベン基、エポキシ基又はオキセタニル基がより好ましい。

P11-B11-で表される基が、アクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基であることがさらに好ましい。

【0125】

重合性液晶化合物(Y)としては、式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)、式(V)又は式(VI)で表される化合物が挙げられる。

30

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-B15-A14-B16-E12-B17-P12

(I)

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-B15-A14-F11 (II)

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-B15-E12-B17-P12 (III)

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-F11 (IV)

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-E12-B17-P12 (V)

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-F11 (VI)

[式(I)～(VI)中、

A12～A14はそれぞれ独立に、A11と同義であり、B14～B16はそれぞれ独立に、B12と同義であり、B17は、B11と同義であり、E12は、E11と同義である。

40

F11は、水素原子、炭素数1～13のアルキル基、炭素数1～13のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、ジメチルアミノ基、ヒドロキシ基、メチオール基、ホルミル基、スルホ基(-SO₃H)、カルボキシ基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、該アルキル基及びアルコキシ基を構成する-CH₂-は、-O-に置き換っていてもよい。]

【0126】

重合性液晶化合物(Y)の具体例としては、液晶便覧(液晶便覧編集委員会編、丸善(株)平成12年10月30日発行)の「3.8.6 ネットワーク(完全架橋型)」、「6.5.1 液晶材料 b. 重合性ネマチック液晶材料」に記載された化合物の中で重合

50

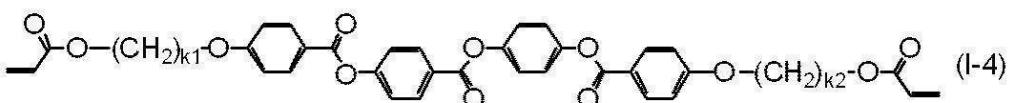
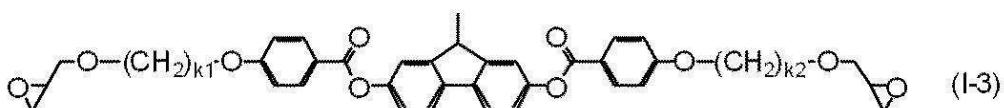
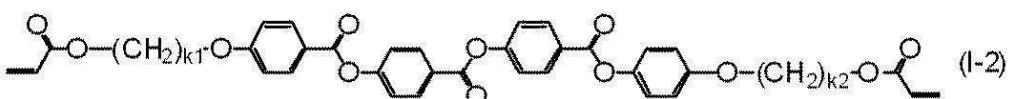
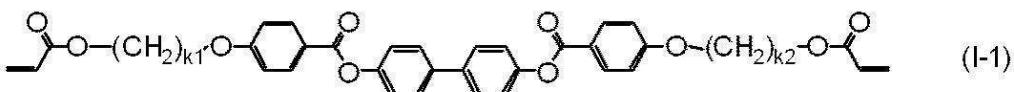
性基を有する化合物、特開2010-31223号公報、特開2010-270108号公報、特開2011-6360号公報及び特開2011-207765号公報に記載の重合性液晶が挙げられる。

【0127】

重合性液晶化合物(Y)の具体例としては、下記式(I-1)～式(I-4)、式(I-I-1)～式(I-I-4)、式(I-II-1)～式(I-II-26)、式(I-V-1)～式(I-V-26)、式(V-1)～式(V-2)及び式(VI-1)～式(VI-6)で表わされる化合物が挙げられる。なお、下記式中、 k_1 及び k_2 は、それぞれ独立して、2～12の整数を表わす。これらの重合性液晶化合物(Y)は、その合成の容易さ、又は入手の容易さの点で、好ましい。

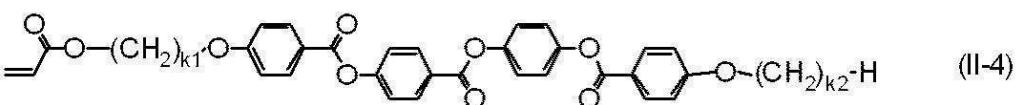
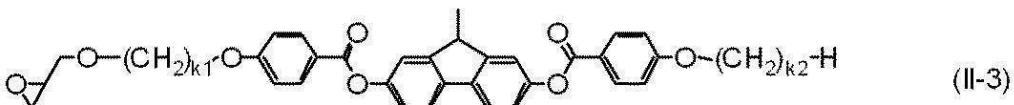
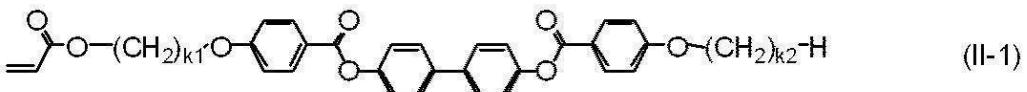
【0128】

【化13】



【0129】

【化14】



【0130】

10

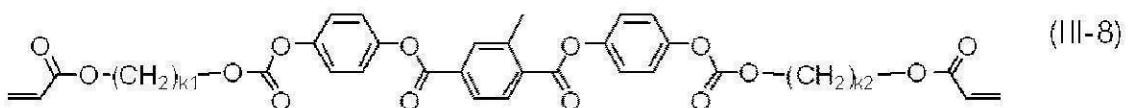
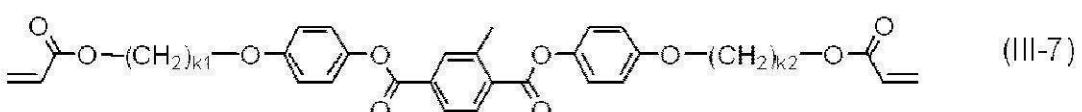
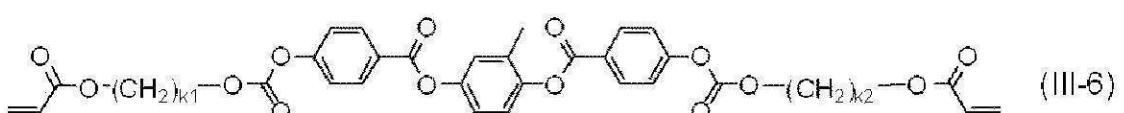
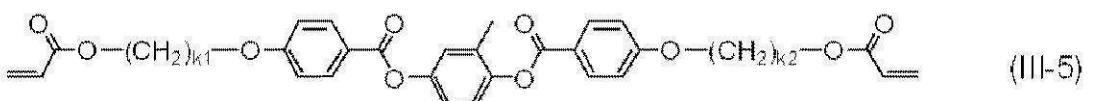
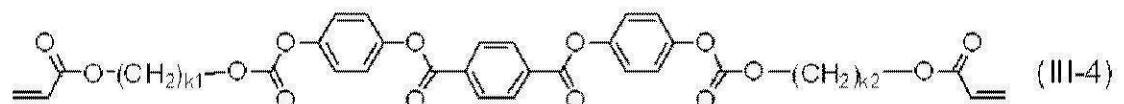
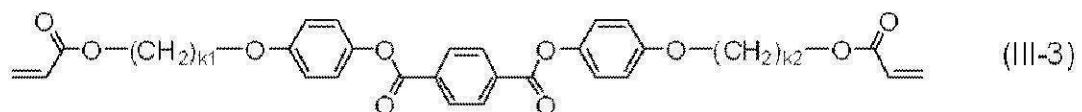
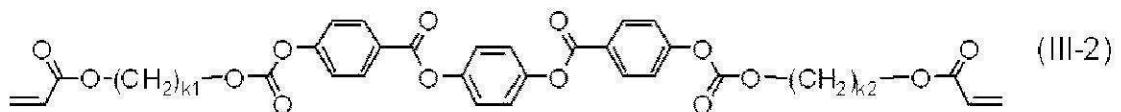
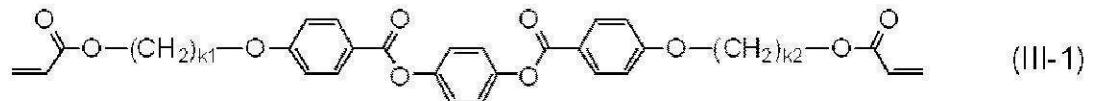
20

30

40

50

【化 1 5】



【0 1 3 1】

10

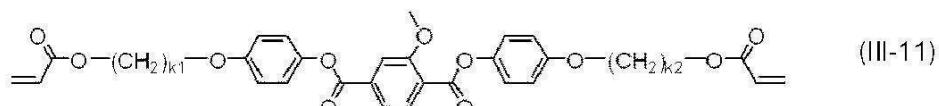
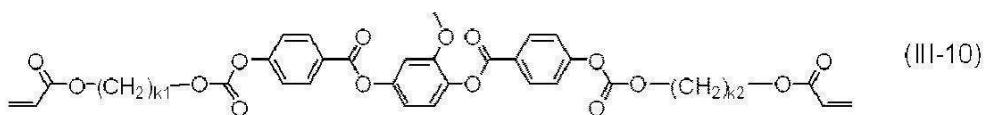
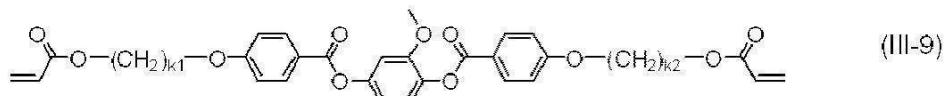
20

30

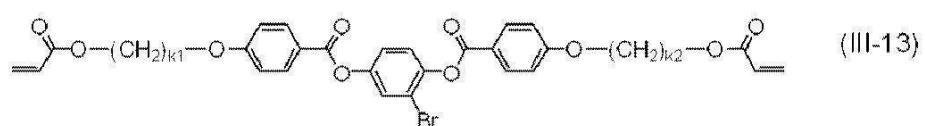
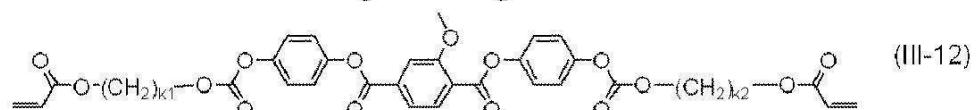
40

50

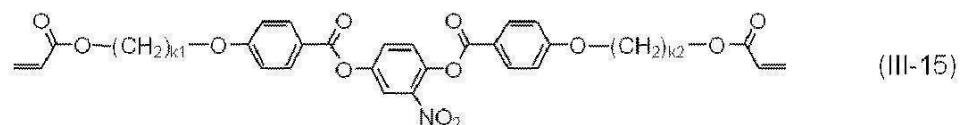
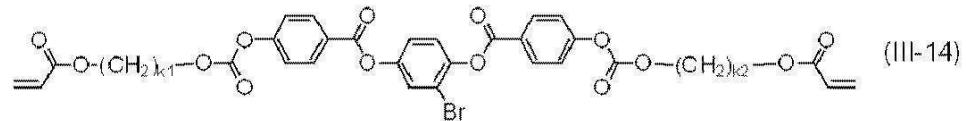
【化 1 6】



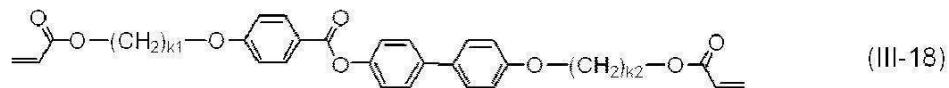
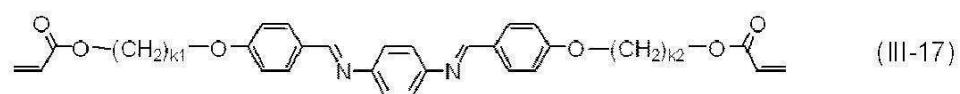
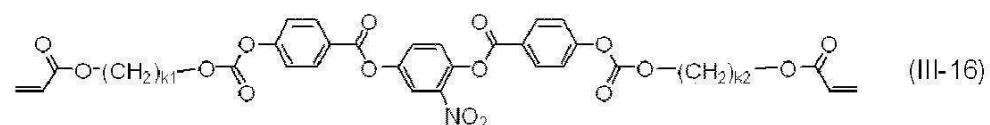
10



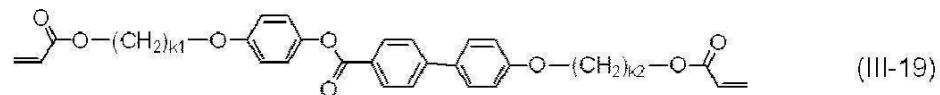
20



30



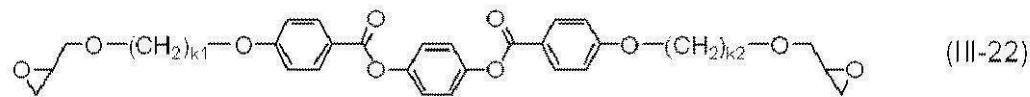
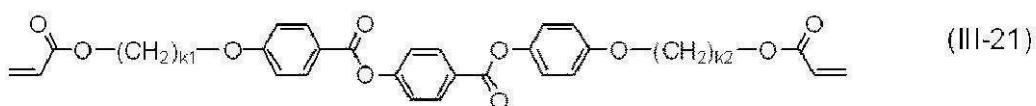
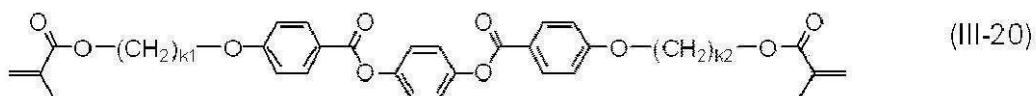
40



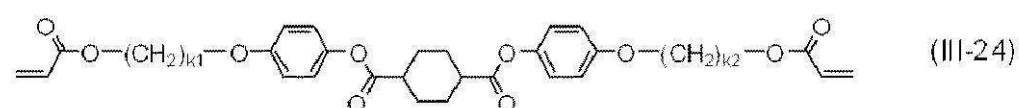
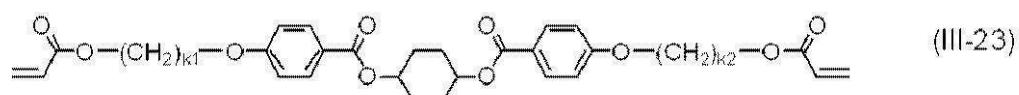
【 0 1 3 2 】

50

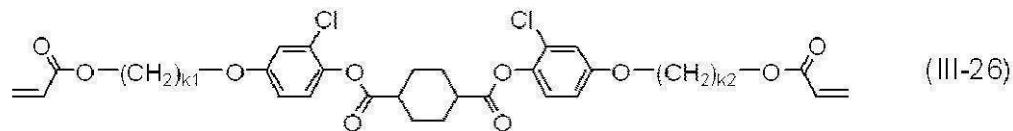
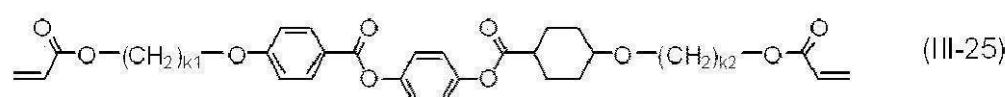
【化 1 7】



10



20



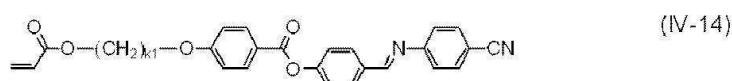
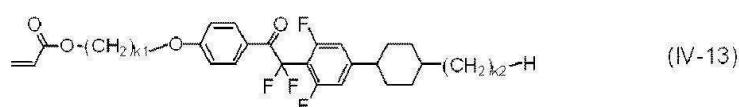
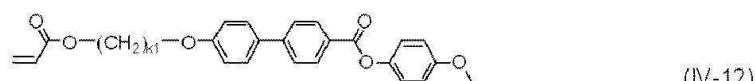
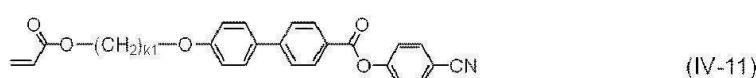
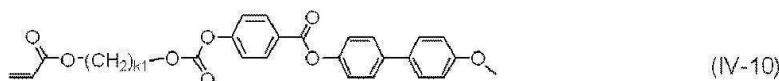
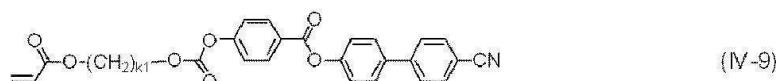
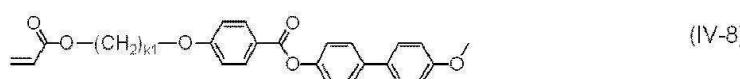
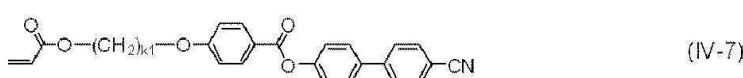
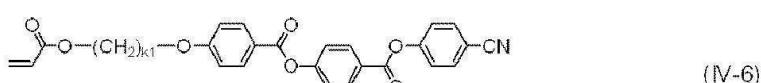
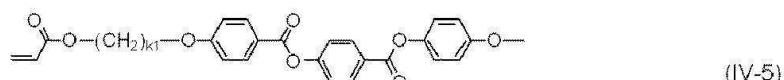
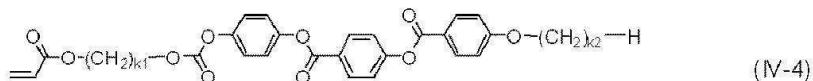
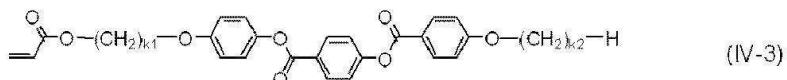
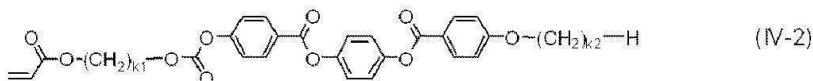
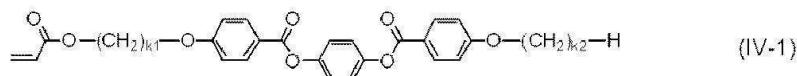
【0 1 3 3】

30

40

50

【化18】



【0 1 3 4】

10

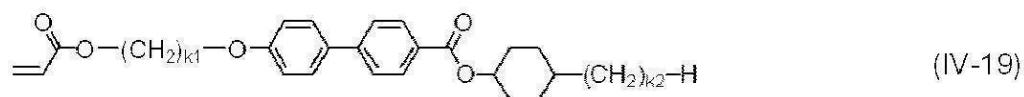
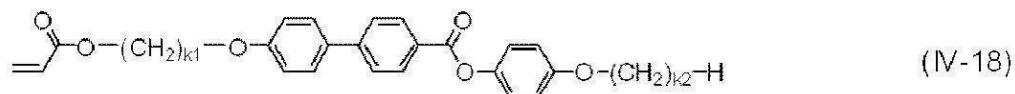
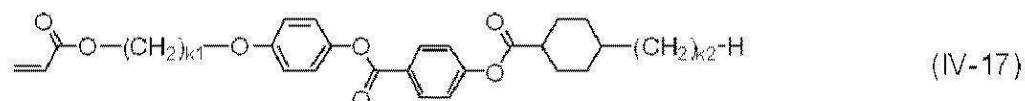
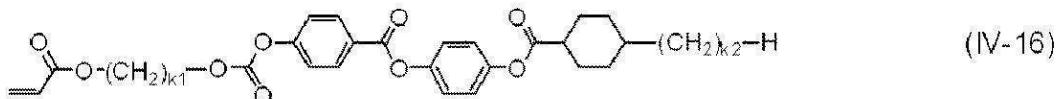
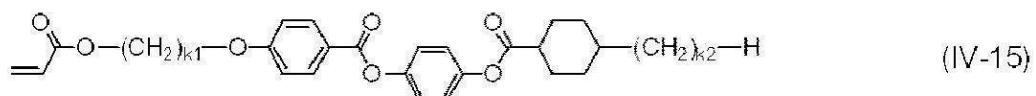
20

30

40

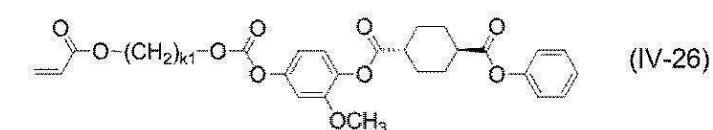
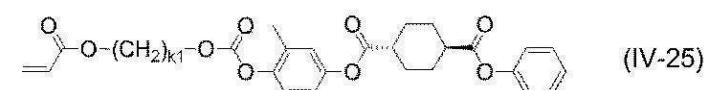
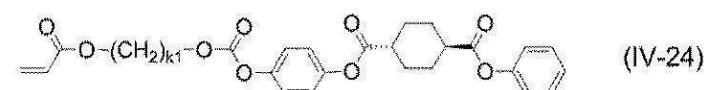
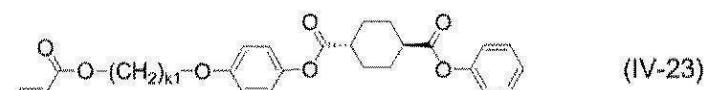
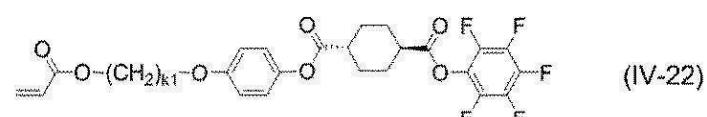
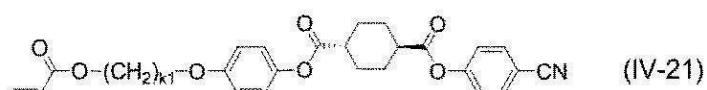
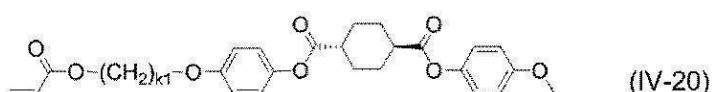
50

【化19】



【0135】

【化20】



【0136】

10

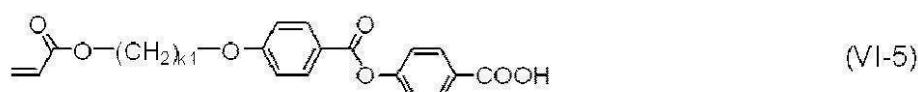
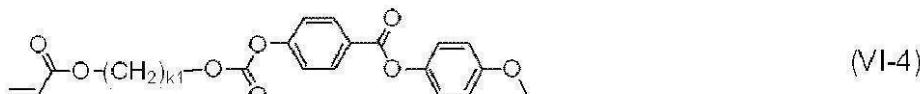
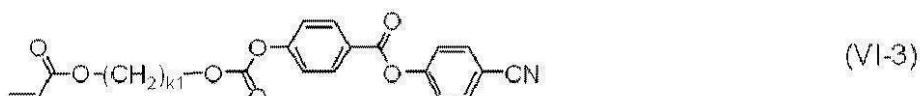
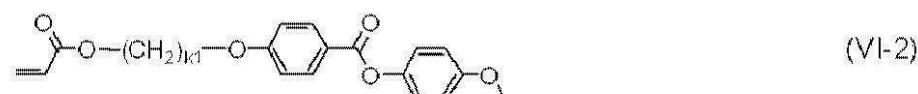
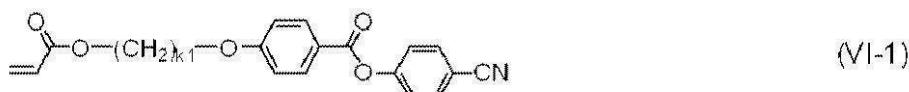
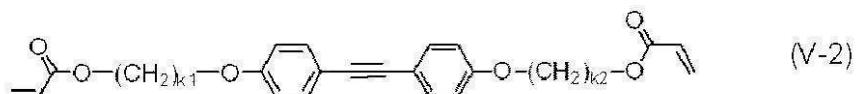
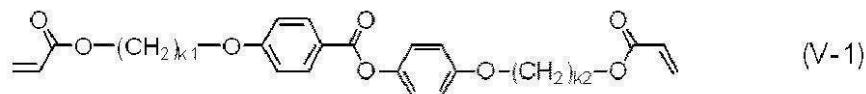
20

30

40

50

【化21】



10

20

30

40

【0137】

スメクチック液晶性を示す重合性液晶化合物を用いることにより、配向秩序度の高い色素含有層を形成することができ、配向秩序度が高いと、上記した式(1)及び式(2)における、 $A \times C$ の値が小さく、 $A \times C (z = 60) / A \times C$ の値が大きくなる。色素含有層を形成する重合性液晶化合物として、スメクチック液晶性を示す重合性液晶化合物を用いる場合、より高い配向秩序度を実現し得る観点から、該重合性液晶化合物は高次スメクチック相(高次スメクチック液晶状態)であることがより好ましい。ここで、高次スメクチック相とは、スメクチックB相、スメクチックD相、スメクチックE相、スメクチックF相、スメクチックG相、スメクチックH相、スメクチックI相、スメクチックJ相、スメクチックK相及びスメクチックL相を意味し、これらの中でも、スメクチックB相、スメクチックF相及びスメクチックI相がより好ましい。液晶性はサーモトロピック性液晶でもリオトロピック性液晶でもよいが、緻密な膜厚制御が可能な点でサーモトロピック性液晶が好ましい。また、スメクチック液晶性を示す重合性液晶化合物はモノマーであってもよいが、重合性基が重合したオリゴマーであってもポリマーであってもよい。

【0138】

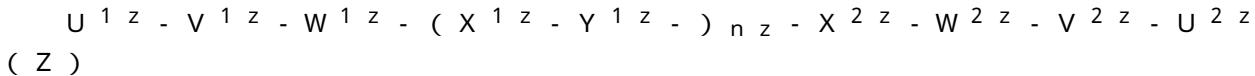
スメクチック液晶性を示す重合性液晶化合物は、少なくとも1つの重合性基を有する液晶化合物であり、色素含有層の耐熱性向上の観点から、2つ以上の重合性基を有する液晶化合物であることが好ましい。重合性基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、ビニルオキシ基、1-クロロビニル基、イソプロペニル基、4-ビニルフェニル基、オキシラニル基、オキセタニル基等が挙げられるが、中でも製造が容易である

50

こと、色素含有層の耐熱性が向上しやすいこと、色素含有層と基材との密着性を調整しやすいことから、(メタ)アクリロイルオキシ基を含むことが好ましい。本明細書において(メタ)アクリロイルとは、アクリロイル又はメタクリロイルをいう。

【0139】

スメクチック液晶性を示す重合性液晶化合物としては、例えば、下記式(Z)で表される化合物(以下、「重合性液晶化合物(Z)」)ということがある。)が挙げられる。



[式(Z)中、

X^{1z}及びX^{2z}は、互いに独立して、2価の芳香族基又は2価の脂環式炭化水素基を表し、ここで、該2価の芳香族基又は2価の脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のフルオロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、シアノ基又はニトロ基に置換されていてもよく、該2価の芳香族基又は2価の脂環式炭化水素基を構成する炭素原子が、酸素原子又は硫黄原子又は窒素原子に置換されていてもよい。ただし、X^{1z}及びX^{2z}のうち少なくとも1つは、置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基又は置換基を有していてもよいシクロヘキサン-1,4-ジイル基である。

Y^{1z}は、単結合又は二価の連結基である。

n_zは1~3であり、n_zが2以上の場合、複数のX^{1z}は互いに同じであってもよいし、異なっていてもよい。X^{2z}は、複数のX^{1z}のうちのいずれか又は全てと同じであってもよいし、異なっていてもよい。また、n_zが2以上の場合、複数のY^{1z}は互いに同じであってもよいし、異なっていてもよい。液晶性の観点からn_zは2以上が好ましい。

U^{1z}は、水素原子又は(メタ)アクリロイルオキシ基を表す。

U^{2z}は、重合性基を表す。

W^{1z}及びW^{2z}は、互いに独立して、単結合又は二価の連結基である。

V^{1z}及びV^{2z}は、互いに独立して、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルカンジイル基を表し、該アルカンジイル基を構成する-C_H₂-は、-O-、-CO-、-S-又は-NH-に置き換わっていてもよい。]

【0140】

重合性液晶化合物(Z)において、X^{1z}及びX^{2z}は、互いに独立して、好ましくは、置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基、又は、置換基を有していてもよいシクロヘキサン-1,4-ジイル基であり、X^{1z}及びX^{2z}のうちの少なくとも1つは、置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基、又は、置換基を有していてもよいシクロヘキサン-1,4-ジイル基であり、トランス-シクロヘキサン-1,4-ジイル基であることが好ましい。置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基、又は、置換基を有していてもよいシクロヘキサン-1,4-ジイル基が任意に有する置換基としては、メチル基、エチル基及びブチル基等の炭素数1~4のアルキル基、シアノ基及び塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。好ましくは無置換である。

【0141】

また、重合性液晶化合物(Z)は、式(Z)中、式(Z1)：



[式(Z1)中、X^{1z}、Y^{1z}、X^{2z}及びn_zはそれぞれ上記と同じ意味を表す。]で示される部分(以下、「部分構造(Z1)」)ということがある。)が非対称構造であることが、スメクチック液晶性を発現し易い点で、好ましい。

部分構造(Z1)が非対称構造である重合性液晶化合物(Z)としては、例えば、n_zが1であり、1つのX^{1z}とX^{2z}とが互いに異なる構造である重合性液晶化合物(Z)が挙げられる。また、n_zが2であり、2つのY^{1z}が互いに同じ構造である化合物であって、2つのX^{1z}が互いに同じ構造であり、1つのX^{2z}はこれら2つのX^{1z}とは異なる構造である重合性液晶化合物(Z)、2つのX^{1z}のうちのW^{1z}に結合するX^{1z}

10

20

30

40

50

が、他方の X^{1z} 及び X^{2z} とは異なる構造であり、他方の X^{1z} と X^{2z} とは互いに同じ構造である重合性液晶化合物 (Z) も挙げられる。さらに、n が 3 であり、3 つの Y^{1z} が互いに同じ構造である化合物であって、3 つの X^{1z} 及び 1 つの X^{2z} のうちのいずれか 1 つが他の 3 つの全てと異なる構造である重合性液晶化合物 (Z) が挙げられる。

【0142】

Y^{1z} は、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-CH₂CH₂O-、-COO-、-OOC-、単結合、-N=N-、-CR^az=CR^bz-、-C=C-、-CR^az=N- 又は-CO-NR^az- が好ましい。R^az 及び R^bz は、互いに独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表わす。 Y^{1z} は、-CH₂CH₂-、-COO- 又は単結合であることがより好ましく、複数の Y^{1z} が存在する場合、 X^{2z} と結合する Y^{1z} は、-CH₂CH₂- 又は-CH₂O- であることがより好ましい。 X^{1z} 及び X^{2z} が全て同一構造である場合、互いに異なる結合方式である 2 以上の Y^{1z} が存在することが好ましい。互いに異なる結合方式である複数の Y^{1z} が存在する場合には、非対称構造となるため、スマートリック液晶性が発現しやすい傾向にある。

10

20

30

40

【0143】

U^{2z} は、上記の重合性基である。 U^{1z} は、水素原子又は重合性基である。製造が容易であること、色素含有層の耐熱性が向上しやすいこと、色素含有層と基材との密着性を調整しやすいことから、重合性基は(メタ)アクリロイルオキシ基であることが好ましい。重合性基は重合している状態であってもよいし、未重合の状態であってもよいが、好ましくは未重合の状態である。

【0144】

V^{1z} 及び V^{2z} で表されるアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基及びイコサン-1,20-ジイル基等が挙げられる。 V^{1z} 及び V^{2z} は、好ましくは炭素数 2 ~ 12 のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアルカンジイル基である。

【0145】

該アルカンジイル基が任意に有する置換基としては、シアノ基及びハロゲン原子等が挙げられるが、該アルカンジイル基は、無置換であることが好ましく、無置換の直鎖状アルカンジイル基であることがより好ましい。

【0146】

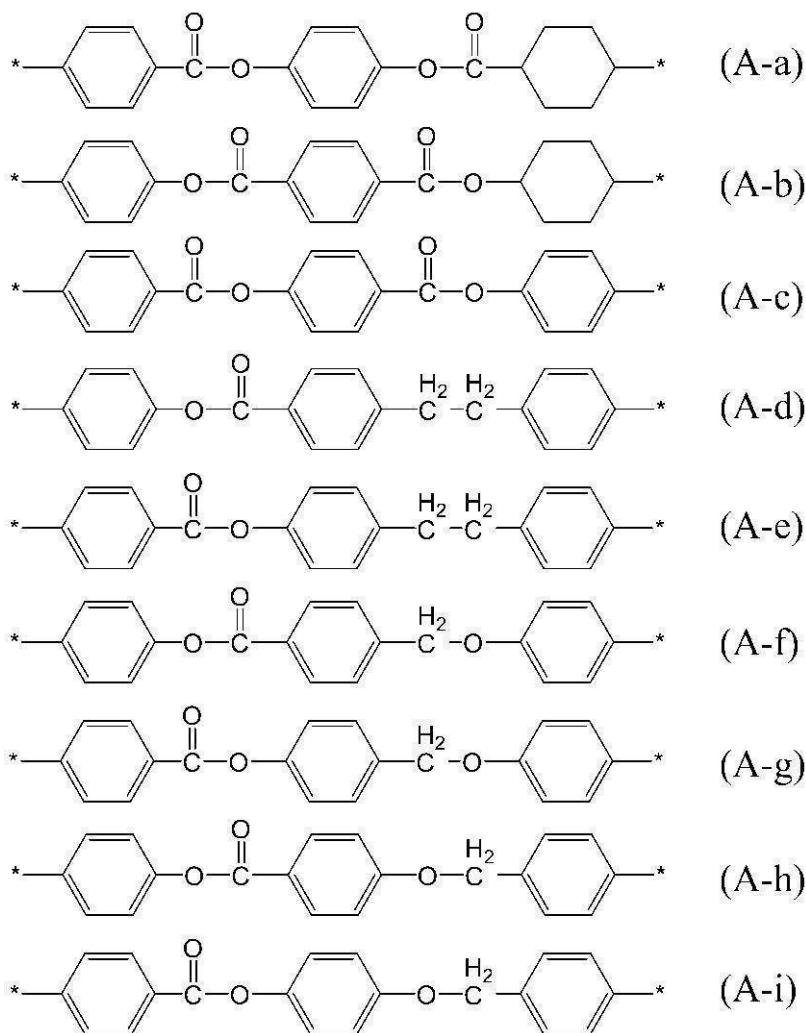
W^{1z} 及び W^{2z} は、互いに独立に、単結合、-O-、-S-、-COO- 又は-OOC- が好ましく、単結合又は-O- がより好ましい。

【0147】

重合性液晶化合物 (Z) は、分子構造中に非対称性の分子構造を有することが好ましく、具体的には下記式 (A-a) ~ 式 (A-i) で表される部分構造を有する重合性液晶化合物であることがより好ましい。高次スマートリック液晶性を示しやすいという観点から式 (A-a)、式 (A-b) 又は式 (A-c) で表される部分構造を有することがより好ましい。なお、式 (A-a) ~ 式 (A-i) において、* は結合手(単結合)を表す。

【0148】

【化 2 2】



【0 1 4 9】

30

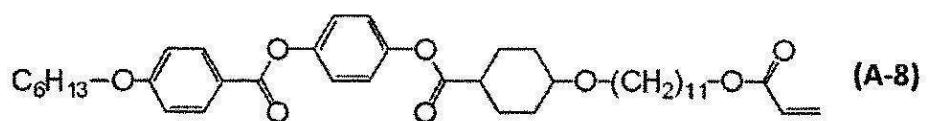
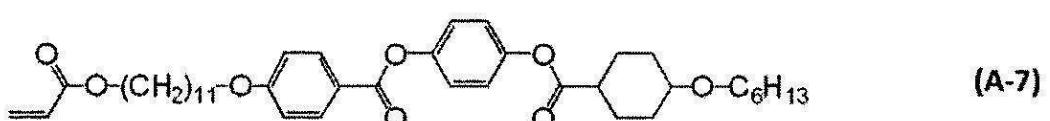
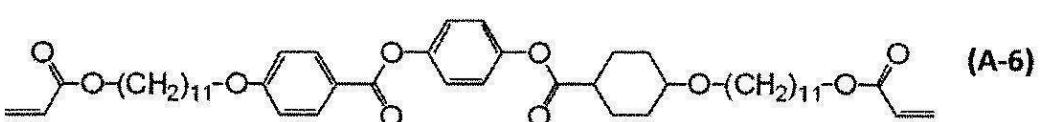
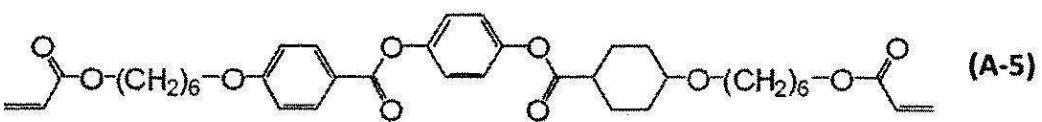
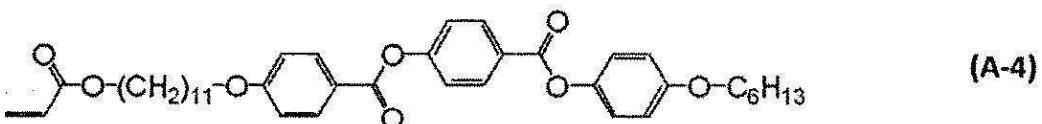
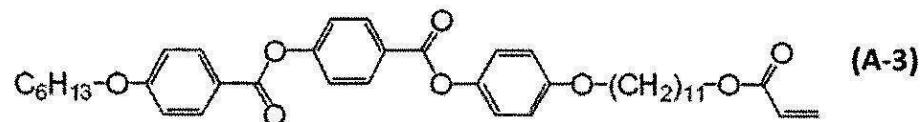
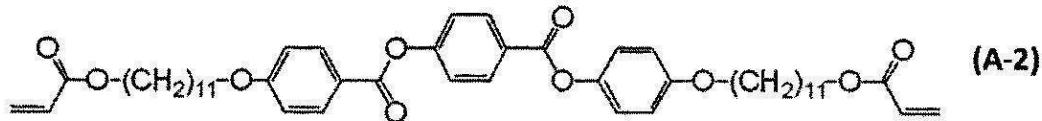
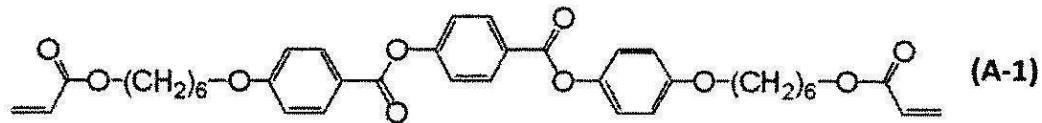
重合性液晶化合物 (Z) としては、具体的には例えば、式 (A-1) ~ 式 (A-25) で表される化合物が挙げられる。重合性液晶化合物 (Z) がシクロヘキサン-1,4-ジイル基を有する場合、そのシクロヘキサン-1,4-ジイル基は、トランス体であることが好ましい。

【0 1 5 0】

40

50

【化 2 3】



【0 1 5 1】

10

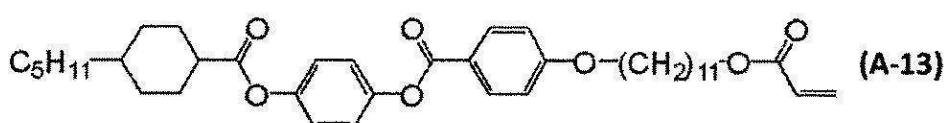
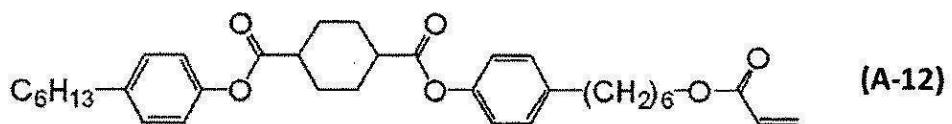
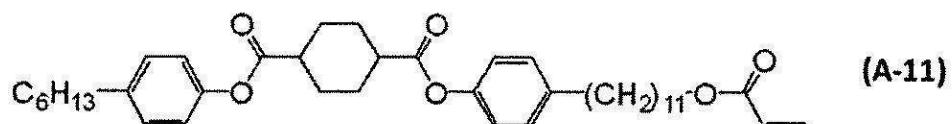
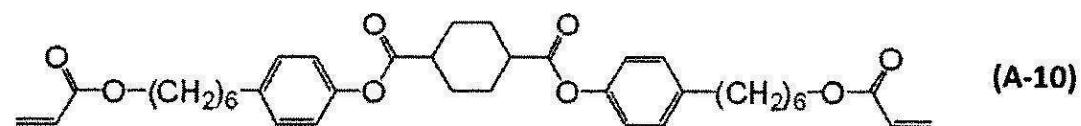
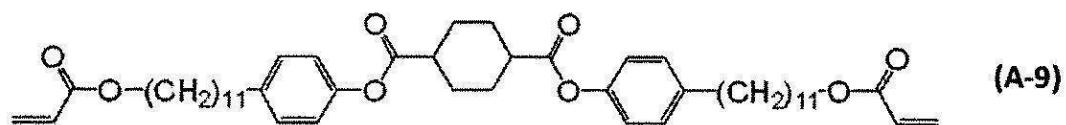
20

30

40

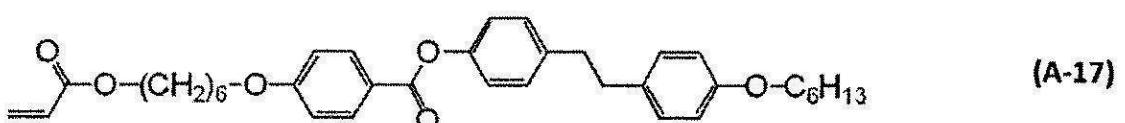
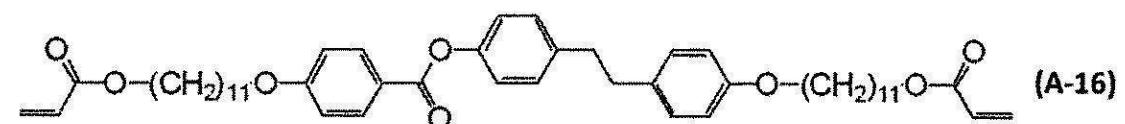
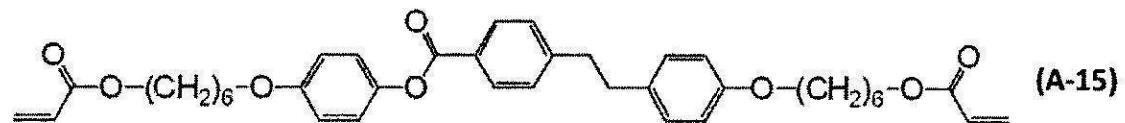
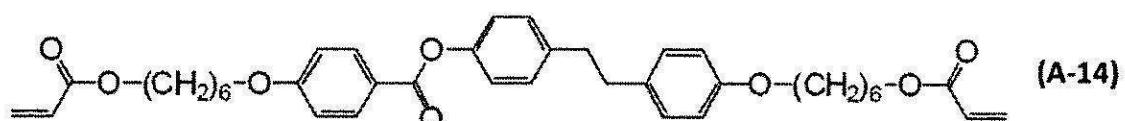
50

【化 2 4】



【0 1 5 2】

【化 2 5】

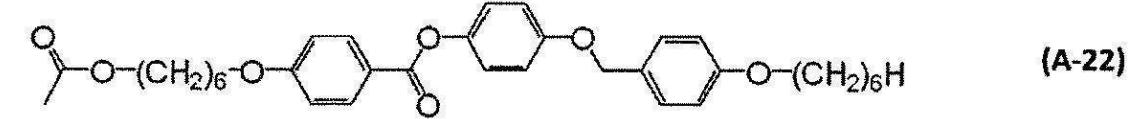
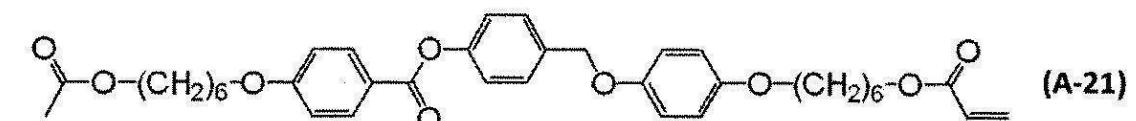
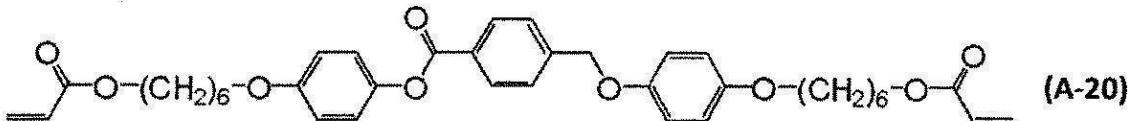
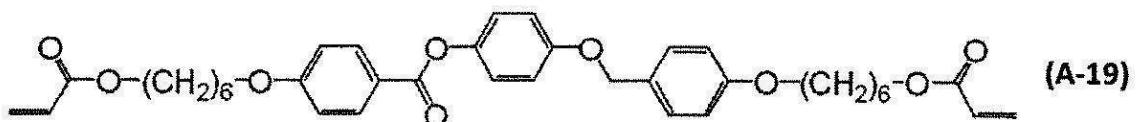
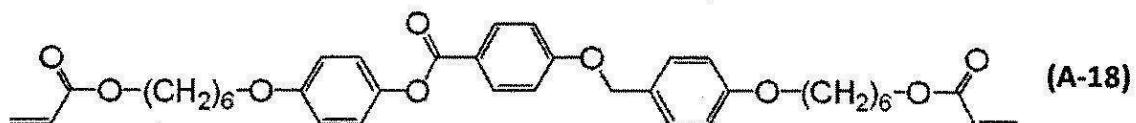


【0 1 5 3】

40

50

【化26】



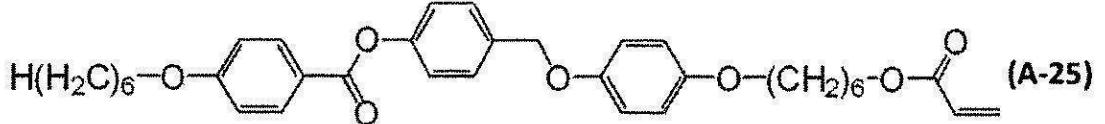
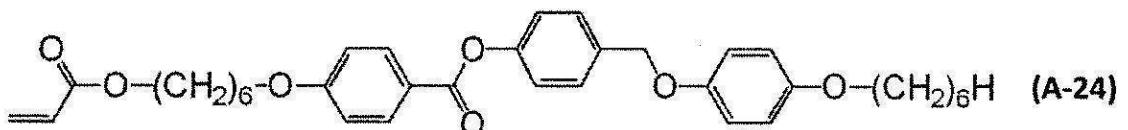
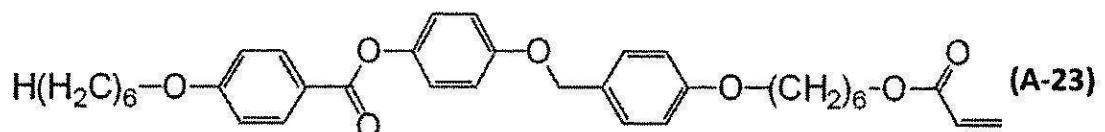
10

20

30

【0154】

【化27】



【0155】

これらの中でも、式(A-2)、式(A-3)、式(A-4)、式(A-5)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-8)、式(A-13)、式(A-14)、式(A-15)、式(A-16)及び式(A-17)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。重合性液晶化合物(Z)として、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0156】

重合性液晶化合物(Z)は、例えば、Lub等、Rec1. Trav. Chim. Pays-Bas、115、321-328(1996)、又は特許第4719156号等に記載の公知の方法で製造できる。

【0157】

色素含有層を形成する重合性液晶化合物は、波長300~400nmの間に極大吸収波長を有する重合性液晶化合物であることが好ましい。色素含有層を形成する重合性液晶組成物に光重合開始剤が含まれる場合、長期保管時に重合性液晶化合物の重合反応及びゲル化が進行するおそれがある。しかし、重合性液晶化合物の極大吸収波長が300~400

40

50

n m であれば保管中に紫外光が曝露されても、光重合開始剤からの反応活性種の発生及び該反応活性種による重合性液晶化合物の重合反応及びゲル化の進行を有効に抑制できる。したがって、重合性液晶組成物の長期安定性の点で有利となり、得られる色素含有層の配向性及び膜厚の均一性を向上できる。なお、重合性液晶化合物の極大吸収波長は、溶媒中で紫外可視分光光度計を用いて測定できる。該溶媒は重合性液晶化合物を溶解し得る溶媒であり、例えばクロロホルム等が挙げられる。

【 0 1 5 8 】

色素含有層を形成する重合性液晶組成物中の重合性液晶化合物の含有量は、重合性液晶組成物の固形分 100 質量部に対して、例えば 70 ~ 99.5 質量部であり、好ましくは 80 ~ 99 質量部であり、より好ましくは 85 ~ 98 質量部であり、さらに好ましくは 90 ~ 95 質量部である。重合性液晶化合物の含有量が上記範囲内であると、得られる色素含有層の配向性の観点から有利である。なお、本明細書において、重合性液晶組成物の固形分とは、重合性液晶組成物から有機溶媒等の揮発性成分を除いた全ての成分を意味する。

【 0 1 5 9 】

色素含有層の形成に用いる重合性液晶組成物は、重合性液晶化合物及び本二色性色素に加えて、溶媒、光重合開始剤、レベリング剤、酸化防止剤、光増感剤等の添加剤をさらに含んでいてもよい。これらの成分は、それぞれ、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 1 6 0 】

色素含有層の形成用の重合性液晶組成物は、通常、溶媒に溶解した状態で基材等に塗布されるため、溶媒を含むことが好ましい。溶媒としては、重合性液晶化合物を溶解し得る溶媒が好ましく、また、重合性液晶化合物の重合反応に不活性な溶媒であることが好ましい。溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、イソブロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、2 - プトキシエタノール、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、- ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、及び乳酸エチル等のエステル溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサン、2 - ヘプタノン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン溶媒；ペンタン、ヘキサン、及びヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素溶媒；トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素溶媒；アセトニトリル等のニトリル溶媒；テトラヒドロフラン及びジメトキシエタン等のエーテル溶媒；クロロホルム及びクロロベンゼン等の塩素含有溶媒；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルミアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの中でも、アルコール溶媒、エステル溶媒、ケトン溶媒、塩素含有溶媒、アミド系溶媒、及び芳香族炭化水素溶媒が好ましい。

【 0 1 6 1 】

重合性液晶組成物中の溶媒の含有量は、重合性液晶組成物 100 質量部に対して、好ましくは 50 ~ 98 質量部、より好ましくは 70 ~ 95 重量部である。したがって、重合性液晶組成物 100 質量部に占める固形分は、2 ~ 50 質量部が好ましい。固形分が 50 質量部以下であると、重合性液晶組成物の粘度が低くなることから、層の厚みが略均一になり、ムラが生じ難くなる傾向がある。上記固形分は、製造しようとする色素含有層の厚みを考慮して適宜定めることができる。

【 0 1 6 2 】

重合開始剤は、熱又は光の寄与によって反応活性種を生成し、重合性液晶化合物等の重合反応を開始し得る化合物である。反応活性種としては、ラジカル、若しくは、カチオン又はアニオン等の活性種が挙げられる。中でも反応制御が容易であるという観点から、光

10

20

30

40

50

照射によってラジカルを発生する光重合開始剤が好ましい。

【0163】

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンジルケタール化合物、-ヒドロキシケトン化合物、-アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアジン化合物、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩が挙げられる。具体的には、イルガキュア (Irgacure、登録商標) 907、イルガキュア184、イルガキュア651、イルガキュア819、イルガキュア250、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア127、イルガキュア2959、イルガキュア754、イルガキュア379EG (以上、BASFジャパン株式会社製)、セイクオールBZ、セイクオールZ、セイクオールBEE (以上、精工化学株式会社製)、カヤキュア (kayacure) BP100 (日本化薬株式会社製)、カヤキュアUVI-6992 (ダウ社製)、アデカオプトマー-SP-152、アデカオプトマー-SP-170、アデカオプトマー-N-1717、アデカオプトマー-N-1919、アデカアークルズNCI-831、アデカアーカルズNCI-930 (以上、株式会社ADEKA製)、TAZ-A、TAZ-PP (以上、日本シイベルヘグナー社製)、及びTAZ-104 (三和ケミカル社製) が挙げられる。
10

【0164】

光重合開始剤は、光源から発せられるエネルギーを十分に活用でき、生産性に優れるため、極大吸収波長が300nm～400nmであると好ましく、300nm～380nmであるとより好ましく、中でも、-アセトフェノン系重合開始剤、オキシム系光重合開始剤が好ましい。
20

【0165】

-アセトフェノン化合物としては、2-メチル-2-モルホリノ-1-(4-メチルスルファニルフェニル)プロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-2-ベンジルブタン-1-オン及び2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-2-(4-メチルフェニルメチル)ブタン-1-オン等が挙げられ、より好ましくは2-メチル-2-モルホリノ-1-(4-メチルスルファニルフェニル)プロパン-1-オン及び2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-2-ベンジルブタン-1-オンが挙げられる。-アセトフェノン化合物の市販品としては、イルガキュア369、379EG、907 (以上、BASFジャパン(株)製) 及びセイクオールBEE (精工化学社製) 等が挙げられる。
30

【0166】

オキシム系光重合開始剤は、光が照射されることによってフェニルラジカルやメチルラジカル等のラジカルを生成させる。このラジカルにより重合性液晶化合物の重合が好適に進行するが、中でもメチルラジカルを発生させるオキシム系光重合開始剤は重合反応の開始効率が高い点で好ましい。また、重合反応をより効率的に進行させるという観点から、波長350nm以上の紫外線を効率的に利用可能な光重合開始剤を使用することが好ましい。波長350nm以上の紫外線を効率的に利用可能な光重合開始剤としては、オキシム構造を含むトリアジン化合物やカルバゾール化合物が好ましく、感度の観点からはオキシムエステル構造を含むカルバゾール化合物がより好ましい。オキシム構造を含むカルバゾール化合物としては、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。オキシムエステル系光重合開始剤の市販品としては、イルガキュアOXE-01、イルガキュアOXE-02、イルガキュアOXE-03 (以上、BASFジャパン株式会社製)、アデカオプトマー-N-1919、アデカアーカルズNCI-831 (以上、株式会社ADEKA製) 等が挙げられる。
40

【0167】

光重合開始剤の含有量は、重合性液晶化合物100質量部に対して、通常、0.1～30質量部であり、好ましくは1～20質量部であり、より好ましくは1～15質量部であ
50

る。上記範囲内であれば、重合性基の反応が十分に進行し、かつ、重合性液晶化合物の配向を乱し難い。

【0168】

レベリング剤とは、重合性液晶組成物の流動性を調整し、組成物を塗布して得られる塗膜をより平坦にする機能を有する添加剤であり、例えば、シリコーン系、ポリアクリレート系及びパーカルオロアルキル系のレベリング剤が挙げられる。レベリング剤として市販品を用いてもよく、具体的には、D C 3 P A、S H 7 P A、D C 1 1 P A、S H 2 8 P A、S H 2 9 P A、S H 3 0 P A、S T 8 0 P A、S T 8 6 P A、S H 8 4 0 0、S H 8 7 0 0、F Z 2 1 2 3 (以上、全て東レ・ダウコーニング(株)製)、K P 3 2 1、K P 3 2 3、K P 3 2 4、K P 3 2 6、K P 3 4 0、K P 3 4 1、X 2 2 - 1 6 1 A、K F 6 0 0 1 (以上、全て信越化学工業(株)製)、T S F 4 0 0、T S F 4 0 1、T S F 4 1 0、T S F 4 3 0 0、T S F 4 4 4 0、T S F 4 4 4 5、T S F - 4 4 4 6、T S F 4 4 5 2、T S F 4 4 6 0 (以上、全てモメンティブ パフォーマンス マテリアルズ ジャパン合同会社製)、フロリナート(fluorinert) (登録商標) F C - 7 2、同 F C - 4 0、同 F C - 4 3、同 F C - 3 2 8 3 (以上、全て住友スリーエム(株)製)、メガファック (登録商標) R - 0 8、同 R - 3 0、同 R - 9 0、同 F - 4 1 0、同 F - 4 1 1、同 F - 4 4 3、同 F - 4 4 5、同 F - 4 7 0、同 F - 4 7 7、同 F - 4 7 9、同 F - 4 8 2、同 F - 4 8 3、同 F - 5 5 6 (以上、いずれもD I C(株)製)、エフトップ(商品名)E F 3 0 1、同 E F 3 0 3、同 E F 3 5 1、同 E F 3 5 2 (以上、全て三菱マテリアル電子化成(株)製)、サーフロン (登録商標) S - 3 8 1、同 S - 3 8 2、同 S - 3 8 3、同 S - 3 9 3、同 S C - 1 0 1、同 S C - 1 0 5、K H - 4 0、S A - 1 0 0 (以上、全てA G Cセイミケミカル(株)製)、商品名E 1 8 3 0、同 E 5 8 4 4 ((株)ダイキンファインケミカル研究所製)、B M - 1 0 0 0、B M - 1 1 0 0、B Y K - 3 5 2、B Y K - 3 5 3 及びB Y K - 3 6 1 N (いずれも商品名: B M C h e m i e 社製)等が挙げられる。レベリング剤は単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0169】

レベリング剤の含有量は、重合性液晶化合物100質量部に対して、0.01~5質量部が好ましく、0.05~3質量部がさらに好ましい。レベリング剤の含有量が、上記範囲内であると、重合性液晶化合物を配向させることが容易であり、かつ得られる色素含有層がより平滑となる傾向にあるため好ましい。

【0170】

酸化防止剤を配合することにより、重合性液晶化合物の重合反応をコントロールすることができる。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、ニトロソ系酸化防止剤から選ばれる一次酸化防止剤であってもよいし、リン系酸化防止剤及び硫黄系酸化防止剤から選ばれる二次酸化防止剤であってもよい。重合性液晶化合物の配向を乱すことなく、重合性液晶化合物を重合するためには、酸化防止剤の含有量は、重合性液晶化合物100質量部に対して、通常0.01~10質量部であり、好ましくは0.1~5質量部であり、さらに好ましくは0.1~3質量部である。酸化防止剤は単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0171】

光増感剤を用いることにより、光重合開始剤を高感度化することができる。光増感剤としては、例えば、キサントン、チオキサントン等のキサントン類；アントラセン及びアルキルエーテル等の置換基を有するアントラセン類；フェノチアジン；ルブレンが挙げられる。光増感剤は単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。光増感剤の含有量は、重合性液晶化合物100質量部に対して、通常0.01~10質量部であり、好ましくは0.05~5質量部であり、さらに好ましくは0.1~3質量部である。

【0172】

重合性液晶組成物は、重合性液晶化合物及び本二色性色素と、溶媒や光重合開始剤等の重合性液証化合物及び本二色性色素以外の成分とを所定温度で攪拌等することにより得ることができる。

10

20

30

40

50

【0173】

(色素含有層の製造方法)

色素含有層が重合性液晶化合物を含む場合、色素含有層は、例えば、色素含有層の形成用の重合性液晶組成物の塗膜を形成する工程、前記塗膜を乾燥させて乾燥塗膜を形成する工程、及び、乾燥塗膜に活性エネルギー線を照射し、色素含有層を形成する工程を含む方法により製造することができる。

【0174】

重合性液晶組成物の塗膜の形成は、例えば、基材、配向膜、又は偏光層等に色素含有層の形成用の重合性液晶組成物を塗布することにより行うことができる。

10

【0175】

基材としては、例えば、ガラス基材やフィルム基材等が挙げられるが、加工性の観点から樹脂フィルム基材が好ましい。フィルム基材を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びノルボルネン系ポリマーのようなポリオレフィン；環状オレフィン系樹脂；ポリビニルアルコール；ポリエチレンテレフタレート；ポリメタクリル酸エステル；ポリアクリル酸エステル；トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、及びセルロースアセテートプロピオネートのようなセルロースエステル；ポリエチレンナフタレート；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリフェニレンスルフィド、及びポリフェニレンオキシドのようなプラスチックが挙げられる。このような樹脂を、溶媒キャスト法、溶融押出法等の公知の手段により製膜してフィルム基材とすることができる。フィルム基材表面には、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂等から形成される保護層が形成されていてもよく、フィルム基材と保護層との積層体を基材として用いてもよい。フィルム基材表面には、シリコーン処理のような離型処理、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理が施されていてもよく、フィルム基材と表面処理によって形成された層とを基材として用いてもよい。保護層としては、例えばハードコート層（上記した第3ハードコート層）等が挙げられる。当該ハードコート層としては、後述する色素含有層の表面を保護するハードコート層（第1ハードコート層）で説明したものが挙げられる。基材フィルムに保護層が設けられたり、表面処理が施されてたりする場合、保護層側又は表面処理側に、配向膜及び/又は色素含有層が積層されることが好ましい。

20

30

【0176】

基材として市販の製品を用いてもよい。市販のセルロースエステル基材としては、例えば、フジタックフィルムのような富士写真フィルム株式会社製のセルロースエステル基材；「K C 8 U X 2 M」、「K C 8 U Y」、及び「K C 4 U Y」のようなコニカミノルタオプト株式会社製のセルロースエステル基材等が挙げられる。市販の環状オレフィン系樹脂としては、例えば「Topas（登録商標）」のようなTicona社（独）製の環状オレフィン系樹脂；「アートン（登録商標）」のようなJSR株式会社製の環状オレフィン系樹脂；「ゼオノア（ZEONOR）（登録商標）」、及び「ゼオネックス（ZENEONEX）（登録商標）」のような日本ゼオン株式会社製の環状オレフィン系樹脂；「アペル」（登録商標）のような三井化学株式会社製の環状オレフィン系樹脂が挙げられる。市販されている環状オレフィン系樹脂基材を用いることもできる。市販の環状オレフィン系樹脂基材としては、「エスシーナ（登録商標）」及び「SCA40（登録商標）」のような積水化学工業株式会社製の環状オレフィン系樹脂基材；「ゼオノアフィルム（登録商標）」のようなオプテス株式会社製の環状オレフィン系樹脂基材；「アートンフィルム（登録商標）」のようなJSR株式会社製の環状オレフィン系樹脂基材が挙げられる。

40

【0177】

光学積層体の薄型化、基材の剥離容易性、基材のハンドリング性等の観点から、基材の厚みは、通常、5～300μmであり、好ましくは10～150μmである。

【0178】

重合性液晶組成物を基材等に塗布する方法としては、スピンドルコート法、エクスト

50

ルージョン法、グラビアコーティング法、ダイコーティング法、バーコーティング法、アプリケータ法等の塗布法、フレキソ法等の印刷法等の公知の方法が挙げられる。

【0179】

次いで、溶媒を乾燥等により除去することにより、乾燥塗膜が形成される。乾燥方法としては、自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥、及び減圧乾燥法等が挙げられる。この際、重合性液晶組成物から得られた塗膜を加熱することにより、塗膜から溶媒を乾燥除去させるとともに、重合性液晶化合物を塗膜平面に対して垂直方向に配向させることができる。塗膜の加熱温度は、用いる重合性液晶化合物及び塗膜を形成する基材等の材質等を考慮して、適宜決定し得るが、重合性液晶化合物を液晶層状態へ相転移させるために液晶相転移温度以上の温度であることが必要である。重合性液晶組成物に含まれる溶媒を除去しながら、重合性液晶化合物を垂直配向状態とするため、例えば、重合性液晶組成物に含まれる重合性液晶化合物の液晶相転移温度（スマクチック相転移温度又はネマチック相転移温度）程度以上の温度まで加熱することができる。

10

【0180】

液晶相転移温度は、例えば、温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡や、示差走査熱量計（DSC）、熱重量示差熱分析装置（TG-DTA）等を用いて測定することができる。また、重合性液晶化合物として2種以上を組み合わせて用いる場合、上記相転移温度は、重合性液晶組成物を構成する全重合性液晶化合物を重合性液晶組成物における組成と同じ比率で混合した重合性液晶化合物の混合物を用いて、1種の重合性液晶化合物を用いる場合と同様にして測定される温度を意味する。なお、一般に前記重合性液晶組成物中における重合性液晶化合物の液晶相転移温度は、重合性液晶化合物単体としての液晶相転移温度よりも下がる場合もあることが知られている。

20

【0181】

加熱時間は、加熱温度、用いる重合性液晶化合物の種類、溶媒の種類やその沸点及びその量等に応じて適宜決定し得るが、通常、15秒～10分であり、好ましくは0.5～5分である。

30

【0182】

塗膜からの溶媒の除去は、重合性液晶化合物の液晶相転移温度以上への加熱と同時にあってもよいし、別途で行ってもよいが、生産性向上の観点から同時にを行うことが好ましい。重合性液晶化合物の液晶相転移温度以上への加熱を行う前に、重合性液晶組成物から得られた塗膜中に含まれる重合性液晶化合物が重合しない条件で塗膜中の溶媒を適度に除去させるための予備乾燥工程を設けてもよい。かかる予備乾燥工程における乾燥方法としては、自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥及び減圧乾燥法等が挙げられ、該乾燥工程における乾燥温度（加熱温度）は、用いる重合性液晶化合物の種類、溶媒の種類やその沸点及びその量等に応じて適宜決定し得る。

40

【0183】

次いで、得られた乾燥塗膜において、重合性液晶化合物の垂直配向状態を保持したまま、重合性液晶化合物を重合させることにより、色素含有層が形成される。重合方法としては、熱重合法や光重合法が挙げられるが、重合反応を制御しやすい観点から光重合法が好ましい。光重合において、乾燥塗膜に照射する光としては、当該乾燥塗膜に含まれる光重合開始剤の種類、重合性液晶化合物の種類（特に、該重合性液晶化合物が有する重合性基の種類）及びその量に応じて適宜選択される。その具体例としては、可視光、紫外光、赤外光、X線、 γ 線、 β 線、及び α 線からなる群より選択される1種以上の光や活性電子線が挙げられる。中でも、重合反応の進行を制御しやすい点や、光重合装置として当分野で広範に用いられているものが使用できるという点で、紫外光が好ましく、紫外光によって、光重合可能なように、重合性液晶組成物に含有される重合性液晶化合物や光重合開始剤の種類を選択しておくことが好ましい。また、重合時に、適切な冷却手段により乾燥塗膜を冷却しながら光照射することで、重合温度を制御することもできる。このような冷却手段の採用により、より低温で重合性液晶化合物の重合を実施すれば、基材が比較的耐熱性が低いものを用いたとしても、適切に色素含有層を形成できる。また、光照射時の熱による

50

不具合（基材の熱による変形等）が発生しない範囲で重合温度を高くすることにより重合反応を促進することも可能である。光重合の際、マスキングや現像を行う等によって、パターニングされた色素含有層を得ることもできる。

【0184】

活性エネルギー線の光源としては、例えば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、タンゲステンランプ、ガリウムランプ、エキシマレーザー、波長範囲380～440nmを発光するLED光源、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。

【0185】

紫外線照射強度は、通常、10～3,000mW/cm²である。紫外線照射強度は、好ましくは光重合開始剤の活性化に有効な波長領域における強度である。光を照射する時間は、通常0.1秒～10分であり、好ましくは0.1秒～5分、より好ましくは0.1秒～3分、さらに好ましくは0.1秒～1分である。このような紫外線照射強度で1回又は複数回照射すると、その積算光量は、10～3,000mJ/cm²、好ましくは50～2,000mJ/cm²、より好ましくは100～1,000mJ/cm²である。

【0186】

重合性液晶組成物の塗膜は配向膜上に形成されてもよい。配向膜は、重合性液晶化合物を所望の方向に液晶配向させる、配向規制力を有するものである。配向膜には、重合性液晶化合物を水平方向に配向させる配向規制力を有する配向膜を水平配向膜、垂直方向に配向させる配向規制力を有する配向膜を垂直配向膜等があるが、色素含有層を形成する際に用いる配向膜は垂直配向膜である。配向規制力は、配向膜の種類、表面状態やラビング条件等によって任意に調整することが可能であり、配向膜が光配向性ポリマーから形成されている場合は、偏光照射条件等によって任意に調整することが可能である。

【0187】

配向膜としては、重合性液晶組成物の塗布等により溶解しない溶媒耐性を有し、また、溶媒の除去や後述する重合性液晶化合物の配向のための加熱処理における耐熱性を有するものが好ましい。配向膜としては、配向性ポリマーを含む配向膜、光配向膜及び表面に凹凸パターンや複数の溝を有するグルーブ配向膜、配向方向に延伸してある延伸フィルム等が挙げられ、配向角の精度及び品質の観点から光配向膜が好ましい。

【0188】

配向性ポリマーとしては、例えば、分子内にアミド結合を有するポリアミドやゼラチン類、分子内にイミド結合を有するポリイミド及びその加水分解物であるポリアミック酸、ポリビニルアルコール、アルキル変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリオキサゾール、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸エステル類が挙げられる。中でも、ポリビニルアルコールが好ましい。配向性ポリマーは単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0189】

配向性ポリマーを含む配向膜は、通常、配向性ポリマーが溶媒に溶解した組成物（以下、「配向性ポリマー組成物」ということがある。）を基材に塗布し、溶媒を除去する、又は、配向性ポリマー組成物を基材に塗布し、溶媒を除去し、ラビングする（ラビング法）ことで得られる。溶媒としては、重合性液晶組成物に用い得る溶媒として先に例示した溶媒が挙げられる。

【0190】

配向性ポリマー組成物中の配向性ポリマーの濃度は、配向性ポリマー材料が、溶媒に完溶できる範囲であればよいが、溶液に対して固形分換算で0.1～20%が好ましく、0.1～10%程度がさらに好ましい。

【0191】

配向性ポリマー組成物として、市販の配向膜材料をそのまま使用してもよい。市販の配向膜材料としては、サンエバー（登録商標、日産化学工業（株）製）、オプトマー（登録

10

20

30

40

50

商標、J S R (株) 製) 等が挙げられる。

【 0 1 9 2 】

配向性ポリマー組成物を基材に塗布する方法としては、重合性液晶組成物を基材へ塗布する方法として例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 1 9 3 】

配向性ポリマー組成物に含まれる溶媒を除去する方法としては、自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥、及び減圧乾燥法等が挙げられる。

【 0 1 9 4 】

ラビング法により配向規制力を付与する方法としては、ラビング布が巻きつけられ、回転しているラビングロールに、配向性ポリマー組成物を基材に塗布しアニールすることで基材表面に形成された配向性ポリマーの膜を接触させる方法が挙げられる。ラビング処理を行う時に、マスキングを行えば、配向の方向が異なる複数の領域（パターン）を配向膜に形成することもできる。

【 0 1 9 5 】

光配向膜は、通常、光反応性基を有するポリマー又はモノマーと溶媒とを含む組成物（以下、「光配向膜形成用組成物」ということがある。）を基材に塗布し、溶媒を除去後に偏光（好ましくは、偏光UV）を照射することで得られる。光配向膜は、照射する偏光の偏光方向を選択することにより、配向規制力の方向を任意に制御することができる点でも有利である。

【 0 1 9 6 】

光反応性基とは、光照射することにより液晶配向能を生じる基をいう。具体的には、光照射により生じる分子の配向誘起又は異性化反応、二量化反応、光架橋反応又は光分解反応等の液晶配向能の起源となる光反応に関与する基が挙げられる。中でも、二量化反応又は光架橋反応に関与する基が、配向性に優れる点で好ましい。光反応性基として、不飽和結合、特に二重結合を有する基が好ましく、炭素 - 炭素二重結合（C = C結合）、炭素 - 室素二重結合（C = N結合）、室素 - 室素二重結合（N = N結合）、及び炭素 - 酸素二重結合（C = O結合）からなる群より選ばれる少なくとも1つを有する基が特に好ましい。

【 0 1 9 7 】

C = C結合を有する光反応性基としては、ビニル基、ポリエン基、スチルベン基、スチルバゾ - ル基、スチルバゾリウム基、カルコン基及びシンナモイル基等が挙げられる。C = N結合を有する光反応性基としては、芳香族シッフ塩基、芳香族ヒドラゾン等の構造を有する基が挙げられる。N = N結合を有する光反応性基としては、アゾベンゼン基、アゾナフタレン基、芳香族複素環アゾ基、ビスアゾ基、ホルマザン基、及びアゾキシベンゼン構造を有する基等が挙げられる。C = O結合を有する光反応性基としては、ベンゾフェノン基、クマリン基、アントラキノン基、及びマレイミド基等が挙げられる。これらの基は、アルキル基、アルコキシ基、アリ - ル基、アリルオキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、ハロゲン化アルキル基等の置換基を有してもよい。

【 0 1 9 8 】

中でも、光二量化反応に関与する光反応性基が好ましく、光配向に必要な偏光照射量が比較的少なく、かつ、熱安定性や経時安定性に優れる光配向膜が得られやすいという点で、シンナモイル基及びカルコン基が好ましい。光反応性基を有するポリマーとしては、当該ポリマー側鎖の末端部が桂皮酸構造となるようなシンナモイル基を有するものが特に好ましい。

【 0 1 9 9 】

光配向膜形成用組成物を基材上に塗布することにより、基材上に光配向誘起層を形成することができる。該組成物に含まれる溶媒としては、重合性液晶組成物に用い得る溶媒として先に例示した溶媒が挙げられ、光反応性基を有するポリマーあるいはモノマーの溶解性に応じて適宜選択することができる。

【 0 2 0 0 】

10

20

30

40

50

光配向膜形成用組成物中の光反応性基を有するポリマー又はモノマーの含有量は、ポリマー又はモノマーの種類や目的とする光配向膜の厚みによって適宜調節できるが、光配向膜形成用組成物の質量に対して、少なくとも0.2質量%とすることが好ましく、0.3~1.0質量%の範囲がより好ましい。光配向膜の特性が著しく損なわれない範囲で、光配向膜形成用組成物は、ポリビニルアルコールやポリイミド等の高分子材料や光増感剤を含んでいてもよい。

【0201】

光配向膜形成用組成物を基材に塗布する方法としては、配向性ポリマー組成物を基材に塗布する方法と同様の方法が挙げられる。塗布された光配向膜形成用組成物から、溶媒を除去する方法としては例えば、自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥及び減圧乾燥法等が挙げられる。

10

【0202】

偏光を照射するには、基材上に塗布された光配向膜形成用組成物から、溶媒を除去したものに直接、偏光UVを照射する形式でも、基材側から偏光を照射し、偏光を透過させて照射する形式でもよい。また、当該偏光は、実質的に平行光であると特に好ましい。照射する偏光の波長は、光反応性基を有するポリマー又はモノマーの光反応性基が、光エネルギーを吸収し得る波長領域のものがよい。具体的には、波長250~400nmの範囲のUV(紫外線)が特に好ましい。当該偏光照射に用いる光源としては、キセノンランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、KrF、ArF等の紫外光レーザー等が挙げられ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ及びメタルハライドランプがより好ましい。これらの中でも、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ及びメタルハライドランプが、波長313nmの紫外線の発光強度が大きいため好ましい。光源からの光を、適当な偏光子を通過して照射することにより、偏光UVを照射することができる。かかる偏光子としては、偏光フィルターやグラントムソン、グランテーラー等の偏光プリズムやワイアーグリッドタイプの偏光子を用いることができる。

20

【0203】

ラビング又は偏光照射を行う時に、マスキングを行えば、液晶化合物の配向の方向が異なる複数の領域(パターン)を形成することもできる。

【0204】

グルブ(groove)配向膜は、膜表面に凹凸パターン又は複数のグルブ(溝)を有する膜である。等間隔に並んだ複数の直線状のグルブを有する膜に重合性液晶化合物を塗布した場合、その溝に沿った方向に液晶分子が配向する。

30

【0205】

グルブ配向膜を得る方法としては、感光性ポリイミド膜表面にパターン形状のスリットを有する露光用マスクを介して露光後、現像及びリソフ処理を行って凹凸パターンを形成する方法、表面に溝を有する板状の原盤に、硬化前のUV硬化樹脂の層を形成し、形成された樹脂層を基材へ移してから硬化する方法、及び、基材に形成した硬化前のUV硬化樹脂の膜に、複数の溝を有するロール状の原盤を押し当てて凹凸を形成し、その後硬化する方法等が挙げられる。

【0206】

重合性液晶化合物を塗膜平面に対して垂直方向に配向させる配向規制力を示す材料としては、上述した配向性ポリマー等の他にパーカルオロアルキル等のフッ素系ポリマー及びシラン化合物並びにそれらの縮合反応により得られるポリシロキサン化合物等を用いてよい。

40

【0207】

配向膜を形成する材料としてシラン化合物を使用する場合には、表面張力を低下させやすく、配向膜に隣接する層との密着性を高めやすい観点から、構成元素にSi元素とC元素とを含む化合物が好ましく、シラン化合物を好適に使用することができる。シラン化合物としては、後述する非イオン性シラン化合物や、後述するイオン性化合物として例示されるようなシラン含有イオン性化合物等が使用可能であり、これらのシラン化合物を使用

50

することにより垂直配向規制力を高めることができる。これらのシラン化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その他材料と混合して使用してもよい。シラン化合物が非イオン性シラン化合物である場合には、垂直配向規制力を高めやすい観点から分子末端にアルキル基を有するシラン化合物が好ましく、炭素数3～30のアルキル基を有するシラン化合物がより好ましい。

【0208】

配向膜（配向性ポリマーを含む配向膜又は光配向膜）の厚みは、通常10～10000nmの範囲であり、好ましくは10～1000nmの範囲であり、より好ましくは10～500nm以下であり、さらに好ましくは10～300nm、特に好ましい50～250nmの範囲である。

10

【0209】

重合性液晶組成物の塗膜は、配向膜を用いずに基材上に直接形成してもよい。基材上に直接、重合性液晶組成物の塗膜が形成される場合、配向膜を形成する工程を必要としないため、生産効率や生産コストの面において有利である。この場合、色素含有層の形成用の重合性液晶組成物は、通常、配向促進剤を含む。配向促進剤とは、所望の方向への重合性液晶化合物の液晶配向を促進させる材料を意味する。

【0210】

重合性液晶化合物の垂直方向への配向を促進させる配向促進剤としては、非金属原子からなるイオン性化合物及び非イオン性シラン化合物等が挙げられる。色素含有層を形成する重合性液晶組成物が、非金属原子からなるイオン性化合物及び非イオン性シラン化合物のうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、非金属原子からなるイオン性化合物及び非イオン性シラン化合物をともに含むことがより好ましい。

20

【0211】

色素含有層を形成する重合性液晶組成物が、非金属原子からなるイオン性化合物を含む場合、色素含有層の形成用の重合性液晶組成物を用いて基材上に形成された乾燥塗膜には、静電相互作用によって重合性液晶化合物に対する垂直配向規制力が発現し、乾燥塗膜内において重合性液晶化合物が基材表面に対して垂直方向に配向する傾向にある。これにより、重合性液晶化合物が垂直配向した状態を保持して色素含有層を形成することができる。

【0212】

非金属原子からなるイオン性化合物としては、例えば、オニウム塩（より具体的には、窒素原子がプラスの電荷を有する第四級アンモニウム塩、第三級スルホニウム塩、及びリン原子がプラスの電荷を有する第四級ホスホニウム塩等）が挙げられる。これらのオニウム塩のうち、重合性液晶化合物の垂直配向性をより向上させ得る観点から第四級オニウム塩が好ましく、入手性及び量産性を向上させる観点から、第四級ホスホニウム塩又は第四級アンモニウム塩がより好ましい。オニウム塩は分子内に2つ以上の第四級オニウム塩部位を有していてもよく、オリゴマー又はポリマーであってもよい。

30

【0213】

イオン性化合物の分子量は、100以上10,000以下であることが好ましい。分子量が上記範囲内であると、重合性液晶組成物の塗布性を確保したまま重合性液晶化合物の垂直配向性を向上させやすい。イオン性化合物の分子量は、より好ましくは500以下、さらに好ましくは300以下である。

40

【0214】

イオン性化合物のカチオン成分としては、例えば、無機のカチオン及び有機のカチオンが挙げられる。中でも、重合性液晶化合物の配向欠陥を生じ難いことから、有機のカチオンが好ましい。有機のカチオンとしては、例えば、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン及びホスホニウムカチオン等が挙げられる。

【0215】

イオン性化合物は一般的に対アニオンを有する。上記カチオン成分の対イオンとなるア

50

ニオン成分としては、例えば、無機のアニオン及び有機のアニオンが挙げられる。中でも、重合性液晶化合物の配向欠陥を生じ難いことから、有機のアニオンが好ましい。なお、カチオンとアニオンとは、必ずしも一対一の対応となっている必要があるわけではない。

【0216】

アニオン成分としては、具体的に例えば、以下のものが挙げられる。

クロライドアニオン [C 1⁻] 、

プロマイドアニオン [B r⁻] 、

ヨーダイドアニオン [I⁻] 、

テトラクロロアルミネートアニオン [A l C l 4⁻] 、

ヘプタクロロジアルミネートアニオン [A l 2 C l 7⁻] 、

テトラフルオロボレートアニオン [B F 4⁻] 、

ヘキサフルオロホスフェートアニオン [P F 6⁻] 、

パークロレートアニオン [C l O 4⁻] 、

ナイトレートアニオン [N O 3⁻] 、

アセテートアニオン [C H 3 C O O⁻] 、

トリフルオロアセテートアニオン [C F 3 C O O⁻] 、

フルオロスルホネートアニオン [F S O 3⁻] 、

メタンスルホネートアニオン [C H 3 S O 3⁻] 、

トリフルオロメタンスルホネートアニオン [C F 3 S O 3⁻] 、

p - トルエンスルホネートアニオン [p - C H 3 C 6 H 4 S O 3⁻] 、

ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン [(F S O 2) 2 N⁻] 、

ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン [(C F 3 S O 2) 2 N⁻] 、

トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタニドアニオン [(C F 3 S O 2) 3 C⁻] 、

10

20

30

40

ヘキサフルオロアーセネートアニオン [A s F 6⁻] 、

ヘキサフルオロアンチモネートアニオン [S b F 6⁻] 、

ヘキサフルオロニオベートアニオン [N b F 6⁻] 、

ヘキサフルオロタンタレートアニオン [T a F 6⁻] 、

ジメチルホスフィネートアニオン [(C H 3) 2 P O O⁻] 、

(ポリ)ハイドロフルオロフルオライドアニオン [F (H F) n⁻] (例えば、n は 1

30

~ 3 の整数を表す。) 、

ジシアナミドアニオン [(C N) 2 N⁻] 、

チオシアニアニオン [S C N⁻] 、

パーフルオロブタンスルホネートアニオン [C 4 F 9 S O 3⁻] 、

50

ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン [(C 2 F 5 S O 2) 2 N⁻] 、

パーフルオロブタノエートアニオン [C 3 F 7 C O O⁻] 、及び、

40

(トリフルオロメタンスルホニル)(トリフルオロメタンカルボニル)イミドアニオン [(C F 3 S O 2) (C F 3 C O) N⁻] 。

【0217】

イオン性化合物の具体例は、上記カチオン成分とアニオン成分との組合せから適宜選択することができる。具体的なカチオン成分とアニオン成分の組合せである化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0218】

(ピリジニウム塩)

N - ヘキシリルピリジニウム ヘキサフルオロホスフェート、

N - オクチルピリジニウム ヘキサフルオロホスフェート、

N - メチル - 4 - ヘキシリルピリジニウム ヘキサフルオロホスフェート、

N - ブチル - 4 - メチルピリジニウム ヘキサフルオロホスフェート、

N - オクチル - 4 - メチルピリジニウム ヘキサフルオロホスフェート、

50

- N - ヘキシリピリジニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 N - オクチルピリジニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 N - メチル - 4 - ヘキシリピリジニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 N - ブチル - 4 - メチルピリジニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 N - オクチル - 4 - メチルピリジニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 N - ヘキシリピリジニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 N - オクチルピリジニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 N - メチル - 4 - ヘキシリピリジニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 N - ブチル - 4 - メチルピリジニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 N - オクチル - 4 - メチルピリジニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 N - ヘキシリピリジニウム p - トルエンスルホネート、
 N - オクチルピリジニウム p - トルエンスルホネート、
 N - メチル - 4 - ヘキシリピリジニウム p - トルエンスルホネート、
 N - ブチル - 4 - メチルピリジニウム p - トルエンスルホネート、及び、
 N - オクチル - 4 - メチルピリジニウム p - トルエンスルホネート。
【0219】
 (イミダゾリウム塩)
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスフェート、
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム p - トルエンスルホネート、
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム メタンスルホネート、等。
【0220】
 (ピロリジニウム塩)
 N - ブチル - N - メチルピロリジニウム ヘキサフルオロホスフェート、
 N - ブチル - N - メチルピロリジニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 N - ブチル - N - メチルピロリジニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 N - ブチル - N - メチルピロリジニウム p - トルエンスルホネート、等。
【0221】
 (アンモニウム塩)
 テトラブチルアンモニウム ヘキサフルオロホスフェート、
 テトラブチルアンモニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 テトラヘキシリアンモニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 トリオクチルメチルアンモニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 (2 - ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、
 テトラブチルアンモニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 テトラヘキシリアンモニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 トリオクチルメチルアンモニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 (2 - ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、
 テトラブチルアンモニウム p - トルエンスルホネート、
 テトラヘキシリアンモニウム p - トルエンスルホネート、
 トリオクチルメチルアンモニウム p - トルエンスルホネート、
 (2 - ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウム p - トルエンスルホネート、
 (2 - ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウム ジメチルホスフィネート、

1 - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1 , 1 , 1 - トリブチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1 , 1 , 1 - トリメチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 - (3 - トリメトキシシリルブチル) - 1 , 1 , 1 - トリブチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 - (3 - トリメトキシシリルブチル) - 1 , 1 , 1 - トリメチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

N - { (3 - トリエトキシシリルプロピル)カルバモイルオキシエチル } - N , N , N - トリメチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、及び、 10

N - [2 - { 3 - (3 - トリメトキシシリルプロピルアミノ) - 1 - オキソプロポキシエチル } - N , N , N - トリメチルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド。

【0222】

(ホスホニウム塩)

トリブチル(2 - メトキシエチル)ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

トリブチルメチルホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 , 1 , 1 - トリメチル - 1 - [(トリメトキシシリル)メチル] ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、 20

1 , 1 , 1 - トリメチル - 1 - [2 - (トリメトキシシリル)エチル] ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 , 1 , 1 - トリメチル - 1 - [3 - (トリメトキシシリル)プロピル] ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 , 1 , 1 - トリメチル - 1 - [4 - (トリメトキシシリル)ブチル] ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 , 1 , 1 - トリブチル - 1 - [(トリメトキシシリル)メチル] ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、

1 , 1 , 1 - トリブチル - 1 - [2 - (トリメトキシシリル)エチル] ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、及び、 30

1 , 1 , 1 - トリブチル - 1 - [3 - (トリメトキシシリル)プロピル] ホスホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド。

【0223】

これらのイオン性化合物はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

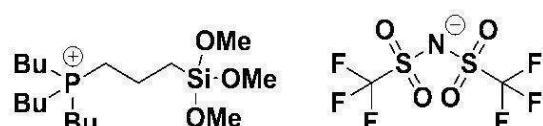
【0224】

重合性液晶化合物の垂直配向性をより向上させ得る観点から、イオン性化合物はカチオン部位の分子構造中にSi元素及び/又はF元素を有していることが好ましい。イオン性化合物がカチオン部位の分子構造中にSi元素及び/又はF元素を有していると、イオン性化合物を色素含有層の表面に偏析させやすくなる。中でも、構成する元素が全て非金属元素であるイオン性化合物として、下記イオン性化合物(I-i)~(I-iiii)等が好ましい。

【0225】

(イオン性化合物(I-i))

【化28】



【0226】

10

20

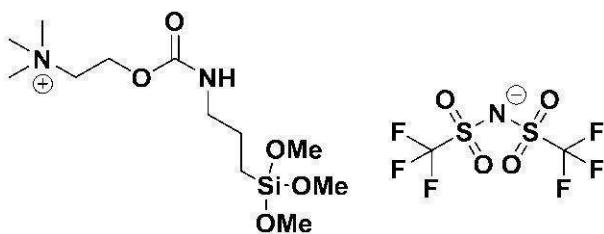
30

40

50

(イオン性化合物(I-iii))

【化29】

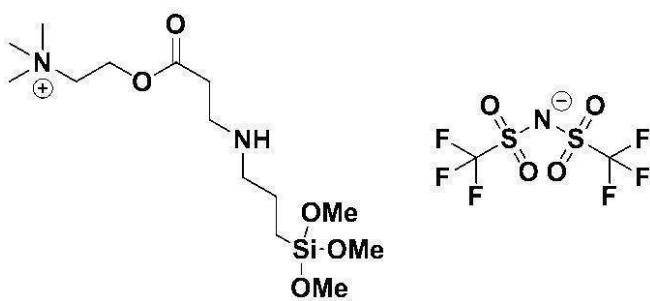


【0227】

10

(イオン性化合物(I-iii))

【化30】



20

【0228】

重合性液晶化合物の垂直配向性を向上させる方法として、例えば、ある程度鎖長の長いアルキル基を有する界面活性剤を用いて基材表面を処理する方法が知られている（例えば、「液晶便覧」の第2章 液晶の配向と物性（丸善株式会社発行）等を参照）。このような界面活性剤により液晶化合物の垂直配向性を向上させる方法はイオン性化合物にも適用することができる。すなわち、ある程度鎖長の長いアルキル基を有するイオン性化合物を用いて基材表面を処理することにより、重合性液晶化合物の垂直配向性を効果的に向上させることができる。

【0229】

30

具体的には、イオン性化合物が下記式(8)の関係を満たすことが好ましい。

$$5 < M < 16 \quad (8)$$

[式(8)中、Mは下記式(9)で表される。

M = (プラスの電荷を有する原子上に直接結合される置換基の内、分子鎖末端までの共有結合数が最も多い置換基の、プラスの電荷を有する原子から分子鎖末端までの共有結合数) ÷ (プラスの電荷を有する原子の数) (9)]

【0230】

イオン性化合物が上記式(8)の関係を満たすことにより、重合性液晶化合物の垂直配向性を効果的に向上させることができる。

【0231】

40

イオン性化合物の分子中にプラスの電荷を有する原子が2つ以上存在する場合、プラスの電荷を有する原子を2つ以上有する置換基については、基点として考えるプラスの電荷を有する原子から数えて最も近い別のプラスの電荷を有する原子までの共有結合数を、上記Mの定義に記載の「プラスの電荷を有する原子から分子鎖末端までの共有結合数」とする。また、イオン性化合物が繰返し単位を2つ以上有するオリゴマー・ポリマーである場合には、構成単位を一分子として考え、上記Mを算出する。プラスの電荷を有する原子が環構造に組み込まれている場合、環構造を経由して同プラスの電荷を有する原子に至るまでの共有結合数、又は環構造に結合している置換基の末端までの共有結合数のうち、共有結合数が多い方を上記Mの定義に記載の「プラスの電荷を有する原子から分子鎖末端までの共有結合数」とする。

50

【0232】

色素含有層を形成する重合性液晶組成物がイオン性化合物を含む場合、その含有量は、通常、重合性液晶組成物の固形分に対して0.01～5質量%であることが好ましく、0.05～4質量%であることがより好ましく、0.1～3質量%であることがさらに好ましい。イオン性化合物の含有量が上記範囲内であると、重合性液晶組成物の良好な塗布性を維持しながら、重合性液晶化合物の垂直配向性を効果的に促進させることができる。

【0233】

色素含有層を形成する重合性液晶組成物が非イオン性シラン化合物を含む場合、非イオン性シラン化合物が重合性液晶組成物の表面張力を低下させ、基材上に色素含有層の形成用の重合性液晶組成物から形成された乾燥塗膜においては、乾燥塗膜の基材とは反対側の面に非イオン性シラン化合物が存在し、重合性液晶化合物に対する垂直配向規制力を高め、乾燥塗膜内において重合性液晶化合物が基材表面に対して垂直方向に配向する傾向にある。これにより、重合性液晶化合物が垂直配向した状態を保持して色素含有層を形成することができる。

10

【0234】

非イオン性シラン化合物は、非イオン性であってSi元素を含む化合物である。非イオン性シラン化合物としては、例えば、ポリシランのようなケイ素ポリマー、シリコーンオイル及びシリコーンレジンのようなシリコーン樹脂、並びにシリコーンオリゴマー、シリセスシロキサン及びアルコキシシランのような有機無機シラン化合物（より具体的には、シランカップリング剤等）、レベリング剤として例示したシラン含有化合物等が挙げられる。

20

【0235】

非イオン性シラン化合物は、シリコーンモノマータイプのものであってもよく、シリコーンオリゴマー（ポリマー）タイプのものであってもよい。シリコーンオリゴマーを（単量体）-（単量体）コポリマーの形式で示すと、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー及び3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマーのようなメルカプトプロピル基含有のコポリマー；メルカプトメチルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、メルカプトメチルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、メルカプトメチルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー及びメルカプトメチルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマーのようなメルカプトメチル基含有のコポリマー；3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー及び3-メタクリロキシイルオプロピルメチルジエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマーのようなメタクリロイルオキシプロピル基含有のコポリマー；3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー及び3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマーのようなメタクリロイルオキシプロピル基含有のコポリマー；3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー及び3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー。

30

3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラエトキシシランコポリマー及び3-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラメトキシシランコポリマー。

40

50

シラン - テトラエトキシシランコポリマーのようなアクリロイルオキシプロピル基含有のコポリマー；ビニルトリメトキシシラン - テトラメトキシシランコポリマー、ビニルトリメトキシシラン - テトラエトキシシランコポリマー、ビニルトリエトキシシラン - テトラメトキシシランコポリマー、ビニルメチルジメトキシシラン - テトラメトキシシランコポリマー、ビニルメチルジエトキシシラン - テトラメトキシシランコポリマー及びビニルメチルジエトキシシラン - テトラエトキシシランコポリマーのようなビニル基含有のコポリマー；3 - アミノプロピルトリメトキシシラン - テトラメトキシシランコポリマー、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン - テトラエトキシシランコポリマー、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン - テトラエトキシシランコポリマー、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン - テトラメトキシシランコポリマー、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン - テトラメトキシシランコポリマー及び3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン - テトラエトキシシランコポリマーのようなアミノ基含有のコポリマー等が挙げられる。これらの非イオン性シラン化合物は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上組み合わせて用いてもよい。中でも、隣接する層との密着性をより向上させる観点から、シランカップリング剤が好ましい。10

【0236】

シランカップリング剤は、末端にビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド基、メルカプト基、イソシアネート基、カルボキシ基、及びヒドロキシ基からなる群から選択される少なくとも1種のような官能基と、少なくとも1つのアルコキシシリル基又はシラノール基とを有するSi元素を含む化合物である。これらの官能基を適宜選定することにより、色素含有層の機械的強度の向上、色素含有層の表面改質、色素含有層と隣接する層（例えば、基材）との密着性向上等の特異な効果を付与することが可能となる。密着性の観点からは、シランカップリング剤がアルコキシシリル基ともう1つの異なる反応基（例えば、上記官能基）とを有するシランカップリング剤であることが好ましい。さらに、シランカップリング剤が、アルコキシシリル基と極性基とを有するシランカップリング剤であることが好ましい。シランカップリング剤がその分子内に少なくとも1つのアルコキシシリル基と、少なくとも1つの極性基とを有すると、重合性液晶化合物の垂直配向性がより向上しやすく、垂直配向促進効果が顕著に得られる傾向にある。極性基としては、例えば、エポキシ基、アミノ基、イソシアヌレート基、メルカプト基、カルボキシ基及びヒドロキシ基が挙げられる。なお、極性基はシランカップリング剤の反応性を制御するために適宜置換基又は保護基を有していてもよい。20

【0237】

シランカップリング剤としては、具体的に例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2 - メトキシエトキシ）シラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - トリアエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - ブチリデン) プロピルアミン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、及び3 - グリシドキシプロピルエトキシジメチルシランが挙げられる。30

【0238】

市販のシランカップリング剤としては、例えば、K P 3 2 1、K P 3 2 3、K P 3 2 4

40 50

、 K P 3 2 6 、 K P 3 4 0 、 K P 3 4 1 、 X 2 2 - 1 6 1 A 、 K F 6 0 0 1 、 K B M - 1 0 0 3 、 K B E - 1 0 0 3 、 K B M - 3 0 3 、 K B M - 4 0 2 、 K B M - 4 0 3 、 K B E - 4 0 2 、 K B E - 4 0 3 、 K B M - 1 4 0 3 、 K B M - 5 0 2 、 K B M - 5 0 3 、 K B E - 5 0 2 、 K B E - 5 0 3 、 K B M - 5 1 0 3 、 K B M - 6 0 2 、 K B M - 6 0 3 、 K B M - 9 0 3 、 K B E - 9 0 3 、 K B E - 9 1 0 3 、 K B M - 5 7 3 、 K B M - 5 7 5 、 K B M - 9 6 5 9 、 K B E - 5 8 5 、 K B M - 8 0 2 、 K B M - 8 0 3 、 K B E - 8 4 6 、 及び K B E - 9 0 0 7 のような信越化学工業(株)製のシランカップリング剤が挙げられる。

【 0 2 3 9 】

色素含有層を形成する重合性液晶組成物が非イオン性シラン化合物を含む場合、その含有量は、通常、重合性液晶組成物の固形分に対して 0.01 質量% ~ 5 質量% であることが好ましく、0.05 質量% ~ 4 質量% であることがより好ましく、0.1 質量% ~ 3 質量% であることがさらに好ましい。非イオン性シラン化合物の含有量が上記範囲内であると、重合性液晶組成物の良好な塗布性を維持しながら、重合性液晶化合物の垂直配向性を効果的に促進させることができる。

【 0 2 4 0 】

色素含有層を形成する重合性液晶組成物が、イオン性化合物及び非イオン性シラン化合物の両方を含むことにより、基材上に上記重合性液晶組成物から形成された乾燥塗膜においては、イオン性化合物に由来する静電相互作用と、非イオン性シラン化合物に由来する表面張力の低下効果により、重合性液晶化合物の垂直配向がより促進されやすくなる。これにより、重合性液晶化合物がより精度よく垂直配向した状態を保持して色素含有層を形成することができる。

【 0 2 4 1 】

(位相差層を構成する延伸フィルム)

位相差層を構成する延伸フィルムとしては、従来公知のものを用いることができ、樹脂フィルムを一軸延伸又は二軸延伸することによって面内位相差を付与したものを用いることができる。樹脂フィルムとしては、トリアセチルセルロース及びジアセチルセルロース等のセルロース系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート及びポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリメチル(メタ)アクリレート及びポリエチル(メタ)アクリレート等のアクリル樹脂系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルスルホン系フィルム、ポリスルホン系フィルム、ポリイミド系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリノルボルネン系フィルム等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 2 4 2 】

(水平配向液晶層)

位相差層を構成する水平配向液晶層を形成するために用いる重合性液晶化合物としては、従来公知の重合性液晶化合物を用いることができる。中でも、いわゆる逆波長分散性を示す重合性液晶化合物が好ましく、そのような重合性液晶化合物としては、例えば、上記式(X)で示される化合物を好適に用いることができる。重合性液晶化合物は単独又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 2 4 3 】

水平配向液晶層の形成に用いる重合性液晶組成物中の重合性液晶化合物の含有量は、重合性液晶組成物の固形分 1 0 0 質量部に対して、例えば 7 0 ~ 9 9 . 5 質量部であり、好ましくは 8 0 ~ 9 9 質量部であり、より好ましくは 8 5 ~ 9 8 質量部であり、さらに好ましくは 9 0 ~ 9 5 質量部である。重合性液晶化合物の含有量が上記範囲内であれば、得られる水平配向液晶層の配向性の観点から有利である。

【 0 2 4 4 】

水平配向液晶層の形成に用いる重合性液晶組成物は、重合性液晶化合物に加えて、溶媒、光重合開始剤、レベリング剤、酸化防止剤、光増感剤等の添加剤をさらに含んでいてよい。これらの成分としては、色素含有層で用い得る成分として先に例示したものが挙げ

10

20

30

40

50

られ、それぞれ、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0245】

水平配向液晶層の形成に用いる重合性液晶組成物は、重合性液晶化合物と、溶媒や光重合開始剤等の重合性液晶化合物以外の成分とを所定温度で搅拌等することにより得ることができる。

【0246】

水平配向液晶層は、例えば、

水平配向液晶層の形成用の重合性液晶化合物を基材又は配向膜上に塗布して塗膜を得る工程、

上記塗膜を乾燥させて乾燥塗膜を形成する工程、及び、

乾燥塗膜に活性エネルギー線を照射し、水平配向液晶層を形成する工程を含む方法により製造することができる。

【0247】

重合性液晶組成物の塗膜の形成は、例えば、基材上や配向膜上等に水平配向液晶層の形成用の重合性液晶組成物を塗布することにより行うことができる。ここで用い得る基材としては、色素含有層の製造に用い得る基材として先に例示したもの用いることができる。

【0248】

配向膜は、重合性液晶化合物を塗膜平面に対して水平方向に配向させる水平配向規制力を有する水平配向膜を用いることができる。配向規制力は、配向膜の種類、表面状態やラビング条件等によって任意に調整することが可能であり、光配向性ポリマーから形成されている場合は、偏光照射条件等によって任意に調整することが可能である。このような材料としては、例えば、色素含有層の製造に用い得る配向膜として説明した配向性ポリマー等が挙げられる。水平配向膜は、水平配向規制力を有する材料と溶媒（例えば、色素含有層において例示した溶媒）とを含む組成物を基材に塗布し、溶媒除去後、塗膜に乾燥処理を施すことで得ることができる。水平配向膜としては、品質の観点から光配向膜を用いることが好ましい。

【0249】

乾燥方法としては、自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥、及び減圧乾燥法等が挙げられる。生産性の面からは加熱乾燥が好ましく、その場合の加熱温度は、溶媒を除去でき、かつ、重合性液晶化合物の相転移温度以上であることが好ましい。かかる工程における手順や条件は、色素含有層の製造で採用し得る手順及び条件が挙げられる。

【0250】

得られた乾燥塗膜に活性エネルギー線（より具体的には、紫外線等）を照射し、重合性液晶化合物が塗膜平面に対して水平方向に配向した状態を保持したまま、重合性液晶化合物を重合させることにより、水平配向液晶層が形成される。重合方法としては、色素含有層の製造で採用し得る方法が挙げられる。

【0251】

（偏光層を構成する延伸フィルム）

偏光層は、吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸フィルムであってもよい。このような延伸フィルムで構成された偏光層は、通常、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを吸収異方性を有する色素で染色することにより、その吸収異方性を有する色素を吸着させる工程、吸収異方性を有する色素が吸着されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、及びホウ酸水溶液による処理後に水洗する工程を経て製造することができる。偏光層は、片面又は両面に接着剤を介して透明保護フィルムを積層した偏光板として、光学積層体に組み込まれてもよい。

【0252】

ポリビニルアルコール系樹脂は、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することによって得られる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルの

10

20

30

40

50

他、酢酸ビニルとそれに共重合可能な他の単量体との共重合体が用いられる。酢酸ビニルに共重合可能な他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類、アンモニウム基を有するアクリルアミド類等が挙げられる。

【0253】

ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常85～100モル%程度であり、好ましくは98モル%以上である。ポリビニルアルコール系樹脂は変性されていてもよく、例えば、アルデヒド類で変性されたポリビニルホルマールやポリビニルアセタールも使用することができる。ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、通常1,000～10,000程度であり、好ましくは1,500～5,000の範囲である。

10

【0254】

このようなポリビニルアルコール系樹脂を製膜したものが、偏光層の原反フィルムとして用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂を製膜する方法は、特に限定されるものでなく、公知の方法で製膜することができる。ポリビニルアルコール系原反フィルムの膜厚は、例えば、10～150μm程度とすることができます。

【0255】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの一軸延伸は、吸収異方性を有する色素による染色の前、染色と同時、又は染色の後で行うことができる。一軸延伸を染色の後で行う場合、この一軸延伸は、ホウ酸処理の前に行ってもよいし、ホウ酸処理中に行ってもよい。また、これらの複数の段階で一軸延伸を行うことも可能である。一軸延伸にあたっては、周速の異なるロール間で一軸に延伸してもよいし、熱ロールを用いて一軸に延伸してもよい。また一軸延伸は、大気中で延伸を行う乾式延伸であってもよいし、溶媒を用い、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを膨潤させた状態で延伸を行う湿式延伸であってもよい。延伸倍率は、通常3～8倍程度である。

20

【0256】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの吸収異方性を有する色素による染色は、例えば、吸収異方性を有する色素を含有する水溶液に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬する方法によって行われる。

【0257】

吸収異方性を有する色素として、具体的には、ヨウ素や二色性の有機染料が用いられる。二色性の有機染料としては、C.I.DIRECT RED 39等のジスアゾ化合物からなる二色性直接染料、及び、トリスアゾ、テトラキスアゾ等の化合物からなる二色性直接染料等が挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、染色処理前に、水への浸漬処理を施しておくことが好ましい。

30

【0258】

吸収異方性を有する色素としてヨウ素を用いる場合は通常、ヨウ素及びヨウ化カリウムを含有する水溶液に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬して染色する方法が採用される。この水溶液におけるヨウ素の含有量は、水100質量部あたり、通常、0.01～1質量部程度である。また、ヨウ化カリウムの含有量は、水100質量部あたり、通常、0.5～20質量部程度である。染色に用いる水溶液の温度は、通常20～40程度である。また、この水溶液への浸漬時間（染色時間）は、通常20～1,800秒程度である。

40

【0259】

一方、吸収異方性を有する色素として二色性の有機染料を用いる場合は通常、水溶性二色性染料を含む水溶液にポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬して染色する方法が採用される。この水溶液における二色性の有機染料の含有量は、水100質量部あたり、通常、 1×10^{-4} ～10質量部程度であり、好ましくは 1×10^{-3} ～1質量部であり、さらに好ましくは 1×10^{-3} ～ 1×10^{-2} 質量部である。この水溶液は、硫酸ナトリウム等の無機塩を染色助剤として含んでいてもよい。染色に用いる二色性染料を含む水溶液の温度は、通常、20～80程度である。また、この水溶液への浸漬時間（染色時

50

間)は、通常、10~1,800秒程度である。

【0260】

吸収異方性を有する色素による染色後のホウ酸処理は通常、染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液に浸漬する方法により行うことができる。このホウ酸水溶液におけるホウ酸の含有量は、水100質量部あたり、通常2~15質量部程度であり、好ましくは5~12質量部である。吸収異方性を有する色素としてヨウ素を用いた場合には、このホウ酸水溶液はヨウ化カリウムを含有することが好ましく、その場合のヨウ化カリウムの含有量は、水100質量部あたり、通常0.1~15質量部程度であり、好ましくは5~12質量部である。ホウ酸水溶液への浸漬時間は、通常60~1,200秒程度であり、好ましくは150~600秒、さらに好ましくは200~400秒である。ホウ酸処理の温度は、通常50以上であり、好ましくは50~85、さらに好ましくは60~80である。

【0261】

ホウ酸処理後のポリビニルアルコール系樹脂フィルムは通常、水洗処理される。水洗処理は、例えば、ホウ酸処理されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムを水に浸漬する方法により行うことができる。水洗処理における水の温度は、通常5~40程度である。また浸漬時間は、通常1~120秒程度である。

【0262】

水洗後に乾燥処理が施されて、偏光層が得られる。乾燥処理は例えば、熱風乾燥機や遠赤外線ヒーターを用いて行うことができる。乾燥処理の温度は、通常30~100程度であり、好ましくは50~80である。乾燥処理の時間は、通常60~600秒程度であり、好ましくは120~600秒である。乾燥処理により、偏光層の水分率は実用程度にまで低減される。その水分率は、通常5~20重量%程度であり、好ましくは8~15重量%である。水分率が5重量%を下回ると、偏光層の可撓性が失われ、偏光層がその乾燥後に損傷したり、破断したりすることがある。また、水分率が20重量%を上回ると、偏光層の熱安定性が悪くなる可能性がある。

【0263】

こうしてポリビニルアルコール系樹脂フィルムに、一軸延伸、吸収異方性を有する色素による染色、ホウ酸処理、水洗及び乾燥をして得られる偏光層の厚みは、好ましくは5~40μmである。

【0264】

(吸収異方性を有する色素を基材フィルムに塗布して形成した偏光層)

吸収異方性を有する色素を基材フィルムに塗布して形成した偏光層としては、液晶性及び吸収異方性を有する色素を含む組成物、又は、吸収異方性を有する色素と重合性液晶とを含む組成物を基材フィルムに塗布して得られる偏光層が挙げられる。基材フィルムとしては、色素含有層の製造に用い得る基材として先に例示したものが挙げられる。

【0265】

上記のようにして形成した基材フィルムと偏光層との合計厚みは小さい方が好ましいが、小さすぎると強度が低下し、加工性に劣る傾向があるため、通常20μm以下であり、好ましくは5μm以下であり、より好ましくは0.5~3μmである。

【0266】

上記偏光層としては、具体的には、特開2013-33249号公報等に記載の偏光層が挙げられる。

【0267】

上記ようにして得られた偏光層(延伸フィルム、吸収異方性を有する色素を基材フィルムに塗布して形成した偏光層)は、その片面又は両面に、接着剤を介して透明保護フィルムを積層した偏光板とした状態で光学積層体に組み込まれてもよい。透明保護フィルムを構成する上記第2保護フィルム152及び第2ハードコート層162としては、色素含有層の製造に用い得る基材として先に例示したもの、及び、後述する保護フィルム及びハードコート層として例示したものを好適に用いることができる。吸収異方性を有する色素を

10

20

30

40

50

基材フィルムに塗布して形成した偏光層では、上記した基材フィルムを透明保護フィルムとしてもよい。

【0268】

(ハードコート層(第1ハードコート層))

ハードコート層(第1ハードコート層)は、色素含有層の表面を保護するために、色素含有層の偏光層側とは反対側に設けることができる。ハードコート層は、好ましくは、任意の適切な紫外線硬化型樹脂の硬化物層である。紫外線硬化型樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。ハードコート層は、必要に応じて、任意の適切な添加剤を含み得る。当該添加剤の代表例としては、無機系微粒子及び/又は有機系微粒子が挙げられる。微粒子を含むことにより、例えば、適切な屈折率を備え得る。

10

【0269】

ハードコート層の厚みは、任意の適切な値に設定し得る。好ましくは50μm以下であり、より好ましくは1~50μmであり、さらに好ましくは1~40μmであり、特に好ましくは1~30μmである。ハードコート層の鉛筆硬度は、好ましくは4H以上であり、さらに好ましくは5H~8Hである。

20

【0270】

ハードコート層は、代表的には、保護フィルム(第1保護フィルム)等の基材上にハードコート処理を施して積層体とした状態で光学積層体に設けられる。基材は、後述する保護フィルムで説明する樹脂フィルムの他、上記した色素含有層の製造方法で用いた基材を採用し得る。

20

【0271】

ハードコート層は、色素含有層の表面、又は、保護フィルムの表面に上記した紫外線硬化型樹脂を塗布して形成してもよい。

【0272】

(保護フィルム(第1保護フィルム))

保護フィルム(第1保護フィルム)は、色素含有層の表面を保護するために、色素含有層の偏光層側とは反対側に設けることができる。保護フィルムとしては、任意の適切なフィルムを採用し得る。当該フィルムの主成分となる材料の具体例としては、トリアセチルセルロース(TAC)等のセルロース系樹脂、ポリエステル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエーテルスルホン系、ポリスルホン系、ポリスチレン系、ポリノルボルネン系、ポリオレフィン系、(メタ)アクリル系、アセテート系等の透明樹脂等が挙げられる。また、(メタ)アクリル系、ウレタン系、(メタ)アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコーン系等の熱硬化型樹脂又は紫外線硬化型樹脂等も挙げられる。この他にも、例えば、シロキサン系ポリマー等のガラス質系ポリマーも挙げられる。また、特開2001-343529号公報(国際公開2001/37007号)に記載のポリマーフィルムも使用できる。このフィルムの材料としては、例えば、側鎖に置換又は非置換のイミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換又は非置換のフェニル基並びにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が使用でき、例えば、イソブテンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを有する樹脂組成物が挙げられる。当該ポリマーフィルムは、例えば、上記樹脂組成物の押出成形物であり得る。本明細書において(メタ)アクリル系とは、アクリル系及び/又はメタクリル系をいう。

30

【0273】

上記(メタ)アクリル系樹脂としては、Tg(ガラス転移温度)が、好ましくは115以上、より好ましくは120以上、さらに好ましくは125以上、特に好ましくは130以上である。耐久性に優れ得るからである。上記(メタ)アクリル系樹脂のTgの上限値は特に限定されないが、成形性等の観点から、好ましくは170以下である。

40

【0274】

上記(メタ)アクリル系樹脂としては、本発明の効果を損わない範囲内で、任意の適切

50

な（メタ）アクリル系樹脂を採用し得る。例えば、ポリメタクリル酸メチル等のポリ（メタ）アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸エステル-（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸メチル-スチレン共重合体（M S樹脂等）、脂環族炭化水素基を有する重合体（例えば、メタクリル酸メチル-メタクリル酸シクロヘキシル共重合体、メタクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸ノルボルニル共重合体等）が挙げられる。好ましくは、ポリ（メタ）アクリル酸メチル等のポリ（メタ）アクリル酸C 1 - 6アルキルが挙げられる。より好ましくは、メタクリル酸メチルを主成分（50 ~ 100重量%、好ましくは70 ~ 100重量%）とするメタクリル酸メチル系樹脂が挙げられる。

10

【0275】

上記（メタ）アクリル系樹脂の具体例としては、例えば、三菱レイヨン社製のアクリペットV HやアクリペットV R L 20 A、特開2004-70296号公報に記載の分子内に環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂、分子内架橋や分子内環化反応により得られる高T g（メタ）アクリル系樹脂が挙げられる。

【0276】

上記（メタ）アクリル系樹脂として、高い耐熱性、高い透明性、高い機械的強度を有する点で、ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂が特に好ましい。

【0277】

上記ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂としては、特開2000-230016号公報、特開2001-151814号公報、特開2002-120326号公報、特開2002-254544号公報、特開2005-146084号公報等に記載の、ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂が挙げられる。

20

【0278】

上記ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂は、質量平均分子量（重量平均分子量と称することもある）が、好ましくは1000 ~ 2000000、より好ましくは5000 ~ 1000000、さらに好ましくは10000 ~ 500000、特に好ましくは5000 ~ 500000である。

【0279】

上記ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂は、耐久性の観点から、T g（ガラス転移温度）が、好ましくは115以上、より好ましくは125以上、さらに好ましくは130以上、特に好ましくは135、最も好ましくは140以上である。上記ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂のT gの上限値は特に限定されないが、成形性等の観点から、好ましくは170以下である。

30

【0280】

保護フィルムは、透明で、色付きが無いことが好ましい。保護フィルムの波長590nmにおける厚み方向の位相差値R t h（590）は、好ましくは-90nm ~ +90nm、より好ましくは-80nm ~ +80nm、さらに好ましくは-70nm ~ +70nmである。

40

【0281】

保護フィルムの偏光層側とは反対側の表面には、ハードコート処理、反射防止処理、スティッキング防止処理、アンチグレア処理等を行ってもよい。

【0282】

保護フィルムの厚みは、任意の適切な厚みを採用することができるが、好ましくは200μm以下であり、より好ましくは1 ~ 200μmであり、さらに好ましくは3 ~ 150μmであり、特に好ましくは5 ~ 100μmである。

【0283】

（貼合層）

光学積層体に設けられる貼合層は、公知の粘着剤層又は接着剤層を用いることができる。

50

【0284】

粘着剤層は、粘着剤を用いて形成された層である。本明細書において粘着剤とは、それ自体をパネル等の被着体に張り付けることで接着性を発現するものであり、いわゆる感圧型接着剤と称されるものである。粘着剤としては、従来公知の光学的な透明性に優れる粘着剤を特に制限なく用いることができ、例えば、アクリル系、ウレタン系、シリコーン系、ポリビニルエーテル系等のベースポリマーを有する粘着剤を用いることができる。粘着剤層の厚みは3μm以上であってもよく、5μm以上であってもよく、また、35μm以下であってもよく、30μm以下であってもよい。

【0285】

粘着剤層は、紫外線吸収剤、イオン性化合物等を用いた帯電防止剤、溶媒、架橋触媒、粘着付与樹脂（タッキファイナー）、可塑剤、軟化剤、染料、顔料、無機フィラー等の添加剤を含んでいてもよい。

【0286】

接着剤層は、接着剤中の硬化性成分を硬化させることによって形成することができる。接着剤層を形成するための接着剤としては、感圧型接着剤（粘着剤）以外の接着剤であって、例えば、水系接着剤、紫外線硬化型接着剤等の活性エネルギー線硬化型接着剤が挙げられる。

【実施例】

【0287】

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によつて限定されるものではない。実施例及び比較例中の「%」及び「部」は、特記しない限り、質量%及び質量部である。

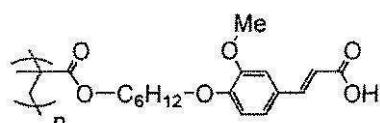
【0288】

<水平配向液晶層（位相差層）の作製>

(1) 水平配向膜形成用組成物の調製

下記構造の光配向性材料5部（重量平均分子量：30000）とシクロペンタノン（溶媒）95部とを成分として混合し、得られた混合物を80で1時間攪拌することにより、水平配向膜形成用組成物を得た。

【化31】



30

【0289】

(2) 重合性液晶化合物の調製

下記分子構造を有する重合性液晶化合物（X1）及び重合性液晶化合物（X2）を、それぞれ調製した。重合性液晶化合物（X1）は、特開2010-31223号公報に記載の方法に準じて製造した。また、重合性液晶化合物（X2）は、特開2009-173893号公報に記載の方法に準じて製造した。

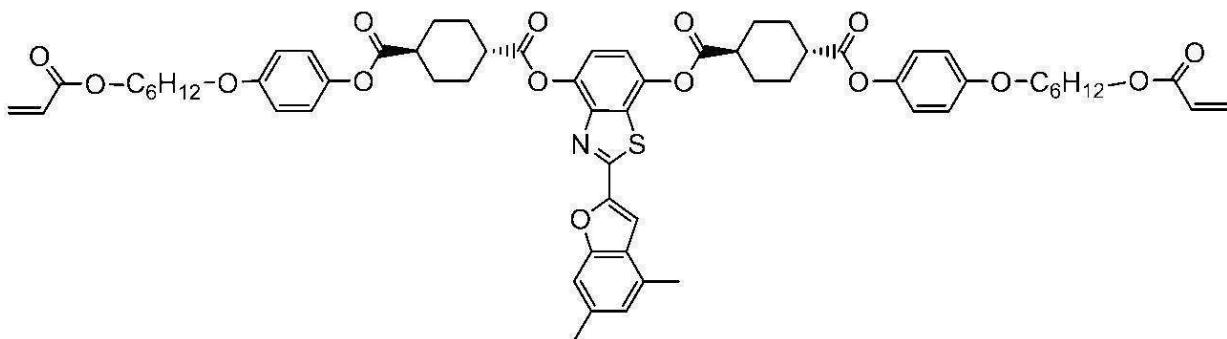
40

【0290】

重合性液晶化合物（X1）：

50

【化32】

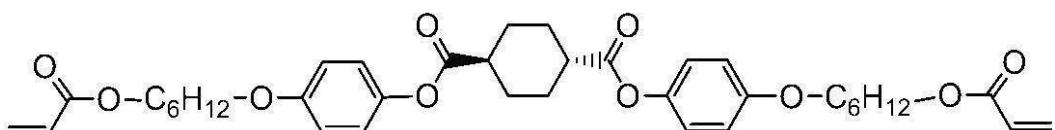


10

【0291】

重合性液晶化合物(X2)：

【化33】



20

テトラヒドロフラン50mLに重合性液晶化合物(X1)1mgを溶解させて溶液を得た。得られた溶液を光路長1cmの測定用セルに入れて測定用試料とした。測定用試料を紫外可視分光光度計(株式会社島津製作所製「UV-2450」)にセットして吸収スペクトルを測定し、得られた吸収スペクトルから極大吸収となる波長を読み取ったところ、波長300~400nmの範囲における吸収極大波長maxは350nmであった。

【0293】

(3) 水平配向液晶層の形成用の重合性液晶組成物(A1)の調製

重合性液晶化合物(X1)及び重合性液晶化合物(X2)を質量比90:10で混合し、混合物を得た。得られた混合物100部に対して、レベリング剤「BYK-361N」(B M C h e m i e 社製)0.1部と、光重合開始剤として2-ジメチルアミノ-2-ベンジル-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン(B A S F ジャパン株式会社製「イルガキュア(登録商標)369(Irg369)」)6部を添加した。さらに、固形分濃度が13%となるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加した。この混合物を80で1時間攪拌することにより、水平配向液晶層の形成用の重合性液晶組成物(A1)を得た。

【0294】

(4) 水平配向液晶層の作製

日本ゼオン株式会社製のCOPフィルム(ZF-14-50)上に、コロナ処理を実施した後、上記で得た水平配向膜形成用組成物をバーコーター塗布し、80で1分間乾燥し、偏光UV照射装置(S P O T C U R E S P - 9; ウシオ電機株式会社製)を用いて、波長313nmにおける積算光量:100mJ/cm²で偏光UV露光を実施し、水平配向膜を得た。得られた水平配向膜の膜厚をエリプソメータで測定したところ、200nmであった。

【0295】

続いて、水平配向膜上にバーコーターを用いて上記で得た重合性液晶組成物(A1)を塗布し、120で60秒間加熱した後、高圧水銀ランプ(ユニキュアVB-15201BY-A、ウシオ電機株式会社製)を用いて、重合性液晶組成物(A1)を塗布した面から紫外線を照射(窒素雰囲気下、波長365nmにおける積算光量:500mJ/cm²)することにより、水平配向液晶層を形成し、COPフィルム/水平配向膜/水平配向液晶層の層構造を有する積層構造体(A1)を得た。COPフィルムに位相差がないことを

30

40

40

50

確認した後、王子計測機器株式会社製の K O B R A - W P R を用いて、積層構造体 (A 1) の波長 4 5 0 n m 及び波長 5 5 0 n m における面内位相差値 R e A (4 5 0) 及び R e A (5 5 0) を測定したところ、R e A (5 5 0) は 1 3 9 n m であり、R e A (4 5 0) / R e A (5 5 0) を算出したところ、0 . 8 7 であった。

【 0 2 9 6 】

< 色素含有層の作製 >

(5) 色素含有層の形成用の重合性液晶組成物 (C 1) の調製

以下に示すとおり、下記重合性液晶化合物 (X 3) 及び重合性液晶化合物 (X 4) を質量比 9 0 : 1 0 で混合した重合性液晶化合物の混合体 1 0 0 部に対して、レベリング剤「 F - 5 5 6 」 (D I C 社製) を 0 . 2 5 部、下記二色性色素 A を 0 . 9 部、光重合開始剤として 2 - ジメチルアミノ - 2 - ベンジル - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタン - 1 - オン (B A S F ジャパン株式会社製「イルガキュア (登録商標) 3 6 9 (I r g 3 6 9) 」) を 6 部添加した。さらに、固体分濃度が 2 5 % となるように o - キシレンを添加した。この混合物を 8 0 で 3 0 分間攪拌することにより、色素含有層の形成用の重合性液晶組成物 (C 1) を得た。

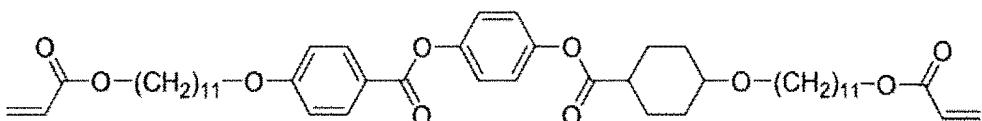
【 0 2 9 7 】

重合性液晶化合物 (X 3) 及び (X 4) は、l u b 等、R e c l . T r a v . C h i m . P a y s - B a s 、1 1 5 、3 2 1 - 3 2 8 (1 9 9 6) 記載の方法にしたがって合成した。

【 0 2 9 8 】

重合性液晶化合物 (X 3) :

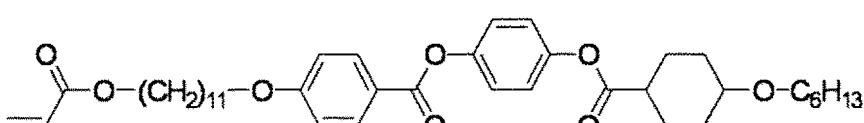
【 化 3 4 】



【 0 2 9 9 】

重合性液晶化合物 (X 4) :

【 化 3 5 】



【 0 3 0 0 】

二色性色素 A (極大吸収波長 5 9 2 n m (クロロホルム溶液中で測定)) :

【 化 3 6 】



【 0 3 0 1 】

(6) 色素含有層 1 の作製

シランカップリング剤「 K B E - 9 1 0 3 」 (信越化学工業株式会社製) を、エタノールと水を 9 : 1 (重量比) の割合で混合した混合溶媒に溶解させ、固体分濃度が 1 % の垂直配向膜形成用組成物を得た。日本ゼオン株式会社製の C O P フィルム (Z F - 1 4 - 5 0) 上にハードコート層 (H C 層) が形成された H C - C O P フィルム 1 を準備した。この H C - C O P フィルム 1 のハードコート層側にコロナ処理を実施した後、垂直配向膜形成用組成物をバーコーター塗布し、1 2 0 で 1 分間乾燥し、垂直配向膜を得た。得られ

10

20

30

40

50

た垂直配向膜の膜厚をエリプソメータで測定したところ、100 nmであった。

【0302】

続いて、得られた垂直配向膜上に重合性液晶組成物(C1)を、バーコーターを用いて塗布し、120で1分間乾燥した後、高圧水銀ランプ(ユニキュアVB-15201B Y-A、ウシオ電機株式会社製)を用いて、重合性液晶組成物(C1)を塗布した面側から紫外線を照射(窒素雰囲気下、波長365 nmにおける積算光量:500 mJ/cm²)することにより、色素含有層1を形成し、COPフィルム/ハードコート層/垂直配向膜/色素含有層1の層構造を有する積層構造体(D1)を得た。色素含有層1の厚みをエリプソメータ(日本分光株式会社製M-220)で測定したところ、0.6 μmであった。

10

【0303】

(7) 色素含有層1の吸光度測定

厚み25 μmの感圧式の粘着剤層(リンテック社製)を介して、上記(6)で得た積層構造体(D1)と、縦4 cm×横4 cm×厚み0.7 mmのガラスとを貼合して測定用サンプルを得た。測定用サンプルは、積層構造体(D1)の色素含有層1側がガラス側となるように作製した。測定用サンプルを紫外可視分光光度計(株式会社島津製作所製「UV-2450」)にセットし、波長400~750 nmの吸収極大波長(max)、上記した式(1)及び式(2)中の吸光度AxC及びAxC(z=60)を決定した。吸光度AxCは、測定用サンプルの波長800 nmにおける吸光度がゼロとなるように補正した後に測定した。AxC(z=60)についても、測定用サンプルをセットして傾斜させ、波長800 nmの吸光度がゼロとなるように補正した後に測定した。波長400~750 nmの吸収極大波長(max)は598 nmであり、AxCは0.005であり、AxC(z=60)は0.073であり、AxC(z=60)/AxCは14.6であった。

20

【0304】

(8) 色素含有層2の作製

バーコーターを変更し、重合性液晶組成物(C1)の塗布厚みを変更したこと以外は、色素含有層1と同様にして色素含有層2を作製し、COPフィルム/ハードコート層/垂直配向膜/色素含有層2の層構造を有する積層構造体(D2)を得た。色素含有層2の厚みをエリプソメータ(日本分光株式会社製M-220)で測定したところ、1.2 μmであった。

30

【0305】

(9) 色素含有層2の吸光度測定

色素含有層1の吸光度測定と同様にして色素含有層2の吸光度を測定した。波長400~750 nmの吸収極大波長(max)は598 nmであり、AxCは0.010であり、AxC(z=60)は0.15であり、AxC(z=60)/AxCは15.0であった。

40

【0306】

(10) 色素含有層の形成用の重合性液晶組成物(C2)の調製

二色性色素Aの部数を重合性液晶化合物の混合体100部に対して1.8部に変更したこと以外は重合性液晶組成物(C1)の調製と同様にして、色素含有層の形成用の重合性液晶組成物(C2)を得た。

40

【0307】

(11) 色素含有層3の作製

重合性液晶組成物(C1)を重合性液晶組成物(C2)に変更したこと以外は色素含有層1の作製と同様にして、色素含有層3を形成し、COPフィルム/ハードコート層/垂直配向膜/色素含有層3の層構造を有する積層構造体(D3)を得た。色素含有層3の厚みをエリプソメータ(日本分光株式会社製M-220)で測定したところ、0.6 μmであった。

【0308】

(12) 色素含有層3の吸光度測定

50

色素含有層 1 の吸光度測定と同様にして色素含有層 3 の吸光度を測定した。波長 400 ~ 750 nm の吸収極大波長 (max) は 598 nm であり、A × C は 0.010 であり、A × C (z = 60) は 0.15 であり、A × C (z = 60) / A × C は 15.0 であった。

【0309】

(13) 色素含有層 4 の作製

バーコーターを変更し、重合性液晶組成物 (C2) の塗布厚みを変更したこと以外は、色素含有層 3 と同様にして色素含有層 4 を作製し、COP フィルム / ハードコート層 / 垂直配向膜 / 色素含有層 4 の層構造を有する積層構造体 (D4) を得た。色素含有層 4 の厚みをエリプソメータ (日本分光株式会社製 M-220) で測定したところ、1.2 μm であった。

【0310】

(14) 色素含有層 4 の吸光度測定

色素含有層 1 の吸光度測定と同様にして色素含有層 4 の吸光度を測定した。波長 400 ~ 750 nm の吸収極大波長 (max) は 598 nm であり、A × C は 0.010 であり、A × C (z = 60) は 0.28 であり、A × C (z = 60) / A × C は 28.0 であった。

【0311】

(15) 水系接着剤の調製

水 100 部に対し、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール [株式会社クラレから入手した商品名「KL-318」] を 3 部溶解し、その水溶液に水溶性エポキシ樹脂であるポリアミドエポキシ系添加剤 [田岡化学工業株式会社から入手した商品名「スミレーズレジン (登録商標) 650 (30)」、固体分濃度 30% の水溶液] を 1.5 部添加して、水系接着剤を調製した。

【0312】

(16) 紫外線硬化型接着剤組成物の調製

下記に示すカチオン硬化性成分 a1 ~ a3 及びカチオン重合開始剤を混合した後、下記に示すカチオン重合開始剤及び増感剤をさらに混合し、得られた混合物を脱泡して、紫外線硬化型接着剤組成物を調製した。なお、下記の配合量は固体分量に基づく。

・カチオン硬化性成分 a1 (70 部) :

3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (商品名: CEL2021P、株式会社ダイセル製)

・カチオン硬化性成分 a2 (20 部) :

ネオペンチルグリコールジグリジルエーテル (商品名: EX-211、ナガセケムテックス株式会社製)

・カチオン硬化性成分 a3 (10 部) :

2-エチルヘキシルグリジルエーテル (商品名: EX-121、ナガセケムテックス株式会社製)

・カチオン重合開始剤 (2.25 部 (固体分量)) :

商品名: CPI-100 (サンアプロ株式会社製) の 50% プロピレンカーボネート溶液

・増感剤 (2 部) :

1,4-ジエトキシナフタレン

【0313】

<偏光板の作製>

(17) 偏光層の作製

厚み 20 μm のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを延伸し、ヨウ素で染色することにより、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにヨウ素が吸着配向した偏光層 (厚み 8 μm) を得た。かかる延伸におけるトータル延伸倍率は 5.2 倍であった。

【0314】

10

20

30

40

50

(18) 偏光板の作製

環状ポリオレフィン系樹脂フィルム（COPフィルム）（厚み13μm）の片面にハードコート層（HC層）（厚み3μm）が形成されたハードコート環状オレフィン系樹脂フィルム（HC-COPフィルム2）を準備した。このHC-COPフィルム2はHC層側表面の鉛筆硬度が5Bであった。上記（17）で得た偏光層の一方の面に、上記（15）で調製した水系接着剤を介して、このHC-COPフィルム2のCOPフィルム側（HC層側とは反対側）を貼合した。このHC-COPフィルム2の波長550nmにおける面内位相差値Re（550）は0（ゼロ）nmであり、積分球式光線透過率測定装置（スガ試験機株式会社製「Haze Meter Hz-V3」）を用いて、JIS K7105に準拠して、全光線透過率Ht（%）を測定すると、0.1%であった。

10

【0315】

偏光板の偏光層側を入射面として分光光度計（V7100、日本分光製）を用いて光学特性を確認したところ、視感度補正単体透過率は42.1%、視感度補正偏光度は99.996%、単体色相aは-1.1、単体色相bは3.7であった。

【0316】

<光学積層体（製造中間体）の作製>

〔実施例1〕

（光学積層体（E1）の作製）

ハードコート層が設けられた保護フィルムとして、環状ポリオレフィン系樹脂フィルム（COPフィルム）（厚み13μm）の片面にハードコート層（HC層）（厚み3μm）が形成されたハードコート環状オレフィン系樹脂フィルム（厚み16μm）（以下、「16HC-COPフィルム」ということがある。）を用意した。この16HC-COPフィルムはHC層側表面の鉛筆硬度が3Bであった。この16HC-COPフィルムのハードコート層側にはプロテクトフィルムを貼合した。16HC-COPフィルムのCOPフィルム側（ハードコート層側とは反対側）に、上記（16）で調製した紫外線硬化型接着剤組成物（厚み2μm）を介して、上記で得た積層構造体（D1）を、色素含有層側が16HC-COPフィルム側となるように貼合した。その後、積層構造体（D1）側（COPフィルム側）から、ベルトコンベア付き紫外線照射装置（ランプは、フュージョンUVシステムズ社製の“Hバルブ”使用）により、UVA域では照射強度が390W/cm²、積算光量が420mJ/cm²となるように、UVB域では400mW/cm²、積算光量が400mJ/cm²となるように、紫外線を照射して紫外線硬化型接着剤組成物を硬化させて接着剤層を形成して積層体を得た。この積層体は、プロテクトフィルム/ハードコート層（鉛筆硬度3B）/COPフィルム/接着剤層（紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層）/色素含有層1/垂直配向膜/ハードコート層/COPフィルムの層構造を有する。続いて、得られた積層体のCOPフィルム（ZF-14-50）を剥離し、露出した面に、粘着剤層（リンテック社製、感圧式粘着剤、5μm）を介して、上記（18）で得た偏光板のHC-COPフィルム2側を貼合した。

20

30

30

【0317】

次に、上記の積層体に貼合した偏光板の偏光層側に、粘着剤層（リンテック社製、感圧式粘着剤、5μm）を介して、上記（4）で得た積層構造体（A1）を、水平配向液晶層側が偏光板側となるように貼合し、COPフィルム（ZF-14-50）を剥離して光学積層体（E1）を得た。この際、偏光層の吸收軸と水平配向液晶層の遅相軸とのなす角が45°となるように貼合した。光学積層体（E1）の層構造は、プロテクトフィルム/ハードコート層（鉛筆硬度3B）/COPフィルム/接着剤層（紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層）/色素含有層1/垂直配向膜/ハードコート層/粘着剤層/ハードコート層（鉛筆硬度5B）/COPフィルム/接着剤層（水系接着剤の硬化物層）/偏光層/粘着剤層/水平配向液晶層（位相差層）/水平配向膜である。この光学積層体（E1）に用いた粘着剤層は、積分球式光線透過率測定装置（スガ試験機株式会社製「Haze Meter Hz-V3」）を用いて、JIS K7105に準拠して、全光線透過率Ht（%）を測定すると、0.1%であった。

40

50

【0318】

〔実施例2〕

(光学積層体(E2)の作製)

積層構造体(D1)を積層構造体(D2)に変更したこと、紫外線硬化型接着剤組成物を、粘着剤層(リンテック社製、感圧式粘着剤、5μm)に変更し、積層構造体(D2)との貼合後の紫外線照射を行わなかったこと以外は、光学積層体(E1)の作製と同様にして、光学積層体(E2)を作製した。光学積層体(E2)の層構造は、プロテクトフィルム/ハードコート層(鉛筆硬度3B)/COPフィルム/粘着剤層/色素含有層2/垂直配向膜/ハードコート層/粘着剤層/ハードコート層(鉛筆硬度5B)/COPフィルム/接着剤層(水系接着剤の硬化物層)/偏光層/粘着剤層/水平配向液晶層(位相差層)/水平配向膜である。この光学積層体(E2)に用いた粘着剤層はいずれも、積分球式光線透過率測定装置(スガ試験機株式会社製「Haze Meter Hz-V3」)を用いて、JIS K7105に準拠して、全光線透過率Ht(%)を測定すると、0.1%であった。

10

【0319】

〔実施例3~5〕

積層構造体(D1)を積層構造体(D2)~(D4)に変更したこと以外は、光学積層体(E1)の作製と同様にして、光学積層体(E3)~(E5)を作製した。

20

【0320】

<垂直配向液晶層の作製>

(19) 垂直配向液晶層1の作製

重合性液晶化合物であるPalio color LC242(BASF社登録商標)100部に対して、レベリング剤としてF-556を0.1部、及び重合開始剤としてイルガキュア369を3部添加した。固体分濃度が13%となるようにシクロペニタノンを添加して、重合性液晶組成物(C3)を得た。次に、重合性液晶組成物(C3)を用いたこと以外は、上記(6)で説明した色素含有層1の作製と同様にして、ハードコート層上に形成した垂直配向膜上に垂直配向液晶層1を形成して、積層構造体(D5)を得た。

【0321】

(20) 垂直配向液晶層1の厚み方向の位相差の測定

垂直配向液晶層1における重合性液晶化合物の配向状態を確認するため、COPフィルムに位相差がないことを確認した上で、王子計測機器株式会社製KOBRA-WPRを使用して、積層構造体(D5)の厚み方向の位相差値を、垂直配向液晶層1の厚み方向の位相差値RthCとして測定した。なお、上記計測機器では可視光に異方的な吸収を有するフィルムの位相差を測定することができないため、参考として、二色性色素を除いた垂直配向液晶硬化膜のRthC()を測定した。測定においては、積層構造体(D5)への光の入射角を変化させて、垂直配向液晶層1の正面位相差値、及び進相軸を中心に40°傾斜させたときの位相差値を測定した。各波長における平均屈折率は、日本分光株式会社製のエリプソメータM-220を用いて測定した。また、垂直配向液晶層1の厚みは浜松ホトニクス株式会社製のOptical NanoGauge膜厚計C12562-01を使用して測定した。上記で測定した正面位相差値、進相軸を中心に40°傾斜させたときの位相差値、平均屈折率、垂直配向液晶層1の厚みの値から、王子計測機器技術資料(<http://www.oji-keisoku.co.jp/products/kobra/reference.html>)を参考に3次元屈折率を算出した。得られた3次元屈折率から、上記した式(7)にしたがって、垂直配向液晶層1の厚み方向の位相差値RthC()を算出した。その結果、RthC(550)は-70nmであり、RthC(450)/RthC(550)は1.10であった。

30

40

【0322】

(21) 垂直配向液晶層2の作製

バーコーターを変更し、重合性液晶組成物(C3)の塗布厚みを変更したこと以外は、垂直配向液晶層1の作製と同様にして垂直配向液晶層2を形成し、積層構造体(D6)を

50

得た。

【0323】

(22) 垂直配向液晶層2の厚み方向の位相差の測定

垂直配向液晶層1の厚み方向の位相差の測定と同様にして垂直配向液晶層2の厚み方向の位相差値RthC()を算出した。その結果、RthC(550)は-140nmであり、RthC(450)/RthC(550)は1.10であった。

【0324】

<光学積層体の作製>

〔実施例6〕

(光学積層体(F1)の作製)

10

実施例1で作製した光学積層体(E1)の積層構造体(A1)の水平配向膜側に、上記(16)で調製した紫外線硬化型接着剤を用いて形成された接着剤層(厚み2μm)を介して、上記(19)で作製した積層構造体(D5)を、垂直配向液晶層1側が光学積層体(E1)側となるように貼合した。その後、積層構造体(D5)側(COPフィルム側)から、ベルトコンベア付き紫外線照射装置(ランプは、フュージョンUVシステムズ社製の“Hバルブ”使用)により、UVA域では照射強度が390W/cm²、積算光量が420mJ/cm²となるように、UVB域では400mW/cm²、積算光量が400mJ/cm²となるように、紫外線を照射して紫外線硬化型接着剤組成物を硬化させて接着剤層を形成し、COPフィルム(ZF-14-50)を剥離して光学積層体(F1)を得た。光学積層体(F1)の層構造は、プロテクトフィルム/ハードコート層(鉛筆硬度3B)/COPフィルム/接着剤層(紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層)/色素含有層1/垂直配向膜/ハードコート層/粘着剤層/ハードコート層(鉛筆硬度5B)/COPフィルム/接着剤層(水系接着剤の硬化物層)/偏光層/粘着剤層/水平配向液晶層(位相差層)/水平配向膜/接着剤層(紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層)/垂直配向液晶層1/垂直配向膜/ハードコート層である。

20

【0325】

(粘着剤層付き光学積層体(G1)の作製)

光学積層体(F1)の積層構造体(D5)の垂直配向液晶層側に、粘着剤層(リンテック社製、感圧式粘着剤、25μm)を貼合して、粘着剤層付き光学積層体(G1)を得た。粘着剤層付き光学積層体(G1)の層構造は、プロテクトフィルム/ハードコート層(鉛筆硬度3B)/COPフィルム/接着剤層(紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層)/色素含有層1/垂直配向膜/ハードコート層/粘着剤層/ハードコート層(鉛筆硬度5B)/COPフィルム/接着剤層(水系接着剤の硬化物層)/偏光層/粘着剤層/水平配向液晶層(位相差層)/水平配向膜/接着剤層(紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物層)/垂直配向液晶層1/垂直配向膜/ハードコート層/粘着剤層である。

30

【0326】

〔実施例7～9〕

光学積層体(E1)を表1に示す光学積層体(実施例3～5で得た光学積層体)に変更したこと以外は、光学積層体(F1)及び粘着剤層付き光学積層体(G1)の作製と同様にして、光学積層体(F2)～(F4)及び粘着剤層付き光学積層体(G2)～(G4)を作製した。

40

【0327】

〔実施例10〕

垂直配向液晶層を積層するために用いた積層構造体(D5)を上記(21)で作製した積層構造体(D6)に変更したこと以外は、光学積層体(F2)及び粘着剤層付き光学積層体(G2)の作製と同様にして、光学積層体(F5)及び粘着剤層付き光学積層体(G5)を作製した。

【0328】

〔実施例11〕

光学積層体(E1)を実施例2で得た光学積層体(E2)に変更したこと以外は、光学

50

積層体（F2）及び粘着剤層付き光学積層体（G2）の作製と同様にして、光学積層体（F6）及び粘着剤層付き光学積層体（G6）を作製した。

【0329】

〔比較例1〕

（光学積層体（F7）の作製）

上記（18）で作製した偏光板の16H C - C O P フィルムのハードコート層側にプロテクトフィルムを貼合し、偏光層側に、粘着剤層（リンテック社製、感圧式粘着剤、5 μm）を介して、上記（4）で得た積層構造体（A1）を、水平配向液晶層側が偏光板側となるように貼合し、C O P フィルム（Z F - 14 - 50）を剥離して光学積層体（E6）を得た。光学積層体（E6）の層構造は、プロテクトフィルム／ハードコート層（鉛筆硬度5B）／C O P フィルム／接着剤層（水系接着剤の硬化物層）／偏光層／粘着剤層／水平配向液晶層（位相差層）／水平配向膜である。この光学積層体（E6）に用いた粘着剤層は、積分球式光線透過率測定装置（スガ試験機株式会社製「H a z e M e t e r H z - V 3」）を用いて、J I S K 7 1 0 5に準拠して、全光線透過率H t（%）を測定すると、0.1%であった。

10

【0330】

上記で得た光学積層体（E6）の積層構造体（A1）の水平配向膜側に、粘着剤層（リンテック社製、感圧式粘着剤、5 μm）を介して、上記（6）で作製した積層構造体（D1）を、色素含有層1側が光学積層体（E1）側となるように貼合し、C O P フィルムを剥離して光学積層体（F7）を得た。光学積層体（F7）の層構造は、プロテクトフィルム／ハードコート層（鉛筆硬度5B）／C O P フィルム／接着剤層（水系接着剤の硬化物層）／偏光層／粘着剤層／水平配向液晶層（位相差層）／水平配向膜／粘着剤層／色素含有層1／垂直配向膜／ハードコート層である。

20

【0331】

垂直配向液晶層1の厚み方向の位相差の測定と同様にして色素含有層1の厚み方向の位相差値R t h C（）を算出した。その結果、R t h C（550）は-70 nmであり、R t h C（450）/R t h C（550）は1.10であった。

【0332】

（粘着剤層付き光学積層体（G7）の作製）

光学積層体（F7）の積層構造体（D1）の垂直配向液晶層側に、粘着剤層（リンテック社製、感圧式粘着剤、25 μm）を貼合して、粘着剤層付き光学積層体（G7）を得た。粘着剤層付き光学積層体（G7）の層構造は、プロテクトフィルム／ハードコート層（鉛筆硬度5B）／C O P フィルム／接着剤層（水系接着剤の硬化物層）／偏光層／粘着剤層／水平配向液晶層（位相差層）／水平配向膜／粘着剤層／色素含有層1／垂直配向膜／ハードコート層／粘着剤層である。

30

【0333】

〔比較例2〕

積層構造体（D1）を上記（8）で作製した積層構造体（D2）に変更したこと以外は、光学積層体（F7）及び粘着剤層付き光学積層体（G7）の作製と同様にして、光学積層体（F8）及び粘着剤層付き光学積層体（G8）を作製した。

40

【0334】

垂直配向液晶層1の厚み方向の位相差の測定と同様にして色素含有層2の厚み方向の位相差値R t h C（）を算出した。その結果、R t h C（550）は-140 nmであり、R t h C（450）/R t h C（550）は1.10であった。

【0335】

〔比較例3〕

積層構造体（D1）を上記（19）で作製した積層構造体（D5）に変更したこと以外は、光学積層体（F7）及び粘着剤層付き光学積層体（G7）の作製と同様にして、光学積層体（F9）及び粘着剤層付き光学積層体（G9）を作製した。

【0336】

50

<評価>

(初期の粘着剤層付き光学積層体の評価)

SAMSUNG社製「Galaxy S5」より前面ガラス及び偏光板を除去して、表示装置を取り出した。上記の方法で作製した粘着剤層付き光学積層体の粘着剤層側を貼合し、プロテクトフィルムを剥がした。その後、表示装置の電源をOFFにした状態(黒表示時)で、正面方向及び斜め方向から視認した際の反射色相を確認し、下記に示す評価基準で評価した。結果を表1及び表2に示す。

[評価基準]

- A: 色味を感じない
- B: わずかに色味を感じる
- C: 色味を感じる
- D: より色味を感じる

10

【0337】

続いて、同じサンプルを用いて表示装置の電源をON輝度を最大とした上でブルーライトカット機能やカラーバランス変更等の画面表示色を変更する設定をすべてOFFにし、白画面を表示した状態(白表示時)で(HTMLのカラーコード#FFFFFFを表示した状態)、正面方向及び斜め方向から視認した際の色相を確認し、上記した評価基準で評価した。

【0338】

20

(耐熱試験後の粘着剤層付き光学積層体の評価)

上記の方法で作成した粘着剤層付き光学積層体を、温度80℃に設定したオーブンに入り、240時間保持する耐熱試験を行った。耐熱試験後の粘着剤層付き光学積層体について、初期の粘着剤層付き光学積層体の評価と同様の手順で評価した。結果を表1及び表2に示す。

【0339】

30

40

50

【表1】

	実施例					
	6	7	8	9	10	11
粘着剤層付き光学積層体	G1	G2	G3	G4	G5	G6
光学積層体	F1	F2	F3	F4	F5	F6
光学積層体（製造中間体）	E1	E3	E4	E5	E3	E2
色素含有層	1	2	3	4	2	1
用いた積層構造体	D1	D2	D3	D4	D2	D2
色素含有層の厚み[μm]	0.6	1.2	0.6	1.2	1.2	1.2
色素含有層のAxC	0.005	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
色素含有層のAxC(z=60)	0.073	0.15	0.15	0.28	0.15	0.15
色素含有層のAxC(z=60)/AxC	14.6	15.0	15.0	28.0	15.0	15.0
垂直配向液晶層	1	1	1	1	2	1
用いた積層構造体	D5	D5	D5	D5	D6	D5
垂直配向液晶層の厚み[μm]	0.6	0.6	0.6	0.6	1.2	0.6
垂直配向液晶層のRthC(550)[nm]	-70	-70	-70	-70	-140	-70
評価						
黒表示時	初期	正面	A	A	A	A
		斜め	A	A	A	B
耐熱試験後	正面	A	A	A	A	A
		斜め	A	A	A	B
白表示時	初期	正面	A	A	A	A
		斜め	B	A	A	A
耐熱試験後	正面	A	A	A	A	B
		斜め	B	A	A	A

【0340】

10

20

30

40

50

【表2】

	比較例		
	1	2	3
粘着剤層付き光学積層体	G7	G8	G9
光学積層体	F7	F8	F9
光学積層体（製造中間体）	E6	E6	E6
色素含有層	—	—	—
垂直配向液晶層	色素含有層1	色素含有層2	1
用いた積層構造体	D1	D2	D5
垂直配向液晶層の厚み[μm]	0.6	1.2	0.6
垂直配向液晶層のRthC(550)[nm]	-70	-140	-70
評価			
黒表示時	初期	正面	A
		斜め	C
	耐熱試験後	正面	C
		斜め	D
白表示時	初期	正面	A
		斜め	B
	耐熱試験後	正面	B
		斜め	C

【符号の説明】

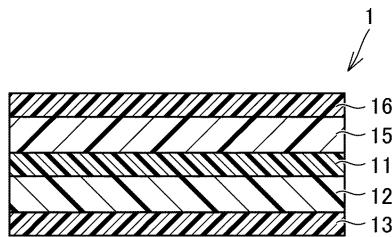
【0341】

1 光学積層体、5～7 光学積層体、11 色素含有層、12 偏光層、13 位相差層、15 保護フィルム（第1保護フィルム）、16 ハードコート層（第1ハードコート層）、17 垂直配向液晶層、20 第1積層体、152 第1保護フィルム、162 第2ハードコート層。

【図面】

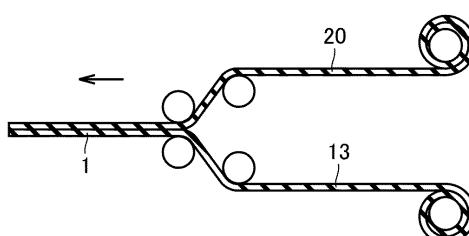
【図1】

図1



【図2】

図2



10

20

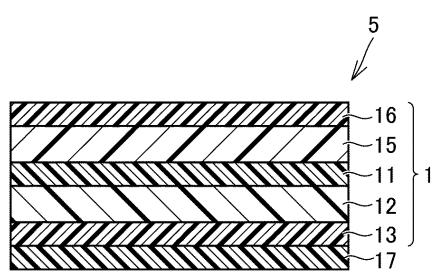
30

40

50

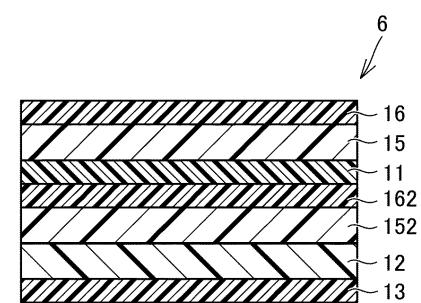
【図3】

図3



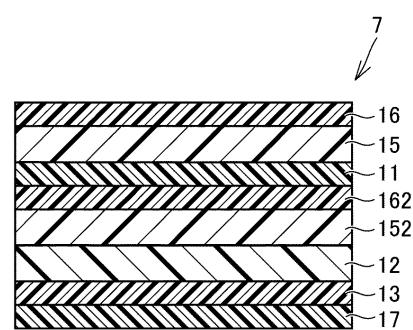
【図4】

図4



【図5】

図5



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)
G 0 9 F 9/00 (2006.01) G 0 9 F 9/00 3 1 3
F ターム(参考) 5C094 AA06 BA27 ED14 ED20 JA11
5G435 AA01 BB05 FF05 HH02 KK07