(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/039799 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/028046

(22) 国際出願日： 2019年7月17日(17.07.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-156191 2018年8月23日(23.08.2018) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 葛西 辰昌 (**KASAI, Tatsuaki**); 〒4450075 愛知県西尾市戸ヶ崎４丁目９番２５号 Aichi (JP). 幡中 伸行 (**HATANAKA, Nobuyuki**); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外 (**NAKAYAMA, Tohru** et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** LAMINATE INCLUDING HORIZONTALLY ALIGNED LIQUID CRYSTAL CURED FILM

(54) 発明の名称： 水平配向液晶硬化膜を含む積層体

(57) **Abstract:** This laminate comprises: a horizontally aligned liquid crystal cured film which is a cured product of a polymerizable liquid crystal composition including at least one polymerizable liquid crystal compound having a maximum absorption wavelength of 300-400 nm; a horizontally aligned film; and a cured resin layer, wherein the horizontally aligned liquid crystal cured film is a cured product of a polymerizable liquid crystal composition which is cured in a state in which the polymerizable liquid crystal composition is aligned in a horizontal direction with respect to the surface of the liquid crystal cured film, and satisfies formula (1): $Re(450)/Re(550) \leqq 1$ (1) [in formula (1), $Re(\lambda)$ represents an in-plane phase difference value of the horizontally aligned liquid crystal cured film at a wavelength of λ nm], and the cured resin layer has a thickness of 0.1-10 μm.

(57) 要約：少なくとも１種の波長３００～４００ｎｍの間に極大吸収波長を有する重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物の硬化物である水平配向液晶硬化膜、水平配向膜および硬化樹脂層を含み、 前記水平配向液晶硬化膜が、前記重合性液晶化合物が該液晶硬化膜平面に対して水平方向に配向した状態で硬化した重合性液晶組成物の硬化物であり、かつ、式（１）：Ｒｅ（４５０）／Ｒｅ（５５０）≦１ （１） ［式（１）中、Ｒｅ（λ）は波長λｎｍにおける水平配向液晶硬化膜の面内位相差値を表す］ を満たし、 前記硬化樹脂層の厚みが０．１～１０μｍである、積層体。

WO 2020/039799 A1

明　細　書

発明の名称 ： 水平配向液晶硬化膜を含む積層体

技術分野

[0001] 本発明は、水平配向液晶硬化膜を含む積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 楕円偏光板は、偏光板と位相差板とが積層された光学部材であり、例えば、有機ＥＬ画像表示装置等の平面状態で画像を表示する装置において、該装置を構成する電極での光反射を防止するために用いられている。この楕円偏光板を構成する位相差板としては、一般に、いわゆるλ／４板が用いられる。

[0003] 可視光の広い波長範囲で一様の位相差性能を発揮しやすい点で、楕円偏光板を構成する位相差板としては逆波長分散性を示すものが好適である。そのような位相差板として、逆波長分散性を示す重合性液晶化合物を、液晶硬化膜の平面に対して水平方向に配向させた状態で重合し、硬化させた水平配向液晶硬化膜からなる位相差板が知られている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１７－２７０５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 逆波長分散性を示す重合性液晶化合物は、一般に波長３００～４００ｎｍの間に光吸収を有している。そのような重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物の塗膜を基材上等に形成した後、塗布面側から紫外線等の光を照射することによって前記重合性液晶組成物の塗膜を硬化して液晶硬化膜を作製する場合、重合性液晶化合物が光を吸収してしまうことにより、重合性液晶組成物の塗膜深部まで十分な光量が到達し難く、得られる液晶硬化膜を含む位

相差板や楕円偏光板において光学特性に変化が生じるなど信頼性が悪化するという問題があった。上記特許文献１では、液晶硬化膜を形成するために主感光波長の異なる２種類以上の光重合開始剤を用いることにより、重合性液晶化合物による光吸収の影響を抑えて重合反応を行うことが提案されている。しかしながら、特に、近年ではディスプレイの適用用途の拡大に伴い、さらに過酷な条件下での信頼性を要求されており、より高い信頼性を有する液晶硬化膜の作製が大きな課題となっていた。

[0006] そこで、本発明は、高い光学特性を有し、かつ、過酷な環境下においても光学特性の変化が生じ難い、高い信頼性を有する逆波長分散性の水平配向液晶硬化膜を含む積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

［１］少なくとも１種の波長３００～４００ｎｍの間に極大吸収波長を有する重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物の硬化物である水平配向液晶硬化膜、水平配向膜および硬化樹脂層を含み、

前記水平配向液晶硬化膜が、前記重合性液晶化合物が該液晶硬化膜平面に対して水平方向に配向した状態で硬化した重合性液晶組成物の硬化物であり、かつ、式（１）：

Ｒｅ（４５０）／Ｒｅ（５５０）≦１　　（１）

［式（１）中、Ｒｅ（λ）は波長λｎｍにおける水平配向液晶硬化膜の面内位相差値を表す］

を満たし、

前記硬化樹脂層の厚みが０．１～１０μｍである、積層体。

［２］水平配向液晶硬化膜と、水平配向膜と、硬化樹脂層とがこの順に隣接して存在する、前記［１］に記載の積層体。

［３］水平配向液晶硬化膜の膜厚が０．５～５．０μｍである、前記［１］または［２］に記載の積層体。

［４］水平配向液晶硬化膜が式（２）：

１２０≦Ｒｅ（５５０）≦１７０　　（２）

を満たす、前記［１］～［３］のいずれかに記載の積層体。

［５］少なくとも１種の波長３００～４００ｎｍの間に極大吸収波長を有する重合性液晶化合物が重合性基として（メタ）アクリロイルオキシ基を有する、前記［１］～［４］のいずれかに記載の積層体。

［６］水平配向膜が光配向膜である、前記［１］～［５］のいずれかに記載の積層体。

［７］水平配向膜が光反応性基を有するポリマーおよび／またはモノマーを含む光配向膜形成用組成物の硬化物からなり、前記ポリマーおよび／またはモノマーが光反応性基としてシンナモイル基を含む、前記［１］～［６］のいずれかに記載の積層体。

［８］硬化樹脂層が光学的に等方的である、前記［１］～［７］のいずれかに記載の積層体。

［９］硬化樹脂層がアクリル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ウレタン樹脂、およびメラミン樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含んでなる、前記［１］～［８］のいずれかに記載の積層体。

［１０］粘接着剤層をさらに含み、水平配向液晶硬化膜、水平配向膜、硬化樹脂層、粘接着剤層がこの順に隣接して存在する、前記［１］～［９］のいずれかに記載の積層体。

［１１］前記［１］～［１０］のいずれかに記載の積層体と偏光フィルムとを含む、楕円偏光板。

［１２］前記積層体中の水平配向液晶硬化膜の遅相軸と、偏光フィルムの吸収軸との成す角が４５±５°である、前記［１１］に記載の楕円偏光板。

［１３］前記［１１］または［１２］に記載の楕円偏光板を含む、有機ＥＬ表示装置。

［１４］硬化樹脂層を形成する工程、

前記硬化樹脂層上に水平配向膜を形成する工程、および

前記水平配向膜上に水平配向液晶硬化膜を形成する工程

をこの順に含む、前記［１］～［１０］のいずれかに記載の積層体の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高い光学特性を有し、かつ、過酷な環境下においても光学特性の変化が生じ難い、高い信頼性を有する逆波長分散性の水平配向液晶硬化膜を含む積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の積層体は、波長３００～４００ｎｍの間に極大吸収波長を有する少なくとも１種の重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物の硬化物である水平配向液晶硬化膜、水平配向膜および硬化樹脂層を含む。本発明の積層体を構成する水平配向液晶硬化膜は、前記重合性液晶組成物に含まれる少なくとも１種の重合性液晶化合物が、得られる液晶硬化膜の平面に対して水平方向に配向した状態で硬化した重合性液晶組成物の硬化物であり、下記式（１）を満たす。

$$Re(450)/Re(550) \leqq 1 \qquad (1)$$

［式（１）中、Ｒｅ（λ）は波長λｎｍにおける水平配向液晶硬化膜の面内位相差値を表す］。

[0010] 本発明において水平配向液晶硬化膜は、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重合性液晶化合物から形成される。

このような逆波長分散性を示す重合性液晶化合物は、一般に波長３００～４００ｎｍの間に極大吸収波長を有しており、そのような重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物を基材上に塗布し、塗布面側から紫外線等の光を照射して液晶硬化膜を作製する場合、重合性液晶化合物が光を吸収することにより、重合性液晶組成物の塗膜の深部（すなわち、塗膜の基材側）まで十分な光量が到達し難くなる。このため、重合性液晶組成物の塗膜、特にその深部には未硬化の重合性モノマーやオリゴマーが残留しやすくなり、そのような

未硬化成分は高温または高温多湿などの過酷な環境下において、位相差板や楕円偏光板を構成する際に液晶硬化膜に近接または隣接して設けられる粘接着剤層等に拡散しやすく、該位相差板や楕円偏光板の光学特性に変化を生じる要因となると考えられる。

[0011] これに対して、本発明の積層体は硬化樹脂層を含むことにより、水平配向液晶硬化膜中に未硬化の重合性モノマーやオリゴマーが存在していても、得られる水平配向液晶硬化膜を含む位相差板や楕円偏光板において該液晶硬化膜に近接して設けられる粘接着剤層等への未硬化成分の拡散を抑制することができるため、高い光学特性を有し、かつ、高温または高温多湿などの過酷な環境下においても光学特性の変化を生じ難い、高い信頼性を示す積層体となり得る。

[0012] 本発明において、水平配向液晶硬化膜は逆波長分散性を示す上記式（１）を満たす。逆波長分散性が向上し、該水平配向液晶硬化膜と偏光板を含む楕円偏光板を表示装置に適用した場合の正面色相が向上するため、Ｒｅ（４５０）／Ｒｅ（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１未満、より好ましくは０．９５以下、さらに好ましくは０．９２以下である。なお、以下、本明細書における「正面反射色相の向上」に関する効果は、水平配向液晶硬化膜を含む楕円偏光板を表示装置に適用した際の正面反射色相における向上効果を意味する。

[0013] 上記面内位相差値は、水平配向液晶硬化膜の厚みｄによって、調整することができる。

面内位相差値は、上記式Ｒｅ（λ）＝（ｎｘ（λ）－ｎｙ（λ））×ｄ〔式中、ｎｘ（λ）は水平配向液晶硬化膜の膜面内における波長λでの主屈折率を表し、ｎｙ（λ）はｎｘと同一面内でｎｘの方向に対して直交する方向の波長λでの屈折率を表し、ｄは水平配向液晶硬化膜の膜厚を表す〕によって決定されることから、所望の面内位相差値（Ｒｅ（λ）：波長λ（ｎｍ）における水平配向液晶硬化膜の面内位相差値）を得るには、３次元屈折率と膜厚ｄとを調整すればよい。なお、３次元屈折率は、後述する重合性液晶化合

物の分子構造並びに配向状態に依存する。

[0014] 本発明の積層体において、水平配向液晶硬化膜は下記式（２）を満たすことが好ましい。

１２０ｎｍ≦Ｒｅ（５５０）≦１７０ｎｍ　　（２）

水平配向液晶硬化膜の面内位相差Ｒｅ（５５０）が式（２）の範囲内であると、これを含む積層体を表示装置に適用した際の正面反射色相の向上効果に優れる。面内位相差値のさらに好ましい範囲は、１３０ｎｍ≦Ｒｅ（５５０）≦１５０ｎｍである。

[0015] 水平配向液晶硬化膜の膜厚は、積層体の薄型化の観点から、好ましくは０．５～５．０μｍ、より好ましくは０．８～４μｍ、さらに好ましくは１．０～３．５μｍである。

[0016] 本発明において、水平配向液晶硬化膜を形成する少なくとも１種の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。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およびゲル化が進行するおそれがあるが、重合性液晶化合物の極大吸収波長が３００～４００ｎｍであると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および該反応活性種による重合性液晶化合物の重合反応およびゲル化の進行を有効に抑制できる。従って、重合性液晶組成物の長期安定性の点でも有利となり、得られる液晶硬化膜の配向性およ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。

[0017] 上記水平配向液晶硬化膜は、少なくとも１種の重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物の硬化物である。本発明の重合性液晶組成物に含まれる重合性液晶化合物は、重合性基、特に光重合性基を有する液晶化合物を意味する。重合性液晶化合物としては、上記式（１）および（２）を満たす液晶硬化膜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。

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などによって重合反応に関与し得る基のことをいう。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、オキシラニル基およ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メクチック液晶でもよい。重合性液晶化合物は単独または二種以上組み合わせて使用できる。

[0018] 重合性液晶化合物としては、下記（１）～（４）の特徴を有する化合物であることが好ましい。

（１）ネマチック相またはスメクチック相を形成し得る化合物である。

（２）該重合性液晶化合物の長軸方向（ａ）上にπ電子を有する。

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

（４）長軸方向（ａ）に存在するπ電子の合計をＮ（πａ）、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）で定義される重合性液晶化合物の長軸方向（ａ）のπ電子密度：

Ｄ（πａ）＝Ｎ（πａ）／Ｎ（Ａａ） （ｉ）

と、交差方向（ｂ）に存在するπ電子の合計をＮ（πｂ）、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（ｉｉ）で定義される重合性液晶化合物の交差方向（ｂ）のπ電子密度：

Ｄ（πｂ）＝Ｎ（πｂ）／Ｎ（Ａｂ） （ｉｉ）

とが、式（ｉｉｉ）

０≦〔Ｄ（πａ）／Ｄ（πｂ）〕＜１　　（ｉｉｉ）

の関係にある〔すなわち、交差方向（ｂ）のπ電子密度が、長軸方向（ａ）のπ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π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。

[0019] 重合性液晶化合物は、好ましくはネマチック相を形成しうる化合物である。

また、上記（１）～（４）の特徴において、長軸方向（ａ）およびπ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π電子数Ｎ（πａ）には、重合反応により消失するπ電子は含まない。

・長軸方向（ａ）上に存在するπ電子数Ｎ（πａ）には、長軸上のπ電子およびこれと共役するπ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π電子の数が含まれる。

・交差方向（ｂ）に存在するπ電子数Ｎ（πｂ）には、重合反応により消失するπ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、スメクチック相）を発現する。

[0020] 上記（１）～（４）を満たす重合性液晶化合物は、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、ネマチック相やスメ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またはスメ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、ネマチック相またはスメ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π電子と交差方向（ｂ）上のπ電子により紫外線を吸収する。ここで、交差方向(ｂ)上のπ電子により吸収される紫外線の吸収極大波長をλｂｍａｘとする。λｂｍａｘは通常３００ｎｍ～４００ｎｍである。π電子の密度は、上記式（ｉｉｉ）を満足していて、交差方向（ｂ）のπ電子密度が長軸方向（ａ）のπ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λｂｍａｘ）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λｂｍａｘ）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、好ましくは１．２以上、通常３０以下であり、例えば１０以下である。

[0021] 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）：

$$P^1-E^1-\left(B^1-G^1\right)_k-L^1-Ar-L^2-\left(G^2-B^2\right)_l-E^2-P^2 \quad (X)$$

で表される化合物が挙げられる。

[0022] 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表す。ここで言う芳香族基とは、該環構造が有するπ電子数がヒュッケル則に従い［４ｎ＋２］個であるものをさし、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い。二価の基Ａｒ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Ａｒ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Ａｒ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－などの二価の結合基で結合していてもよい。

G^1およびG^2はそれぞれ独立に、二価の芳香族基または二価の脂環式炭化水素基を表す。ここで、該二価の芳香族基また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、シアノ基またはニトロ基に置換されていてもよく、該二価の芳香族基また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、硫黄原子または窒素原子に置換されていてもよい。

L^1、L^2、B^1およびB^2はそれぞれ独立に、単結合または二価の連結基である。

ｋ、ｌは、それぞれ独立に０～３の整数を表し、１≦ｋ＋ｌの関係を満たす。ここで、２≦ｋ＋ｌである場合、B^1およびB^2、G^1および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および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、ここで、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$-CH_2-$は、－Ｏ－、－Ｓ－、$-SiH_2-$、－Ｃ（＝Ｏ）－で置換されていてもよい。

P^1およびP^2は互いに独立に、重合性基または水素原子を表し、少なくとも１つは重合性基である。

[0023] G^1およびG^2は、それぞれ独立に、好ましくは、ハロゲン原子および炭素数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、ハロゲン原子および炭素数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、または無置換の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、または無置換の１，４－ｔｒａｎｓ－シクロヘキサンジイル基である。

また、複数存在するＧ^{1}および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}またはＬ^{2}に結合するＧ^{1}および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。

[0024] Ｌ^{1}および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－、－Ｒ^{a1}ＯＲ^{a2}－、－Ｒ^{a3}ＣＯＯＲ^{a4}－、－Ｒ^{a5}ＯＣＯＲ^{a6}－、Ｒ^{a7}ＯＣ＝ＯＯＲ^{a8}－、－Ｎ＝Ｎ－、－ＣＲ^{c}＝ＣＲ^{d}－、またはＣ≡Ｃ－である。ここで、Ｒ^{a1}～Ｒ^{a8}はそれぞれ独立に単結合、または炭素数１～４のアルキレン基を表し、Ｒ^{c}およびＲ^{d}は炭素数１～４のアルキル基または水素原子を表す。Ｌ^{1}およびＬ^{2}はそれぞれ独立に、より好ましくは単結合、－ＯＲ$^{a2-1}$－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＯＯＲ$^{a4-1}$－、またはＯＣＯＲ$^{a6-1}$－である。ここで、Ｒ$^{a2-1}$、Ｒ$^{a4-1}$、Ｒ$^{a6-1}$はそれぞれ独立に単結合、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－のいずれかを表す。Ｌ^{1}およびＬ^{2}はそれぞれ独立に、さらに好ましくは単結合、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、またはＯＣＯ－である。

[0025] Ｂ^{1}および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－、－Ｒ^{a9}ＯＲ^{a10}－、－Ｒ^{a11}ＣＯＯＲ^{a12}－、－Ｒ^{a13}ＯＣＯＲ^{a14}－、またはＲ^{a15}ＯＣ＝ＯＯＲ^{a16}－である。ここで、Ｒ^{a9}～Ｒ^{a16}はそれぞれ独立に単結合、または炭素数１～４のアルキレン基を表す。Ｂ^{1}およびＢ^{2}はそれぞれ独立に、より好ましくは単結合、－ＯＲ$^{a10-1}$－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＯＯＲ$^{a12-1}$－、またはＯＣＯＲ$^{a14-1}$－である。ここで、Ｒ$^{a10-1}$、Ｒ$^{a12-1}$、Ｒ$^{a14-1}$はそれぞれ独立に単結合、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－のいずれかを表す。Ｂ^{1}およびＢ^{2}はそれぞれ独立に、さらに好ましくは単結合、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＯＯ－、

－ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＯ－、またはＯＣＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－である。

[0026] ｋおよびｌは、逆波長分散性発現の観点から２≦ｋ＋ｌ≦６の範囲が好ましく、ｋ＋ｌ＝４であることが好ましく、ｋ＝２かつｌ＝２であることがより好ましい。ｋ＝２かつｌ＝２であると対称構造となるため好ましい。

[0027] Ｐ^{1}または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、およ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、オキシラニル基およ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。

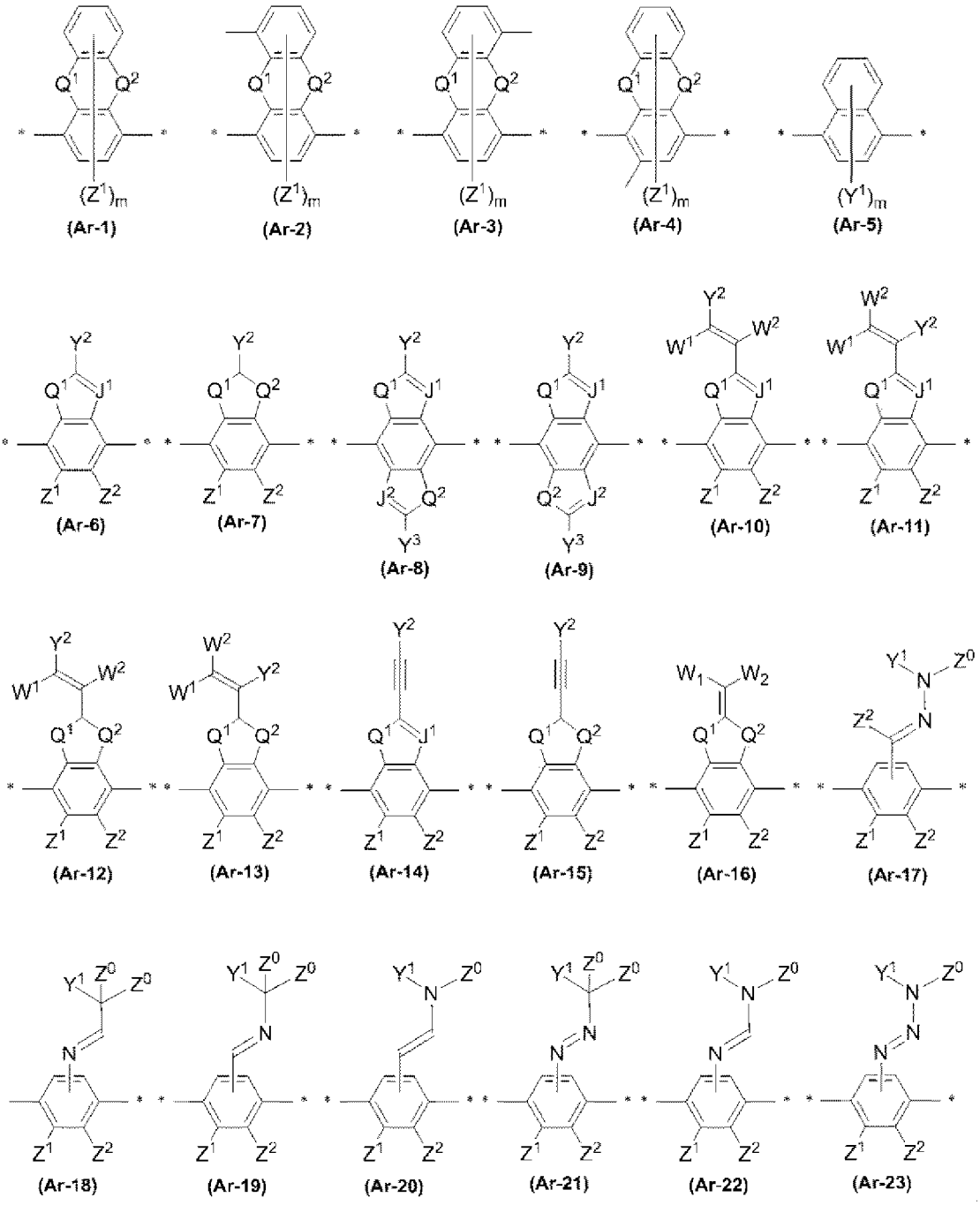
[0028] Ａｒは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、置換基を有していてもよい芳香族複素環、および電子吸引性基から選ばれる少なくとも一つを有することが好ましい。当該芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。当該芳香族複素環としては、フラン環、ベンゾフラン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアゾール環、トリアジン環、ピロリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、およびフェナンスロリン環等が挙げられる。なかでも、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、また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、Ａｒに窒素原子が含まれる場合、当該窒素原子はπ電子を有することが好ましい。

[0029] 式（Ｘ）中、Ａｒで表される２価の芳香族基に含まれるπ電子の合計数Ｎ$_\pi$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

。

[0030] Ａｒ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。

[0031]



[0032] 式（Ａｒ－１）～式（Ａｒ－２３）中、＊印は連結部を表し、Z^0、Z^1およびZ^2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１～１

２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または炭素数２～１２のＮ，Ｎ－ジアルキルスルファモイル基を表す。また、Z^0、Z^1およびZ^2は、重合性基を含んでいてもよい。

[0033] Q^1およびQ^2は、それぞれ独立に、－ＣＲ$^{2'}$Ｒ$^{3'}$－、－Ｓ－、－ＮＨ－、－ＮＲ$^{2'}$－、－ＣＯ－またはＯ－を表し、Ｒ$^{2'}$およびＲ$^{3'}$は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。

[0034] J^1、およびJ^2は、それぞれ独立に、炭素原子、または窒素原子を表す。

[0035] Y^1、Y^2およびY^3は、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

[0036] W^1およびW^2は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、メチル基またはハロゲン原子を表し、ｍは０～６の整数を表す。

[0037] Y^1、Y^2およびY^3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。

[0038] Y^1、Y^2およびY^3は、それぞれ独立に、置換されていてもよい多環系芳香族炭化水素基また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、また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、または芳香環集合に由来する基をいう。

[0039] Z^0、Z^1およびZ^2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、Z^0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、Z^1およびZ^2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、Z^0、Z^1およびZ^2は重合性基を含んでいてもよい。

[0040] Q^1およびQ^2は、－ＮＨ－、－Ｓ－、－ＮＲ$^{2'}$－、－Ｏ－が好ましく、$R^{2'}$は水素原子が好ましい。中でも－Ｓ－、－Ｏ－、－ＮＨ－が特に好ましい。

[0041] 式（Ａｒ－１）～（Ａｒ－２３）の中でも、式（Ａｒ－６）および式（Ａｒ－７）が分子の安定性の観点から好ましい。

[0042] 式（Ａｒ－１６）～（Ａｒ－２３）において、Y^1は、これが結合する窒素原子およびZ^0と共に、芳香族複素環基を形成していてもよい。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、置換基を有していてもよい。また、Y^1は、これが結合する窒素原子およびZ^0と共に、前述した置換されていてもよい多環系芳香族炭化水素基また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。

[0043] 水平配向液晶硬化膜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れば、得られる液晶硬化膜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。

[0044] 水平配向液晶硬化膜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、光増感剤な

ど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。

[0045] 水平配向液晶硬化膜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、イソプロピルアルコール、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－ブトキシエタノールおよ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、γ－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およ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、シクロヘキサノン、２－ヘプタノンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン溶媒；ペンタン、ヘキサンおよ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；トルエンおよ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およびジメトキシエタン等のエーテル溶媒；クロロホルムおよ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、単独また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、アミド系溶媒および芳香族炭化水素溶媒が好ましい。

[0046] 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。従って、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、膜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、製造しようとする液晶硬化膜の厚みを考慮して適宜定めることができる。

[0047] 重合開始剤は、熱また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、ラジカルまたはカチオンまた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。

[0048] 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、オキシム化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、トリアジン化合物、ヨードニウム塩およ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）、カヤキュアー（ｋａｙａｃｕｒｅ）ＢＰ１００（日本化薬株式会社製）、カヤキュアー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、アデカアークルズ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）およびＴＡＺ－１０４（三和ケミカル社製）が挙げられる。

水平配向液晶硬化膜形成用の重合性液晶組成物において、含まれる光重合開始剤は、少なくとも１種類であり、１種類若しくは２種類であることが好ましい。

[0049] 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、α－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。

[0050] α－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－オンおよび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－オンおよび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。α－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）およびセイクオールＢＥＥ（精工化学社製）等が挙げられる。

[0051] オキシムエステル系光重合開始剤は、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エステル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、オキシムエステル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。オキシムエステル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、アデカアークルズＮＣＩ－８３１（以上、株式会社ＡＤＥＫＡ製）等が挙げられる。

[0052] 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。

[0053] 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およびパーフ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、ＤＣ３ＰＡ、ＳＨ７ＰＡ、ＤＣ１１ＰＡ、ＳＨ２８ＰＡ、ＳＨ２９ＰＡ、ＳＨ３０ＰＡ、ＳＴ８０ＰＡ、ＳＴ８６ＰＡ、ＳＨ８４００、ＳＨ８７００、ＦＺ２１２３（以上、全て東レ・ダウコーニング（株）製）、ＫＰ３２１、ＫＰ３２３、ＫＰ３２４、ＫＰ３２６、ＫＰ３４０、ＫＰ３４１、Ｘ２２－１６１Ａ、ＫＦ６００１、（以上、全て信越化学工業（株）製）、ＴＳＦ４００、ＴＳＦ４０１、ＴＳＦ４１０、ＴＳＦ４３００、ＴＳＦ４４４０、ＴＳＦ４４４５、ＴＳＦ－４４４６、ＴＳＦ４４５２、ＴＳＦ４４６０（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）ＦＣ－７２、同ＦＣ－４０、同ＦＣ－４３、同ＦＣ－３２８３（以上、全て住友スリーエム（株）製）、メガファック（登録商標）Ｒ－０８、同Ｒ－３０、同Ｒ－９０、同Ｆ－４１０、同Ｆ－４１１、同Ｆ－４４３、同Ｆ－４４５、同Ｆ－４７０、同Ｆ－４７７、同Ｆ－４７９、同Ｆ－４８２、同Ｆ－４８３（以上、いずれもＤＩＣ（株）製）、エフトップ（商品名）ＥＦ３０１、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５１、同ＥＦ３５２（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－３８１、同Ｓ－３８２、同Ｓ－３８３、同

Ｓ－３９３、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０５、ＫＨ－４０、ＳＡ－１００（以上、全てＡＧＣセイミケミカル（株）製）、商品名Ｅ１８３０、同Ｅ５８４４（（株）ダイキンファインケミカル研究所製）、ＢＭ－１０００、ＢＭ－１１００、ＢＹＫ－３５２、ＢＹＫ－３５３およびＢＹＫ－３６１Ｎ（いずれも商品名：ＢＭ　Ｃｈｅｍｉｅ社製）等が挙げられる。レベリング剤は単独または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0054] 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、得られる液晶硬化膜がより平滑となる傾向にあるため好ましい。

[0055] 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、リン系酸化防止剤およ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。

酸化防止剤は単独または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0056] また、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；アントラセンおよ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。光増感剤は単独または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。

[0057] 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などの重

合性液晶化合物以外の成分とを所定温度で撹拌等することにより得ることができる。

[0058] 本発明において、水平配向液晶硬化膜は、例えば、上記少なくとも１種の重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物の塗膜を形成し、該塗膜平面に対して前記重合性液晶化合物を水平方向に配向させた後、重合性液晶化合物の水平配向状態を保持したまま重合性液晶組成物を硬化させることにより作製することができる。

[0059] 本発明の積層体は、水平配向膜を含む。水平配向膜は、重合性液晶化合物を得られる液晶硬化膜の膜平面に対して水平方向に配向させる、配向規制力を有する。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。

[0060] 水平配向膜としては、重合性液晶組成物の塗布等により溶解しない溶剤耐性を有し、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。水平配向膜としては、ラビング配向膜、光配向膜、および、表面に凹凸パターンや複数の溝を有するグルブ配向膜等が挙げられる。配向角の精度および品質の観点から、光配向膜が好ましい。

[0061] ラビング配向膜は、通常、配向性ポリマーと溶媒とを含む組成物（以下、「配向性ポリマー組成物」ともいう）を、水平配向膜を形成すべき表面に塗布し、溶媒を除去して塗膜を形成し、該塗膜をラビングすることで配向規制力を付与することができる。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と同様のものが挙げられる。

[0062] 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およ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、ポリアクリル酸およ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または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0063] 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。

[0064] 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（登録商標、ＪＳＲ（株）製）などが挙げられる。

[0065] 光配向膜は、通常、光反応性基を有するポリマーおよび／また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」ともいう）を、水平配向膜を形成すべき表面に塗布し、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。

[0066] 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または異性化反応、二量化反応、光架橋反応もしく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、二量化反応また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－窒素二重結合（Ｃ＝Ｎ結合）、窒素－窒素二重結合（Ｎ＝Ｎ結合）および炭素－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。

[0067] 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、スチルバゾール基、スチルバゾリウム基、カルコン基およ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

ゾンなど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、および、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、アントラキノン基およ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、アリール基、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などの置換基を有していてもよい。

[0068] 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、光反応性基はシンナモイル基およびカルコン基が好ましい。特に、水平配向液晶硬化膜が重合性基として（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性液晶化合物から形成される場合、該水平配向液晶硬化膜との密着性をより向上させることができるため、水平配向膜を形成する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。

[0069] 光配向膜形成用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と同様のものが挙げられ、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。

[0070] 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またはモノマーの含有量は、ポリマーまた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、０．３～１０質量％の範囲がより好ましい。また、光配向膜を形成するポリマーは、製造が容易である点、水平配向液晶硬化膜が重合性基として（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性液晶化合物から形成される場合に該水平配向液晶硬化膜との密着性を向上可能な点から、（メタ）アクリルポリマーであることが好ましい。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などの高分子材料や光増感剤を含んでいてもよい。

[0071] グルブ（ｇｒｏｏｖｅ）配向膜は、膜表面に凹凸パターンまたは複数のグルブ（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。

[0072] 配向膜（配向性ポリマーを含む配向膜または光配向膜）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。

[0073] 本発明の積層体は硬化樹脂層を含む。本発明において硬化樹脂層の厚みは、積層体の薄型化の観点から０．１～１０μｍであり、好ましくは０．５～５μｍである。

[0074] 本発明において、硬化樹脂層は、例えば、後述する基材としても使用され得るシクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）やポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）等のフィルムや、重合性モノマーを含む硬化樹脂層形成用組成物を硬化させた硬化樹脂層であってもよいが、薄膜化の観点からは、硬化樹脂層形成用組成物の硬化物である硬化樹脂層が好ましい。また、硬化樹脂層は多層から成っていてもよいが、生産性の観点から２層以下であることが好ましく、より好ましくは単層である。また、多層の光学特性に影響を与えない点で、硬化樹脂層は光学的に等方的であることが好ましい。

なお、本発明においては、硬化樹脂層を形成するために使用する硬化樹脂層形成用組成物に含まれる重合性基のうち、最も数が多い官能基を代表して樹脂を総称することがある。すなわち、例えば、硬化樹脂層形成用組成物中に含まれる重合性基のうち、アクリロイルオキシ基の数が最も多い場合にはアクリル樹脂、エポキシ基の数が最も多い場合にはエポキシ樹脂などというように呼称する場合がある。

[0075] 本発明において、硬化樹脂層は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ウレタン樹脂およびメラミン樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。上記のような少なくとも１種の樹脂を含むことにより、硬化性が高く、水平配向液晶硬化膜と組み合わせた際の信頼性を向上させやすくなる。

[0076] 硬化樹脂層を構成する硬化樹脂層形成用組成物は、硬化性材料として、ラジカル重合性モノマー、カチオン重合性モノマー、熱重合性モノマー等の硬化可能な重合性モノマーを含有する組成物であって、反応速度が高く生産性が向上すること、および水平配向液晶硬化膜と組み合わせた際の信頼性を向上させやすいことから、ラジカル重合性モノマーまたはカチオン重合性モノマーを含むことがより好ましい。

[0077] 本発明において、前記硬化樹脂層の形成に適するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、多官能（メタ）アクリレート化合物などの（メタ）アクリレート化合物；多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物などのウレタン（メタ）アクリレート化合物；多官能エポキシ（メタ）アクリレート化合物などのエポキシ（メタ）アクリレート化合物；カルボキシル基変性エポキシ（メタ）アクリレート化合物、ポリエステル（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。これらは、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。中でも、重合性モノマーとしては、前記水平配向液晶硬化膜と組み合わせた際の信頼性を向上させる観点、隣接する層との密着性を向上させる観点、生産性を向上させる観点から（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性モノマーを含むことが好ましく、多官能（メタ）アクリレート化合物を含むことがより好ましく、多官能アクリレート化合物を含むことが特に好ましい。

[0078] 多官能（メタ）アクリレート化合物は、分子内に２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物を意味し、その例としては、分子内に（メタ）アクリロイルオキシ基を２個有する２官能（メタ）アクリレートモノマー、分子内に（メタ）アクリロイルオキシ基を３個以上有する３官能以上の

（メタ）アクリレートモノマー等が挙げられる。なお、本明細書において、用語「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」または「メタクリレート」を意味し、用語「（メタ）アクリロイル」も同様に、「アクリロイル」または「メタクリロイル」を意味する。

[0079] 多官能（メタ）アクリレート化合物は、１種類または２種類以上の多官能（メタ）アクリレート化合物を含んでいてもよい。また、２種類以上の多官能（メタ）アクリレート化合物を含む場合、それぞれの多官能（メタ）アクリレート化合物間で、（メタ）アクリロイルオキシ基の数は同一であっても、異なっていてもよい。

[0080] ２官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレートおよびネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートおよびポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；テトラフルオロエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のハロゲン置換アルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族ポリオールのジ（メタ）アクリレート；水添ジシクロペンタジエニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の水添ジシクロペンタジエンまたはトリシクロデカンジアルカノールのジ（メタ）アクリレート；１，３－ジオキサン－２，５－ジイルジ（

メタ）アクリレート〔別名：ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート〕等のジオキサングリコールまたはジオキサンジアルカノールのジ（メタ）アクリレート；ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物ジアクリレート物、ビスフェノールＦエチレンオキサイド付加物ジアクリレート物等のビスフェノールＡまたはビスフェノールＦのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート；ビスフェノールＡジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ビスフェノールＦジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物等のビスフェノールＡまたはビスフェノールＦのエポキシジ（メタ）アクリレート；シリコーンジ（メタ）アクリレート；ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのジ（メタ）アクリレート；２，２－ビス［４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル］プロパン；２，２－ビス［４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシシクロヘキシル］プロパン；２－（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）－５－エチル－５－ヒドロキシメチル－１，３－ジオキサン〕のジ（メタ）アクリレート；トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0081] ３官能（メタ）アクリレートモノマーは、分子内に３個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマーであり、その例としては、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートと酸無水物の反応物、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート

、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物などが挙げられる。

[0082] ４官能（メタ）アクリレートモノマーは、分子内に４個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマーであり、その例としては、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0083] ５官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えばジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、エ

チレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、プロピレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物などが挙げられる。

[0084] ６官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えばジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0085] ７官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えばトリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物、プロピレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応物などが挙げられる。

[0086] ８官能（メタ）アクリレートモノマーは、分子内に８個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマーであり、その例としては、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変

性トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0087] 本発明において、硬化樹脂層の形成に適するカチオン重合性モノマーとしては、例えばエポキシ基を有するエポキシ化合物、オキセタニル基を有するオキセタン化合物等が挙げられる。

[0088] エポキシ化合物は分子内に少なくとも１つ以上のエポキシ基を有する重合性モノマーであり、例えば脂環式エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が挙げられる。

脂環式エポキシ化合物は、脂環式環に直接結合したエポキシ基を分子内に少なくとも１個有する化合物である。例えば、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、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル　３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ジエチレングリコールビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルエーテル）、エチレングリコールビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテルなどが挙げられる。これらの脂環式エポキシ化合物は、単独または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0089] 芳香族エポキシ化合物は、分子内に芳香族環とエポキシ基を有する化合物である。その具体例として、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル、ビスフェールＦのジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳのジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ化合物またはそのオリゴマー；フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ヒドロキシベンズアルデヒドフェノールノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型のエポキシ樹脂；２，２’，４，４’－テトラヒドロキシジフェニルメタンのグリシジルエーテル、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル等の多官能型のエポキシ化合物；エポキシ化ポリ

ビニルフェノール等の多官能型のエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの芳香族エポキシ化合物は、単独または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0090] 水素化エポキシ化合物は、上記の芳香族エポキシ化合物の核水添物が水素化エポキシ化合物となる。これらは、対応する芳香族エポキシ化合物の原料である芳香族ポリヒドロキシ化合物、典型的にはビスフェノール類に対し、触媒の存在下および加圧下で選択的に水素化反応を行うことにより得られる多価アルコール、典型的には水添ビスフェノール類を原料とし、これにエピクロロヒドリンを反応させてクロロヒドリンエーテルとし、さらにそれをアルカリで分子内閉環させる方法によって製造できる。これらの水素化エポキシ化合物は、単独または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0091] 脂肪族エポキシ化合物には、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルがある。その具体例として、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールのジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコールやプロピレングリコール、グリセリンのような脂肪族多価アルコールに１種または２種以上のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド）を付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらの脂肪族エポキシ化合物は、単独または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0092] オキセタン化合物は分子内に少なくとも１個以上のオキセタニル基を含有する化合物であり、その具体例として、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン（オキセタンアルコールとも呼ばれる）、２－エチルヘキシルオキセタン、１，４－ビス〔｛（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ｝メチル〕ベンゼン（キシリレンビスオキセタンとも呼ばれる）、３－エチル－３〔｛（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ｝メチル〕オキセ

タン、３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキセタン、３－（シクロヘキシルオキシ）メチル－３－エチルオキセタンなどを挙げることができる。

[0093] 本発明において、硬化樹脂層の形成に適する熱重合性モノマーとしては、例えばメラミン化合物が挙げられる。メラミン化合物としては、例えばヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等が挙げられる。メラミン化合物は、単独または２種以上を組み合わせて使用できる。

[0094] また、他の重合性モノマーとして、イソシアネート化合物と分子内にヒドロキシル基を有するアルコール化合物の組み合わせが挙げられ、ウレタン樹脂が製造される。ウレタン樹脂、ウレア樹脂の製造に使用されるイソシアネート化合物は通常分子内に２つ以上のイソシアナト基（－ＮＣＯ）を有しており、芳香族、脂肪族または脂環式の各種ジイソシアネートを用いることができる。具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジフェニルジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、およびこれらのうち芳香環を有するジイソシアネートの核水添物などを挙げることができる。また、ウレタン樹脂に使用されるアルコール化合物は通常分子内にヒドロキシル基を２つ以上有し、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ヒドロキシピバリン酸のネオペンチルグリコールエステル、１，４－シクロヘキサンジオール、スピログリコール、トリシクロデカンジメチロール、ビスフェノールＡ、水添ビスフ

ェノールＡ、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グルコース類などを挙げることができる。

[0095] 上記重合性モノマーは、硬化時や硬化後の加熱により発生するカールを抑制する観点、加工特性を向上させる観点、基材や液晶硬化膜との密着性を調整する観点、生産性を向上させる観点、耐溶媒性を向上させる観点、前記水平配向液晶硬化膜と組み合わせた際の信頼性を向上させる観点から、適宜選択することができる。本発明において、硬化樹脂層は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ウレタン樹脂およびメラミン樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。また、例えば、２種以上のラジカル重合性モノマーを用いてもよいし、ラジカル重合性モノマーとカチオン重合性モノマーを組み合わせてもよい。特に、生産性を向上させる観点からラジカル重合性モノマーを含有することが好ましい。

[0096] 硬化樹脂層形成用組成物は、前記重合性モノマーに加え、光重合開始剤、熱重合開始剤、溶媒、酸化防止剤、光増感剤、レベリング剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、光安定剤、粘着付与剤、充填剤、流動調整剤、可塑剤、消泡剤、色素、帯電防止剤、および紫外線吸収剤等の添加剤をさらに含むことができる。これらの添加剤は硬化樹脂層形成用組成物の固形分の質量に対して、通常０．１～１５質量％程度である。なお、本明細書において固形分とは、硬化樹脂層形成用組成物に溶媒が含まれる場合、該組成物から溶媒を除いた成分の合計量を意味する。

[0097] 硬化樹脂層形成用組成物において、重合性モノマーの含有量は組成物の固形分１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以上であり、より好ましくは６０質量部以上である。前記の範囲であると、水平配向液晶硬化膜と組み合わせた際の信頼性を向上させやすい。

[0098] 前記硬化樹脂層形成用組成物は、重合開始剤を含んでいることが好ましい。重合性開始剤としては光重合開始剤や熱重合開始剤等が挙げられるが、生

産性が向上する観点から光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤は、可視光線、紫外線、Ｘ線、電子線等の活性エネルギー線の照射により、重合性モノマーの硬化を開始できるものであれば特に限定されず、重合性モノマーの種類に合わせて光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤を適宜使用することができる。光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤としては、具体的には、水平配向液晶硬化膜を形成する重合性液晶組成物に配合し得るものとして先に例示した重合開始剤と同様のものが挙げられる。

[0099] 硬化樹脂層形成用組成物が重合開始剤を含む場合、重合開始剤の含有量は、硬化性化合物の総量１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．５～７質量部である。重合開始剤の含有量が、上記の下限値以上であると重合開始能が十分に発現され、重合開始剤の含有量が上記の上限値以下であると重合開始剤が残存しにくくなる。

[0100] 硬化樹脂層形成用組成物が溶媒を含む場合、硬化樹脂層形成用組成物に添加している重合性モノマーや重合開始剤などを十分に溶解させる観点、基材を溶解させない観点に応じて適宜選択することができ、例えば水平配向液晶硬化膜形成用の重合性液晶組成物で用い得る溶媒を使用することができる。溶媒の含有量は、硬化樹脂層形成用組成物に含まれる成分の総量１００質量部に対して、１～１００００質量部、好ましくは１０～１０００質量部、より好ましくは２０～５００質量部程度であってよい。

[0101] 本発明の積層体において、硬化樹脂層は光学的に等方的であることが好ましい。硬化樹脂層が光学的に等方的であると、水平配向液晶硬化膜と組み合わせた際に、水平配向液晶硬化膜の光学特性に影響を及ぼすことなく、高い光学特性を有する積層体を得ることができる。

[0102] 本発明の積層体は、上記水平配向液晶硬化膜、水平配向膜および硬化樹脂層を含む。各層の積層順序は適宜選択できるが、好ましくは、水平配向液晶硬化膜、水平配向膜、硬化樹脂層がこの順に隣接して存在する。このような順で各層が積層されていると、水平配向液晶硬化膜中、特に、水平配向液晶硬化膜の硬化時に十分な光量が到達し難い水平配向液晶硬化膜の深部（水平

配向膜側）に未硬化の重合性成分が存在していても、硬化樹脂層により未硬化重合性成分の拡散を防止することができる。このため、本発明の積層体を含む位相差板や楕円偏光板においては、水平配向液晶硬化膜中に含まれる未硬化重合性成分等が、該液晶硬化膜に近接または隣接する層（特に粘接着剤層）に拡散するのを効果的に抑制することができる。したがって、本発明の積層体は、好適な一態様において、粘接着剤層をさらに含み、水平配向液晶硬化膜、水平配向膜、硬化樹脂層、粘接着剤層がこの順に隣接して存在する。

[0103] 本発明の積層体は、例えば、

硬化樹脂層を形成する工程（以下、「硬化樹脂層形成工程」ともいう）、

前記硬化樹脂層上に水平配向膜を形成する工程（以下、「水平配向膜形成工程」ともいう）、および、

前記水平配向膜上に水平配向液晶硬化膜を形成する工程（以下、「水平配向液晶硬化膜形成工程」ともいう）

をこの順に含む方法により製造できる。

[0104] 硬化樹脂層形成工程において、硬化樹脂層は、先に説明したような硬化樹脂層形成用組成物を基材上に塗布した後、溶媒を含む場合には溶媒を乾燥除去し、重合性モノマーを硬化させることにより得られる。

[0105] 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、およ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、およ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およ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基材とすることができる。基材表面（例えば粘着層と接合される表面）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い。

[0106] 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；「ＫＣ８ＵＸ２Ｍ」、「ＫＣ８ＵＹ」、および「ＫＣ４ＵＹ」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などが挙げられる。市販の環状オレフィン系樹脂としては、たとえば、「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）」、および「ゼオネックス（ＺＥＯＮＥＸ）（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）」および「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。

[0107] 薄型化、基材の剥離容易性等の観点から、基材の厚みは、通常、５～３００μｍであり、好ましくは１０～１５０μｍである。

[0108] 硬化樹脂層形成用組成物を基材等に塗布する方法としては、スピンコーティング法、エクストルージョン法、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、アプリケータ法などの塗布法、フレキソ法などの印刷法等の公知の方法が挙げられる。

[0109] また、硬化樹脂層形成用組成物が溶媒を含む場合に溶媒を乾燥除去する方

法としては、例えば、自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥および減圧乾燥法等が挙げられる。

[0110] 水平配向膜形成工程においては、例えば、本発明の積層体に含まれる水平配向膜がラビング配向膜である場合には、得られた硬化樹脂層上に、先に説明したような配向性ポリマー組成物を塗布し、溶媒を除去して塗膜を形成し、該塗膜をラビングすることで水平配向膜を得ることができる。硬化樹脂層上に配向性ポリマー組成物を塗布するおよび溶媒を除去する方法としては、上記硬化樹脂層を形成する方法と同様の方法が挙げられる。

[0111] ラビング処理の方法としては、例えば、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、上記塗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。

[0112] 本発明の積層体に含まれる水平配向膜が光配向膜である場合には、得られた硬化樹脂層上に、先に説明したような光配向膜形成用組成物を塗布し、溶媒を除去後に偏光（好ましくは、偏光ＵＶ）を照射することで光水平配向膜が得られる。硬化樹脂層上に光配向膜形成用組成物を塗布する方法および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、配向性ポリマー組成物において挙げた方法と同様の方法が挙げられる。

[0113] 偏光を照射するには、水平配向膜を形成すべき表面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を照射する形式であってよい。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また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などの紫外光レーザーなどが挙げられ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプおよ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、超高圧水銀ランプおよ

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。前記光源からの光を、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、グランテーラーなどの偏光プリズムやワイヤーグリッドタイプの偏光子を用いることができる。

[0114] なお、ラビングまたは偏光照射を行う時に、マスキングを行えば、液晶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。

[0115] 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、現像およびリンス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硬化樹脂層へ移してから硬化する方法、および、硬化樹脂層上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。

[0116] 水平配向液晶硬化膜形成工程においては、得られた上記水平配向膜上に、先に説明したような重合性液晶組成物を塗布し、重合性液晶組成物から得られた塗膜を、前記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以上まで加熱し、通常塗膜から溶媒を乾燥除去させると同時に重合性液晶化合物を水平方向に配向させる。

[0117] 塗膜の加熱温度は、用いる重合性液晶化合物および塗膜を形成する基材等の材質などを考慮して、適宜決定し得る。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水平配向状態とするため、加熱温度は、好ましくは重合性液晶化合物の液晶相（ネマチック相）転移温度よりも３℃以上高い、より好ましくは５℃以上高い温度である。加熱温度の上限値は特に限定されないが、加熱による塗膜や基材等への損傷を避けるため、好ましくは１８０℃以下、より好ましくは１５０℃以下である。なお、ネマチック相転移温度は、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。

[0118] 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およびその量等に応じて適宜決定し得るが、通常、０．５～１０分であり、好ましくは０．５～５分である。

[0119] 塗膜からの溶媒の除去は、重合性液晶化合物のネマチック相転移温度以上への加熱と同時に行ってもよいし、別途で行ってもよいが、生産性向上の観点から同時に行うことが好ましい。塗膜からの溶媒の除去は、通常、重合性液晶化合物のネマチック相転移温度以上への加熱と同時に行われるが、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、加熱乾燥およ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およびその量等に応じて適宜決定し得る。

[0120] 次いで、得られた乾燥塗膜において、重合性液晶化合物の水平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、水平配向液晶硬化膜が形成される。重合方法としては光重合法が好ましく、重合性液晶組成物の塗布面側から光照射を行うことにより水平配向液晶硬化膜を形成し得る。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）およ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、α線、β線およびγ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易い点や、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、適切に水平配向液晶硬化膜を形成できる。

[0121] 前記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、タングステンランプ、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。

[0122] 紫外線照射強度は、通常、１０～３，０００ｍＷ／ｃｍ^{2}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回または複数回照射すると、その積算光量は、１０～３，０００ｍＪ／ｃｍ^2、好ましくは５０～２，０００ｍＪ／ｃｍ^2、より好ましくは１００～１，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。

[0123] 本発明の積層体が粘接着剤層を含む場合、これを構成する粘接着剤としては、例えば、感圧式粘着剤、乾燥固化型接着剤および化学反応型接着剤が挙げられる。化学反応型接着剤としては、例えば、活性エネルギー線硬化型接着剤が挙げられる。

[0124] 感圧式粘着剤は、通常、ポリマーを含み、溶媒を含んでいてもよい。ポリマーとしては、アクリル系ポリマー、シリコーン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、またはポリエーテル等が挙げられる。中でも、アクリル系ポリマーを含むアクリル系の粘着剤は、光学的な透明性に優れ、適度の濡れ性や凝集力を有し、接着性に優れ、さらには耐候性や耐熱性等が高く、加熱や加湿の条件下で浮きや剥がれ等が生じ難いため好ましい。

[0125] アクリル系ポリマーとしては、エステル部分のアルキル基がメチル基、エ

チル基またはブチル基等の炭素数１～２０のアルキル基である（メタ）アクリレートと、（メタ）アクリル酸やヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の官能基を有する（メタ）アクリル系モノマーとの共重合体が好ましい。

[0126] このような共重合体を含む感圧式粘着剤は、粘着性に優れており、被転写体に貼合した後に取り除くときも、被転写体に糊残り等を生じさせることなく、比較的容易に取り除くことが可能であるので好ましい。アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、２５℃以下が好ましく、０℃以下がより好ましい。このようなアクリル系ポリマーの質量平均分子量は、１０万以上であることが好ましい。

[0127] 溶媒としては、重合性液晶組成物等に用い得る溶媒として挙げられた溶媒等が挙げられる。感圧式粘着剤は、光拡散剤を含有していてもよい。光拡散剤は、粘着剤に光拡散性を付与する添加剤であり、粘着剤が含むポリマーの屈折率と異なる屈折率を有する微粒子であればよい。光拡散剤としては、無機化合物からなる微粒子、および有機化合物（ポリマー）からなる微粒子が挙げられる。アクリル系ポリマーを含めて、粘着剤が有効成分として含むポリマーの多くは１．４～１．６程度の屈折率を有するため、その屈折率が１．２～１．８である光拡散剤から適宜選択することが好ましい。粘着剤が有効成分として含むポリマーと光拡散剤との屈折率差は、通常、０．０１以上であり、表示装置の明るさと表示性の観点からは、０．０１～０．２が好ましい。光拡散剤として用いる微粒子は、球形の微粒子、それも単分散に近い微粒子が好ましく、平均粒径が２～６μｍである微粒子がより好ましい。屈折率は、一般的な最小偏角法またはアッベ屈折計によって測定される。

[0128] 無機化合物からなる微粒子としては、酸化アルミニウム（屈折率１．７６）および酸化ケイ素（屈折率１．４５）等が挙げられる。有機化合物（ポリマー）からなる微粒子としては、メラミンビーズ（屈折率１．５７）、ポリメタクリル酸メチルビーズ（屈折率１．４９）、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体樹脂ビーズ（屈折率１．５０～１．５９）、ポリカーボネートビーズ（屈折率１．５５）、ポリエチレンビーズ（屈折率１．５３）、ポリ

スチレンビーズ（屈折率１．６）、ポリ塩化ビニルビーズ（屈折率１．４６）、およびシリコーン樹脂ビーズ（屈折率１．４６）等が挙げられる。光拡散剤の含有量は、通常、ポリマー１００質量部に対して、３～３０質量部である。

[0129] 感圧式粘着剤の厚みは、その密着力等に応じて決定されるため、特に制限されないが、通常、１μｍ～４０μｍである。加工性や耐久性等の点から、当該厚さは３μｍ～２５μｍが好ましく、５μｍ～２０μｍがより好ましい。粘着剤から形成される粘接着剤層の厚さを５μｍ～２０μｍとすることにより、表示装置を正面から見た場合や斜めから見た場合の明るさを保ち、表示像のにじみやボケを生じ難くすることができる。

[0130] 乾燥固化型接着剤は、溶媒を含んでいてもよい。乾燥固化型接着剤としては、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基等のプロトン性官能基とエチレン性不飽和基とを有するモノマーの重合体、または、ウレタン樹脂を主成分として含有し、さらに、多価アルデヒド、エポキシ化合物、エポキシ樹脂、メラミン化合物、ジルコニア化合物、および亜鉛化合物等の架橋剤または硬化性化合物を含有する組成物等が挙げられる。水酸基、カルボキシル基またはアミノ基等のプロトン性官能基とエチレン性不飽和基とを有するモノマーの重合体としては、エチレン－マレイン酸共重合体、イタコン酸共重合体、アクリル酸共重合体、アクリルアミド共重合体、ポリ酢酸ビニルのケン化物、および、ポリビニルアルコール系樹脂等が挙げられる。

[0131] ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、メチロール基変性ポリビニルアルコール、および、アミノ基変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。水系の粘接着剤におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、水１００質量部に対して、通常、１～１０質量部であり、好ましくは１～５質量部である。

[0132] ウレタン樹脂としては、ポリエステル系アイオノマー型ウレタン樹脂等が

挙げられる。

ここでいうポリエステル系アイオノマー型ウレタン樹脂とは、ポリエステル骨格を有するウレタン樹脂であって、その中に少量のイオン性成分（親水成分）が導入された樹脂である。係るアイオノマー型ウレタン樹脂は、乳化剤を使用せずに、水中で乳化してエマルジョンとなるため、水系の粘接着剤とすることができる。ポリエステル系アイオノマー型ウレタン樹脂を用いる場合は、架橋剤として水溶性のエポキシ化合物を配合することが有効である。

[0133] エポキシ樹脂としては、ジエチレントリアミンまたはトリエチレンテトラミン等のポリアルキレンポリアミンとアジピン酸等のジカルボン酸との反応で得られるポリアミドポリアミンに、エピクロロヒドリンを反応させて得られるポリアミドエポキシ樹脂等が挙げられる。係るポリアミドエポキシ樹脂の市販品としては、“スミレーズレジン（登録商標）６５０”および“スミレーズレジン６７５”（以上、住化ケムテックス株式会社製）、“ＷＳ－５２５”（日本ＰＭＣ株式会社製）等が挙げられる。エポキシ樹脂を配合する場合、その添加量は、ポリビニルアルコール系樹脂１００質量部に対して、通常、１～１００質量部であり、好ましくは１～５０質量部である。

[0134] 乾燥固化型接着剤から形成される粘接着剤層の厚さは、通常、０．００１～５μｍであり、好ましくは０．０１～２μｍであり、さらに好ましくは０．０１～０．５μｍである。乾燥固化型接着剤から形成される粘接着剤層が厚すぎると、外観不良となり易い。

[0135] 活性エネルギー線硬化型接着剤は、溶媒を含んでいてもよい。活性エネルギー線硬化型接着剤とは、活性エネルギー線の照射を受けて硬化する接着剤である。活性エネルギー線硬化型接着剤としては、エポキシ化合物とカチオン重合開始剤とを含有するカチオン重合性の接着剤、アクリル系硬化成分とラジカル重合開始剤とを含有するラジカル重合性の接着剤、エポキシ化合物等のカチオン重合性の硬化成分およびアクリル系化合物等のラジカル重合性の硬化成分の両者を含有し、さらにカチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤を含有する接着剤、および、これら重合開始剤を含まずに電子ビーム

を照射することで硬化される接着剤等が挙げられる。

[0136] 中でも、アクリル系硬化成分と光ラジカル重合開始剤とを含有するラジカル重合性の活性エネルギー線硬化型接着剤、エポキシ化合物と光カチオン重合開始剤とを含有するカチオン重合性の活性エネルギー線硬化型接着剤が好ましい。アクリル系硬化成分としては、メチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸等が挙げられる。エポキシ化合物を含有する活性エネルギー線硬化型接着剤は、エポキシ化合物以外の化合物をさらに含有していてもよい。エポキシ化合物以外の化合物としては、オキセタン化合物やアクリル化合物等が挙げられる。

[0137] 光ラジカル重合開始剤および光カチオン重合開始剤としては、上述の光ラジカル重合開始剤および光カチオン重合開始剤が挙げられる。ラジカル重合開始剤並びにカチオン重合開始剤の含有量は、活性エネルギー線硬化型接着剤１００質量部に対して、通常、０．５～２０質量部であり、好ましくは１～１５質量部である。

[0138] 活性エネルギー線硬化型接着剤には、さらに、イオントラップ剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、粘着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動調整剤、可塑剤および消泡剤等が含有されていてもよい。

[0139] 本明細書において活性エネルギー線とは、活性種を発生する化合物を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、Ｘ線、α線、β線、γ線および電子線等が挙げられ、紫外線および電子線が好ましい。好ましい紫外線の照射条件は前述した重合性液晶化合物の重合と同様である。

[0140] 本発明の積層体は、水平配向液晶硬化膜、水平配向膜および硬化樹脂層、並びに、場合により粘接着剤層に加えて、垂直配向液晶硬化膜や他の配向液晶硬化膜等の他の層を含んでいてよい。

[0141] 本発明は、本発明の積層体と偏光フィルムとを含む楕円偏光板を包含する。

偏光フィルムは、偏光機能を有するフィルムであり、吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸フィルムや吸収異方性を有する色素を塗布したフィルムを偏光子として含むフィルム等が挙げられる。吸収異方性を有する色素としては、例えば、二色性色素が挙げられる。

[0142] 吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸フィルムを偏光子として含むフィルムは通常、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二色性色素で染色することにより、その二色性色素を吸着させる工程、二色性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、およ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された偏光子の少なくとも一方の面に接着剤を介して透明保護フィルムで挟み込むことで作製される。

[0143] 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などが挙げられる。

[0144] 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。

[0145] 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、偏光フィルム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る。

[0146] ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの一軸延伸は、二色性色素による染色の前、染色と同時、また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。

[0147] ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの二色性色素による染色は、例えば、二色性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。

[0148] 二色性色素として、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などのジスアゾ化合物からなる二色性直接染料および、トリスアゾ、テトラキスアゾなど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。

[0149] 二色性色素としてヨウ素を用いる場合は通常、ヨウ素およ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。

[0150] 一方、二色性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（染色時間）は、通常、１０～１，８００秒程度である。

[0151] 二色性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。二色性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。

[0152] 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。

[0153] 水洗後に乾燥処理が施されて、偏光子が得られる。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、偏光子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、偏光子の可撓性が失われ、偏光子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、偏光子の熱安定性が悪くなる可能性がある。

[0154] 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、二色性色素による染色、ホウ酸処理、水洗および乾燥をして得られる偏光子の厚さは好ましくは５～４０μｍである。

[0155] 吸収異方性を有する色素を塗布したフィルムとしては、液晶性を有する二色性色素を含む組成物、または、二色性色素と重合性液晶とを含む組成物を塗布して得られるフィルム等が挙げられる。当該フィルムは、好ましくは、その片面または両面に保護フィルムを有する。当該保護フィルムとしては、先に例示した基材と同一のものが挙げられる。

[0156] 吸収異方性を有する色素を塗布したフィルムは薄い方が好ましいが、薄すぎると強度が低下し、加工性に劣る傾向がある。当該フィルムの厚さは、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。

[0157] 前記吸収異方性を有する色素を塗布したフィルムとしては、具体的には、特開２０１２－３３２４９号公報等に記載のフィルムが挙げられる。

[0158] このようにして得られた偏光子の少なくとも一方の面に、接着剤を介して透明保護フィルムを積層することにより偏光フィルムが得られる。透明保護フィルムとしては、先に例示した基材と同様の透明フィルムを好ましく用いることができる。

[0159] 本発明の楕円偏光板は、本発明の積層体と偏光フィルムとを含んで構成されるものであり、例えば、本発明の積層体と偏光フィルムとを接着剤層等を介して積層させることにより本発明の楕円偏光板を得ることができる。

[0160] 本発明の一実施態様においては、本発明の積層体と偏光フィルムとが積層

される場合、積層体を構成する水平配向液晶硬化膜の遅相軸（光軸）と偏光フィルムの吸収軸との成す角が４５±５°となるように積層することが好ましい。

[0161] 本発明の楕円偏光板は、従来の一般的な楕円偏光板、または偏光フィルムおよび位相差フィルムが備えるような構成を有していてよい。そのような構成としては、例えば、楕円偏光板を有機ＥＬ等の表示素子に貼合するための粘着剤層（シート）、偏光フィルムや位相差フィルムの表面を傷や汚れから保護する目的で用いられるプロテクトフィルム等が挙げられる。

[0162] 本発明の楕円偏光板は、さまざまな表示装置に用いることができる。

表示装置とは、表示素子を有する装置であり、発光源として発光素子または発光装置を含む。表示装置としては、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）表示装置、無機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）表示装置、タッチパネル表示装置、電子放出表示装置（例えば電場放出表示装置（ＦＥＤ）、表面電界放出表示装置（ＳＥＤ））、電子ペーパー（電子インクや電気泳動素子を用いた表示装置、プラズマ表示装置、投射型表示装置（例えばグレーティングライトバルブ（ＧＬＶ）表示装置、デジタルマイクロミラーデバイス（ＤＭＤ）を有する表示装置）および圧電セラミックディスプレイなどが挙げられる。液晶表示装置は、透過型液晶表示装置、半透過型液晶表示装置、反射型液晶表示装置、直視型液晶表示装置および投写型液晶表示装置などのいずれをも含む。これらの表示装置は、２次元画像を表示する表示装置であってもよいし、３次元画像を表示する立体表示装置であってもよい。特に本発明の楕円偏光板は有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）表示装置および無機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）表示装置に好適に用いることができ、本発明の積層体は液晶表示装置およびタッチパネル表示装置に好適に用いることができる。これらの表示装置は、高い信頼性を有する本発明の積層体を含む楕円偏光板を備えることにより、良好な画像表示特性を発現することができる。

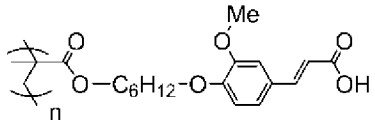
実施例

[0163] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、例中の「%」および「部」は、特記ない限り、それぞれ質量%および質量部を意味する。

[0164] １．実施例１

（１）水平配向膜形成用組成物の調製

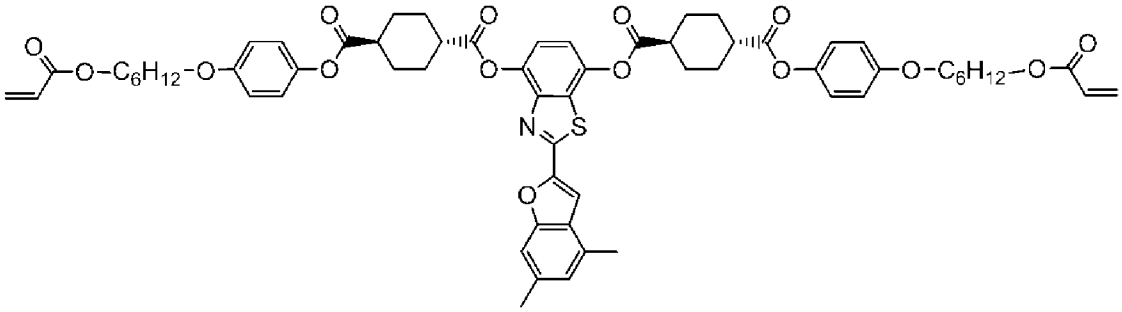
下記構造の光配向性材料５部（重量平均分子量：３００００）とシクロペンタノン（溶媒）９５部とを成分として混合し、得られた混合物を８０℃で１時間攪拌することにより、水平配向膜形成用組成物を得た。



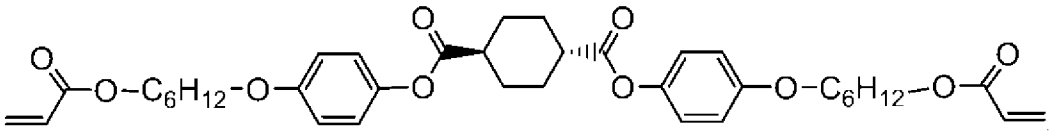
[0165] （２）重合性液晶化合物の調製

水平配向液晶硬化膜の形成に用いるため、下記分子構造を有する重合性液晶化合物（Ｘ１）およ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。

[0166] 重合性液晶化合物（Ｘ１）



[0167] 重合性液晶化合物（Ｘ２）



[0168] （３）水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物の調製

重合性液晶化合物（Ｘ１）およ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質量部に対して、レ

ベリング剤「ＢＹＫ－３６１Ｎ」（ＢＭ　Ｃｈｅｍｉｅ社製）０．１質量部と、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（ＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュア（登録商標）３６９（Ｉｒｇ３６９）」）３質量部とＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュアＯＸＥ－０３」７．５質量部を添加した。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、水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を得た。

[0169] 重合性液晶化合物（Ｘ１）の１ｍｇ／５０ｍＬテトラヒドロフラン溶液を調製し、光路長１ｃｍの測定用セルに測定用試料を入れ、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度となる波長を読み取ったところ、波長３００～４００ｎｍの範囲における極大吸収波長λ_{max}は３５０ｎｍであった。

[0170] （４）硬化樹脂層形成用組成物の調製

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（アロニックスＭ－４０３　東亞合成株式会社製多官能アクリレート）５０部、アクリレート樹脂（エベクリル４８５８　ダイセルユーシービー株式会社製）５０部、２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モリフォリノプロパン－１－オン（イルガキュア９０７；チバ　スペシャルティケミカルズ社製）３部をイソプロパノール２５０部に溶解した溶液を調製し、アクリレート化合物を含んでなる硬化樹脂層形成用組成物を得た。

[0171] （５）水平配向液晶硬化膜の作製

日本ゼオン株式会社製の基材ＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）上に、硬化樹脂層形成用組成物をバーコーターで塗布し、５０℃で１分間乾燥後、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、紫外線を照射（窒素雰囲気下、波長３６５ｎｍにおけ

る積算光量：４００ｍＪ／ｃｍ^2）することにより、硬化樹脂層を形成した。得られた硬化樹脂層の膜厚を接触式膜厚計で測定したところ、０．５μｍであった。この時、ＣＯＰフィルムと硬化樹脂層の積層体を王子計測機器株式会社「ＫＯＢＲＡ－ＷＰＲ」にて位相差を測定したところ、位相差値は３ｎｍ以下であり光学的に等方であることを確認した。

続いて、得られた硬化樹脂層上に水平配向膜形成用組成物をバーコーターで塗布し、８０℃で１分間乾燥し、偏光ＵＶ照射装置（ＳＰＯＴ　ＣＵＲＥ　ＳＰ－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／ｃｍ^{2}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、０．２μｍであった。

続いて、水平配向膜上にバーコーターを用いて水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布し、１２０℃にて９０秒間過熱した後、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、水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布した面側から紫外線を照射（窒素雰囲気下、波長３６５ｎｍにおける積算光量：５００ｍＪ／ｃｍ^2）することにより、水平配向液晶硬化膜を形成した。得られた基材・硬化樹脂層・水平配向膜・水平配向液晶硬化膜の積層体の総厚みを接触式膜厚計で測定した後、基材厚み分を差し引いて、硬化樹脂層・水平配向膜・水平配向液晶硬化膜からなる積層体の総膜厚を確認したところ、２．９μｍであった。

[0172] （６）水平配向液晶硬化膜の正面位相差値の測定および信頼性試験

前述の方法で得られた基材・硬化樹脂層・水平配向膜・水平配向液晶硬化膜の積層体の水平配向液晶硬化膜面を、粘着剤（リンテック社製感圧式粘着剤２５μｍ）を介して厚み０．７μｍ×縦４ｃｍ×横４ｃｍのガラス板に貼合した。その後、基材のみを剥離して取り除き、さらに粘着剤（リンテック社製感圧式粘着剤２５μｍ）を介して日本ゼオン株式会社製のＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－２３）を貼合した。得られたサンプルのうちガラス面がホ

ットプレートと接するようにサンプルを設置し、１００℃１０分間加熱した。加熱前、および加熱後のＲｅ５５０を王子計測機器株式会社ＫＯＢＲＡ－ＷＰＲを用いて測定し、Ｒｅ５５０変化量を算出した。結果を表１に示す。

[0173] ２．実施例２～５

硬化樹脂層の厚みを表１に記載の厚みにそれぞれ変更した以外は、実施例１と同様にして積層体を作製し、信頼性試験を実施した。結果を表１に示す。

[0174] ３．実施例６

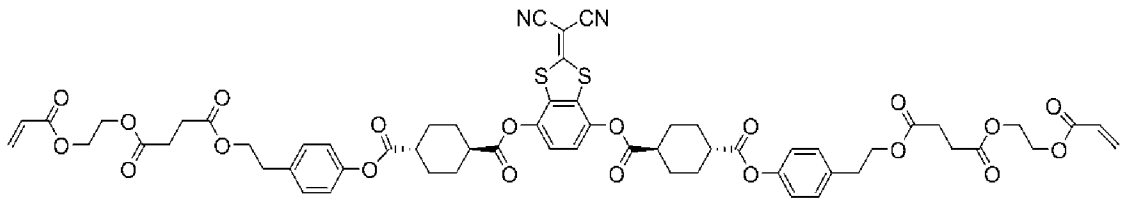
水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を以下の方法に従い調製した以外は、実施例１と同様にして積層体を作製し、信頼性試験を実施した。結果を表１に示す。

[0175] 実施例６の水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物の調製

特開２０１６－８１０３５号公報を参考にして調製した重合性液晶化合物（Ｘ３）１００質量部に対して、レベリング剤「ＢＹＫ－３６１Ｎ」０．１質量部と、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（ＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュア（登録商標）３６９（Ｉｒｇ３６９）」）３質量部とＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュアＯＸＥ－０３」７．５質量部を添加した。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、水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を得た。

[0176] 重合性液晶化合物（Ｘ３）の１ｍｇ／５０ｍＬテトラヒドロフラン溶液を調製し、光路長１ｃｍの測定用セルに測定用試料を入れ、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度となる波長を読み取ったところ、波長３００～４００ｎｍの範囲における極大吸収波長λ_{max}は３５２ｎｍであった。

[0177] 重合性液晶化合物（Ｘ３）



[0178] ４．実施例７

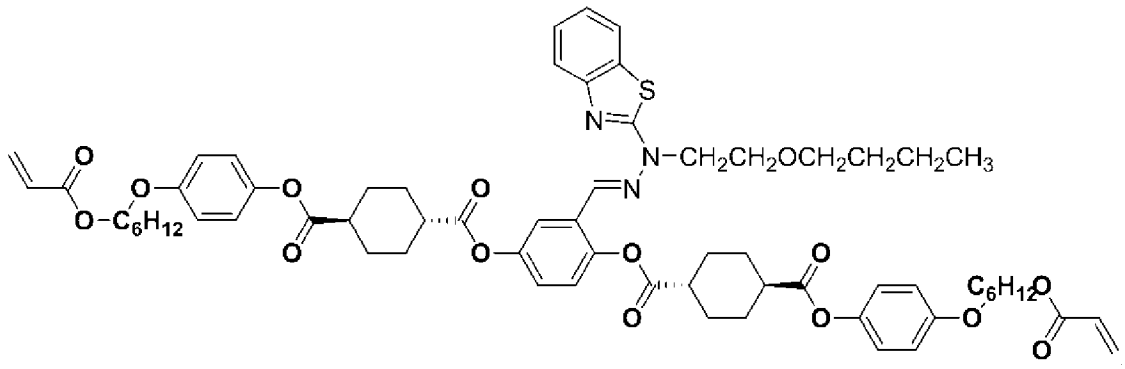
水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を以下の方法に従い調製した以外は、実施例１と同様にして積層体を作製し、信頼性試験を実施した。結果を表１に示す。

[0179] 実施例７の水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物の調製

国際特許公開２０１５／０２５７９３号公報を参考にして調製した重合性液晶化合物（Ｘ４）１００質量部に対して、レベリング剤「ＢＹＫ－３６１Ｎ」０．１質量部と、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（ＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュア（登録商標）３６９（Ｉｒｇ３６９）」）３質量部とＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュアＯＸＥ－０３」７．５質量部を添加した。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、水平配向液晶硬化膜形成用組成物を得た。

[0180] 重合性液晶化合物（Ｘ４）の１ｍｇ／５０ｍＬテトラヒドロフラン溶液を調製し、光路長１ｃｍの測定用セルに測定用試料を入れ、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度となる波長を読み取ったところ、波長３００～４００ｎｍの範囲における極大吸収波長λ_{max}は３５２ｎｍであった。

[0181] 重合性液晶化合物（Ｘ４）



[0182] ５．実施例８

水平配向液晶硬化膜を以下の方法に従い作製した以外は、実施例１と同様にして積層体を作製し、信頼性試験を実施した。結果を表１に示す。

[0183] 実施例８の水平配向液晶硬化膜の作製方法

日本ゼオン株式会社製の基材ＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）上に、水平配向膜形成用組成物をバーコーターで塗布し、８０℃で１分間乾燥し、偏光ＵＶ照射装置（ＳＰＯＴ　ＣＵＲＥ　ＳＰ－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／ｃｍ^{2}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、０．２μｍであった。

続いて、水平配向膜上にバーコーターを用いて水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布し、１２０℃にて９０秒間過熱した後、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、水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布した面側から紫外線を照射（窒素雰囲気下、波長３６５ｎｍにおける積算光量：５００ｍＪ／ｃｍ^2）することにより、水平配向液晶硬化膜を形成した。

続いて、得られた水平配向液晶硬化膜上に、コロナ処理を実施後、硬化樹脂層形成用組成物をバーコーターで塗布し、５０℃で１分間乾燥後、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、紫外線を照射（窒素雰囲気下、波長３６５ｎｍにおける積算光量：４００ｍＪ／ｃｍ^2）することにより、硬化樹脂層を形成した。得られた硬化樹脂層の膜厚を接触式膜厚計で測定したところ、２．０μｍであった

。

得られた基材・水平配向膜・水平配向液晶硬化膜・硬化樹脂層の積層体の総厚みを接触式膜厚計で測定した後、基材厚み分を差し引いて、水平配向膜・水平配向液晶硬化膜・硬化樹脂層からなる積層体の総膜厚を確認したところ、４．４μｍであった。

[0184] ６．実施例９

以下に記載の通り、硬化樹脂層形成用組成物を調製し、実施例１と同様の水平配向膜形成用組成物および水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を用いて積層体を作製した。得られた積層体について、以下の方法に従い信頼性試験を実施した。結果を表１に示す。

[0185] 実施例９の硬化樹脂層形成用組成物の調製

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８０部、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル２０部、サンアプロ社製　ＣＰＩ－１００Ｐ２．２５部、プロピレンカーボネート２．２５部を混合してエポキシ化合物を含んでなる硬化樹脂層形成用組成物を調製した。

[0186] 実施例９の水平配向液晶硬化膜の作製方法

日本ゼオン株式会社製の基材ＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）上に、水平配向膜形成用組成物をバーコーターで塗布し、８０℃で１分間乾燥し、偏光ＵＶ照射装置（ＳＰＯＴ　ＣＵＲＥ　ＳＰ－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／ｃｍ^{2}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、０．２μｍであった。

続いて、水平配向膜上にバーコーターを用いて水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布し、１２０℃にて９０秒間過熱した後、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、水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布した面側から紫外線を照射（窒素雰囲気下、波長３６５ｎｍにおける積算光量：５００ｍＪ／

ｃｍ^2）することにより、水平配向液晶硬化膜を形成した。

[0187] 実施例９の信頼性試験

前述の方法で得られた基材・水平配向膜・水平配向液晶硬化膜の積層体の水平配向液晶硬化膜面を、粘着剤（リンテック社製感圧式粘着剤２５μｍ）を介してＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－２３）に貼合し、基材・水平配向膜・水平配向液晶硬化膜の積層体中の基材ＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）を取り除いた。その後、前述の方法で作成した積層体中の水平配向膜面にコロナ処理を実施したうえで、硬化樹脂層形成用組成物を塗布し、別途準備した日本ゼオン株式会社製のＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）と貼合した。

その後、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、ＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）側から紫外線を照射（大気中、波長３６５ｎｍにおける積算光量：４００ｍＪ／ｃｍ^2）することにより、硬化樹脂層を形成し、その後ＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）を剥離した。最後に、得られた積層体中の硬化樹脂層と厚み０．７μｍ×縦４ｃｍ×横４ｃｍのガラス板とを粘着剤（リンテック社製感圧式粘着剤２５μｍ）を介して貼合した。各層の厚みを接触式膜厚計で測定した。結果を表１に示す。なお、該積層体と、前記方法にて作製した水平配向液晶硬化膜の位相差を王子計測機器株式会社「ＫＯＢＲＡ－ＷＰＲ」にて位相差を測定し、その差から硬化樹脂層の位相差値が３ｎｍ以下であり光学的に等方であることを確認した。

得られたサンプルのうちガラス面がホットプレートと接するようにサンプルを設置し、１００℃１０分間加熱した。加熱前および加熱後のＲｅ５５０を王子計測機器株式会社ＫＯＢＲＡ－ＷＰＲを用いて測定し、Ｒｅ５５０変化量を算出した。結果を表１に示す。

[0188] ７．実施例１０

硬化樹脂層形成用組成物を以下の方法に従い作製した以外は、実施例９と同様にして積層体を作製し、信頼性試験を実施した。結果を表１に示す。な

お、王子計測機器株式会社「ＫＯＢＲＡ－ＷＰＲ」にて測定した該積層体の位相差値と水平配向液晶硬化膜の位相差値との差から、硬化樹脂層の位相差値が３ｎｍ以下であり光学的に等方であることを確認した。

[0189] 実施例１０の硬化樹脂層形成用組成物の調製

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（「セロキサイド　２０２１Ｐ」（商品名）、ダイセル化学（株）製）３２．５部、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物（「ＥＨＰＥ３１５０」（商品名）、ダイセル化学（株）製）１７．５部、２－エチルヘキシルオキセタン（「ＯＸＴ－２１２」（商品名）、東亞合成（株）製）５０部、光カチオン重合開始剤：トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートのプロピレンカーボネート５０溶液（「ＣＰＩ－１００Ｐ」（商品名）、サンアプロ（株）製）２．５部、シリコーン系レベリング剤（「ＳＨ７１０」（商品名）、東レ・ダウコーニング（株）製）０．２５部を混合してオキセタン化合物を含んでなる硬化樹脂層形成用組成物を調製した。

[0190] ８．比較例１

水平配向液晶硬化膜を以下の方法に従い作製した以外は、実施例１と同様にして積層体を作製し、信頼性試験を実施した。結果を表１に示す。

[0191] 比較例１の水平配向液晶硬化膜の作製方法

日本ゼオン株式会社製の基材ＣＯＰフィルム（ＺＦ－１４－５０）上に、水平配向膜形成用組成物をバーコーターで塗布し、８０℃で１分間乾燥し、偏光ＵＶ照射装置（ＳＰＯＴ　ＣＵＲＥ　ＳＰ－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／ｃｍ^{2}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、０．２μｍであった。

続いて、水平配向膜上にバーコーターを用いて水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布し、１２０℃にて９０秒間過熱した後、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、水平配向液晶硬化膜形成用重合性液晶組成物を塗布した面側から紫外線を照射（窒素雰囲気下、波長３６５ｎｍにおける積算光量：５００ｍＪ／ｃｍ^2）することにより、水平配向液晶硬化膜を形成した。

得られた基材・水平配向膜・水平配向液晶硬化膜の積層体の総厚みを接触式膜厚計で測定した後、基材厚み分を差し引いて、水平配向膜・水平配向液晶硬化膜からなる積層体の総膜厚を確認したところ、２．４μｍであった。

[0192]

[表1]

	水平配向液晶硬化膜				水平配向膜	硬化樹脂層	積層体	信頼性試験(100°C10分)
	膜厚/μm	Re(450)/nm	Re(550)/nm	Re(450)/Re(550)	膜厚/μm	膜厚/μm	総膜厚/μm	⊿Re550/nm
実施例1	2.2	122.3	143.9	0.85	0.2	0.5	2.9	3.2
実施例2	2.2	124.0	145.5	0.85	0.2	1.7	4.1	2.3
実施例3	2.2	121.5	143.0	0.85	0.2	3	5.4	2.2
実施例4	2.2	114.8	135.2	0.85	0.2	5.5	7.9	1.5
実施例5	2.2	115.5	136.0	0.85	0.2	9.5	11.9	1.6
実施例6	2.2	118.0	142.2	0.83	0.2	2	4.4	2.1
実施例7	2.2	117.5	141.8	0.83	0.2	2	4.4	2.4
実施例8	2.2	120.1	141.3	0.85	0.2	2 (硬化樹脂層上)	4.4	4.2
実施例9	2.2	120.2	141.1	0.85	0.2	1.7	4.1	2.2
実施例10	2.2	122.6	143.6	0.85	0.2	1.2	3.6	3.5
比較例1	2.2	121.1	142.0	0.85	0.2	無し	2.4	4.9

[0193] 本発明に従う積層体（実施例１～１０）において、高温下における信頼性が向上していることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも１種の波長３００～４００ｎｍの間に極大吸収波長を有する重合性液晶化合物を含む重合性液晶組成物の硬化物である水平配向液晶硬化膜、水平配向膜および硬化樹脂層を含み、

前記水平配向液晶硬化膜が、前記重合性液晶化合物が該液晶硬化膜平面に対して水平方向に配向した状態で硬化した重合性液晶組成物の硬化物であり、かつ、式（１）：

Ｒｅ（４５０）／Ｒｅ（５５０）≦１ （１）

［式（１）中、Ｒｅ（λ）は波長λｎｍにおける水平配向液晶硬化膜の面内位相差値を表す］

を満たし、

前記硬化樹脂層の厚みが０．１～１０μｍである、積層体。

[請求項2] 水平配向液晶硬化膜と、水平配向膜と、硬化樹脂層とがこの順に隣接して存在する、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 水平配向液晶硬化膜の膜厚が０．５～５．０μｍである、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項4] 水平配向液晶硬化膜が式（２）：

１２０≦Ｒｅ（５５０）≦１７０ （２）

を満たす、請求項１～３のいずれかに記載の積層体。

[請求項5] 少なくとも１種の波長３００～４００ｎｍの間に極大吸収波長を有する重合性液晶化合物が重合性基として（メタ）アクリロイルオキシ基を有する、請求項１～４のいずれかに記載の積層体。

[請求項6] 水平配向膜が光配向膜である、請求項１～５のいずれかに記載の積層体。

[請求項7] 水平配向膜が光反応性基を有するポリマーおよび／またはモノマーを含む光配向膜形成用組成物の硬化物からなり、前記ポリマーおよび／またはモノマーが光反応性基としてシンナモイル基を含む、請求項１～６のいずれかに記載の積層体。

[請求項8] 硬化樹脂層が光学的に等方的である、請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

[請求項9] 硬化樹脂層がアクリル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ウレタン樹脂、およびメラミン樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含んでなる、請求項１～８のいずれかに記載の積層体。

[請求項10] 粘接着剤層をさらに含み、水平配向液晶硬化膜、水平配向膜、硬化樹脂層、粘接着剤層がこの順に隣接して存在する、請求項１～９のいずれかに記載の積層体。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれかに記載の積層体と偏光フィルムとを含む、楕円偏光板。

[請求項12] 前記積層体中の水平配向液晶硬化膜の遅相軸と、偏光フィルムの吸収軸との成す角が４５±５°である、請求項１１に記載の楕円偏光板。

[請求項13] 請求項１１または１２に記載の楕円偏光板を含む、有機ＥＬ表示装置。

[請求項14] 硬化樹脂層を形成する工程、

前記硬化樹脂層上に水平配向膜を形成する工程、および

前記水平配向膜上に水平配向液晶硬化膜を形成する工程

をこの順に含む、請求項１～１０のいずれかに記載の積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/028046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B32B7/023(2019.01)i, B32B27/06(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G02B5/30, B32B7/023, B32B27/06, B32B27/30, G02F1/13, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-27057 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 02 February 2017, paragraphs [0022], [0186], [0188]-[0210], [0223], table 2 & US 2017/0023717 A1, paragraphs [0025], [0215], [0217]-[0266], table 2 & CN 106371164 A & KR 10-2017-0012118 A & TW 201708904 A	1, 3-9, 11-13 2, 10, 14
Y	JP 2002-6136 A (KONICA CORPORATION) 09 January 2002, paragraphs [0040], [0090], [0091], [0097], [0099]-[0102] (Family: none)	2, 10, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27.09.2019	08.10.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/028046

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-14935 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 15 January 2003, paragraphs [0005], [0019], [0024], [0030], [0033], fig. 1 & US 2005/0089650 A1, paragraphs [0005], [0048], [0053], [0059], [0062], fig. 1 & WO 2002/067026 A1 & EP 1372004 A1 & CA 2439201 A & TW 237132 B & CN 1493007 A & KR 10-2007-0120621 A & HK 1057922 A	2, 10, 14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２８０４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30(2006.01)i, B32B7/023(2019.01)i, B32B27/06(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30, B32B7/023, B32B27/06, B32B27/30, G02F1/13, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2017-27057 A (住友化学株式会社) 2017.02.02, [0022]、[0186]、[0188]-[0210]、[0223]表２ & US 2017/0023717 A1, [0025]、[0215]、[0217]-[0266]、表２ & CN 106371164 A & KR 10-2017-0012118 A & TW 201708904 A	1, 3-9, 11-13 2, 10, 14
Y	JP 2002-6136 A (コニカ株式会社) 2002.01.09, [0040]、[0090]-[0091]、[0097]、[0099]-[0102] (ファミリーなし)	2, 10, 14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０９．２０１９	０８．１０．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　６００５
山▲崎▼　和子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2003-14935 A (日本化薬株式会社) 2003.01.15, [0005]、[0019]、[0024]、[0030]、[0033]、図 1 & US 2005/0089650 A1, [0005]、[0048]、[0053]、[0059]、[0062]、図 1 & WO 2002/067026 A1 & EP 1372004 A1 & CA 2439201 A & TW 237132 B & CN 1493007 A & KR 10-2007-0120621 A & HK 1057922 A	2, 10, 14