



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112955318 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(21) 申请号 201980071510.9

(22) 申请日 2019.11.01

(30) 优先权数据

2018-211557 2018.11.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/042999 2019.11.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/095831 JA 2020.05.14

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 葛西辰昌 幡中伸行

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军

(51) Int.Cl.

B32B 27/18 (2006.01)

H05B 33/02 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

B32B 7/023 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)

权利要求书3页 说明书57页

(54) 发明名称

垂直取向液晶固化膜及包含其的层叠体

(57) 摘要

层叠体,其包含垂直取向液晶固化膜和水平取向相位差膜,所述垂直取向液晶固化膜为包含聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物,作为上述二向色性色素,包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素,上述垂直取向液晶固化膜为聚合性液晶化合物以相对于该液晶固化膜平面而言沿垂直方向取向的状态固化而成的聚合性液晶组合物的固化物,并且,满足下述式(1)及下述式(2)。(式(1)及(2)中, A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均为垂直取向液晶固化膜在波长400~750nm的吸收极大波长处的吸光度, A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度, $A_{xC}(z=60)$ 表示使上述垂直取向液晶固化膜以y轴为旋转轴旋转60°时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,此处,x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向,y轴是指膜面内与x轴垂直的方向,z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向。) $0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3$

(1) $A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2$ (2)。

1. 层叠体,其包含垂直取向液晶固化膜和水平取向相位差膜,所述垂直取向液晶固化膜为包含聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物,

作为所述二向色性色素,包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素,

所述垂直取向液晶固化膜为聚合性液晶化合物以相对于该液晶固化膜平面而言沿垂直方向取向的状态固化而成的聚合性液晶组合物的固化物,并且,满足下述式(1)及下述式(2),

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

式(1)及(2)中, A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均为垂直取向液晶固化膜在波长400~750nm的吸收极大波长处的吸光度,

A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度, $A_{xC}(z=60)$ 表示使所述垂直取向液晶固化膜以y轴为旋转轴旋转60°时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,

此处,x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向,y轴是指膜面内与x轴垂直的方向,z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向。

2. 如权利要求1所述的层叠体,其中,水平取向相位差膜满足下述式(3),

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

式(3)中, $ReA(\lambda)$ 表示波长 λ_{nm} 处的水平取向相位差膜的面内相位差值, $ReA(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$,式中, $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平取向相位差膜面内的波长 λ_{nm} 处的主折射率, $n_{yA}(\lambda)$ 表示在与 n_{xA} 相同的面内与 n_{xA} 的方向正交的方向的波长 λ_{nm} 处的折射率,dA表示水平取向相位差膜的膜厚。

3. 如权利要求1或2所述的层叠体,其中,水平取向相位差膜满足式(4),

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

式(4)中, $ReA(\lambda)$ 表示波长 λ_{nm} 处的水平取向相位差膜的面内相位差值, $ReA(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$,式中, $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平取向相位差膜面内的波长 λ_{nm} 处的主折射率, $n_{yA}(\lambda)$ 表示在与 n_{xA} 相同的面内与 n_{xA} 的方向正交的方向的波长 λ_{nm} 处的折射率,dA表示水平取向相位差膜的膜厚。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的层叠体,其中,水平取向相位差膜为包含聚合性液晶化合物(a)的聚合性液晶组合物的固化物,且是聚合性液晶化合物以相对于该相位差膜平面而言沿水平方向取向的状态固化而成的固化物。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的层叠体,其中,垂直取向液晶固化膜的膜厚为0.2~3 μm 。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的层叠体,其中,垂直取向液晶固化膜满足下述式(5),

$$RthC(450)/RthC(550) < 1.00 \quad (5)$$

式(5)中, $RthC(\lambda)$ 表示波长 λ_{nm} 处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值,是通过 $RthC(\lambda) = ((n_{xC}(\lambda) + n_{yC}(\lambda))/2 - n_{zC}(\lambda)) \times dC$ 求出的值,式中, $RthC(\lambda)$ 表示波长 λ_{nm} 处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值;另外, $n_{xC}(\lambda)$ 表示波长 λ_{nm} 处的垂直取向液晶固化膜的面内主折射率, $n_{yC}(\lambda)$ 表示波长 λ_{nm} 处的、与 $n_{xC}(\lambda)$ 在面内正交的方向的折射率,

$n_z C(\lambda)$ 表示波长 λ nm 处的垂直取向液晶固化膜的厚度方向的折射率, dC 表示垂直取向液晶固化膜的膜厚。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的层叠体, 其中, 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的层叠体, 其中, 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素, 且该垂直取向液晶固化膜满足下述(6)及下述(7)中的任一者,

在波长400nm以上且小于550nm之间具有极大吸收, 在波长550nm以上且700nm以下之间没有极大吸收 (6)

在波长550nm以上且700nm以下之间具有极大吸收, 在波长400nm以上且小于550nm之间没有极大吸收 (7)。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的层叠体, 其用于有机EL显示装置用途。

10. 垂直取向液晶固化膜, 其为包含聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物, 且是所述聚合性液晶化合物以相对于该液晶固化膜平面而言沿垂直方向取向的状态固化而成的,

作为所述二向色性色素, 包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素,

所述垂直取向液晶固化膜满足下述式(1)及下述式(2),

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60) / A_{xC} > 2 \quad (2)$$

式(1)及(2)中, A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均为垂直取向液晶固化膜在波长400~750nm的吸收极大波长处的吸光度,

A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,

$A_{xC}(z=60)$ 表示使所述垂直取向液晶固化膜以y轴为旋转轴旋转60°时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,

此处, x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向, y轴是指膜面内与x轴垂直的方向, z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向。

11. 如权利要求10所述的垂直取向液晶固化膜, 其中, 垂直取向液晶固化膜包含取向促进剂。

12. 如权利要求11所述的垂直取向液晶固化膜, 其包含由非金属原子形成的离子性化合物作为垂直取向促进剂。

13. 如权利要求11或12所述的垂直取向液晶固化膜, 其包含由非金属原子形成的离子性化合物作为垂直取向促进剂, 且该离子性化合物的分子量为100以上且10,000以下。

14. 如权利要求11~13中任一项所述的垂直取向液晶固化膜, 其包含非离子性硅烷化合物作为垂直取向促进剂。

15. 如权利要求11~14中任一项所述的垂直取向液晶固化膜, 其包含非离子性硅烷化合物作为垂直取向促进剂, 且该非离子性硅烷化合物为硅烷偶联剂。

16. 如权利要求11~15中任一项所述的垂直取向液晶固化膜, 其包含非离子性硅烷化合物和离子性化合物作为垂直取向促进剂。

17. 如权利要求9~16中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其满足下述式(5),

$$R_{th}C(450)/R_{th}C(550) < 1.00 \quad (5)$$

式(5)中, $R_{th}C(\lambda)$ 表示波长 λnm 处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值,是通过 $R_{th}C(\lambda) = ((n_{xC}(\lambda) + n_{yC}(\lambda))/2 - n_{zC}(\lambda)) \times dC$ 求出的值,式中, $R_{th}C(\lambda)$ 表示波长 λnm 处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值;另外, $n_{xC}(\lambda)$ 表示波长 λnm 处的垂直取向液晶固化膜的面内主折射率, $n_{yC}(\lambda)$ 表示波长 λnm 处的、与 $n_{xC}(\lambda)$ 在面内正交的方向的折射率, $n_{zC}(\lambda)$ 表示波长 λnm 处的垂直取向液晶固化膜的厚度方向的折射率, dC 表示垂直取向液晶固化膜的膜厚。

18. 如权利要求9~17中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素。

19. 如权利要求9~18中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素,并满足下述(6)及下述(7)中的任一者,

在波长400nm以上且小于550nm之间具有极大吸收,在波长550nm以上且700nm以下之间没有极大吸收 (6)

在波长550nm以上且700nm以下之间具有极大吸收,在波长400nm以上且小于550nm之间没有极大吸收 (7)。

20. 如权利要求9~19中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其用于有机EL显示装置用途。

21. 椭圆偏光板,其包含权利要求1~9中任一项所述的层叠体和偏光膜。

22. 如权利要求21所述的椭圆偏光板,其中,层叠体中的水平取向相位差膜的慢轴与偏光膜的吸收轴所成的角为 $45 \pm 5^\circ$ 。

23. 有机EL显示装置,其包含权利要求22所述的椭圆偏光板。

垂直取向液晶固化膜及包含其的层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及垂直取向液晶固化膜及包含其的层叠体。

背景技术

[0002] 在通常广泛使用的有机EL显示装置中,因微腔结构而导致在白色显示的情况下,从正面观看时的色相与从斜向观看时的色相不同,因此存在色调随着观看图像的角度不同而变化这样的问题,尝试通过改善平板显示器的自身结构来解决上述问题(专利文献1)。

[0003] 另外,近年来,出于对组装至有机EL显示装置的情况下的黑色显示时的斜向反射色相变化进行改善的目的,开发了包含下述垂直取向液晶固化膜的椭圆偏光板,所述垂直取向液晶固化膜是使聚合性液晶化合物以相对于相位差板的平面而言沿垂直方向取向的状态聚合并固化而成的。例如,专利文献2中,提出了组合有垂直取向液晶固化膜与水平取向液晶固化膜的椭圆偏光板。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际申请第2011/125363号

[0007] 专利文献2:日本特开2015-163935号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,存在对有机EL显示装置在白色显示时的斜向色相的进一步提高、黑色显示时的斜向反射色相变化的改善的强烈期望。

[0010] 本发明鉴于上述期望,目的在于提供下述垂直取向液晶固化膜及包含其的层叠体,所述垂直取向液晶固化膜能够同时实现与水平取向相位差膜组合而组装至有机EL显示装置的情况下的黑色显示时的正面反射色相及斜向反射色相的提高、以及白色显示时的正面色相与斜向色相的色相差的降低,能够呈现良好的图像显示特性。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本申请的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明包括以下方式。

[0013] [1]层叠体,其包含垂直取向液晶固化膜和水平取向相位差膜,所述垂直取向液晶固化膜为包含聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物,

[0014] 作为上述二向色性色素,包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素,

[0015] 上述垂直取向液晶固化膜为聚合性液晶化合物以相对于该液晶固化膜平面而言沿垂直方向取向的状态固化而成的聚合性液晶组合物的固化物,并且,满足下述式(1)及下述式(2)。

[0016] $0.001 \leq A_{\lambda}C \leq 0.3$ (1)

[0017] $A_{xC}(z=60)/A_{xC}>2$ (2)

[0018] (式(1)及(2)中, A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均为垂直取向液晶固化膜在波长400~750nm的吸收极大波长处的吸光度,

[0019] A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度, $A_{xC}(z=60)$ 表示使上述垂直取向液晶固化膜以y轴为旋转轴旋转60°时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,

[0020] 此处, x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向, y轴是指膜面内与x轴垂直的方向, z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向。)

[0021] [2]如上述[1]所述的层叠体, 其中, 水平取向相位差膜满足下述式(3)。

[0022] $ReA(450)/ReA(550)<1.00$ (3)

[0023] (式(3)中, $ReA(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的水平取向相位差膜的面内相位差值, $ReA(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中, $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平取向相位差膜面内的波长 λ nm处的主折射率, $n_{yA}(\lambda)$ 表示在与 n_{xA} 相同的面内与 n_{xA} 的方向正交的方向的波长 λ nm处的折射率, dA 表示水平取向相位差膜的膜厚)。

[0024] [3]如上述[1]或[2]所述的层叠体, 其中, 水平取向相位差膜满足式(4)。

[0025] $120\text{nm} \leq ReA(550) \leq 170\text{nm}$ (4)

[0026] (式(4)中, $ReA(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的水平取向相位差膜的面内相位差值, $ReA(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中, $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平取向相位差膜面内的波长 λ nm处的主折射率, $n_{yA}(\lambda)$ 表示在与 n_{xA} 相同的面内与 n_{xA} 的方向正交的方向的波长 λ nm处的折射率, dA 表示水平取向相位差膜的膜厚)。

[0027] [4]如上述[1]~[3]中任一项所述的层叠体, 其中, 水平取向相位差膜为包含聚合性液晶化合物(a)的聚合性液晶组合物的固化物, 且是聚合性液晶化合物以相对于该相位差膜平面而言沿水平方向取向的状态固化而成的固化物。

[0028] [5]如上述[1]~[4]中任一项所述的层叠体, 其中, 垂直取向液晶固化膜的膜厚为0.2~3 μm 。

[0029] [6]如上述[1]~[5]中任一项所述的层叠体, 其中, 垂直取向液晶固化膜满足下述式(5)。

[0030] $R_{thC}(450)/R_{thC}(550)<1.00$ (5)

[0031] (式(5)中, $R_{thC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值, 是通过 $R_{thC}(\lambda) = ((n_{xC}(\lambda) + n_{yC}(\lambda))/2 - n_{zC}(\lambda)) \times dC$ 求出的值(式中, $R_{thC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值。另外, $n_{xC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的面内主折射率, $n_{yC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的、与 $n_{xC}(\lambda)$ 在面内正交的方向的折射率, $n_{zC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的厚度方向的折射率, dC 表示垂直取向液晶固化膜的膜厚)。

[0032] [7]如上述[1]~[6]中任一项所述的层叠体, 其中, 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素。

[0033] [8]如上述[1]~[7]中任一项所述的层叠体, 其中, 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素, 该垂直取向液晶固化膜满足下述(6)及下述(7)中的任一者。

[0034] 在波长400nm以上且小于550nm之间具有极大吸收, 在波长550nm以上700nm以下之

间没有极大吸收 (6)

[0035] 在波长550nm以上700nm以下之间具有极大吸收,在波长400nm以上且小于550nm之间没有极大吸收 (7)

[0036] [9]如上述[1]~[8]中任一项所述的层叠体,其用于有机EL显示装置用途。

[0037] [10]垂直取向液晶固化膜,其为包含聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物,且是上述聚合性液晶化合物以相对于该液晶固化膜平面而言沿垂直方向取向的状态固化而成的,

[0038] 作为上述二向色性色素,包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素,

[0039] 所述垂直取向液晶固化膜满足下述式(1)及下述式(2)。

[0040] $0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3$ (1)

[0041] $A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2$ (2)

[0042] (式(1)及(2)中, A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均为垂直取向液晶固化膜在波长400~750nm的吸收极大波长处的吸光度,

[0043] A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,

[0044] $A_{xC}(z=60)$ 表示使上述垂直取向液晶固化膜以y轴为旋转轴旋转60°时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,

[0045] 此处,x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向,y轴是指膜面内与x轴垂直的方向,z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向。)

[0046] [11]如上述[10]所述的垂直取向液晶固化膜,其中,垂直取向液晶固化膜包含取向促进剂。

[0047] [12]如上述[11]所述的垂直取向液晶固化膜,其包含由非金属原子形成的离子性化合物作为垂直取向促进剂。

[0048] [13]如上述[11]或[12]所述的垂直取向液晶固化膜,其包含由非金属原子形成的离子性化合物作为垂直取向促进剂,且该离子性化合物的分子量为100以上10,000以下。

[0049] [14]如上述[11]~[13]中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其包含非离子性硅烷化合物作为垂直取向促进剂。

[0050] [15]如上述[11]~[14]中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其包含非离子性硅烷化合物作为垂直取向促进剂,且该非离子性硅烷化合物为硅烷偶联剂。

[0051] [16]如上述[11]~[15]中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其包含非离子性硅烷化合物和离子性化合物作为垂直取向促进剂。

[0052] [17]如上述[9]~[16]中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其满足下述式(5)。

[0053] $R_{thC}(450)/R_{thC}(550) < 1.00$ (5)

[0054] (式(5)中, $R_{thC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值,是通过 $R_{thC}(\lambda) = ((n_{xC}(\lambda) + n_{yC}(\lambda))/2 - n_{zC}(\lambda)) \times dC$ 求出的值(式中, $R_{thC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值。另外, $n_{xC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的面内主折射率, $n_{yC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的、与 $n_{xC}(\lambda)$ 在面内正交的方向的折射率, $n_{zC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的厚度方向的折射率, dC 表示垂直取向液晶固化膜的膜厚。)

[0055] [18]如上述[9]~[17]中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素。

[0056] [19]如上述[9]~[18]中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素,并满足下述(6)及下述(7)中的任一者。

[0057] 在波长400nm以上且小于550nm之间具有极大吸收,在波长550nm以上700nm以下之间没有极大吸收 (6)

[0058] 在波长550nm以上700nm以下之间具有极大吸收,在波长400nm以上且小于550nm之间没有极大吸收 (7)

[0059] [20]如上述[9]~[19]中任一项所述的垂直取向液晶固化膜,其用于有机EL显示装置用途。

[0060] [21]椭圆偏光板,其包含上述[1]~[9]中任一项所述的层叠体和偏光膜。

[0061] [22]如上述[21]所述的椭圆偏光板,其中,层叠体中的水平取向相位差膜的慢轴与偏光膜的吸收轴所成的角为 $45 \pm 5^\circ$ 。

[0062] [23]有机EL显示装置,其包含上述[22]所述的椭圆偏光板。

[0063] 发明的效果

[0064] 根据本发明,能够提供下述垂直取向液晶固化膜及包含其的层叠体,所述垂直取向液晶固化膜能够同时实现与水平取向相位差膜组合而组装至有机EL显示装置的情况下的黑色显示时的正面反射色相及斜向反射色相的提高、以及白色显示时的正面色相与斜向色相的色相差的降低,能够呈现良好的图像显示特性。

具体实施方式

[0065] 本发明的层叠体包含垂直取向液晶固化膜和水平取向相位差膜,所述垂直取向液晶固化膜为包含聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物。

[0066] <垂直取向液晶固化膜>

[0067] 构成本发明的层叠体的垂直取向液晶固化膜是上述聚合性液晶组合物中包含的聚合性液晶化合物和二向色性色素固化而成的聚合性液晶组合物的固化物,并满足下述式(1)及(2)。

[0068] $0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3$ (1)

[0069] $A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2$ (2)

[0070] 式(1)及(2)中, A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均表示垂直取向液晶固化膜在波长400~750nm的吸收极大波长处的吸光度。另外, A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度, $A_{xC}(z=60)$ 表示使上述垂直取向液晶固化膜以y轴为旋转轴旋转 60° 时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度。需要说明的是,x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向,y轴是指膜面内与x轴垂直的方向,z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向。另外,本说明书中的吸光度表示在完全消除了测定时的界面反射的影响的状态下进行测定时的吸光度。作为消除界面反射的影响的方法,例如可举出下述方法:使用分光光度计,将波长800nm等长波长下能够忽略化合物的吸收的波长处的吸光度设为0,在该状态下对存在化合物的吸收的区域的波长处的吸光度进行测定等。

[0071] 上述 A_{xC} 可以从z轴方向朝向液晶固化膜的膜面入射沿x轴方向振动的直线偏振光

来测定。上述式(1)是指垂直取向液晶固化膜面内的正面方向的吸光度为0.001以上0.3以下,可以说 A_{xC} 的值越小,则二向色性色素相对于得到的液晶固化膜的平面而言在垂直方向上更加精度良好地取向。

[0072] A_{xC} 的值超过0.3时,垂直取向液晶固化膜的正面方向的着色变强,因此存在与水平取向相位差膜组合而应用于有机EL显示装置时的正面色相差的倾向,从该方面考虑, A_{xC} 的值优选为0.1以下,更优选为0.05以下。另外, A_{xC} 的值的下限值通常为0.001以上,优选为0.003以上,进一步优选为0.005以上。

[0073] 上述液晶固化膜中,聚合性液晶化合物和二向色性色素通常以相对于该液晶固化膜的平面而言沿垂直方向取向的状态固化。

[0074] 需要说明的是,本说明书中的与“正面色相”的提高(变化)有关的效果是指将组合包含垂直取向液晶固化膜和水平取向相位差膜的层叠体(椭圆偏光板)应用于显示装置的情况下的白色显示时的正面色相的提高效果,与“斜向色相”的提高(变化)有关的效果是指将组合包含垂直取向液晶固化膜和水平取向相位差膜的层叠体(椭圆偏光板)应用于显示装置的情况下的白色显示时的斜向色相的提高效果。尤其地,白色显示时的斜向色相的提高效果高的情况下,存在白色显示时的正面色相与斜向色相的色相差变小的倾向,故而优选。

[0075] 上述 A_{xC} ($z=60$)可以在使垂直取向液晶固化膜以 y 轴为旋转轴旋转 60° 的状态下,入射与测定 A_x 的直线偏振光相同的直线偏振光而测定。

[0076] 此处,膜的旋转是将测定了 A_x 的状态的膜以 y 轴为旋转轴沿直线偏振光的入射方向旋转 60° 来进行。对于上述 A_{xC} ($z=60$) / A_{xC} 的值而言,该数值为2以下时,难以获得良好的光吸收各向异性,应用于有机EL显示装置的情况下,难以发挥降低白色显示时的正面色相与斜向色相的色相差的效果,因此 A_{xC} ($z=60$) / A_{xC} 的值优选为2.5以上,更优选为3以上。另一方面, A_{xC} ($z=60$) / A_{xC} 的值过大时,存在仅斜向的色相中,色相大幅变化,从而正面色相与斜向色相之差变大的情况,因此 A_{xC} ($z=60$) / A_{xC} 的值优选为50以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下。另外, A_{xC} ($z=60$) 优选为0.01以上,更优选为0.03以上,进一步优选为0.05以上,另外,优选为1.0以下,更优选为0.5以下,进一步优选为0.3以下。

[0077] 需要说明的是,沿 y 轴方向振动的直线偏振光的吸光度表示为 A_{yC} ,但在本发明记载的垂直取向液晶固化膜中,通常 A_{xC} 与 A_{yC} 为大致相等的值。 A_{xC} 与 A_{yC} 不同的情况下,面内具有二向色性,该情况下,有该垂直取向液晶固化膜向正面色相的着色变大的倾向。

[0078] 垂直液晶固化膜满足上述式(1)及(2)的情况下,可以说垂直液晶取向膜具有优异的偏光性能(吸收各向异性),由此,能够有效地透过来自正面方向的光、并且有效地吸收来自倾斜方向的光。通过将包含这样的垂直液晶固化膜和水平取向相位差膜的层叠体组装至有机EL显示装置中,能够使白色显示时正面色相与斜向色相的色相差减小。

[0079] 本发明中,垂直取向液晶固化膜中的 A_{xC} 及 A_{xC} ($Z=60$) 例如可以通过调节膜厚、制造工序的条件、构成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶化合物及二向色性色素的种类、配合量等来控制。另外,通常,对于 A_{xC} ($z=60$) / A_{xC} 的值而言,在聚合性液晶化合物为向列型液晶的情况下,为2~10左右,为近晶型液晶的情况下,为5~30左右,可以根据目标光学特性来适当选择。

[0080] 垂直取向液晶固化膜优选满足下述式(5)。

[0081] $R_{thC}(450)/R_{thC}(550) < 1.00$ (5)

[0082] (式(5)中, $R_{thC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值。)

[0083] 通过满足上述式(5),能够抑制包含该垂直取向液晶固化膜的层叠体在短波长侧椭圆率的降低,能够提高黑色显示时的斜向反射色相。垂直取向液晶固化膜的 $R_{thC}(450)/R_{thC}(550)$ 的值更优选为0.95以下,进一步优选为0.92以下,特别优选为0.9以下,另外,优选为0.7以上,更优选为0.75以上,进一步优选为0.8以上。需要说明的是, $R_{thC}(450)$ 可以与后述的 $R_{thC}(550)$ 同样地通过三维折射率及膜厚 dC 来控制。

[0084] 垂直取向液晶固化膜中,二向色性色素以被聚合性液晶化合物包封的状态存在,优选聚合性液晶化合物和二向色性色素以在液晶固化膜的垂直方向上具有高有序度的方式取向。通过在垂直取向液晶固化膜中,聚合性液晶化合物和二向色性色素以具有高有序度的方式取向,从而在将包含该垂直液晶固化膜的层叠体组装至有机EL显示装置的情况下,存在黑色显示时的斜向反射色相变化的抑制效果优异的倾向。作为表示垂直取向液晶固化膜中的聚合性液晶化合物和二向色性色素的高取向状态、表示黑色显示时的斜向光学补偿效果的程度的一个指标,垂直取向液晶固化膜的波长550nm处的膜厚方向的相位差值($R_{thC}(550)$)优选在-120nm以上-30nm以下的范围内。

[0085] 从能够进一步提高黑色显示时的斜向反射色相的观点考虑,垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值 $R_{thC}(550)$ 更优选为-100nm以上,进一步优选为-90nm以上,特别优选为-80nm以上,另外,更优选为-40nm以下,进一步优选为-50nm以下。

[0086] 垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值 $R_{thC}(550)$ 可以通过垂直取向液晶固化膜的厚度 dC 来调节。面内相位差值由下述式确定:

[0087] $R_{thC}(\lambda) = ((n_{xC}(\lambda) + n_{yC}(\lambda)) / 2 - n_{zC}(\lambda)) \times dC$

[0088] (此处,式中 $n_{xC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的面内主折射率, $n_{yC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的、与 $n_{xC}(\lambda)$ 在面内正交的方向的折射率, $n_{zC}(\lambda)$ 表示波长 λ nm处的垂直取向液晶固化膜的厚度方向的折射率, $n_{xC}(\lambda) = n_{yC}(\lambda)$ 的情况下, $n_{xC}(\lambda)$ 可以设为膜面内任意方向的折射率, dC 表示垂直取向液晶固化膜的膜厚)。因此,为了获得所期望的膜厚方向的相位差值 $R_{thC}(550)$,调节三维折射率和膜厚 dC 即可。需要说明的是,三维折射率取决于后述的聚合性液晶化合物的分子结构以及取向状态。

[0089] 聚合性液晶化合物和二向色性色素以在液晶固化膜的垂直方向上具有高有序度的方式取向时,存在 A_{xC} 及 $A_{xC}(z=60)$ 满足上述范围、并且 $R_{thC}(550)$ 同时满足上述范围的倾向,对于这样的垂直取向液晶固化膜而言,存在下述倾向:抑制配置于有机EL显示器上的情况下的白色显示时的正面色相与斜向色相之差的效果、以及使黑色显示时的正面反射色相与斜向反射色相提高的效果更优异。

[0090] 本发明的垂直取向液晶固化膜满足上述式(1)及上述式(2),因此垂直取向液晶固化膜具有下述光吸收特性:能够消除从倾斜方向观看构成有机EL显示装置的显示器时的着色。因此,根据本发明,能够有效地抑制有机EL显示装置的白色显示时的斜向色相变化。

[0091] 需要说明的是,本发明中,优选包含在400~750nm处具有极大吸收波长的二向色性色素,以使垂直取向液晶固化膜相对于有机EL显示器在倾斜45°的白色发光时(白色显示时)的色相成为补色的关系。

[0092] 含有上述这样的二向色性色素的情况下,通过以成为上述式(1)及上述式(2)的方式进行调节,能够消除从倾斜方向观看上述有机EL显示装置时显示器的色相,因此,能够在不对白色显示时的正面方向的色相造成影响的情况下抑制斜向色相的变化。

[0093] 以往,就广泛使用的有机EL显示装置用的显示器而言,从倾斜方向观看时通常大多看起来带有蓝色和带有黄色。使用了这样的显示器的有机EL显示装置中,从抑制斜向色相变化的效果优异的方面考虑,垂直取向液晶固化膜优选满足下述(6)及下述(7)中的任一者。

[0094] 在波长400nm以上且小于550nm之间具有极大吸收,在波长550nm以上700nm以下之间没有极大吸收(6)

[0095] 在波长550nm以上700nm以下之间具有极大吸收,在波长400nm以上且小于550nm之间没有极大吸收(7)

[0096] 垂直取向液晶固化膜满足式(6)的情况下,通过将该垂直取向液晶固化膜与在倾斜45°的白色显示时于波长400~550nm之间具有极大发光的显示器(例如,代表性地,斜向色相带有蓝色的显示器)组合使用,从而能够提高白色显示时的斜向色相。

[0097] 另外,垂直取向液晶固化膜满足式(7)的情况下,通过将该垂直取向液晶固化膜与在倾斜45°的白色显示时于波长550~700nm之间具有极大发光的显示器(例如,代表性地,斜向色相带有黄色的显示器)组合使用,从而能够提高白色显示时的斜向色相。

[0098] 垂直取向液晶固化膜的上述光吸收特性可以通过具有有所期望的极大吸收的二向色性色素的选择、液晶与二向色性色素的主客相互作用来控制。

[0099] 上述垂直取向液晶固化膜为包含至少一种聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物。本发明中,形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合合物中包含的聚合性液晶化合物是指具有聚合性基团、尤其是光聚合性基团的液晶化合物。作为聚合性液晶化合物,只要能够形成满足上述式(1)及(2)的液晶固化膜即可,没有特别限定,例如可以使用相位差膜的领域中以往已知的聚合性液晶化合物。

[0100] 聚合性基团是指可参与聚合反应的基团。所谓光聚合性基团,是指能够通过由光聚合引发剂产生的反应活性种、例如活性自由基、酸等而参与聚合反应的聚合性基团。作为光聚合性基团,例如可举出乙烯基、乙烯基氧基、1-氯乙烯基、异丙烯基、4-乙烯基苯基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、环氧乙基、氧杂环丁基等。其中,优选丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基氧基、环氧乙基及氧杂环丁基,更优选丙烯酰氧基。关于聚合性液晶化合物所显示的液晶性,可以为热致性液晶,也可以为溶致性液晶,但从能进行精密的膜厚控制的方面考虑,优选为热致性液晶。另外,作为热致性液晶中的相有序结构,可以为向列型液晶,也可以为近晶型液晶。从 AxC 的值变小、以及 $AxC(z=60)/AxC$ 的值变大的观点考虑,优选近晶型液晶。 AxC 的值小时,对正面白色显示色相的影响变小, $AxC(z=60)/AxC$ 的值变大时,能够抑制对白色显示时的正面色相的影响,并且能够更有效地仅改善斜向色相。聚合性液晶化合物可以单独使用或组合两种以上而使用。

[0101] 作为聚合性液晶化合物,可举出通常显示正波长分散性的聚合性液晶化合物和显示逆波长分散性的聚合性液晶化合物,可以仅使用任意一种聚合性液晶化合物,也可以将两种聚合性液晶化合物混合使用。

[0102] 从黑色显示时的斜向反射色相的抑制效果大的观点考虑,优选包含显示逆波长分

散性的聚合性液晶化合物。

[0103] 作为显示逆波长分散性的聚合性液晶化合物,优选为具有下述(A)~(D)的特征的化合物。

[0104] (A)为能形成向列相或近晶相的化合物。

[0105] (B)在该聚合性液晶化合物的长轴方向(a)上具有 π 电子。

[0106] (C)在相对于长轴方向(a)交叉的方向(交叉方向(b))上具有 π 电子。

[0107] (D)将在长轴方向(a)上存在的 π 电子的合计记为 $N(\pi_a)$ 、并将在长轴方向上存在的分子量的合计记为 $N(Aa)$ 而由下述式(i)定义的聚合性液晶化合物的长轴方向(a)的 π 电子密度:

[0108] $D(\pi_a) = N(\pi_a) / N(Aa)$ (i),与,

[0109] 将在交叉方向(b)上存在的 π 电子的合计记为 $N(\pi_b)$ 、并将在交叉方向(b)上存在的分子量的合计记为 $N(Ab)$ 而由下述式(ii)定义的聚合性液晶化合物的交叉方向(b)的 π 电子密度:

[0110] $D(\pi_b) = N(\pi_b) / N(Ab)$ (ii)

[0111] 存在式(iii)的关系:

[0112] $0 \leq (D(\pi_a) / D(\pi_b)) < 1$ (iii)

[0113] (即,交叉方向(b)的 π 电子密度大于长轴方向(a)的 π 电子密度)。

[0114] 另外,如上述那样在长轴及与其交叉的方向上具有 π 电子的聚合性液晶化合物成为例如T字结构。

[0115] 上述(A)~(D)的特征中,长轴方向(a)及 π 电子数 N 如下所述地定义。

[0116] • 对于长轴方向(a)而言,例如为具有棒状结构的化合物时,为其棒状的长轴方向。

[0117] • 在长轴方向(a)上存在的 π 电子数 $N(\pi_a)$ 中不包含通过聚合反应而消失的 π 电子。

[0118] • 在长轴方向(a)上存在的 π 电子数 $N(\pi_a)$ 为长轴上的 π 电子及与其共轭的 π 电子的合计数,例如包含在存在于长轴方向(a)上且满足休克尔规则的环上存在的 π 电子的数目。

[0119] • 在交叉方向(b)上存在的 π 电子数 $N(\pi_b)$ 中不包含通过聚合反应而消失的 π 电子。

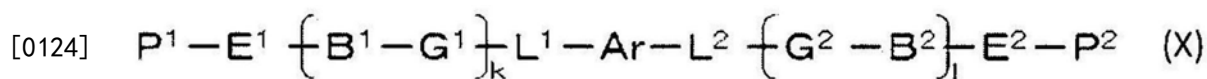
[0120] 满足上述的聚合性液晶化合物在长轴方向具有介晶结构。通过该介晶结构而呈现液晶相(向列相、近晶相)。

[0121] 通过将满足上述(A)~(D)的聚合性液晶化合物涂布于基材或取向膜上,并加热至相转变温度以上,从而能够形成向列相、近晶相。该聚合性液晶化合物进行取向而形成的向列相或近晶相通常以聚合性液晶化合物的长轴方向彼此平行的方式进行取向,该长轴方向成为向列相的取向方向。若将这样的聚合性液晶化合物制成膜状并使其在向列相或近晶相的状态下聚合,则能够形成由在沿长轴方向(a)取向的状态下进行聚合而成的聚合物形成的聚合物膜。该聚合物膜通过长轴方向(a)上的 π 电子和交叉方向(b)上的 π 电子来吸收紫外线。此处,将通过交叉方向(b)上的 π 电子吸收的紫外线的吸收极大波长记为 λ_{bmax} 。 λ_{bmax} 通常为300nm~400nm。 π 电子的密度满足上述式(iii),交叉方向(b)的 π 电子密度比长轴方向(a)的 π 电子密度大,因此成为在交叉方向(b)具有振动面的直线偏光紫外线(波长为 λ_{bmax})的吸收比在长轴方向(a)具有振动面的直线偏光紫外线(波长为 λ_{bmax})的吸收大的聚合物膜。其比(直线偏光紫外线的交叉方向(b)的吸光度/长轴方向(a)的吸光度的比)例如超过

1.0, 优选为1.2以上, 通常为30以下, 例如为10以下。

[0122] 具有上述特性的聚合性液晶化合物通常大多显示逆波长分散性。具体而言, 例如可举出下述式(X)表示的化合物。

[0123] [化学式1]



[0125] 式(X)中, Ar表示含有可以具有取代基的芳香族基团的二价基团。此处所说的芳香族基团是指该环结构具有的 π 电子数按照休克尔规则为 $[4n+2]$ 个的基团, 例如可以介由二价的连接基团而具有2个以上后述的(Ar-1)~(Ar-23)所例示那样的Ar基团。此处n表示整数。在包含-N=、-S-等杂原子而形成环结构的情况下, 也包括包含这些杂原子上的非共价键电子对在内满足休克尔规则、从而具有芳香性的情况。优选在该芳香族基团中包含氮原子、氧原子、硫原子中的至少1者以上。二价基团Ar中包含的芳香族基团可以为1个, 也可以为2个以上。芳香族基团为1个的情况下, 二价基团Ar可以为可以具有取代基的二价的芳香族基团。二价基团Ar中包含的芳香族基团为2个以上的情况下, 2个以上的芳香族基团彼此可以以单键、-C(O)-、-O-等二价的键合基团键合。

[0126] G^1 及 G^2 各自独立地表示二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基。此处, 该二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基中包含的氢原子可以被卤素原子、碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的氟烷基、碳原子数1~4的烷氧基、氰基或硝基取代, 构成该二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基的碳原子可以被氧原子、硫原子或氮原子取代。

[0127] L^1 、 L^2 、 B^1 及 B^2 各自独立地为单键或二价的连接基团。

[0128] k、l各自独立地表示0~3的整数, 满足 $1 \leq k+l$ 的关系。此处, $2 \leq k+l$ 的情况下, B^1 及 B^2 、 G^1 及 G^2 各自可以彼此相同, 也可以不同。

[0129] E^1 及 E^2 各自独立地表示碳原子数1~17的烷二基(alkanediyl), 此处, 更优选碳原子数4~12的烷二基。另外, 烷二基中包含的氢原子可以被卤素原子取代, 该烷二基中包含的-CH₂-可以被-O-、-S-、-SiH₂-、-C(=O)-替换。

[0130] P^1 及 P^2 彼此独立地表示聚合性基团或氢原子, 至少一者为聚合性基团。

[0131] G^1 及 G^2 各自独立地优选为可以被选自卤素原子及碳原子数1~4的烷基组成的组中的至少1个取代基取代的1,4-亚苯基二基(phenylenediyl)、可以被选自卤素原子及碳原子数1~4的烷基组成的组中的至少1个取代基取代的1,4-环己烷二基, 更优选为被甲基取代的1,4-亚苯基二基、未取代的1,4-亚苯基二基、或未取代的1,4-反式环己烷二基, 特别优选为未取代的1,4-亚苯基二基、或未取代的1,4-反式环己烷二基。

[0132] 另外, 优选存在多个的 G^1 及 G^2 中的至少1个为二价的脂环式烃基, 另外, 更优选与 L^1 或 L^2 键合的 G^1 及 G^2 中的至少1者为二价的脂环式烃基。

[0133] L^1 及 L^2 各自独立地优选为单键、碳原子数1~4的亚烷基、-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-、或C≡C-。此处, R^{a1}~R^{a8}各自独立地表示单键、或碳原子数1~4的亚烷基, R^c及R^d表示碳原子数1~4的烷基或氢原子。 L^1 及 L^2 各自独立地更优选为单键、-OR^{a2-1}-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-COOR^{a4-1}-、或OCOR^{a6-1}-。此处, R^{a2-1}、R^{a4-1}、R^{a6-1}各自独立地表示单键、-CH₂-、-CH₂CH₂-中的任一者。 L^1 及 L^2 各自独立地进一步优选为单键、-O-、-CH₂CH₂-、-COO-、-COOCH₂CH₂-、或OCO-。

[0134] B^1 及 B^2 各自独立地优选为单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、-R^{a9}OR^{a10}-、-R^{a11}COOR^{a12}-、-R^{a13}OCOR^{a14}-、或R^{a15}OC=OOR^{a16}-。此处,R^{a9}~R^{a16}各自独立地表示单键、或碳原子数1~4的亚烷基。 B^1 及 B^2 各自独立地更优选为单键、-OR^{a10-1}-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-COOR^{a12-1}-、或OCOR^{a14-1}-。此处,R^{a10-1}、R^{a12-1}、R^{a14-1}各自独立地表示单键、-CH₂-、-CH₂CH₂-中的任一者。 B^1 及 B^2 各自独立地进一步优选为单键、-O-、-CH₂CH₂-、-COO-、-COOCH₂CH₂-、-OCO-、或OCOCH₂CH₂-。

[0135] 对于k及l而言,从呈现逆波长分散性的观点考虑,优选 $2 \leq k+1 \leq 6$ 的范围,优选 $k+1=4$,更优选 $k=2$ 并且 $l=2$ 。 $k=2$ 并且 $l=2$ 时呈对称结构,故优选。

[0136] 作为P¹或P²表示的聚合性基团,可举出环氧基、乙烯基、乙烯基氧基、1-氯乙烯基、异丙烯基、4-乙烯基苯基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、环氧乙基、及氧杂环丁基等。

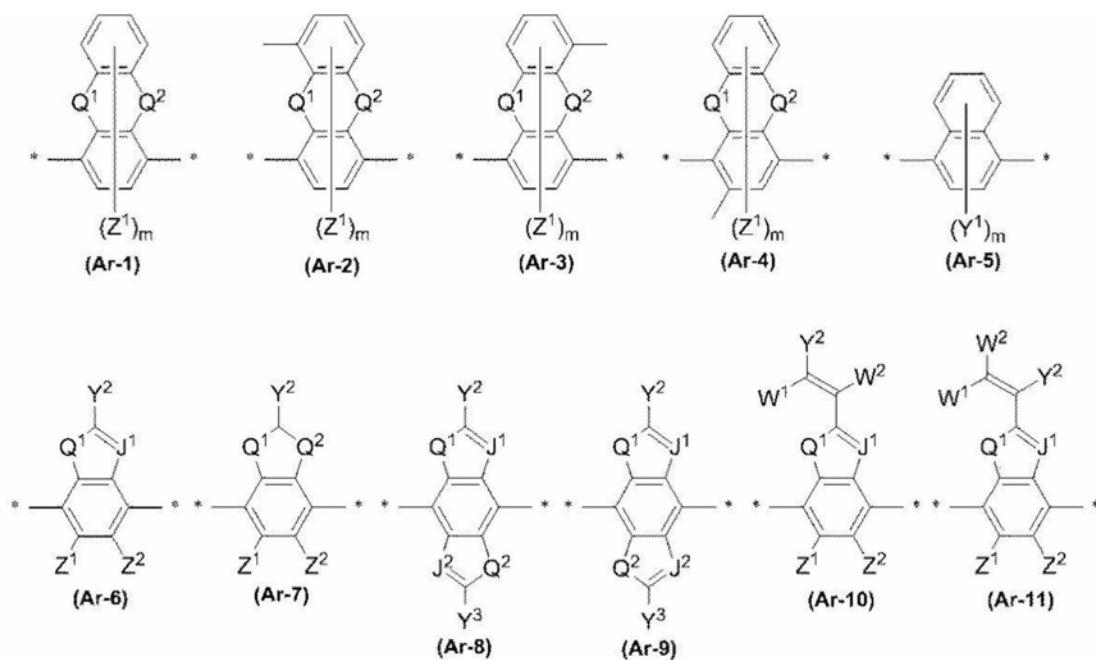
[0137] 其中,优选丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基氧基、环氧乙基及氧杂环丁基,更优选丙烯酰氧基。

[0138] Ar优选具有选自可以具有取代基的芳香族烃环、可以具有取代基的芳香族杂环、及吸电子性基团中的至少一种。作为该芳香族烃环,例如,可举出苯环、萘环、蒽环等,优选苯环、萘环。作为该芳香族杂环,可举出呋喃环、苯并呋喃环、吡咯环、吡啶环、噻吩环、苯并噻吩环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、三唑环、三嗪环、吡咯啉环、咪唑环、吡唑环、噻唑环、苯并噻唑环、噻吩并噻唑环、噁唑环、苯并噁唑环、及菲咯啉环等。其中,优选具有噻唑环、苯并噻唑环、或苯并呋喃环,进一步优选具有苯并噻唑基。另外,Ar含有氮原子的情况下,该氮原子优选具有 π 电子。

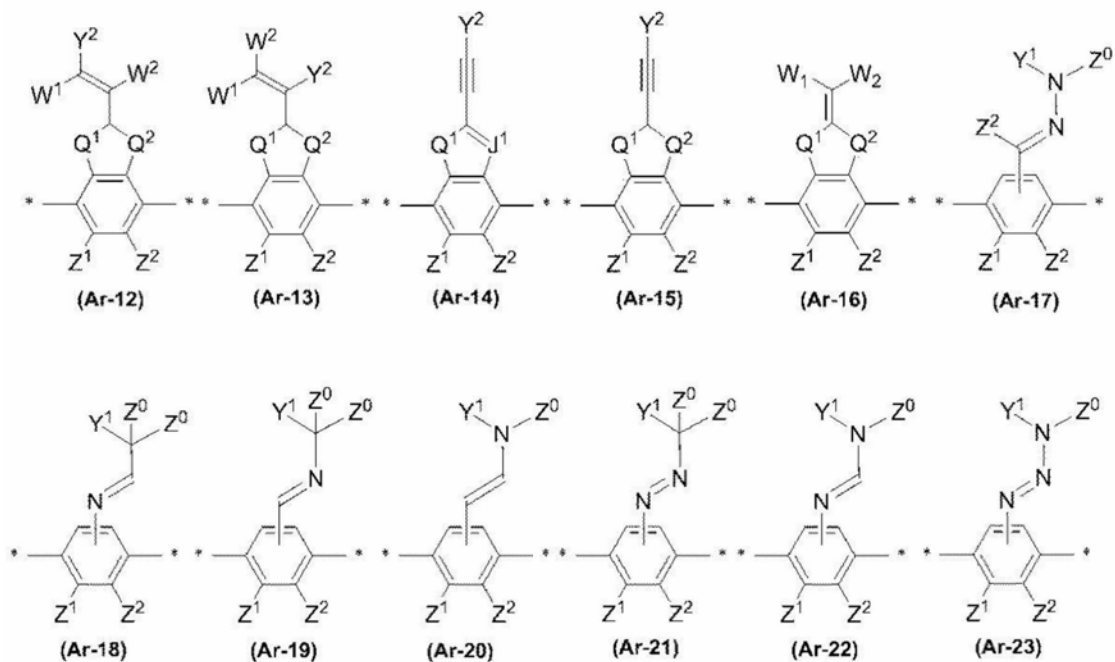
[0139] 式(X)中,Ar表示的二价的芳香族基团中包含的 π 电子的合计数 N_{π} 优选为8以上,更优选为10以上,进一步优选为14以上,特别优选为16以上。另外,优选为30以下,更优选为26以下,进一步优选为24以下。

[0140] 作为Ar表示的芳香族基团,例如可举出以下的基团。

[0141] [化学式2]



[0142]



[0143] 式(Ar-1)~式(Ar-23)中,符号*表示连接部, Z^0 、 Z^1 及 Z^2 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~12的烷基、氰基、硝基、碳原子数1~12的烷基亚磺酰基、碳原子数1~12的烷基磺酰基、羧基、碳原子数1~12的氟烷基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的烷硫基、碳原子数1~12的N-烷基氨基、碳原子数2~12的N,N-二烷基氨基、碳原子数1~12的N-烷基氨磺酰基或碳原子数2~12的N,N-二烷基氨磺酰基。另外, Z^0 、 Z^1 及 Z^2 可以包含聚合性基团。

[0144] Q^1 及 Q^2 各自独立地表示 $-CR^2R^3-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CO-$ 或 $O-$, R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0145] J^1 及 J^2 各自独立地表示碳原子、或氮原子。

[0146] Y^1 、 Y^2 及 Y^3 各自独立地表示可经取代的芳香族烃基或芳香族杂环基。

[0147] W^1 及 W^2 各自独立地表示氢原子、氰基、甲基或卤素原子, m 表示0~6的整数。

[0148] 作为 Y^1 、 Y^2 及 Y^3 中的芳香族烃基,可举出苯基、萘基、蒽基、菲基、联苯基等碳原子数6~20的芳香族烃基,优选苯基、萘基,更优选苯基。作为芳香族杂环基,可举出呋喃基、吡咯基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基等包含至少1个氮原子、氧原子、硫原子等杂原子的碳原子数4~20的芳香族杂环基,优选呋喃基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基。

[0149] Y^1 、 Y^2 及 Y^3 各自独立地可以为可经取代的多环系芳香族烃基或多环系芳香族杂环基。多环系芳香族烃基是指稠合多环系芳香族烃基、或源自芳香环集合的基团。多环系芳香族杂环基是指稠合多环系芳香族杂环基、或源自芳香环集合的基团。

[0150] Z^0 、 Z^1 及 Z^2 各自独立地优选为氢原子、卤素原子、碳原子数1~12的烷基、氰基、硝基、碳原子数1~12的烷氧基, Z^0 进一步优选为氢原子、碳原子数1~12的烷基、氰基, Z^1 及 Z^2 进一步优选为氢原子、氟原子、氯原子、甲基、氰基。另外, Z^0 、 Z^1 及 Z^2 可以包含聚合性基团。

[0151] Q^1 及 Q^2 优选为-NH-、-S-、-NR^{2'}-、-O-、 $R^{2'}$ 优选为氢原子。其中,特别优选-S-、-O-、-NH-。

[0152] 式(Ar-1)~(Ar-23)中,从分子的稳定性的观点考虑,优选式(Ar-6)及式(Ar-7)。

[0153] 式(Ar-16)~(Ar-23)中, Y^1 可以跟其键合的氮原子及 Z^0 一起形成芳香族杂环基。作为芳香族杂环基,可举出作为Ar可以具有的芳香族杂环而在前面叙述的例子,例如,可举出吡咯环、咪唑环、吡咯啉环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、吲哚环、喹啉环、异喹啉环、嘌呤环、吡咯烷环等。该芳香族杂环基可以具有取代基。另外, Y^1 可以跟其键合的氮原子及 Z^0 一起形成前述的可经取代的多环系芳香族烃基或多环系芳香族杂环基。例如,可举出苯并呋喃环、苯并噻唑环、苯并噁唑环等。

[0154] 另外,本发明中,作为形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶化合物,例如,可使用包含下述式(Y)表示的基团的化合物(以下,也称为“聚合性液晶化合物(Y)”)。聚合性液晶化合物(Y)有通常显示正波长分散性的倾向。聚合性液晶化合物可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0155] P11-B11-E11-B12-A11-B13- (Y)

[0156] [式(Y)中,P11表示聚合性基团。

[0157] A11表示二价的脂环式烃基或二价的芳香族烃基。该二价的脂环式烃基及二价的芳香族烃基中包含的氢原子可以被卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6烷氧基、氰基或硝基取代,该碳原子数1~6的烷基及该碳原子数1~6烷氧基中包含的氢原子可以被氟原子取代。

[0158] B11表示-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CO-NR¹⁶-、-NR¹⁶-CO-、-CO-、-CS-或单键。 R^{16} 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基。

[0159] B12及B13各自独立地表示-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)-NR¹⁶-、-NR¹⁶-C(=O)-、-OCH₂-、-OCF₂-、-CH₂O-、-CF₂O-、-CH=CH-C(=O)-O-、-O-C(=O)-CH=CH-或单键。

[0160] E11表示碳原子数1~12的烷二基,该烷二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~5的烷氧基取代,该烷氧基中包含的氢原子可以被卤素原子取代。另外,构成该烷二基的-CH₂-可以替换为-O-或-CO-。]

[0161] A11的芳香族烃基及脂环式烃基的碳原子数优选为3~18的范围,更优选为5~12

的范围,特别优选为5或6。作为A11,优选为环己烷-1,4-二基、1,4-亚苯基。

[0162] 作为E11,优选为直链状的碳原子数1~12的烷二基。构成该烷二基的-CH₂-可以替换为-O-。

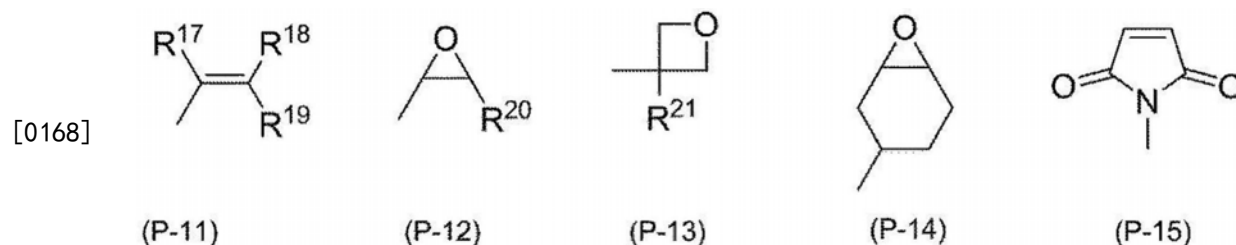
[0163] 具体而言,可举出亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基及十二烷-1,12-二基等碳原子数1~12的直链状烷二基;-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-及-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-等。

[0164] 作为B11,优选-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-,其中,更优选-CO-O-。

[0165] 作为B12及B13,各自独立地优选-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-,其中,更优选-O-或-O-C(=O)-O-。

[0166] 作为P11表示的聚合性基团,从聚合反应性、特别是光聚合反应性高这样的方面考虑,优选为自由基聚合性基团或阳离子聚合性基团,从操作容易、并且液晶化合物的制造本身也容易的方面考虑,聚合性基团优选为下述的式(P-11)~式(P-15)表示的基团。

[0167] [化学式3]

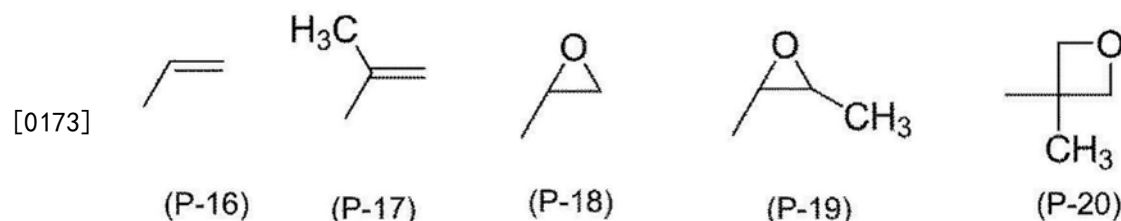


[0169] [式(P-11)~(P-15)中,

[0170] R¹⁷~R²¹各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或氢原子。]

[0171] 作为式(P-11)~式(P-15)表示的基团的具体例,可举出下述式(P-16)~式(P-20)表示的基团。

[0172] [化学式4]



[0174] P11优选为式(P-14)~式(P-20)表示的基团,更优选为乙烯基、对二苯乙烯(p-stilbene)基、环氧基或氧杂环丁基。

[0175] P11-B11-表示的基团进一步优选为丙烯酰基氧基或甲基丙烯酰基氧基。

[0176] 作为聚合性液晶化合物(Y),可举出式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)、式(V)或式(VI)表示的化合物。

[0177] P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-B15-A14-B16-E12-B17-P12 (I)

[0178] P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-B15-A14-F11 (II)

[0179] P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-B15-E12-B17-P12 (III)

[0180] P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-F11 (IV)

[0181] P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-E12-B17-P12 (V)

[0182] P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-F11 (VI)

[0183] (式中,

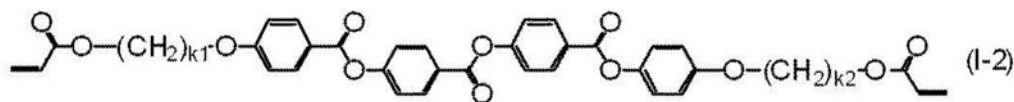
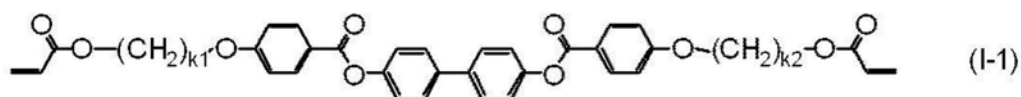
[0184] A12~A14各自独立地与A11含义相同,B14~B16各自独立地与B12含义相同,B17与B11含义相同,E12与E11含义相同。

[0185] F11表示氢原子、碳原子数1~13的烷基、碳原子数1~13的烷氧基、氰基、硝基、三氟甲基、二甲基氨基、羟基、羟甲基、甲酰基、磺基(-SO₃H)、羧基、碳原子数1~10的烷氧基羰基或卤素原子,构成该烷基及烷氧基的-CH₂-可以替换为-O-。)

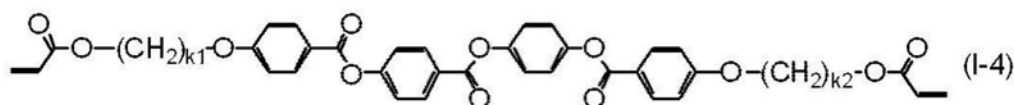
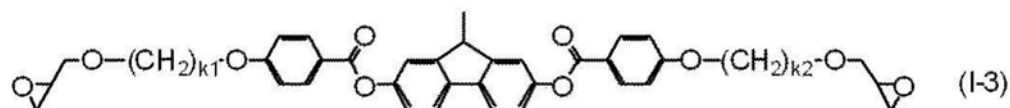
[0186] 作为聚合性液晶化合物(Y)的具体例,可举出液晶便览(液晶便览编辑委员会编,丸善株式会社2000年10月30日发行)的“3.8.6网络(完全交联型)”、“6.5.1液晶材料b.聚合性向列型液晶材料”中记载的化合物中具有聚合性基团的化合物、日本特开2010-31223号公报、日本特开2010-270108号公报、日本特开2011-6360号公报及日本特开2011-207765号公报记载的聚合性液晶。

[0187] 作为聚合性液晶化合物(Y)的具体例,可举出下述式(I-1)~式(I-4)、式(II-1)~式(II-4)、式(III-1)~式(III-26)、式(IV-1)~式(IV-26)、式(V-1)~式(V-2)及式(VI-1)~式(VI-6)表示的化合物。需要说明的是,下述式中,k₁及k₂各自独立地表示2~12的整数。这些聚合性液晶化合物(Y)从其合成的容易性或者获得的容易性的方面考虑是优选的。

[0188] [化学式5]



[0189]



[0190] [化学式6]

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k2}-\text{H} \quad (\text{II-1})$$
$$\text{---COO---(CH}_2\text{)}_{k1}\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---O---(CH}_2\text{)}_{k2}\text{---H} \quad (\text{II-2})$$

[0191]

$$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{O} - (\text{CH}_2)_{k_1} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_{k_2} - \text{H} \quad (\text{II-3})$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_2}-\text{H} \quad (\text{II-4})$$

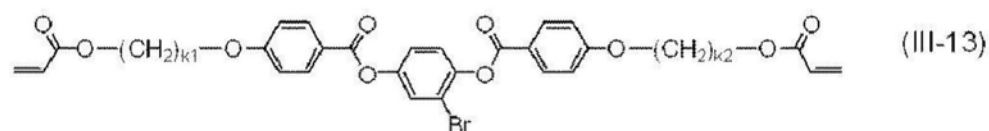
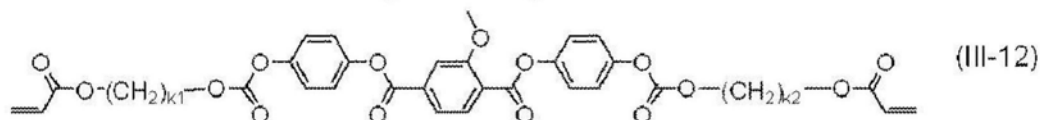
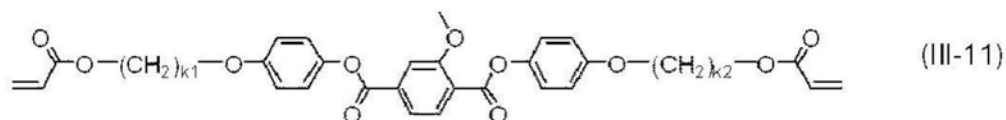
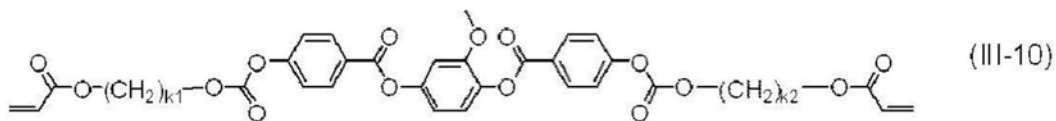
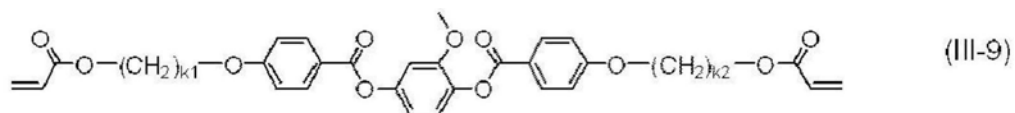
[0192] [化学式7]

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-1})$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{k1}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{k2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-2})$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-3})$$
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_{k1}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_{k2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-4})$$

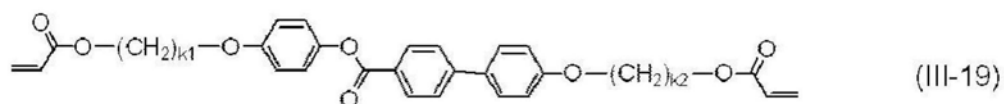
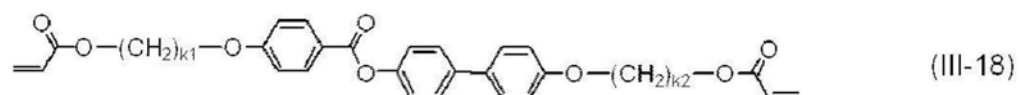
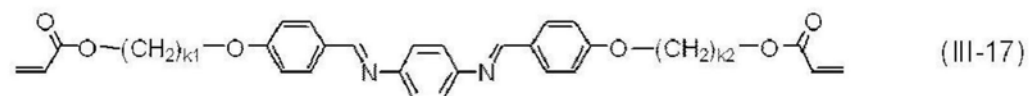
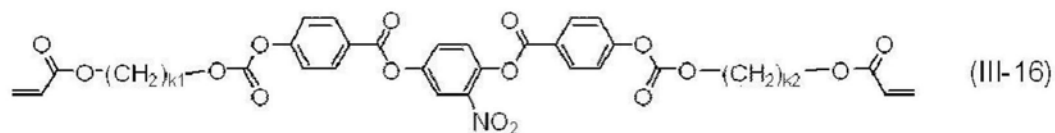
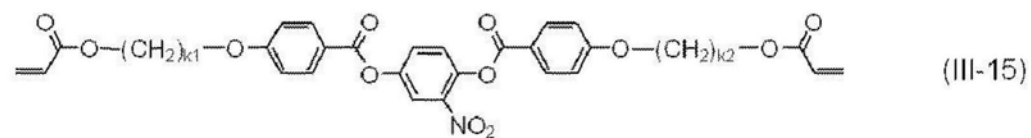
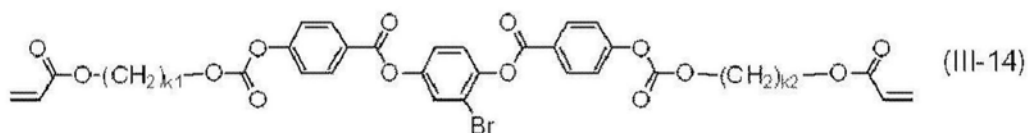
[0193]

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-5})$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k1}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-6})$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-7})$$
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_1}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_{k_2}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (\text{III-8})$$

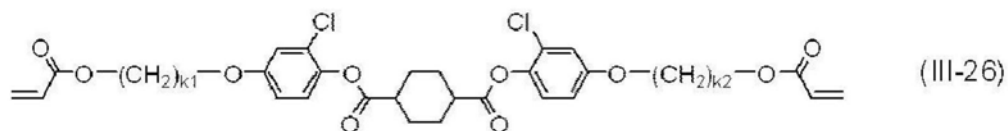
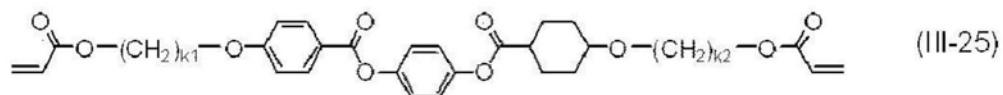
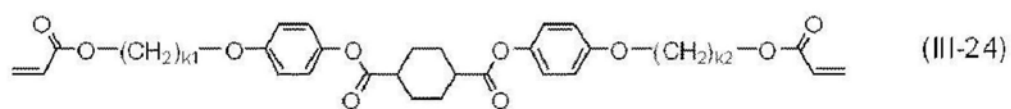
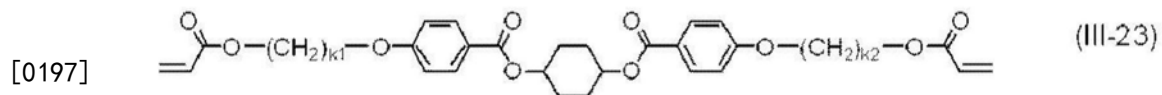
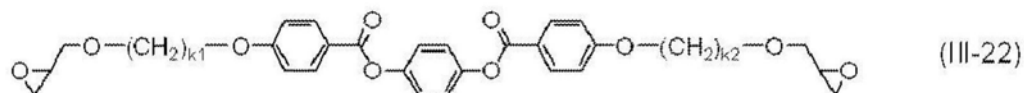
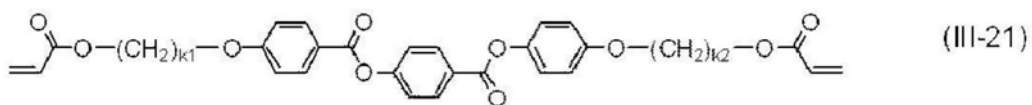
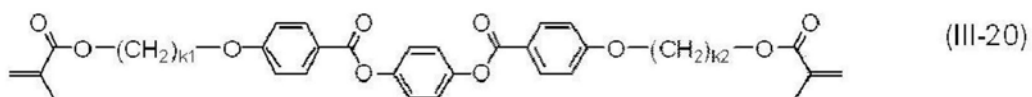
[0194] [化学式8]



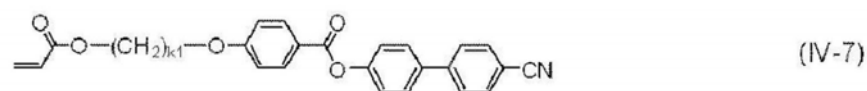
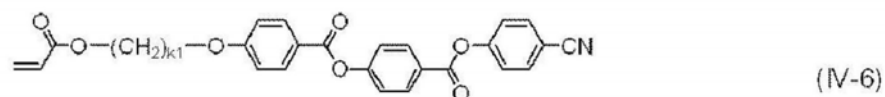
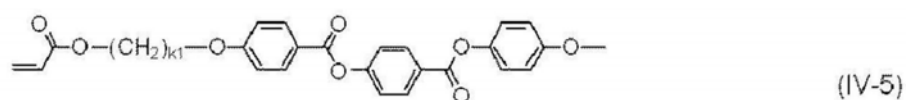
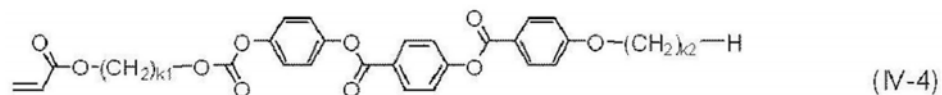
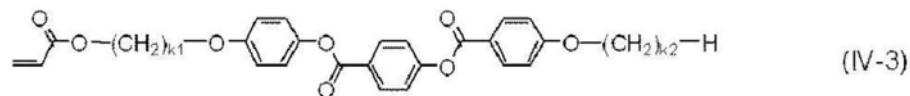
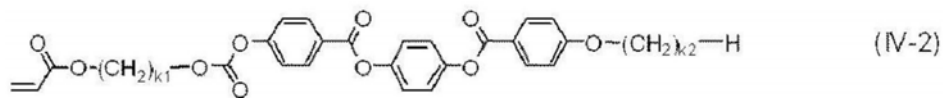
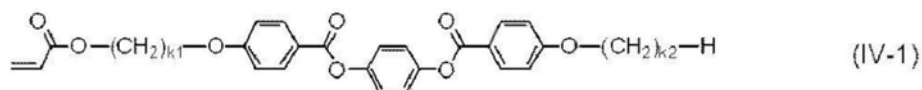
[0195]



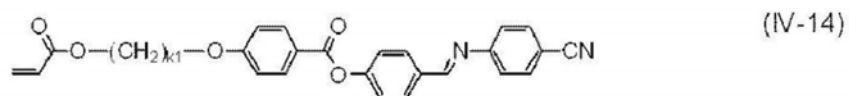
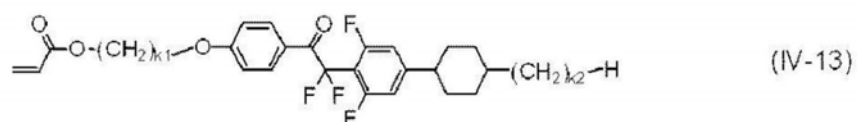
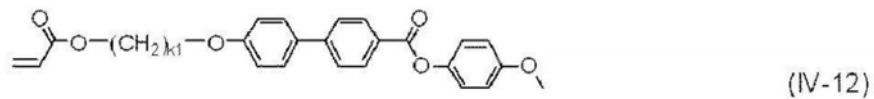
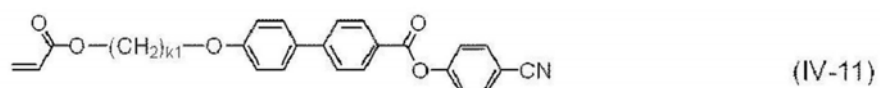
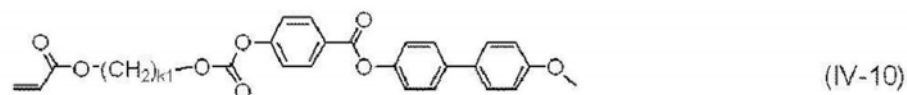
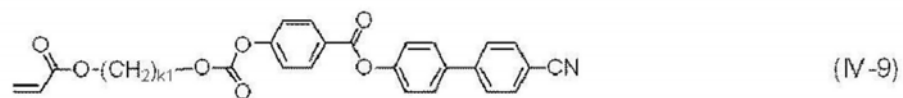
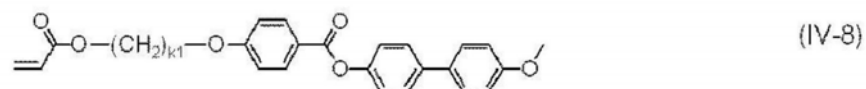
[0196] [化学式9]



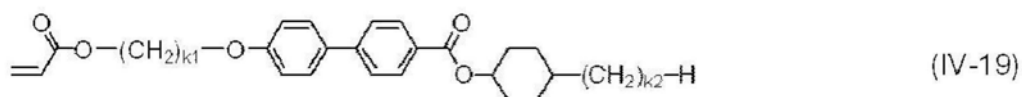
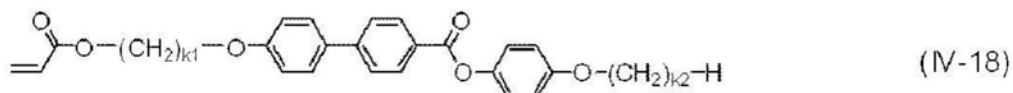
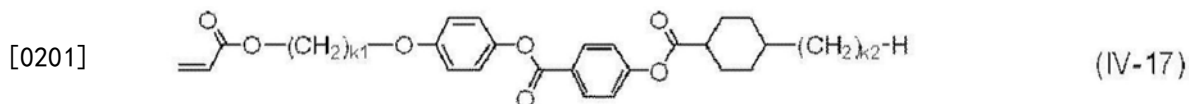
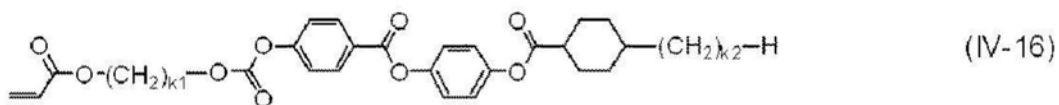
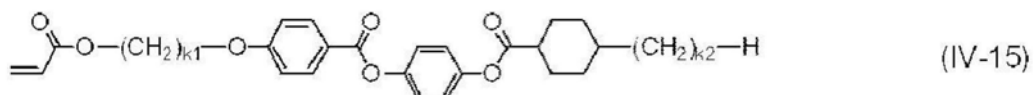
[0198] [化学式10]



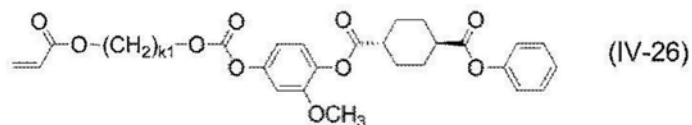
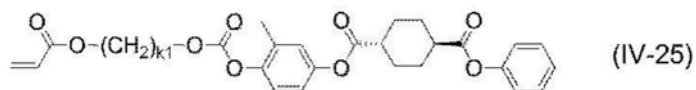
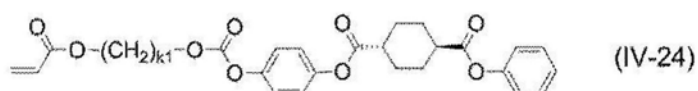
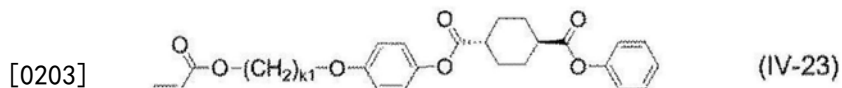
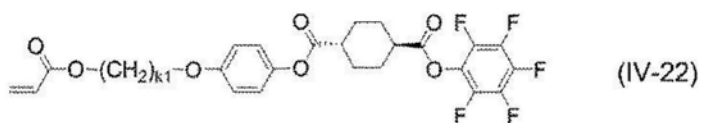
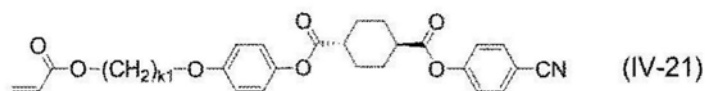
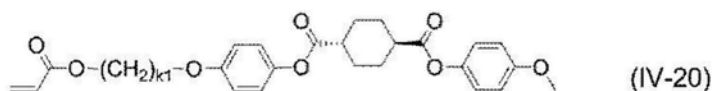
[0199]



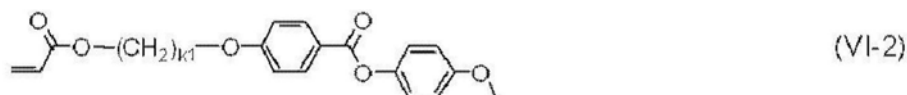
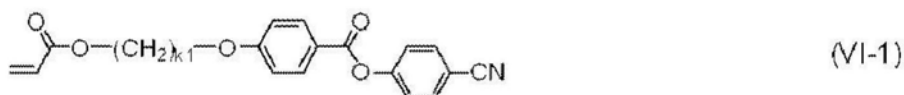
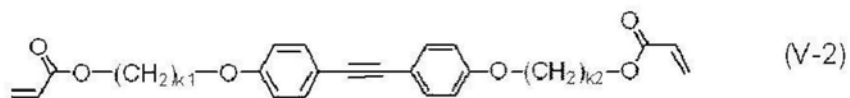
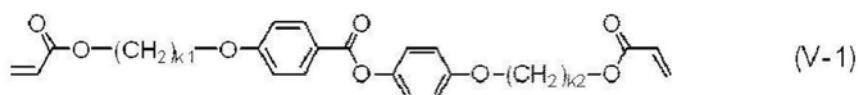
[0200] [化学式11]



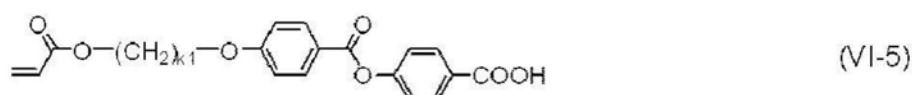
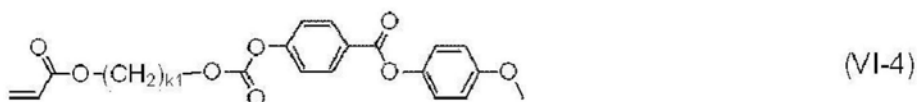
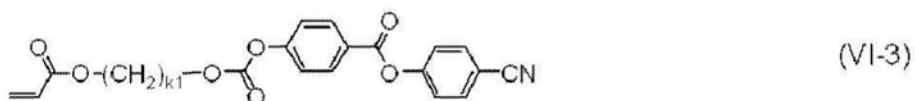
[0202] [化学式12]



[0204] [化学式13]



[0205]

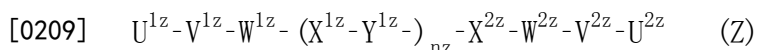


[0206] 通过使用显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物,能够形成取向有序度高的垂直取向液晶固化膜,取向有序度高时, A_{xC} 的值变小,并且 $A_{xC} (z=60) / A_{xC}$ 的值变大。本发明中,使用显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物作为形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶化合物的情况下,从能实现更高的取向有序度的观点考虑,该聚合性液晶化合物更优选为高阶近晶相(高阶近晶型液晶状态)。此处,所谓高阶近晶相,是指近晶B相、近晶D相、近晶E相、近晶F相、近晶G相、近晶H相、近晶I相、近晶J相、近晶K相及近晶L相,其中,更优选近晶B相、近晶F相及近晶I相。关于液晶性,可以为热致性液晶,也可以为溶致性液晶,但从能进行精密的膜厚控制的方面考虑,优选为热致性液晶。另外,显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物可以为单体,也可以为聚合性基团进行聚合而成的低聚物或聚合物。

[0207] 显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物为具有至少一个聚合性基团的液晶化合物,从提高垂直取向液晶固化膜的耐热性的观点考虑,优选为具有2个以上的聚合性基团的液晶化合物。作为聚合性基团,例如,可举出(甲基)丙烯酰基氧基、乙烯基、乙烯基氧基、1-氯乙烯基、异丙烯基、4-乙烯基苯基、环氧乙基、氧杂环丁基等,其中,从制造容易、容易提高垂直取向液晶固化膜的耐热性、容易调节垂直取向液晶固化膜与基材的密合性的方面考虑,优选包含(甲基)丙烯酰氧基。

[0208] 作为显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物,例如,可举出下述式(Z)表示的化合

物(以下,有时称为“聚合性液晶化合物(Z)”)。



[0210] [式(Z)中, X^{1z} 及 X^{2z} 相互独立地表示二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基,此处,该二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基中包含的氢原子可以被卤素原子、碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的氟烷基、碳原子数1~4的烷氧基、氰基或硝基取代,构成该二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基的碳原子可以被氧原子、硫原子或氮原子取代。其中, X^{1z} 及 X^{2z} 中的至少一者为可以具有取代基的1,4-亚苯基或可以具有取代基的环己烷-1,4-二基。

[0211] Y^{1z} 为单键或二价的连接基团。

[0212] nz 为1~3, nz 为2以上的情况下,多个 X^{1z} 可以彼此相同,也可以不同。 X^{2z} 可以与多个 X^{1z} 中的任一个或全部相同,也可以不同。另外, nz 为2以上的情况下,多个 Y^{1z} 可以彼此相同,也可以不同。从液晶性的观点考虑, nz 优选为2以上。

[0213] U^{1z} 表示氢原子或(甲基)丙烯酰基氧基。

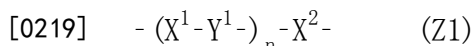
[0214] U^{2z} 表示聚合性基团。

[0215] W^{1z} 及 W^{2z} 相互独立地为单键或二价的连接基团。

[0216] V^{1z} 及 V^{2z} 相互独立地表示可以具有取代基的碳原子数1~20的烷二基,构成该烷二基的 $-CH_2-$ 可以替换为 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $NH-$ 。]

[0217] 聚合性液晶化合物(Z)中, X^{1z} 及 X^{2z} 相互独立地优选为可以具有取代基的1,4-亚苯基、或可以具有取代基的环己烷-1,4-二基, X^{1z} 及 X^{2z} 中的至少一者为可以具有取代基的1,4-亚苯基、或可以具有取代基的环己烷-1,4-二基,优选为反式-环己烷-1,4-二基。作为可以具有取代基的1,4-亚苯基、或可以具有取代基的环己烷-1,4-二基任选具有的取代基,可举出甲基、乙基及丁基等碳原子数1~4的烷基、氰基及氯原子、氟原子等卤素原子。优选为未取代。

[0218] 另外,对于聚合性液晶化合物(Z)而言,从容易呈现近晶型液晶性的方面考虑,优选式(Z)中的式(Z1)表示的部分(以下,称为部分结构(Z1)。)为非对称结构:



[0220] (式中, X^{1z} 、 Y^{1z} 、 X^{2z} 及 nz 各自表示与上述相同的含义。)

[0221] 作为部分结构(Z1)为非对称结构的聚合性液晶化合物(Z),例如,可举出 nz 为1、且1个 X^{1z} 与 X^{2z} 为彼此不同的结构的聚合性液晶化合物(Z)。另外,还可举出作为 nz 为2且2个 Y^{1z} 为彼此相同的结构的化合物的、2个 X^{1z} 为彼此相同的结构、而1个 X^{2z} 与这2个 X^{1z} 为不同结构的聚合性液晶化合物(Z);2个 X^{1z} 中的与 W^{1z} 键合的 X^{1z} 与另一个 X^{1z} 及 X^{2z} 为不同的结构、而另一个 X^{1z} 与 X^{2z} 为彼此相同的结构的聚合性液晶化合物(Z)。此外,可举出作为 nz 为3且3个 Y^{1z} 为彼此相同的结构的化合物的、3个 X^{1z} 及1个 X^{2z} 中的任意1个与其他3个中的全部为不同结构的聚合性液晶化合物(Z)。

[0222] Y^{1z} 优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、单键、 $-N=N-$ 、 $-CR^{az}=CR^{bz}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CR^{az}=N-$ 或 $-CO-NR^{az}-$ 。 R^{az} 及 R^{bz} 相互独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。 Y^{1z} 更优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ 或单键,存在多个 Y^{1z} 的情况下,与 X^{2z} 键合的 Y^{1z} 更优选为 $-CH_2CH_2-$ 或 CH_2O- 。 X^{1z} 及 X^{2z} 全部为相同结构的情况下,优选存在键合方式彼此不同的2个以上的 Y^{1z} 。存在键合方式彼此不同的多个 Y^{1z} 的情况下,成为非对称结构,因此,有容易呈现近晶

型液晶性的倾向。

[0223] U^{2z} 为前述的聚合性基团。 U^{1z} 为氢原子或聚合性基团。从容易制造、容易提高垂直取向液晶固化膜的耐热性、容易调节垂直取向液晶固化膜与基材的密合性的方面考虑,聚合性基团优选为(甲基)丙烯酸基氧基。聚合性基团可以为进行了聚合的状态,也可以为未聚合的状态,优选为未聚合的状态。

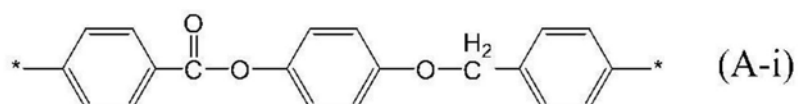
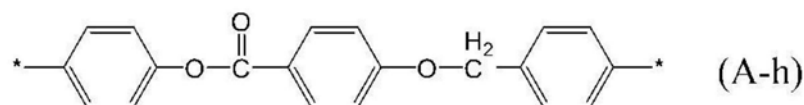
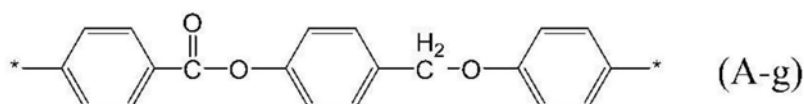
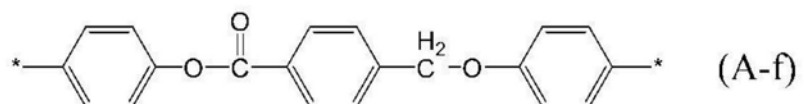
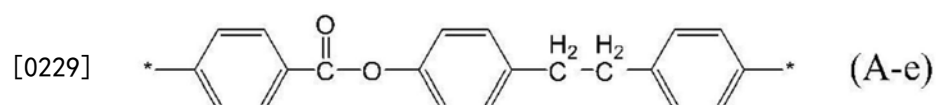
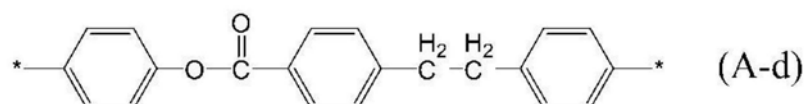
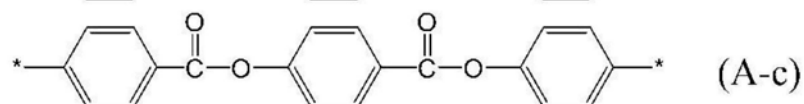
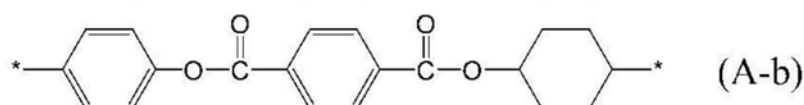
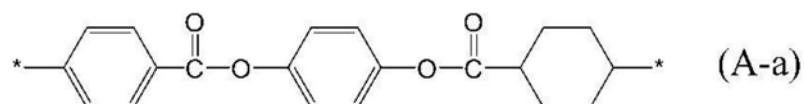
[0224] 作为 V^{1z} 及 V^{2z} 表示的烷二基,可举出亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、癸烷-1,10-二基、十四烷-1,14-二基及二十烷-1,20-二基等。 V^{1z} 及 V^{2z} 优选为碳原子数2~12的烷二基,更优选为碳原子数6~12的烷二基。

[0225] 作为该烷二基任选具有的取代基,可举出氰基及卤素原子等,该烷二基优选为未取代,更优选为未取代的直链状烷二基。

[0226] W^{1z} 及 W^{2z} 相互独立地优选为单键、-O-、-S-、-COO-或OCOO-,更优选为单键或-O-。

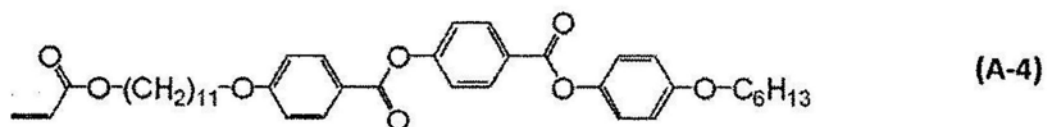
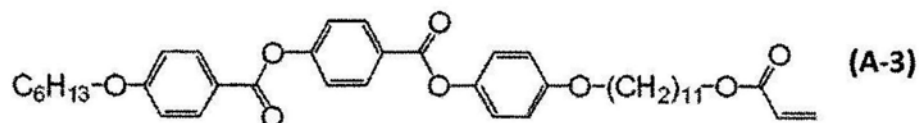
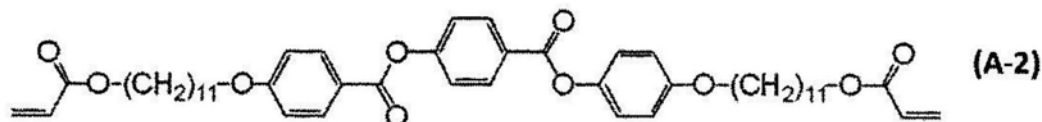
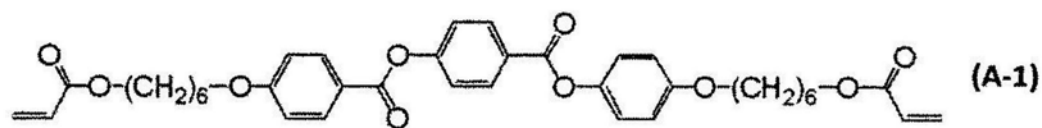
[0227] 聚合性液晶化合物(Z)优选在分子结构中具有非对称性的分子结构,具体而言,更优选为具有以下(A-a)~(A-i)的部分结构的聚合性液晶化合物。从容易显示高阶近晶型液晶性这样的观点考虑,更优选具有(A-a)、(A-b)或(A-c)的部分结构。需要说明的是,下述(A-a)~(A-i)中,*表示连接键(单键)。

[0228] [化学式14]

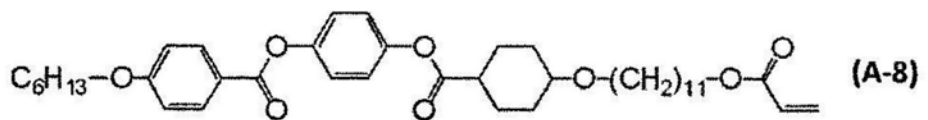
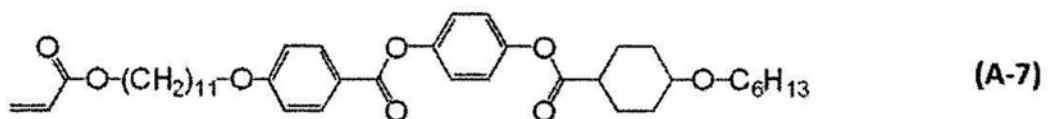
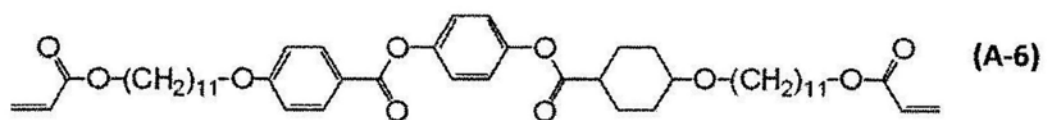
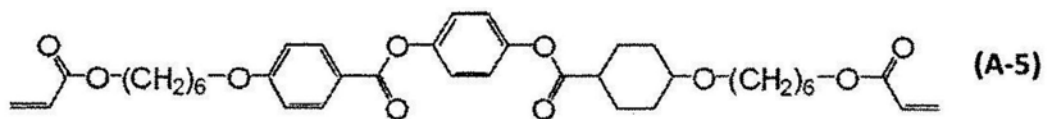


[0230] 作为聚合性液晶化合物(Z),具体而言,例如可举出式(A-1)~式(A-25)表示的化合物。聚合性液晶化合物(Z)具有环己烷-1,4-二基的情况下,该环己烷-1,4-二基优选为反式体。

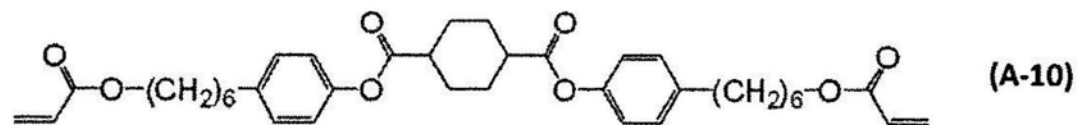
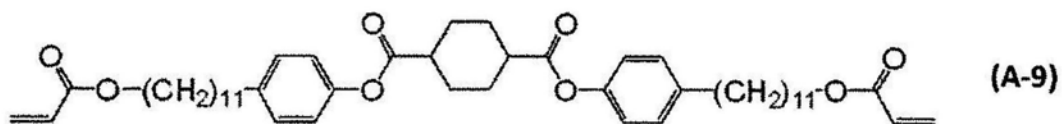
[0231] [化学式15]



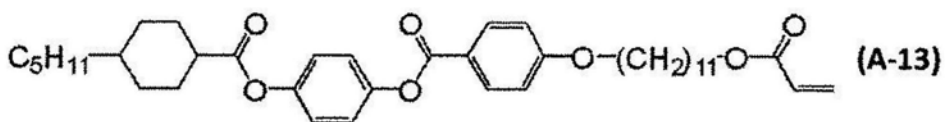
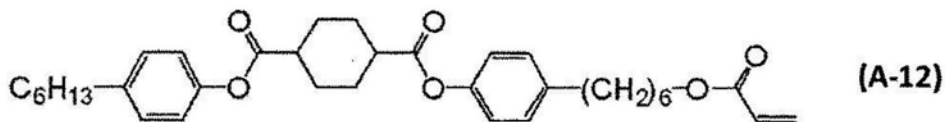
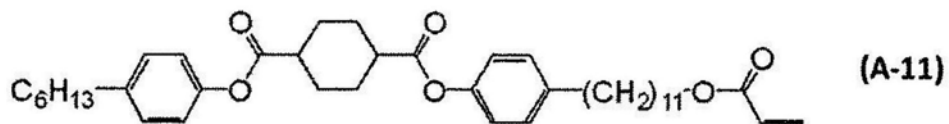
[0232]



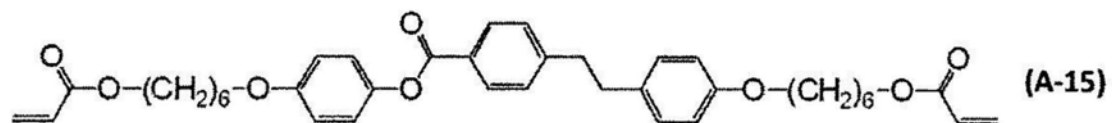
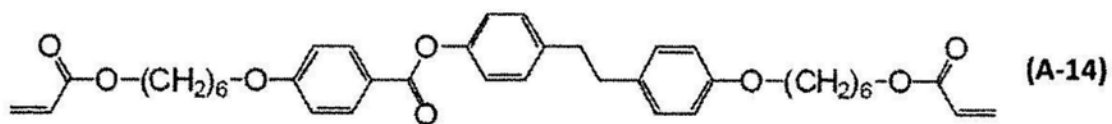
[0233] [化学式16]



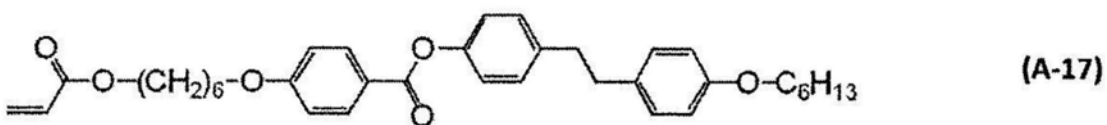
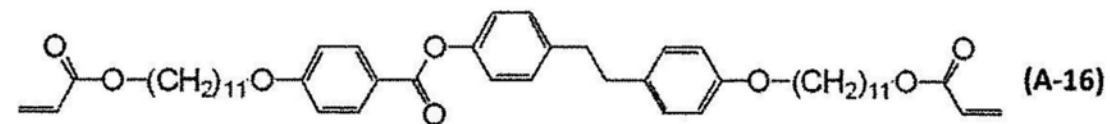
[0234]



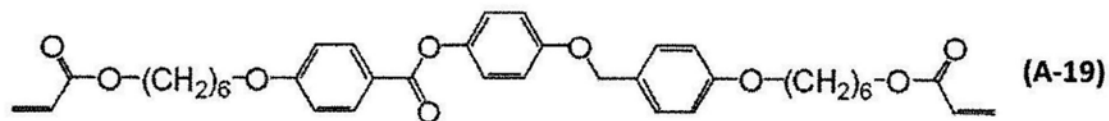
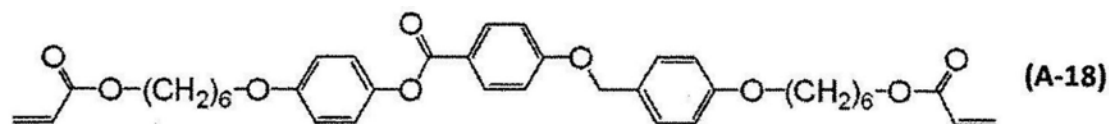
[0235] [化学式17]



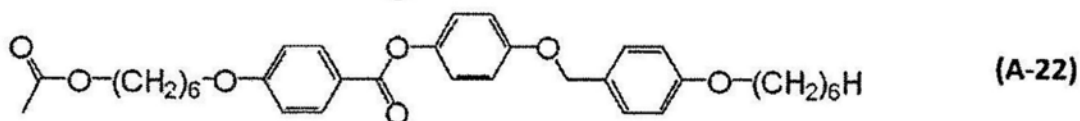
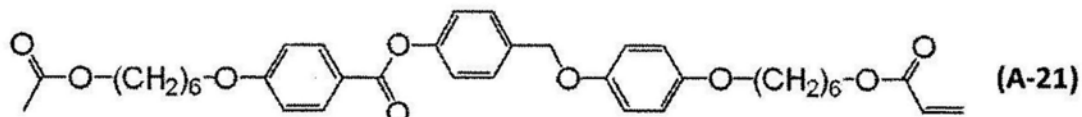
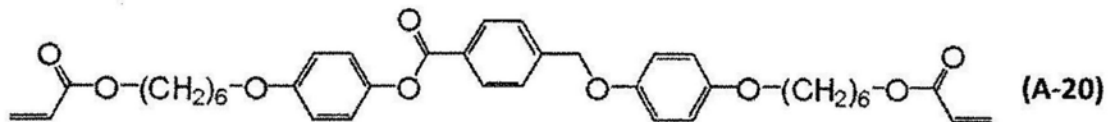
[0236]



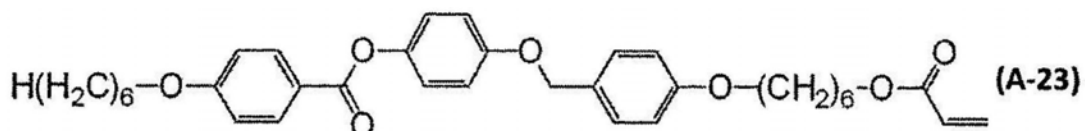
[0237] [化学式18]



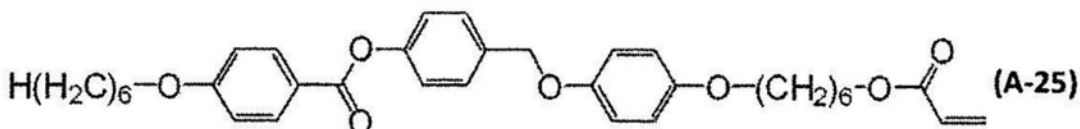
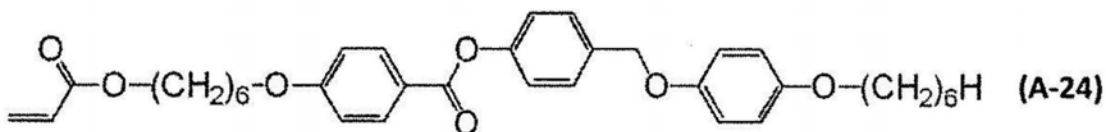
[0238]



[0239] [化学式19]



[0240]



[0241] 其中,优选选自由式(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)及式(A-17)表示的化合物组成的组中的至少1种。作为聚合性液晶化合物(Z),可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0242] 聚合性液晶化合物(Z)可以通过例如Lub等,Recl.Trav.Chim.Pays-Bas,115,321-328(1996)、或日本专利第4719156号等中记载的已知方法来制造。

[0243] 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶化合物优选为在波长300~400nm之间具有极大吸收波长的聚合性液晶化合物。聚合性液晶组合物中包含光聚合引发剂的情况下,在长期保存时有可能进行聚合性液晶化合物的聚合反应及凝胶化。但是,若聚合性液晶化合物的极大吸收波长为300~400nm,则即使在保存中暴露于紫外光,也能够有效地抑制源自光聚合引发剂的反应活性种的产生及由该反应活性种引起的聚合性液晶化合物的聚合反应及凝胶化的进行。因此,从聚合性液晶组合物的长期稳定性的方面来看是有利的,能够提高得到的液晶固化膜的取向性及膜厚的均匀性。需要说明的是,聚合性液晶化合物的极大吸收波长可以在溶剂中使用紫外可见分光光度计来测定。该溶剂为能将聚合性液晶化合物溶解的溶剂,例如可举出氯仿等。

[0244] 关于形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物中的聚合性液晶化合物的含量,相对于聚合性液晶组合物的固态成分100质量份而言,例如为70~99.5质量份,优选为80~99质量份,更优选为85~98质量份,进一步优选为90~95质量份。聚合性液晶化合物的含量在上述范围内时,从得到的液晶固化膜的取向性的观点考虑是有利的。需要说明的是,本说明书中,聚合性液晶组合物的固态成分是指,从聚合性液晶组合物中除去有机溶剂等挥发性成分后的全部成分。

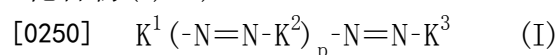
[0245] 垂直取向液晶固化膜包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素。所谓二向色性色素,是指具有分子的长轴方向的吸光度与短轴方向的吸光度不同的性质的色素。只要具有这样的性质,二向色性色素可以为染料,可以为颜料,可以组合使用两种以上的染料,可以组合使用两种以上的颜料,也可以将染料与颜料组合使用。

[0246] 通过使垂直取向液晶固化膜包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素,从而在将该垂直取向液晶固化膜应用于有机EL显示装置的情况下,可产生抑制白色显示时的斜向色相变化的效果。即,通过使垂直取向液晶固化膜包含具有能够消除从倾斜方向观看有机EL显示装置时的着色的光吸收的至少一种的二向色性色素,从而能够有效地抑制斜向色相变化。

[0247] 例如,通过以相对于有机EL显示器在倾斜45°的白色发光时(白色显示时)的色相而言、垂直取向液晶固化膜的从相同方向观看时的透过色相成为补色的关系的方式调节400~750nm处的极大吸收波长,从而能够消除从倾斜方向观看上述有机EL显示装置时的显示器的色相,能够在不对白色显示时的正面方向的色相造成影响的情况下抑制斜向色相的变化。

[0248] 作为在波长400~750nm的范围内具有极大吸收波长(λ_{MAX})的二向色性色素,例如,可举出吡啶色素、噁嗪色素、菁色素、蒽色素、偶氮色素及蒽醌色素等。其中,优选偶氮色素。另外,二向色性色素可以显示出液晶性。

[0249] 作为偶氮色素,可举出单偶氮色素、双偶氮色素、三偶氮色素、四偶氮色素及芪偶氮色素等,优选双偶氮色素及三偶氮色素,例如,可举出式(I)表示的化合物(以下,也称为“化合物(I)”)。



[0251] [式(I)中, K^1 及 K^3 彼此独立地表示可具有取代基的苯基、可具有取代基的萘基或可具有取代基的一价的杂环基。 K^2 表示可具有取代基的对亚苯基、可具有取代基的萘-1,4-二基或可具有取代基的二价的杂环基。

[0252] p 表示1~4的整数。 p 为2以上的整数时,多个 K^2 彼此可以相同也可以不同。在可见光区域呈现吸收的范围内, $-N=N-$ 键可以被 $-C=C-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-N=CH-$ 键替换。]

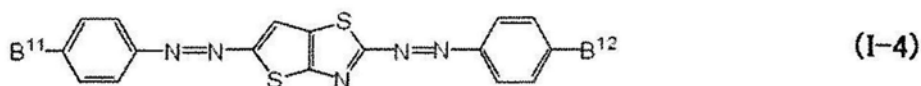
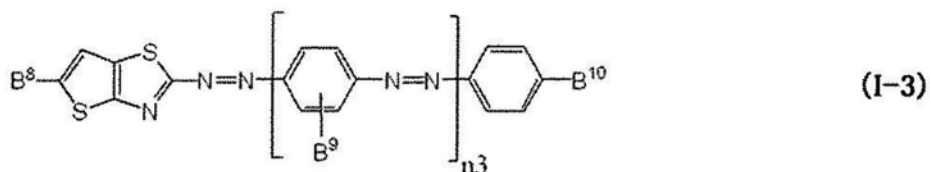
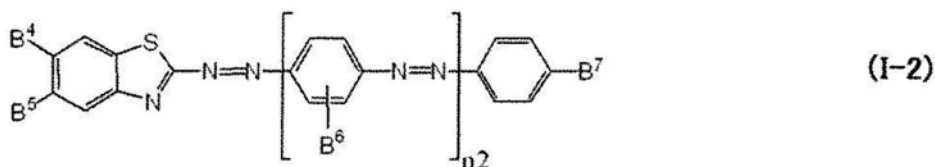
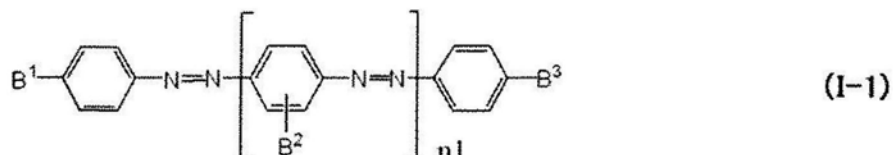
[0253] 作为一价的杂环基,例如,可举出从喹啉、噻唑、苯并噻唑、噻吩并噻唑、咪唑、苯并咪唑、噁唑、苯并噁唑等杂环化合物除去1个氢原子而得到的基团。作为二价的杂环基,可举出从上述杂环化合物除去2个氢原子而得到的基团。

[0254] 作为 K^1 及 K^3 中的苯基、萘基及一价的杂环基、以及 K^2 中的对亚苯基、萘-1,4-二基及二价的杂环基所任选具有的取代基,可举出碳原子数1~20的烷基、具有聚合性基团的碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~4的烯基;甲氧基、乙氧基、丁氧基等碳原子数1~20的烷氧基;具有聚合性基团的碳原子数1~20的烷氧基;三氟甲基等碳原子数1~4的氟化烷基;氰

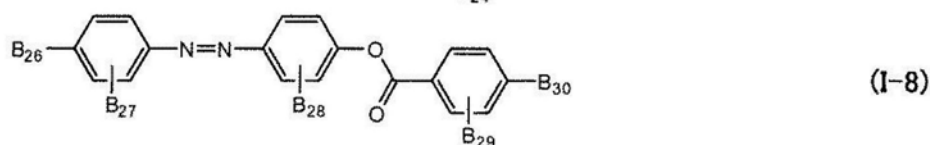
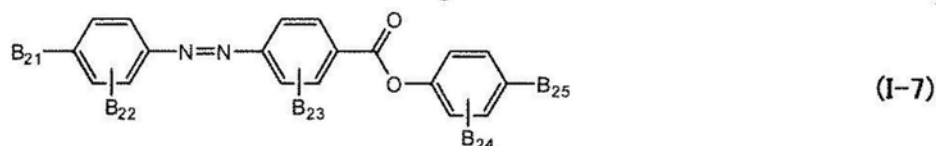
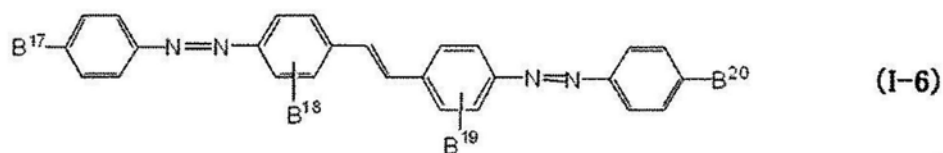
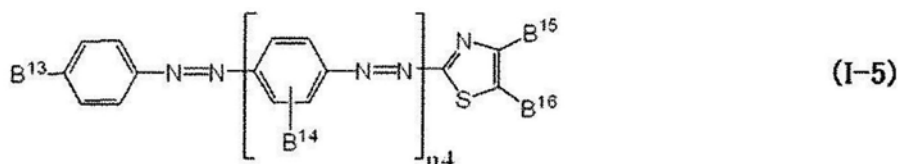
基;硝基;卤素原子;氨基、二乙基氨基、吡咯烷基等取代或未取代氨基(所谓取代氨基,是指具有1个或2个碳原子数1~6的烷基的氨基、具备1个或2个具有聚合性基团的碳原子数1~6的烷基的氨基、或者两个取代烷基彼此键合而形成了碳原子数2~8的烷烃二基的氨基。未取代氨基为-NH₂。)等。需要说明的是,此处,作为上述聚合性基团,可举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基等。

[0255] 化合物(I)中,优选以下的式(I-1)~式(I-8)中的任一者表示的化合物,更优选式(I-2)、式(I-3)、式(I-7)及式(I-8)中的任一者表示的化合物,进一步优选式(I-3)、式(I-7)及式(I-8)中的任一者表示的化合物。

[0256] [化学式20]



[0257]



[0258] [式 (I-1) ~ (I-8) 中,

[0259] $B^1 \sim B^{30}$ 彼此独立地表示氢原子、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烯基、碳原子数 1~4 的烷氧基、氰基、硝基、取代或未取代的氨基 (取代氨基及未取代氨基的定义如上文所述)、氯原子或三氟甲基。

[0260] $n1 \sim n4$ 彼此独立地表示 0~3 的整数。

[0261] $n1$ 为 2 以上时, 多个 B^2 彼此可以相同也可以不同,

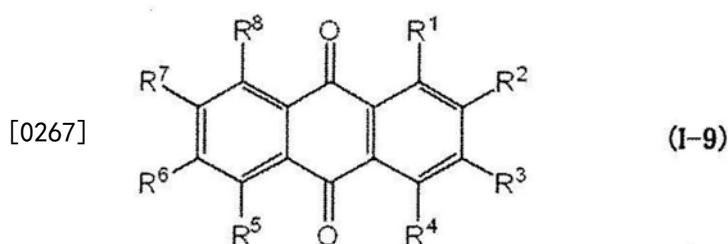
[0262] $n2$ 为 2 以上时, 多个 B^6 彼此可以相同也可以不同,

[0263] $n3$ 为 2 以上时, 多个 B^9 彼此可以相同也可以不同,

[0264] $n4$ 为 2 以上时, 多个 B^{14} 彼此可以相同也可以不同。]

[0265] 作为上述蒽醌色素, 优选式 (I-9) 表示的化合物。

[0266] [化学式 21]



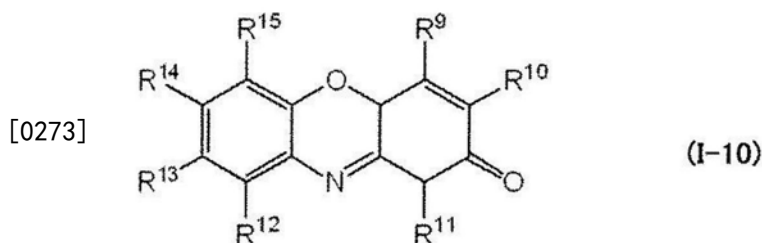
[0268] [式 (I-9) 中,

[0269] $R^1 \sim R^8$ 彼此独立地表示氢原子、 $-R^x$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^x$ 、 $-NR^x_2$ 、 $-SR^x$ 或卤素原子。

[0270] R^x 表示碳原子数 1~4 的烷基或碳原子数 6~12 的芳基。]

[0271] 作为上述噁嗪酮色素, 优选式 (I-10) 表示的化合物。

[0272] [化学式 22]



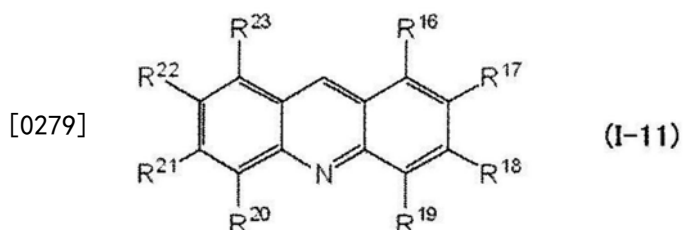
[0274] [式 (I-10) 中,

[0275] $R^9 \sim R^{15}$ 彼此独立地表示氢原子、 $-R^x$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^x$ 、 $-NR^x_2$ 、 $-SR^x$ 或卤素原子。

[0276] R^x 表示碳原子数 1~4 的烷基或碳原子数 6~12 的芳基。]

[0277] 作为上述吡啶色素, 优选式 (I-11) 表示的化合物。

[0278] [化学式 23]



[0280] [式 (I-11) 中,

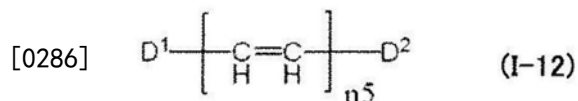
[0281] $R^{16} \sim R^{23}$ 彼此独立地表示氢原子、 $-R^x$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^x$ 、 $-NR^x_2$ 、 $-SR^x$ 或卤素原子。

[0282] R^x 表示碳原子数1~4的烷基或碳原子数6~12的芳基。]

[0283] 式(I-9)、式(I-10)及式(I-11)中,作为 R^x 的碳原子数1~6的烷基,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基等,作为碳原子数6~12的芳基,可举出苯基、甲苯甲酰基、二甲苯基及萘基等。

[0284] 作为上述菁色素,优选式(I-12)表示的化合物及式(I-13)表示的化合物。

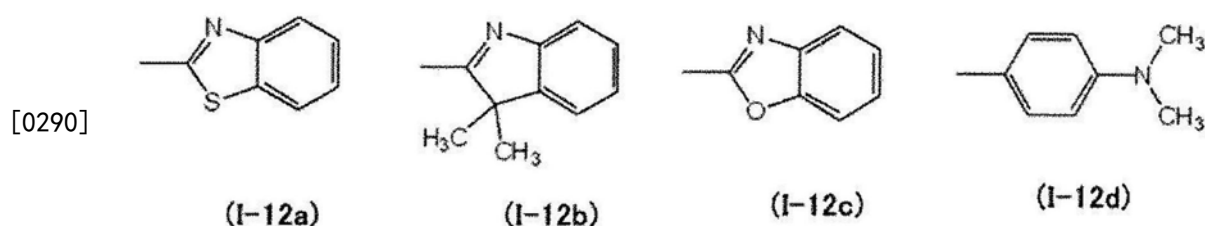
[0285] [化学式24]



[0287] [式(I-12)中,

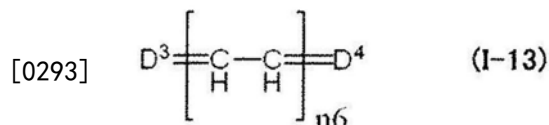
[0288] D^1 及 D^2 彼此独立地表示式(I-12a)~式(I-12d)中的任一者表示的基团。

[0289] [化学式25]



[0291] $n5$ 表示1~3的整数。]

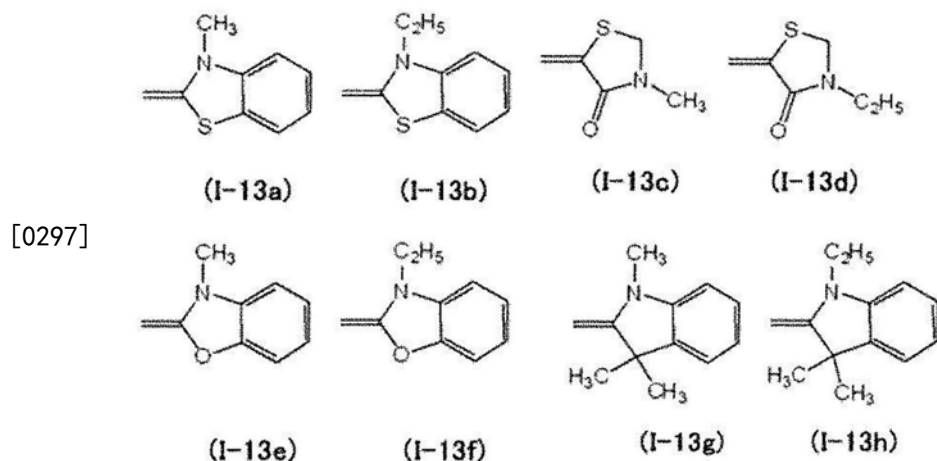
[0292] [化学式26]



[0294] [式(I-13)中,

[0295] D^3 及 D^4 彼此独立地表示式(I-13a)~式(I-13h)中的任一者表示的基团。

[0296] [化学式27]



[0298] $n6$ 表示1~3的整数。]

[0299] 上述二向色性色素中,从取向性的观点考虑,优选的是,垂直取向液晶固化膜包含至少一种偶氮色素作为二向色性色素。

[0300] 本发明中,二向色性色素的重均分子量通常为300~2000,优选为400~1000。

[0301] 如前文说明的,从有机EL显示装置中抑制白色显示时的正面色相与斜向色相之差的效果优异的方面考虑,垂直取向液晶固化膜优选满足下述(6)及(7)中的任一者:

[0302] 在波长400nm以上且小于550nm之间具有极大吸收,在波长550nm以上700nm以下之间没有极大吸收(6)

[0303] 在波长550nm以上700nm以下之间具有极大吸收,在波长400nm以上且小于550nm之间没有极大吸收(7)。

[0304] 作为添加的二向色性色素,如前文所述,可举出吡啶色素、噁嗪色素、菁色素、蔡色素、偶氮色素及蒽醌色素等,其中,从取向性的观点考虑,优选选择偶氮色素。

[0305] 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物中的二向色性色素的含量可以根据使用的二向色性色素的种类等而适当确定,相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,优选为0.1~20质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.1~5质量份。若二向色性色素的含量在上述范围内,则能够实现容易适当地发挥抑制白色显示时的斜向色相变化的效果、并且可抑制黑色显示时的色相变化这样的三维折射率控制。另外,能够得到不易使聚合性液晶化合物的取向紊乱、具有高取向有序度的液晶固化膜。

[0306] 对于用于形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物而言,除了聚合性液晶化合物及二向色性色素之外,还可以进一步包含溶剂、光聚合引发剂、流平剂、抗氧化剂、光敏化剂等添加剂。这些成分各自可以仅使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0307] 垂直取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物通常以溶解于溶剂中的状态被涂布于基材等,因此优选包含溶剂。作为溶剂,优选为能将聚合性液晶化合物溶解的溶剂,另外,优选为对于聚合性液晶化合物的聚合反应而言为非活性的溶剂。作为溶剂,例如,可举出水、甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇甲基醚、乙二醇丁基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-丁氧基乙醇及丙二醇单甲基醚等醇溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲基醚乙酸酯、 γ -丁内酯、丙二醇甲基醚乙酸酯及乳酸乙酯等酯溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮及甲基异丁基酮等酮溶剂;戊烷、己烷及庚烷等脂肪族烃溶剂;乙基环己烷等脂环式烃溶剂;甲苯及二甲苯等芳香族烃溶剂;乙腈等腈溶剂;四氢呋喃及二甲氧基乙烷等醚溶剂;氯仿及氯苯等含氯溶剂;二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等酰胺系溶剂等。

[0308] 这些溶剂可以单独使用或者组合两种以上而使用。其中,优选醇溶剂、酯溶剂、酮溶剂、含氯溶剂、酰胺系溶剂及芳香族烃溶剂。

[0309] 相对于聚合性液晶组合物100质量份而言,聚合性液晶组合物中的溶剂的含量优选为50~98质量份,更优选为70~95重量份。因此,固态成分优选在聚合性液晶组合物100质量份中占2~50质量份。固态成分为50质量份以下时,聚合性液晶组合物的粘度变低,因此膜的厚度变得大致均匀,有不易产生不均的倾向。上述固态成分可以考虑要制造的液晶固化膜的厚度而适当确定。

[0310] 聚合引发剂为通过热或光的贡献而生成反应活性种、能引发聚合性液晶化合物等的聚合反应的化合物。作为反应活性种,可举出自由基、阳离子或阴离子等活性种。其中,从容易控制反应这样的观点考虑,优选为通过光照射而产生自由基的光聚合引发剂。

[0311] 作为光聚合引发剂,例如,可举出苯偶姻化合物、二苯甲酮化合物、苯偶酰缩酮化合物、 α -羟基酮化合物、 α -氨基酮化合物、肟化合物、三嗪化合物、碘鎗盐及铈盐。具体而言,

可举出Irgacure (イルガキュア, 注册商标) 907、Irgacure 184、Irgacure 651、Irgacure 819、Irgacure 250、Irgacure 369、Irgacure 379、Irgacure 127、Irgacure 2959、Irgacure 754、Irgacure 379EG (以上为BASF Japan株式会社制)、SEIKUOL BZ、SEIKUOL Z、SEIKUOL BEE (以上为精工化学株式会社制)、kayacure (カヤキュア) BP100 (日本化药株式会社制)、kayacure UVI-6992 (DOW公司制)、ADEKA OPTOMER SP-152、ADEKA OPTOMER SP-170、ADEKA OPTOMER N-1717、ADEKA OPTOMER N-1919、ADEKA ARKLS NCI-831、ADEKA ARKLS NCI-930 (以上为株式会社ADEKA制)、TAZ-A、TAZ-PP (以上为日本Siber Hegner公司制) 及 TAZ-104 (Sanwa Chemical公司制)。

[0312] 对于光聚合引发剂而言,为了能够充分地利用自光源发出的能量、使生产率优异,优选极大吸收波长为300nm~400nm,更优选为300nm~380nm,其中,优选 α -苯乙酮系聚合引发剂、脞系光聚合引发剂。

[0313] 作为 α -苯乙酮化合物,可举出2-甲基-2-吗啉代-1-(4-甲基硫基苯基)-1-丙酮、2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮及2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-2-(4-甲基苯基甲基)-1-丁酮等,更优选可举出2-甲基-2-吗啉代-1-(4-甲基硫基苯基)-1-丙酮及2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮。作为 α -苯乙酮化合物的市售品,可举出Irgacure 369、379EG、907 (以上为BASF Japan株式会社制) 及SEIKUOL BEE (精工化学公司制) 等。

[0314] 脞系光聚合引发剂通过照射光而生成苯基自由基、甲基自由基等自由基。通过该自由基而使得聚合性液晶化合物的聚合适宜地进行,其中,能产生甲基自由基的脞系光聚合引发剂从聚合反应的引发效率高的方面考虑是优选的。另外,从使聚合反应更高效地进行这样的观点考虑,优选使用能够高效地利用波长350nm以上的紫外线的光聚合引发剂。作为能够高效地利用波长350nm以上的紫外线的光聚合引发剂,优选为包含脞结构的三嗪化合物、咪唑化合物,从敏感度的观点考虑,更优选为包含脞酯结构的咪唑化合物。作为包含脞结构的咪唑化合物,可举出1,2-辛二酮、1-[4-(苯基硫基)-2-(0-苯甲酰基脞)]、0-乙酰基-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(乙酮脞)等。

[0315] 作为脞酯系光聚合引发剂的市售品,可举出Irgacure OXE-01、Irgacure OXE-02、Irgacure OXE-03 (以上为BASF Japan株式会社制)、ADEKA OPTOMER N-1919、ADEKA ARKLS NCI-831 (以上为株式会社ADEKA制) 等。

[0316] 相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,光聚合引发剂的含量通常为0.1~30质量份,优选为1~20质量份,更优选为1~15质量份。在上述范围内时,聚合性基团的反应充分进行,并且,不易使聚合性液晶化合物的取向紊乱。

[0317] 流平剂为具有调节聚合性液晶组合物的流动性、并使涂布组合物而得到的涂膜更平坦的功能的添加剂,例如,可举出有机硅系、聚丙烯酸酯系及全氟烷基系的流平剂。作为流平剂,可以使用市售品,具体而言,可举出DC3PA、SH7PA、DC11PA、SH28PA、SH29PA、SH30PA、ST80PA、ST86PA、SH8400、SH8700、FZ2123 (以上全部为Dow Corning Toray Co., Ltd. 制)、KP321、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341、X22-161A、KF6001 (以上全部为信越化学工业株式会社制)、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF-4446、TSF4452、TSF4460 (以上全部为Momentive Performance Materials Japan LLC制)、fluorinert (フッロリナート) (注册商标) FC-72、fluorinert FC-40、fluorinert FC-43、fluorinert FC-3283

(以上全部为住友3M株式会社制)、MEGAFACE (注册商标) R-08、MEGAFACE R-30、MEGAFACE R-90、MEGAFACE F-410、MEGAFACE F-411、MEGAFACE F-443、MEGAFACE F-445、MEGAFACE F-470、MEGAFACE F-477、MEGAFACE F-479、MEGAFACE F-482、MEGAFACE F-483、MEGAFACE F-556 (以上均为DIC株式会社制)、EFTOP (商品名) EF301、EFTOP EF303、EFTOP EF351、EFTOP EF352 (以上全部为Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd.制)、Surflon (注册商标) S-381、Surflon S-382、Surflon S-383、Surflon S-393、Surflon SC-101、Surflon SC-105、KH-40、SA-100 (以上全部为AGC Seimi Chemical Co.,Ltd.制)、商品名 E1830、商品名E5844 (Daikin Fine Chemical Kenkyusho,K.K.制)、BM-1000、BM-1100、BYK-352、BYK-353及BYK-361N (均为商品名:BM Chemie公司制) 等。流平剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0318] 相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,流平剂的含量优选为0.01~5质量份,进一步优选为0.05~3质量份。流平剂的含量在上述范围内时,有容易使聚合性液晶化合物取向、并且得到的液晶固化膜变得更平滑的倾向,因此优选。

[0319] 通过配合抗氧化剂,能够对聚合性液晶化合物的聚合反应进行控制。作为抗氧化剂,可以为选自酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、醌系抗氧化剂、亚硝基系抗氧化剂中的一次抗氧化剂,也可以为选自磷系抗氧化剂及硫系抗氧化剂中的二次抗氧化剂。

[0320] 为了在不使聚合性液晶化合物的取向紊乱的情况下使聚合性液晶化合物聚合,抗氧化剂的含量相对于聚合性液晶化合物100质量份而言通常为0.01~10质量份,优选为0.1~5质量份,进一步优选为0.1~3质量份。

[0321] 抗氧化剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。

[0322] 另外,通过使用光敏化剂,能够使光聚合引发剂高敏感度化。作为光敏化剂,例如,可举出咕吨酮、噻吨酮等咕吨酮类;蒽及具有烷基醚等取代基的蒽类;吩噻嗪;红荧烯(rubrene)。光敏化剂可以单独使用或者组合2种以上而使用。相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,光敏化剂的含量通常为0.01~10质量份,优选为0.05~5质量份,进一步优选为0.1~3质量份。

[0323] 聚合性液晶组合物可以通过于规定温度对聚合性液晶化合物及二向色性色素、与溶剂、光聚合引发剂等除聚合性液晶化合物及二向色性色素以外的成分进行搅拌等而得到。

[0324] 垂直取向液晶固化膜例如可以通过包括下述工序的方法来制造:

[0325] 形成垂直取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物的涂膜的工序;

[0326] 使上述涂膜干燥而形成干燥涂膜的工序;以及,

[0327] 向干燥涂膜照射活性能量射线而形成垂直取向液晶固化膜的工序。

[0328] 聚合性液晶组合物的涂膜的形成例如可以通过下述方式进行:在基材、取向膜或后述的水平取向液晶固化膜等之上,涂布垂直取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物。

[0329] 作为基材,例如,可举出玻璃基材、膜基材等,但从加工性的观点考虑,优选树脂膜基材。作为构成膜基材的树脂,例如,可举出聚乙烯、聚丙烯、及降冰片烯系聚合物这样的聚烯烃;环状烯烃系树脂;聚乙烯醇;聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚甲基丙烯酸酯;聚丙烯酸酯;三乙酸纤维素、二乙酸纤维素、及纤维素乙酸酯丙酸酯这样的纤维素酯;聚萘二甲酸乙二醇

酯；聚碳酸酯；聚砜；聚醚砜；聚醚酮；聚苯硫醚及聚苯醚这样的塑料。可以将这样的树脂通过溶剂流延法、熔融挤出法等已知的手段进行制膜而制成基材。基材表面可以具有由丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、环氧树脂、氧杂环丁烷树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂等形成的保护层，也可以实施有机硅处理这样的脱模处理、电晕处理、等离子体处理等表面处理。

[0330] 作为基材，可以使用市售的制品。作为市售的纤维素酯基材，例如，可举出Fujitack Film这样的Fuji Photo Film株式会社制的纤维素酯基材；“KC8UX2M”、“KC8UY”、及“KC4UY”这样的KONICA MINOLTA Opto株式会社制的纤维素酯基材等。作为市售的环状烯烃系树脂，例如，可举出“Topas (注册商标)”这样的Ticona公司(德国)制的环状烯烃系树脂；“ARTON (注册商标)”这样的JSR株式会社制的环状烯烃系树脂；“ZEONOR (ゼオノア) (注册商标)”、及“ZEONEX (ゼオネックス) (注册商标)”这样的日本Zeon株式会社制的环状烯烃系树脂；“Ape1” (注册商标)这样的三井化学株式会社制的环状烯烃系树脂。也可以使用市售的环状烯烃系树脂基材。作为市售的环状烯烃系树脂基材，可举出“Escena (注册商标)”及“SCA40 (注册商标)”这样的积水化学工业株式会社制的环状烯烃系树脂基材；“ZEONORFILM (注册商标)”这样的OPTES株式会社制的环状烯烃系树脂基材；“ARTONFILM (注册商标)”这样的JSR株式会社制的环状烯烃系树脂基材。

[0331] 从层叠体的薄型化、基材的剥离容易性、基材的操作性等观点考虑，基材的厚度通常为5~300 μm ，优选为10~150 μm 。

[0332] 作为将聚合性液晶组合物涂布于基材等的方法，可举出旋涂法、挤出法、凹版涂覆法、模涂法、刮棒涂覆法、涂布器法等涂布法、柔版法等印刷法等已知的方法。

[0333] 接下来，通过干燥等将溶剂除去，形成干燥涂膜。作为干燥方法，可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。此时，通过对由聚合性液晶组合物得到的涂膜进行加热，能够在将溶剂从涂膜中干燥除去的同时，使聚合性液晶化合物相对于涂膜平面而沿垂直方向取向。

[0334] 涂膜的加热温度可以考虑使用的聚合性液晶化合物及要形成涂膜的基材等的材质等而适当地确定，但为了使聚合性液晶化合物相变为液晶相状态，需要为液晶相转变温度以上的温度。为了在将聚合性液晶组合物中包含的溶剂除去的同时、使聚合性液晶化合物成为垂直取向状态，例如，可以加热至前述聚合性液晶组合物中包含的聚合性液晶化合物的液晶相转变温度(近晶相转变温度或向列相转变温度)附近以上的温度。

[0335] 需要说明的是，液晶相转变温度可以使用例如具备温度调节台的偏光显微镜、差示扫描热量计(DSC)、热重差示热分析装置(TG-DTA)等来进行测定。另外，作为聚合性液晶化合物而组合使用2种以上的情况下，上述相转变温度是指：使用将构成聚合性液晶组合物的全部聚合性液晶化合物以与聚合性液晶组合物中的组成相同的比率混合而得的聚合性液晶化合物的混合物，与使用1种聚合性液晶化合物时同样地操作而测定的温度。需要说明的是，已知通常也存在下述情况：前述聚合性液晶组合物中的聚合性液晶化合物的液晶相转变温度较之作为聚合性液晶化合物单体的液晶相转变温度而言降低。

[0336] 加热时间可根据加热温度、使用的聚合性液晶化合物的种类、溶剂的种类、其沸点及其量等而适当地确定，通常为15秒~10分钟，优选为0.5~5分钟。

[0337] 溶剂从涂膜的除去可以与聚合性液晶化合物向液晶相转变温度以上的加热同时进行，也可以独立进行，但从提高生产率的观点考虑，优选同时进行。在进行聚合性液晶化

合物向液晶相转变温度以上的加热之前,可以设置用于以不使由聚合性液晶组合物得到的涂膜中包含的聚合性液晶化合物发生聚合的条件将涂膜中的溶剂适度地除去的预干燥工序。作为所述预干燥工序中的干燥方法,可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等,该干燥工序中的干燥温度(加热温度)可以根据使用的聚合性液晶化合物的种类、溶剂的种类、其沸点及其量等而适当地确定。

[0338] 接下来,在得到的干燥涂膜中,在保持了聚合性液晶化合物的垂直取向状态的状态下,使聚合性液晶化合物聚合,由此形成垂直取向液晶固化膜。作为聚合方法,可举出热聚合法、光聚合法,但从容易控制聚合反应的观点考虑,优选光聚合法。光聚合中,作为向干燥涂膜照射的光,可根据该干燥涂膜中包含的光聚合引发剂的种类、聚合性液晶化合物的种类(特别是该聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团的种类)及其量而适当地选择。作为其具体例,可举出选自可见光、紫外光、红外光、X射线、 α 射线、 β 射线及 γ 射线组成的组中的1种以上的光、活性电子射线。其中,从容易控制聚合反应的进行的方面、可以使用作为光聚合装置而在本领域中广泛应用的装置这样的方面考虑,优选为紫外光,优选以可利用紫外光进行光聚合的方式预先选择聚合性液晶组合物中含有的聚合性液晶化合物、光聚合引发剂的种类。另外,在聚合时,通过在利用适当的冷却手段对干燥涂膜进行冷却的同时进行光照射,也可以对聚合温度进行控制。若通过采用这样的冷却手段而以更低温度实施聚合性液晶化合物的聚合,则即使基材使用耐热性较低的物质,也能够合适地形成垂直取向液晶固化膜。另外,在不发生由光照射时的热导致的不良情况(基材因热而发生的变形等)的范围内,也可以通过升高聚合温度来促进聚合反应。在光聚合时,通过进行遮蔽、显影等,也可以得到经图案化的固化膜。

[0339] 作为前述活性能量射线的光源,例如,可举出低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、卤素灯、碳弧灯、钨灯、镓灯、准分子激光、发出波长范围380~440nm的光的LED光源、化学灯、黑光灯、微波激发汞灯、金属卤化物灯等。

[0340] 紫外线照射强度通常为 $10\sim 3,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 。紫外线照射强度优选为对光聚合引发剂的活化有效的波长区域中的强度。照射光的时间通常为0.1秒~10分钟,优选为0.1秒~5分钟,更优选为0.1秒~3分钟,进一步优选为0.1秒~1分钟。以这样的紫外线照射强度进行1次或多次照射时,其累积光量为 $10\sim 3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,优选为 $50\sim 2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选为 $100\sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0341] 垂直取向液晶固化膜的厚度可根据所应用的显示装置而适当地选择,优选为 $0.2\sim 3\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ 。垂直取向液晶固化膜为正波长分散性的情况下,进一步优选为 $0.2\sim 1\mu\text{m}$,为逆波长分散性的情况下,进一步优选为 $0.4\sim 2\mu\text{m}$ 。垂直取向液晶固化膜为逆波长分散性的情况下,与垂直取向液晶固化膜为正波长分散性的情况相比,相对相同色素浓度而言,倾斜方向的光吸收增加,因此是更优选的。

[0342] 本发明的一个方式中,聚合性液晶组合物的涂膜形成于取向膜上。取向膜具有使聚合性液晶化合物沿所期望的方向进行液晶取向的、取向控制力。其中,有时将具有使聚合性液晶化合物沿水平方向取向的取向控制力的取向膜称为水平取向膜,将具有使聚合性液晶化合物沿垂直方向取向的取向控制力的取向膜称为垂直取向膜。

[0343] 取向控制力可以通过取向膜的种类、表面状态、摩擦条件等而任意地调节,取向膜由光取向性聚合物形成的情况下,可以通过偏振光照射条件等而任意地调节。

[0344] 作为取向膜,优选具有不会由于聚合性液晶组合物的涂布等而发生溶解的耐溶剂性,而且具有用于进行溶剂的除去、后述的聚合性液晶化合物的取向的加热处理中的耐热性。作为取向膜,可举出包含取向性聚合物的取向膜、光取向膜及在表面具有凹凸图案、多个沟的沟槽取向膜、沿取向方向进行了拉伸的拉伸膜等,从取向角的精度及品质的观点考虑,优选光取向膜。

[0345] 作为取向性聚合物,例如,可举出在分子内具有酰胺键的聚酰胺、明胶类、在分子内具有酰亚胺键的聚酰亚胺及作为其水解物的聚酰胺酸、聚乙烯醇、烷基改性聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚噁唑、聚乙烯亚胺、聚苯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸及聚丙烯酸酯类。其中,优选聚乙烯醇。取向性聚合物可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0346] 包含取向性聚合物的取向膜通常可通过下述方式得到:将取向性聚合物溶解于溶剂中而成的组合物(以下,有时称为“取向性聚合物组合物”)涂布于基材,将溶剂除去;或者,将取向性聚合物组合物涂布于基材,将溶剂除去,并进行摩擦(摩擦法)。作为溶剂,可举出与作为聚合性液晶组合物中可使用的溶剂而在上文中例举的溶剂同样的溶剂。

[0347] 关于取向性聚合物组合物中的取向性聚合物的浓度,只要是取向性聚合物材料能完全溶解于溶剂中的范围即可,相对于溶液而言,以固态成分换算计,优选为0.1~20%,进一步优选为0.1~10%左右。

[0348] 作为取向性聚合物组合物,可直接使用市售的取向膜材料。作为市售的取向膜材料,可举出SUNEVER(注册商标,日产化学工业株式会社制)、OPTOMER(注册商标,JSR株式会社制)等。

[0349] 作为将取向性聚合物组合物涂布于基材的方法,可举出与作为将聚合性液晶组合物涂布于基材的方法而例举的方法同样的方法。

[0350] 作为将取向性聚合物组合物中包含的溶剂除去的方法,可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。

[0351] 为了向取向膜赋予取向限制力,根据需要,可进行摩擦处理(摩擦法)。作为利用摩擦法赋予取向限制力的方法,可举出:使通过将取向性聚合物组合物涂布于基材并进行退火而在基材表面上形成的取向性聚合物的膜与缠绕有摩擦布并进行旋转的摩擦辊接触的方法。进行摩擦处理时,若进行遮蔽,则也能够取向膜中形成取向的方向不同的多个区域(图案)。

[0352] 光取向膜通常可通过如下方式得到:将包含具有光反应性基团的聚合物或单体和溶剂的组合物(以下,也称为“光取向膜形成用组合物”)涂布于基材,在除去溶剂后,照射偏振光(优选偏振UV光)。就光取向膜而言,通过对照射的偏振光的偏振方向进行选择,能够任意地控制取向限制力的方向,从这方面考虑也是有利的。

[0353] 所谓光反应性基团,是指通过进行光照射而产生液晶取向能力的基团。具体而言,可举出参与通过光照射而发生的分子的取向诱发或异构化反应、二聚化反应、光交联反应或光分解反应等成为液晶取向能力的来源的光反应的基团。其中,参与二聚化反应或光交联反应的基团从取向性优异的方面考虑是优选的。作为光反应性基团,优选为具有不饱和键、特别是双键的基团,特别优选为具有选自由碳-碳双键(C=C键)、碳-氮双键(C=N键)、氮-氮双键(N=N键)及碳-氧双键(C=O键)组成的组中的至少一种的基团。

[0354] 作为具有C=C键的光反应性基团,可举出乙烯基、多烯基、茈基、茈唑基

(stilbazole group)、芪唑鎓基(stilbazolium group)、查尔酮基及肉桂酰基等。

[0355] 作为具有C=N键的光反应性基团,可举出具有芳香族席夫碱、芳香族腙等结构的基团。作为具有N=N键的光反应性基团,可举出偶氮苯基、偶氮萘基、芳香族杂环偶氮基、双偶氮基、甲臍(formazan)基、及具有氧化偶氮苯结构的基团等。作为具有C=O键的光反应性基团,可举出二苯甲酮基、香豆素基、蒽醌基及马来酰亚胺基等。这些基团可以具有烷基、烷氧基、芳基、烯丙基氧基、氰基、烷氧基羰基、羟基、磺酸基、卤代烷基等取代基。

[0356] 其中,优选参与光二聚化反应的光反应性基团,从光取向所需要的偏振光照射量较少、并且容易得到热稳定性、经时稳定性优异的光取向膜这方面考虑,优选肉桂酰基及查尔酮基。作为具有光反应性基团的聚合物,特别优选该聚合物侧链的末端部具有成为肉桂酸结构的那样的肉桂酰基的聚合物。

[0357] 通过将光取向膜形成用组合物涂布于基材上,从而能在基材上形成光取向诱发表层。作为该组合物中包含的溶剂,可举出与作为聚合性液晶组合物中可使用的溶剂而在上文中例举的溶剂同样的溶剂,可根据具有光反应性基团的聚合物或单体的溶解性适当选择。

[0358] 光取向膜形成用组合物中的具有光反应性基团的聚合物或单体的含量可根据聚合物或单体的种类、目标光取向膜的厚度来适当调节,相对于光取向膜形成用组合物的质量而言,优选为至少0.2质量%,更优选为0.3~10质量%的范围。光取向膜形成用组合物可在不显著损害光取向膜的特性的范围内包含聚乙烯醇、聚酰亚胺等高分子材料、光敏化剂。

[0359] 作为将光取向膜形成用组合物涂布于基材的方法,可举出与将取向性聚合物组合物涂布于基材的方法同样的方法。作为从涂布的光取向膜形成用组合物中除去溶剂的方法,例如可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。

[0360] 为了照射偏振光,可以是向从已涂布于基板上的光取向膜形成用组合物中除去溶剂而得到的产物直接照射偏振UV光的形式,也可以是从基材侧照射偏振光、使偏振光透过从而进行照射的形式。另外,该偏振光特别优选实质上为平行光。照射的偏振光的波长为具有光反应性基团的聚合物或单体的光反应性基团可吸收光能的波长区域的波长即可。具体而言,特别优选波长250~400nm的范围的UV(紫外线)。作为用于该偏振光照射的光源,可举出氙灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、KrF、ArF等紫外光激光等,更优选高压水银灯、超高压水银灯及金属卤化物灯。这些中,高压水银灯、超高压水银灯及金属卤化物灯由于波长313nm的紫外线的发光强度大而优选。通过使来自前述光源的光通过适当的偏光片而进行照射,从而能照射偏振UV光。作为所述偏光片,可使用偏振滤光片、格兰-汤普森、格兰-泰勒等的偏光棱镜、线栅型的偏光片。

[0361] 需要说明的是,在进行摩擦或偏振光照射时,若进行遮蔽,则也可形成液晶取向的方向不同的多个区域(图案)。

[0362] 沟槽(groove)取向膜是在膜表面具有凹凸图案或多个沟槽(沟)的膜。在具有等间隔地排列的多个直线状的沟槽的膜上涂布聚合性液晶化合物时,液晶分子在沿着该沟的方向上取向。

[0363] 作为得到沟槽取向膜的方法,可举出下述方法:在介由具有图案形状的狭缝的曝光用掩模对感光性聚酰亚胺膜表面进行曝光后,进行显影及漂洗处理,从而形成凹凸图案的方法;在表面具有沟的板状的原版上,形成固化前的UV固化树脂的层,将形成的树脂层转

移至基材,然后将其固化的方法;以及,将具有多个沟的辊状的原版推靠至在基材形成的固化前的UV固化树脂的膜而形成凹凸,然后将其固化的方法;等等。

[0364] 作为显示出使聚合性液晶化合物相对于涂膜平面而沿垂直方向取向的取向控制力的材料,除了上述的取向性聚合物等以外,还可以使用全氟烷基等氟系聚合物及硅烷化合物以及通过它们的缩合反应而得到的聚硅氧烷化合物等。

[0365] 在使用硅烷化合物作为形成取向膜的材料的情况下,从容易使表面张力降低、容易提高与相邻于取向膜的层的密合性的观点考虑,优选在构成元素中包含Si元素和C元素的化合物,可以优选使用硅烷化合物。作为硅烷化合物,可以使用后述的非离子性硅烷化合物、离子性化合物的项中示例的这样的含硅烷的离子性化合物等,通过使用这些硅烷化合物,能够提高垂直取向控制力。这些硅烷化合物可以单独使用1种,也可以组合两种以上而使用,还可以与其他材料混合而使用。在硅烷化合物为非离子性硅烷化合物的情况下,从容易提高垂直取向控制力的观点考虑,优选在分子末端具有烷基的硅烷化合物,更优选具有碳原子数为3~30的烷基的硅烷化合物。

[0366] 取向膜(含有取向性聚合物的取向膜或光取向膜)的厚度通常在10~10000nm的范围内,优选为10~1000nm的范围,更优选为10~500nm以下,进一步优选为10~300nm,特别优选在50~250nm的范围内。

[0367] 本发明的另一方式中,聚合性液晶组合物的涂膜可以无需取向膜而直接形成于基材上。在该方式中,垂直取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物通常包含取向促进剂。本发明中,取向促进剂是指促进聚合性液晶化合物向所期望的方向进行液晶取向的材料。作为促进聚合性液晶化合物向垂直方向取向的取向促进剂,可举出由非金属原子形成的离子性化合物及非离子性硅烷化合物等。形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物优选包含由非金属原子形成的离子性化合物及非离子性硅烷化合物中的至少一种,更优选同时包含由非金属原子形成的离子性化合物及非离子性硅烷化合物。

[0368] 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含由非金属原子形成的离子性化合物的情况下,在基材上由垂直取向液晶固化膜形成用组合物形成的干燥涂膜中,存在因静电相互作用而呈现出对聚合性液晶化合物的垂直取向控制力,在干燥涂膜内聚合性液晶化合物相对于基材表面沿垂直方向取向的倾向。由此,能够保持聚合性液晶化合物垂直取向的状态而形成液晶固化膜。

[0369] 作为由非金属原子形成的离子性化合物,例如,可举出鎇盐(更具体而言,氮原子具有正电荷的季铵盐、叔铈盐、及磷原子具有正电荷的季磷盐等)。这些鎇盐中,从能进一步提高聚合性液晶化合物的垂直取向性的观点考虑,优选季鎇盐,从提高获得性及量产性的观点考虑,更优选季磷盐或季铵盐。鎇盐可以在分子内具有2个以上的季鎇盐部位,也可以为低聚物、聚合物。季磷盐或季铵盐优选具有三烷氧基硅烷基等烷氧基硅烷基。

[0370] 离子性化合物的分子量优选为100以上10,000以下。分子量在上述范围内时,容易在确保了聚合性组合物的涂布性的状态下提高聚合性液晶化合物的垂直取向性。离子性化合物的分子量更优选为5000以下,进一步优选为3000以下。

[0371] 作为离子性化合物的阳离子成分,例如,可举出无机阳离子及有机阳离子。其中,从不易产生聚合性液晶化合物的取向缺陷的方面考虑,优选有机阳离子。作为有机阳离子,例如,可举出咪唑鎇阳离子、吡啶鎇阳离子、铵阳离子、铈阳离子及磷阳离子等。

[0372] 离子性化合物通常具有抗衡阴离子。作为成为上述阳离子成分的抗衡离子的阴离子成分,例如,可举出无机阴离子及有机阴离子。其中,从不易产生聚合性液晶化合物的取向缺陷的方面考虑,优选有机阴离子。需要说明的是,阳离子与阴离子并非必须一对一地对应。

[0373] 作为阴离子成分,具体而言,例如可举出以下的阴离子。

[0374] 氯阴离子(Cl^-)、

[0375] 溴阴离子(Br^-)、

[0376] 碘阴离子(I^-)、

[0377] 四氯铝酸根阴离子(AlCl_4^-)、

[0378] 七氯二铝酸根阴离子(Al_2Cl_7^-)、

[0379] 四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)、

[0380] 六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)、

[0381] 高氯酸根阴离子(ClO_4^-)、

[0382] 硝酸根阴离子(NO_3^-)、

[0383] 乙酸根阴离子(CH_3COO^-)、

[0384] 三氟乙酸根阴离子(CF_3COO^-)、

[0385] 氟磺酸根阴离子(FSO_3^-)、

[0386] 甲磺酸根阴离子(CH_3SO_3^-)、

[0387] 三氟甲磺酸根阴离子(CF_3SO_3^-)、

[0388] 对甲苯磺酸根阴离子($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)、

[0389] 双(氟磺酰基)亚胺阴离子($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$)、

[0390] 双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、

[0391] 三(三氟甲磺酰基)甲烷阴离子($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)、

[0392] 六氟砷酸根阴离子(AsF_6^-)、

[0393] 六氟锑酸根阴离子(SbF_6^-)、

[0394] 六氟铌酸根阴离子(NbF_6^-)、

[0395] 六氟钽酸根阴离子(TaF_6^-)、

[0396] 二甲基次膦酸根阴离子($(\text{CH}_3)_2\text{P}^-\text{O}$)、

[0397] (多)氟化氢氟阴离子((poly)hydrofluorofluoride anion) ($(\text{F}(\text{HF})_n)^-$) (例如,n表示1~3的整数)、

[0398] 二氰胺阴离子($(\text{CN})_2\text{N}^-$)、

[0399] 硫氰根阴离子(SCN^-)、

[0400] 全氟丁磺酸根阴离子($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$)、

[0401] 双(五氟乙磺酰基)亚胺阴离子($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、

[0402] 全氟丁酸根阴离子($\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$)、及

[0403] (三氟甲磺酰基)(三氟甲烷羰基)亚胺阴离子

[0404] ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$)。

[0405] 作为阴离子成分,优选双(氟磺酰基)亚胺阴离子($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$)、双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、双(五氟乙磺酰基)亚胺阴离子($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)等。

[0406] 离子性化合物的具体例可以从上述阳离子成分与阴离子成分的组合中适当选择。作为具体的阳离子成分与阴离子成分的组合的化合物,可举出以下这样的化合物。

[0407] (吡啶鎓盐)

[0408] 六氟磷酸N-己基吡啶鎓、

[0409] 六氟磷酸N-辛基吡啶鎓、

[0410] 六氟磷酸N-甲基-4-己基吡啶鎓、

[0411] 六氟磷酸N-丁基-4-甲基吡啶鎓、

[0412] 六氟磷酸N-辛基-4-甲基吡啶鎓、

[0413] 双(氟磺酰基)亚胺N-己基吡啶鎓、

[0414] 双(氟磺酰基)亚胺N-辛基吡啶鎓、

[0415] 双(氟磺酰基)亚胺N-甲基-4-己基吡啶鎓、

[0416] 双(氟磺酰基)亚胺N-丁基-4-甲基吡啶鎓、

[0417] 双(氟磺酰基)亚胺N-辛基-4-甲基吡啶鎓、

[0418] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-己基吡啶鎓、

[0419] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-辛基吡啶鎓、

[0420] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-甲基-4-己基吡啶鎓、

[0421] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-丁基-4-甲基吡啶鎓、

[0422] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-辛基-4-甲基吡啶鎓、

[0423] 对甲苯磺酸N-己基吡啶鎓、

[0424] 对甲苯磺酸N-辛基吡啶鎓、

[0425] 对甲苯磺酸N-甲基-4-己基吡啶鎓、

[0426] 对甲苯磺酸N-丁基-4-甲基吡啶鎓、及

[0427] 对甲苯磺酸N-辛基-4-甲基吡啶鎓。

[0428] (咪唑鎓盐)

[0429] 六氟磷酸1-乙基-3-甲基咪唑鎓、

[0430] 双(氟磺酰基)亚胺1-乙基-3-甲基咪唑鎓、

[0431] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1-乙基-3-甲基咪唑鎓、

[0432] 对甲苯磺酸1-乙基-3-甲基咪唑鎓、

[0433] 甲磺酸1-丁基-3-甲基咪唑鎓等。

[0434] (吡咯烷鎓盐)

[0435] 六氟磷酸N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓、

[0436] 双(氟磺酰基)亚胺N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓、

[0437] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓、

[0438] 对甲苯磺酸N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓等。

[0439] (铵盐)

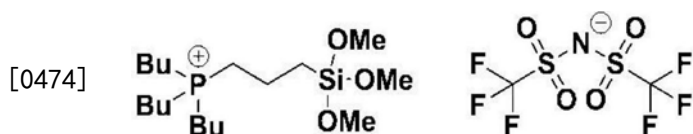
[0440] 六氟磷酸四丁基铵、

[0441] 双(氟磺酰基)亚胺四丁基铵、

[0442] 双(氟磺酰基)亚胺四己基铵、

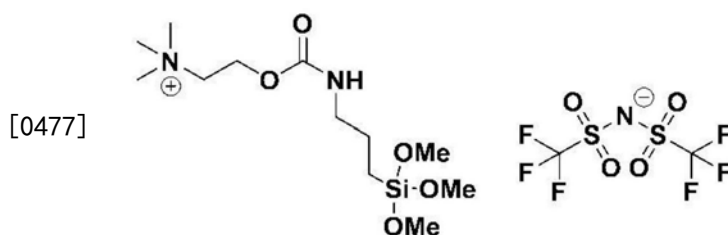
[0443] 双(氟磺酰基)亚胺三辛基甲基铵、

- [0444] 双(氟磺酰基)亚胺(2-羟基乙基)三甲基铵、
- [0445] 双(三氟甲磺酰基)亚胺四丁基铵、
- [0446] 双(三氟甲磺酰基)亚胺四己基铵、
- [0447] 双(三氟甲磺酰基)亚胺三辛基甲基铵、
- [0448] 双(三氟甲磺酰基)亚胺(2-羟基乙基)三甲基铵、
- [0449] 对甲苯磺酸四丁基铵、
- [0450] 对甲苯磺酸四己基铵、
- [0451] 对甲苯磺酸三辛基甲基铵、
- [0452] 对甲苯磺酸(2-羟基乙基)三甲基铵、
- [0453] 二甲基次膦酸(2-羟基乙基)三甲基铵、
- [0454] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,1,1-三丁基铵、
- [0455] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,1,1-三甲基铵、
- [0456] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1-(3-三甲氧基甲硅烷基丁基)-1,1,1-三丁基铵、
- [0457] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1-(3-三甲氧基甲硅烷基丁基)-1,1,1-三甲基铵、
- [0458] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-{(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酰基氧基乙基}-N,N,N-三甲基铵、及
- [0459] 双(三氟甲磺酰基)亚胺N-[2-{3-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基氨基)-1-氧代丙氧基}乙基]-N,N,N-三甲基铵。
- [0460] (磷盐)
- [0461] 双(三氟甲磺酰基)亚胺三丁基(2-甲氧基乙基)磷、
- [0462] 双(三氟甲磺酰基)亚胺三丁基甲基磷、
- [0463] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1,1,1-三甲基-1-[(三甲氧基甲硅烷基)甲基]磷、
- [0464] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1,1,1-三甲基-1-[2-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]磷、
- [0465] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1,1,1-三甲基-1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]磷、
- [0466] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1,1,1-三甲基-1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]磷、
- [0467] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1,1,1-三丁基-1-[(三甲氧基甲硅烷基)甲基]磷、
- [0468] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1,1,1-三丁基-1-[2-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]磷、及
- [0469] 双(三氟甲磺酰基)亚胺1,1,1-三丁基-1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]磷。
- [0470] 这些离子性化合物可以各自单独使用,也可以组合2种以上而使用。
- [0471] 从能够进一步提高聚合性液晶化合物的垂直取向性的观点考虑,离子性化合物优选在阳离子部位的分子结构中具有Si元素及/或F元素。离子性化合物在阳离子部位的分子结构中具有Si元素及/或F元素时,容易使离子性化合物偏析于垂直取向液晶固化膜的表面。其中,作为构成元素全部为非金属元素的离子性化合物,优选下述离子性化合物(i)~(iii)等。
- [0472] (离子性化合物(i))
- [0473] [化学式28]



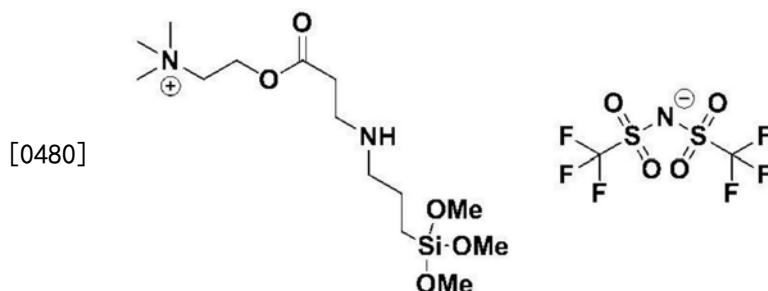
[0475] (离子性化合物(ii))

[0476] [化学式29]



[0478] (离子性化合物(iii))

[0479] [化学式30]



[0481] 垂直取向液晶固化膜包含具有一定程度链长的长烷基的离子性化合物的情况下,能够有效地提高聚合性液晶化合物的垂直取向性。

[0482] 具体而言,离子性化合物优选满足下述式(8)。

[0483] $5 < M < 16$ (8)

[0484] 式(8)中,M由下述式(9)表示。

[0485] $M = (\text{直接键合于具有正电荷的原子的取代基中,至分子链末端的共价键数最多的取代基的、从具有正电荷的原子至分子链末端为止的共价键数}) \div (\text{具有正电荷的原子的数目})$ (9)

[0486] 通过使离子性化合物满足上述(8),能够有效地提高聚合性液晶化合物的垂直取向性。

[0487] 需要说明的是,在离子性化合物的分子中存在2个以上的具有正电荷的原子的情况下,关于具备2个以上的具有正电荷的原子的取代基,将从视作基点的具有正电荷的原子算起至最接近的另一具有正电荷的原子为止的共价键数作为上述M的定义中记载的“从具有正电荷的原子至分子链末端为止的共价键数”。另外,在离子性化合物为具有2个以上重复单元的低聚物、聚合物的情况下,将构成单元视为一分子,算出上述M。在具有正电荷的原子并入环结构中的情况下,将经由环结构到该具有正电荷的原子为止的共价键数、或者至键合于环结构的取代基的末端为止的共价键数中共价键数多的一方作为上述M的定义中记载的“从具有正电荷的原子至分子链末端为止的共价键数”。

[0488] 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含离子性化合物的情况下,其含量通常相对于聚合性液晶组合物的固态成分而言优选为0.01~5质量%,更优选为0.05~4质量%,进一步优选为0.1~3质量%。离子性化合物的含量在上述范围内时,能够维持聚合性液晶组合物的良好涂布性,并且有效地促进聚合性液晶化合物的垂直取向性。

[0489] 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含非离子性硅烷化合物的情况

下,存在下述倾向:非离子性硅烷化合物使聚合性液晶组合物的表面张力降低,在基材上由垂直取向液晶固化膜形成用组合物形成的干燥涂膜中,在干燥涂膜的与基材呈相反侧的面存在非离子性硅烷化合物,提高对聚合性液晶化合物的垂直取向控制力,干燥涂膜内聚合性液晶化合物相对于基材表面而沿垂直方向进行取向。由此,能够保持聚合性液晶化合物垂直取向的状态而形成液晶固化膜。

[0490] 非离子性硅烷化合物是非离子性且包含Si元素的化合物。作为非离子性硅烷化合物,例如,可举出聚硅烷这样的硅聚合物、硅油及有机硅树脂这样的有机硅树脂、以及有机硅低聚物、倍半硅氧烷及烷氧基硅烷这样的有机无机硅烷化合物(更具体而言,硅烷偶联剂等)、流平剂的项中记载的含硅烷的化合物等。

[0491] 非离子性硅烷化合物可以为有机硅单体型,也可以为有机硅低聚物(聚合物)型。以(单体)-(单体)共聚物的形式表示有机硅低聚物时,可举出:3-巯基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-巯基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物及3-巯基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物这样的含有巯基丙基的共聚物;巯基甲基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、巯基甲基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、巯基甲基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物及巯基甲基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物这样的含有巯基甲基的共聚物;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物及3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物这样的含有甲基丙烯酰氧基丙基的共聚物;3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物及3-丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物这样的含有丙烯酰氧基丙基的共聚物;乙烯基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、乙烯基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、乙烯基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、乙烯基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、乙烯基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、乙烯基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、乙烯基甲基二乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物及乙烯基甲基二乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物这样的含有乙烯基的共聚物;3-氨基丙基三甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基三甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基三乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基三乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷-四甲氧基硅烷共聚物及3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷-四乙氧基硅烷共聚物这样的含有氨基的共聚物等。这些非离子性硅烷化合物可以单独使用一种,或者也可以组合两种以上而使用。其中,从进一步提高与相邻层的密合性的观点考虑,优选硅烷偶联剂。

[0492] 硅烷偶联剂是在末端具有选自乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸系基团、丙烯酸系基团、氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基、异氰酸酯基、羧基、及羟基组成的组中的至少一种那样的官能团、和至少一个烷氧基甲硅烷基或硅烷醇基的、含有Si元素的化合物。通过适当选择这些官能团，能够赋予垂直取向液晶固化膜的机械强度的提高、垂直取向液晶固化膜的表面改性、与相邻于垂直取向液晶固化膜的层（例如，基材）的密合性提高等特定效果。从密合性的观点考虑，硅烷偶联剂优选为具有烷氧基甲硅烷基和另一不同的反应基团（例如，上述官能团）的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂进一步优选为具有烷氧基甲硅烷基和极性基团的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂在其分子内具有至少一个烷氧基甲硅烷基、和至少一个极性基团时，存在聚合性液晶化合物的垂直取向性容易进一步提高，能显著获得垂直取向促进效果的倾向。作为极性基团，例如，可举出环氧基、氨基、异氰脲酸酯基、巯基、羧基及羟基。需要说明的是，为了控制硅烷偶联剂的反应性，极性基团也可以适当具有取代基或保护基团。

[0493] 作为硅烷偶联剂，具体而言，例如，可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三（2-甲氧基乙氧基）硅烷、N-（2-氨基乙基）-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-（2-氨基乙基）-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-（1,3-二甲基-丁叉基）丙基胺、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-（3,4-环氧环己基）乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、及3-环氧丙氧基丙基乙氧基二甲基硅烷。

[0494] 另外，作为市售的硅烷偶联剂，例如，可举出KP321、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341、X22-161A、KF6001、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、及KBE-9007这样的信越化学工业株式会社制的硅烷偶联剂。

[0495] 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物包含非离子性硅烷化合物的情况下，其含量通常相对于聚合性液晶组合物的固态成分而言优选为0.01质量%~5质量%，更优选为0.05质量%~4质量%，进一步优选为0.1质量%~3质量%。非离子性硅烷化合物的含量在上述范围内时，能够维持聚合性液晶组合物的良好涂布性，并且有效地促进聚合性液晶化合物的垂直取向性。

[0496] 形成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶组合物通过包含离子性化合物及非离子性硅烷化合物这两者，在基材上由垂直取向液晶固化膜形成用组合物形成的干燥涂膜中，通过来自离子性化合物的静电相互作用、和来自非离子性硅烷化合物的表面张力下降效果，容易进一步促进聚合性液晶化合物的垂直取向。由此，能够保持聚合性液晶化合物更加精度良好地垂直取向的状态而形成液晶固化膜。

[0497] <水平取向相位差膜>

[0498] 构成本发明的层叠体的水平取向相位差膜是指相对于垂直取向液晶固化膜的面内方向而言沿水平方向取向的相位差膜，例如，可以为拉伸膜、包含聚合性液晶化合物(a)的聚合性液晶组合物的固化物、即聚合性液晶化合物(a)以相对于该相位差膜平面而言沿

水平方向取向的状态固化而成的固化物(以下,也称为“水平取向液晶固化膜”)等。

[0499] 本发明中,水平取向相位差膜优选满足下述式(3)。

[0500] $\text{ReA}(450)/\text{ReA}(550) < 1.00$ (3)

[0501] (式(3)中, $\text{ReA}(\lambda)$ 表示波长 λnm 处的水平取向相位差膜的面内相位差值, $\text{ReA}(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中, $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平取向相位差膜面内的波长 λnm 处的主折射率, $n_{yA}(\lambda)$ 表示在与 n_{xA} 相同的面内与 n_{xA} 的方向正交的方向的波长 λnm 处的折射率, dA 表示水平取向相位差膜的膜厚))

[0502] 水平取向相位差膜满足式(3)的情况下,该水平取向相位差膜显示出短波长处的面内相位差值比长波长处的面内相位差值小的、所谓的逆波长分散性。通过将这样的水平取向相位差膜与上述垂直取向液晶固化膜组合,能够得到下述层叠体:不仅抑制组装至有机EL显示装置的情况下的白色显示时的正面及斜向色相之差的效果优异,而且黑色显示时的正面及斜向反射色相的提高效果也优异。由于能够提高逆波长分散性且进一步改善水平取向相位差膜的正面方向的反射色相的提高效果,因此, $\text{ReA}(450)/\text{ReA}(550)$ 优选为0.70以上,更优选为0.78以上,另外,优选为0.95以下,更优选为0.92以下。

[0503] 上述面内相位差值可以通过水平取向相位差膜的厚度 dA 来调节。面内相位差值由上述式 $\text{ReA}(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ 决定,因此为了得到所期望的面内相位差值($\text{ReA}(\lambda)$:波长 $\lambda(\text{nm})$ 处的水平取向相位差膜的面内相位差值),调节三维折射率和膜厚 dA 即可。

[0504] 另外,水平取向相位差膜优选满足下述式(4)。

[0505] $120\text{nm} \leq \text{ReA}(550) \leq 170\text{nm}$ (4)

[0506] (式(4)中, $\text{ReA}(\lambda)$ 为与上述相同的含义)

[0507] 水平取向相位差膜的面内相位差 $\text{ReA}(550)$ 在式(4)的范围内时,提高将包含该水平取向相位差膜的层叠体(椭圆偏光板)应用于有机EL显示装置情况下的黑色显示时的正面反射色相的效果(抑制着色的效果)变得显著。

[0508] 面内相位差值的进一步优选的范围为 $130\text{nm} \leq \text{ReA}(550) \leq 150\text{nm}$ 。

[0509] 从能够容易地控制相位差膜的所期望的相位差、能够实现薄膜化的方面考虑,优选水平取向相位差膜为水平取向液晶固化膜。作为用于形成水平取向液晶固化膜的聚合性液晶化合物,可以使用相位差膜的领域中以往已知的聚合性液晶化合物。其中,优选显示所谓的逆波长分散性的聚合性液晶化合物(a),作为这样的聚合性液晶化合物(a),例如,可以适当使用上述式(X)表示的化合物。聚合性液晶化合物(a)可以与垂直取向液晶固化膜中可使用的聚合性液晶化合物相同,也可以不同。聚合性液晶化合物(a)可以单独使用或组合两种以上而使用。

[0510] 就水平取向液晶固化膜的形成中使用的聚合性液晶组合物中的聚合性液晶化合物(a)的含量而言,相对于聚合性液晶组合物的固态成分100质量份而言,例如为70~99.5质量份,优选为80~99质量份,更优选为85~98质量份,进一步优选为90~95质量份。聚合性液晶化合物(a)的含量在上述范围内时,从得到的液晶固化膜的取向性的观点考虑,是有利的。

[0511] 水平取向液晶固化膜的形成中使用的聚合性液晶组合物除了包含聚合性液晶化合物(a)以外,还可以包含溶剂、光聚合引发剂、流平剂、抗氧化剂、光敏化剂等添加剂。作为这些成分,可举出与作为垂直取向液晶固化膜中可使用的成分而在前文示例的成分同样的

物质,各自可以仅使用1种,也可以组合两种以上而使用。

[0512] 水平取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物可以通过于规定温度对聚合性液晶化合物(a)、和溶剂、光聚合引发剂等除聚合性液晶化合物(a)以外的成分进行搅拌等而得到。

[0513] 水平取向液晶固化膜例如可以通过包括下述工序的方法来制造:

[0514] 将水平取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物涂布于基材或取向膜上而得到涂膜的工序;

[0515] 使上述涂膜干燥而形成干燥涂膜的工序;以及,

[0516] 对干燥涂膜照射活性能量射线、形成水平取向液晶固化膜的工序。

[0517] 聚合性液晶组合物的涂膜的形成例如可以通过下述方式进行:在基材上、取向膜上等涂布水平取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物。作为此次可使用的基材,可以使用与作为垂直取向液晶固化膜的制造中可使用的基材而在前文中示例的基材同样的基材。

[0518] 取向膜可以从具有使聚合性液晶化合物(a)相对于涂膜平面而言沿水平方向取向的水平取向控制力的材料中适当选择。取向控制力可以通过取向层的种类、表面状态、摩擦条件等而任意地调节,由光取向性聚合物形成的情况下,可以通过偏振光照射条件等来任意地调节。关于这样的材料,例如,可举出作为垂直取向液晶固化膜的制造中可使用的取向膜的上述取向性聚合物等。水平取向膜可以通过下述方式得到:将包含这样的材料和溶剂(例如垂直取向液晶固化膜中示例的溶剂)的组合物涂布于基材,除去溶剂后,对涂布膜施以加热等。作为水平取向膜,从品质的观点考虑,优选使用光取向膜。

[0519] 接着,通过干燥等将溶剂除去,由此形成干燥涂膜。作为干燥方法,可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。从生产率的方面考虑,优选加热干燥,此时的加热温度优选能够将溶剂除去、并且为聚合性液晶化合物(a)的相转变温度以上。该工序中的步骤、条件可举出与垂直取向液晶固化膜的制造方法中可采用的同样的步骤、条件。

[0520] 对得到的干燥涂膜照射活性能量射线(更具体而言,紫外线等),在保持了聚合性液晶化合物(a)相对于涂膜平面而言沿水平方向取向的状态的情况下,使聚合性液晶化合物(a)聚合,由此可形成水平取向液晶固化膜。作为聚合方法,可举出与垂直取向液晶固化膜的制造方法中可采用的方法同样的方法。

[0521] 本发明的层叠体中,垂直取向液晶固化膜与水平取向相位差膜可以介由例如粘合剂层、粘接剂层而层叠。作为粘合剂、粘接剂,可以使用该领域中以往已知的物质。另外,可以在水平取向相位差膜上,根据需要隔着取向膜而直接涂布垂直取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物,或者,也可以在构成本发明的层叠体的其他层上涂布垂直取向液晶固化膜形成用的聚合性液晶组合物。

[0522] 本发明的层叠体的一个方式中,基材与垂直取向液晶固化膜相邻地存在。

[0523] 即,对于这样的层叠体而言,无需形成垂直取向膜的工序,因此在生产效率、生产成本的方面也是有利的。在该方式中,垂直取向液晶固化膜优选包含上述的垂直取向促进剂。

[0524] 本发明的层叠体应用于有机EL显示装置时,黑色显示时的正面及斜向反射色相变化的抑制效果优异,并且白色显示时的正面及斜向色相变化的抑制效果优异,因此能够合

适地用作有机EL显示装置用的层叠体。通过使用本发明的层叠体,能够得到具有良好的图像显示特性的有机EL显示装置。

[0525] 如上文所述,对于满足式(1)及式(2)的垂直取向液晶固化膜而言,在应用了包含其的层叠体(椭圆偏光板)的有机EL显示装置中,黑色显示时及白色显示时的正面(反射)色相及斜向(反射)色相优异,特别是在与以往广泛使用的有机EL显示器组合的情况下,使有机EL显示器的白色显示时正面色相与斜向色相之差降低的效果优异。

[0526] $0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3$ (1)

[0527] $A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2$ (2)

[0528] (式(1)及(2)中, A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均为垂直取向液晶固化膜在波长400~750nm的吸收极大波长处的吸光度,

[0529] A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度, $A_{xC}(z=60)$ 表示使上述垂直取向液晶固化膜以y轴为旋转轴旋转60°时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度,

[0530] 此处,x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向,y轴是指膜面内与x轴垂直的方向,z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向)

[0531] 因此,本发明也涉及垂直取向液晶固化膜,其为包含聚合性液晶化合物及二向色性色素的聚合性液晶组合物的固化物,并且是使上述聚合性液晶化合物以相对于该液晶固化膜平面而言沿垂直方向取向的状态固化而成的垂直取向液晶固化膜,作为上述二向色性色素,包含至少一种在波长400~750nm之间具有极大吸收的二向色性色素,所述垂直取向液晶固化膜满足式(1)及式(2)。

[0532] 本发明的垂直取向液晶固化膜优选满足构成本发明的层叠体的垂直取向液晶固化膜所具有的光学特性、例如上述式(5)及(6)或(7)所示的各光学特性。关于构成本发明的垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶化合物、二向色性色素、及聚合性液晶组合物中包含的各种成分等,可举出与作为构成垂直取向液晶固化膜(其构成本发明的层叠体)的物质而在前文中示例的物质同样的物质。另外,本发明的垂直取向液晶固化膜可以利用与作为构成本发明的层叠体的垂直取向液晶固化膜的制造方法而记载的方法同样的方法来制造。

[0533] 本发明的垂直取向液晶固化膜的特别优选的一个方式中,垂直取向液晶固化膜由包含垂直取向促进剂的聚合性液晶组合物形成,由此,即使不使用取向膜,也能够得到没有取向缺陷或取向缺陷少的垂直液晶固化膜。对于这样的垂直取向液晶固化膜而言,无需形成取向膜的工序,因此在生产效率、生产成本的方面也是有利的。作为垂直取向促进剂,可举出与作为构成垂直取向液晶固化膜(其构成本发明的层叠体)的物质而在前文中示例的物质同样的物质。

[0534] <椭圆偏光板>

[0535] 本发明包括椭圆偏光板,所述椭圆偏光板包含本发明的层叠体和偏光膜。

[0536] 偏光膜可举出具有偏光功能的膜、吸附有具有吸收各向异性的色素的拉伸膜、包含涂布了具有吸收各向异性的色素而成的膜作为偏光片的膜等。作为具有吸收各向异性的色素,例如,可举出二向色性色素。

[0537] 对于包含吸附有具有吸收各向异性的色素的拉伸膜作为偏光片的膜而言,通常通过在下述偏光片的至少一面介由粘接剂利用透明保护膜夹持来制作,所述偏光片经由下述工序来制造:对聚乙烯醇系树脂膜进行单轴拉伸的工序;通过用二向色性色素对聚乙烯醇

系树脂膜进行染色,从而使其吸附该二向色性色素的工序;用硼酸水溶液对吸附有二向色性色素的聚乙烯醇系树脂膜进行处理的工序;以及在利用硼酸水溶液进行处理后进行水洗的工序。

[0538] 聚乙烯醇系树脂通过将聚乙酸乙烯酯系树脂皂化而得到。作为聚乙酸乙烯酯系树脂,除了作为乙酸乙烯酯的均聚物的聚乙酸乙烯酯之外,还可使用乙酸乙烯酯与可与其共聚的其他单体的共聚物。作为可与乙酸乙烯酯共聚的其他单体,例如,可举出不饱和羧酸类、烯烃类、乙烯基醚类、不饱和磺酸类、具有铵基的丙烯酰胺类等。

[0539] 聚乙烯醇系树脂的皂化度通常为85~100摩尔%左右,优选为98摩尔%以上。聚乙烯醇系树脂可以被改性,例如,也可以使用利用醛类进行了改性的聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩乙醛。聚乙烯醇系树脂的聚合度通常为1,000~10,000左右,优选为1,500~5,000的范围。

[0540] 由这样的聚乙烯醇系树脂制成的膜可作为偏光膜的坯膜(日文:原反フィルム)使用。将聚乙烯醇系树脂制成膜的方法没有特别限定,可利用已知的方法进行制膜。聚乙烯醇系坯膜的膜厚例如可以为10~150 μm 左右。

[0541] 聚乙烯醇系树脂膜的单轴拉伸可在基于二向色性色素的染色之前、或与染色同时、或在染色之后进行。在染色后进行单轴拉伸的情况下,该单轴拉伸可在硼酸处理之前进行,也可在硼酸处理中进行。另外,也可在它们中的多个阶段进行单轴拉伸。在进行单轴拉伸时,可以在圆周速度不同的辊之间进行单轴拉伸,也可使用热辊进行单轴拉伸。另外,单轴拉伸可以是在大气中进行拉伸的干式拉伸,也可以是在用溶剂使聚乙烯醇系树脂膜溶胀的状态下进行拉伸的湿式拉伸。拉伸倍率通常为3~8倍左右。

[0542] 聚乙烯醇系树脂膜的基于二向色性色素的染色例如可通过在含有二向色性色素的水溶液中浸渍聚乙烯醇系树脂膜的方法进行。

[0543] 作为二向色性色素,具体而言,可使用碘、二向色性的有机染料。作为二向色性的有机染料,可举出由C.I.直接红(DIRECT RED) 39等二重氮化合物形成的二向色性直接染料、及由三偶氮、四偶氮等化合物形成的二向色性直接染料等。对于聚乙烯醇系树脂膜而言,在染色处理前,优选预先实施在水中的浸渍处理。

[0544] 使用碘作为二向色性色素的情况下,通常可采用在含有碘及碘化钾的水溶液中浸渍聚乙烯醇系树脂膜而进行染色的方法。

[0545] 该水溶液中的碘的含量相对于水100质量份而言通常为0.01~1质量份左右。另外,碘化钾的含量相对于水100质量份而言通常为0.5~20质量份左右。用于染色的水溶液的温度通常为20~40 $^{\circ}\text{C}$ 左右。另外,在该水溶液中浸渍的浸渍时间(染色时间)通常为20~1,800秒左右。

[0546] 另一方面,使用二向色性的有机染料作为二向色性色素的情况下,通常可采用在包含水溶性二向色性染料的水溶液中浸渍聚乙烯醇系树脂膜而进行染色的方法。

[0547] 该水溶液中的二向色性有机染料的含量相对于水100质量份而言通常为 1×10^{-4} ~10质量份左右,优选为 1×10^{-3} ~1质量份,进一步优选为 1×10^{-3} ~ 1×10^{-2} 质量份。该水溶液可以包含硫酸钠等无机盐作为染色助剂。用于染色的二向色性染料水溶液的温度通常为20~80 $^{\circ}\text{C}$ 左右。另外,在该水溶液中的浸渍时间(染色时间)通常为10~1,800秒左右。

[0548] 基于二向色性色素的染色后的硼酸处理通常可通过将经染色的聚乙烯醇系树脂

膜在硼酸水溶液中浸渍的方法来进行。该硼酸水溶液中的硼酸的含量相对于水100质量份而言通常为2~15质量份左右,优选为5~12质量份。使用碘作为二向色性色素的情况下,该硼酸水溶液优选含有碘化钾,此时的碘化钾的含量相对于水100质量份而言通常为0.1~15质量份左右,优选为5~12质量份。在硼酸水溶液中浸渍的浸渍时间通常为60~1,200秒左右,优选为150~600秒,进一步优选为200~400秒。硼酸处理的温度通常为50℃以上,优选为50~85℃,进一步优选为60~80℃。

[0549] 通常,可对硼酸处理后的聚乙烯醇系树脂膜进行水洗处理。水洗处理例如可通过将经硼酸处理的聚乙烯醇系树脂膜在水中浸渍的方法来进行。水洗处理中的水的温度通常为5~40℃左右。

[0550] 另外,浸渍时间通常为1~120秒左右。

[0551] 可在水洗后实施干燥处理,从而得到偏光片。干燥处理例如可使用热风干燥机、远红外线加热器进行。干燥处理的温度通常为30~100℃左右,优选为50~80℃。干燥处理的时间通常为60~600秒左右,优选为120~600秒。通过干燥处理,能将偏光片的水分率降低至实用程度。其水分率通常为5~20质量%左右,优选为8~15重量%。水分率低于5质量%时,偏光片的挠性丧失,在偏光片干燥后,有时会发生损伤或者发生断裂。另外,水分率高于20质量%时,存在偏光片的热稳定性变差的可能。

[0552] 如上所述地对聚乙烯醇系树脂膜实施单轴拉伸、基于二向色性色素的染色、硼酸处理、水洗及干燥而得到的偏光片的厚度优选为5~40μm。

[0553] 作为涂布具有吸收各向异性的色素而成的膜,可举出涂布包含具有液晶性的二向色性色素的组合物、或包含二向色性色素和聚合性液晶的组合物而得到的膜等。该膜优选在其单面或两面具有保护膜。作为该保护膜,可举出与作为在水平取向液晶固化膜的制造中可使用的基材而在前文中示例的树脂膜相同的膜。

[0554] 涂布具有吸收各向异性的色素而成的膜越薄越优选,但若过薄,则存在强度降低、加工性差的倾向。该膜的厚度通常为20μm以下,优选为5μm以下,更优选为0.5~3μm。

[0555] 作为前述涂布具有吸收各向异性的色素而成的膜,具体而言,可举出日本特开2012-33249号公报等中记载的膜。

[0556] 在如上所述地得到的偏光片的至少一面介由粘接剂而层叠透明保护膜,由此能够得到偏光膜。作为透明保护膜,可优选使用与作为可在水平取向液晶固化膜的制造中使用的基材而在前文中示例的树脂膜同样的透明膜。

[0557] 本发明的椭圆偏光板为包含本发明的层叠体和偏光膜而构成的,例如,可以通过将本发明的层叠体与偏光膜介由粘接剂层等进行层叠而得到本发明的椭圆偏光板。

[0558] 本发明的一个实施方式中,本发明的层叠体与偏光膜层叠的情况下,优选以构成层叠体的水平取向相位差膜的慢轴(光轴)与偏光膜的吸收轴所成的角成为 $45 \pm 5^\circ$ 的方式进行层叠。

[0559] 本发明的椭圆偏光板除了具有偏光膜及相位差膜外,可以还具有其他的膜、层。作为这样的其他的膜、层,例如,可举出用于将椭圆偏光板贴合于有机EL等显示元件的粘合剂层(片材)、为了保护偏光膜、相位差膜的表面而不受损伤或污染所使用的保护膜等。

[0560] 本发明的层叠体及椭圆偏光板可以用于各种显示装置。

[0561] 所谓显示装置,是具有显示元件的装置,包含发光元件或发光装置作为发光源。作

为显示装置,可举出液晶显示装置、有机电致发光(EL)显示装置、无机电致发光(EL)显示装置、触摸面板显示装置、电子发射显示装置(例如电场发射显示装置(FED)、表面电场发射显示装置(SED))、电子纸(使用了电子墨水、电泳元件的显示装置、等离子体显示装置、投射型显示装置(例如光栅光阀(GLV)显示装置、具有数字微镜器件(DMD)的显示装置)及压电陶瓷显示器等。液晶显示装置还包括透射型液晶显示装置、半透射型液晶显示装置、反射型液晶显示装置、直视型液晶显示装置及投射型液晶显示装置等中的任意。这些显示装置可以为显示二维图像的显示装置,也可以为显示三维图像的立体显示装置。特别地,就本发明的椭圆偏光板而言,从容易显著发挥其效果的方面考虑,可以合适地用于有机电致发光(EL)显示装置,本发明的层叠体可以合适地用于液晶显示装置及触摸面板显示装置。

[0562] 对于这些显示装置而言,黑色显示时的正面反射色相及斜向反射色相优异,并且白色显示时的正面色相及斜向色相也优异,能够呈现出良好的图像显示特性。

[0563] 实施例

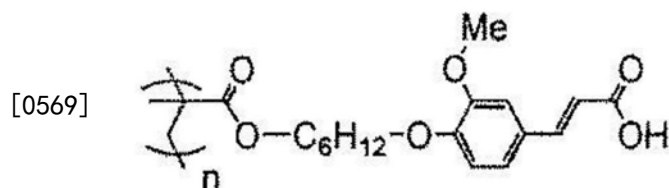
[0564] 以下,利用实施例来更具体地说明本发明。需要说明的是,只要没有特别记载,例中的“%”及“份”分别指质量%及质量份。

[0565] 1. 实施例1

[0566] (1) 水平取向膜形成用组合物的制备

[0567] 将下述结构的光取向性材料5份(重均分子量:30000)与环戊酮(溶剂)95份作为成分进行混合,将得到的混合物于80℃搅拌1小时,由此得到水平取向膜形成用组合物。

[0568] [化学式31]

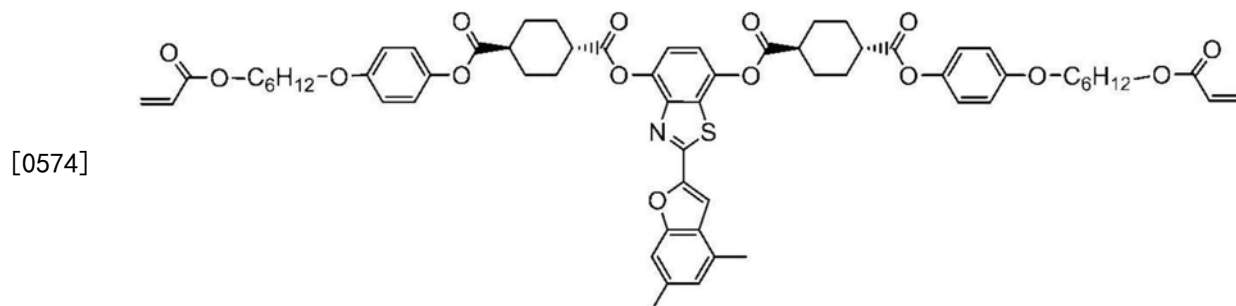


[0570] (2) 聚合性液晶化合物的制备

[0571] 分别制备具有下述分子结构的聚合性液晶化合物(X1)及聚合性液晶化合物(X2)。聚合性液晶化合物(X1)按照日本特开2010-31223号公报中记载的方法制造。另外,聚合性液晶化合物(X2)按照日本特开2009-173893号公报中记载的方法制造。

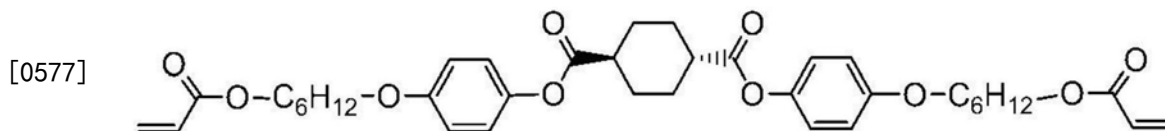
[0572] 聚合性液晶化合物(X1)

[0573] [化学式32]



[0575] 聚合性液晶化合物(X2)

[0576] [化学式33]



[0578] 在四氢呋喃50mL中溶解聚合性液晶化合物(X1) 1mg,得到溶液。将得到的溶液放入光程为1cm的测定用比色皿中作为测定用试样,将测定用试样设置于紫外可见分光光度计(株式会社岛津制作所制“UV-2450”),测定吸收光谱,由得到的吸收光谱读取成为极大吸收度的波长,结果,波长300~400nm的范围内的极大吸收波长 λ_{\max} 为350nm。

[0579] (3) 水平取向相位差膜形成用聚合性液晶组合物的制备

[0580] 将聚合性液晶化合物(X1)及聚合性液晶化合物(X2)以质量比90:10进行混合,得到混合物。相对于得到的混合物100质量份,添加流平剂“BYK-361N”(BM Chemie公司制)0.1质量份、和作为光聚合引发剂的2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(BASF Japan株式会社制“Irgacure(注册商标) 369(Irg369)”)6质量份。进一步,以固态成分浓度成为13%的方式添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。将该混合物于80℃搅拌1小时,由此得到水平取向相位差膜形成用聚合性液晶组合物。

[0581] (4) 水平取向相位差膜(水平取向液晶固化膜)的制作

[0582] 在日本Zeon株式会社制的COP膜(ZF-14-50)上实施电晕处理后,使用棒涂机来涂布水平取向膜形成用组合物,于80℃干燥1分钟,使用偏振UV光照射装置(SPOT CURE SP-9; Ushio电机株式会社制),在波长313nm处的累积光量为100mJ/cm²的条件下实施偏振UV光曝光,得到水平取向膜。使用椭圆偏振计对得到的水平取向膜的膜厚进行测定,结果为200nm。

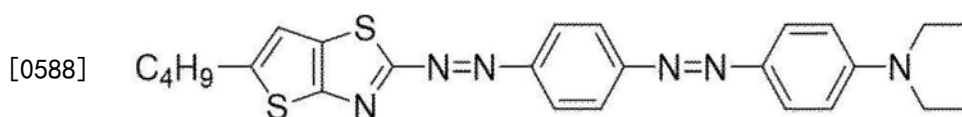
[0583] 接下来,使用棒涂机,将水平取向相位差膜形成用聚合性液晶组合物涂布于水平取向膜上,于120℃加热60秒后,使用高压汞灯(Unicure VB-15201BY-A, Ushio电机株式会社制),从涂布了水平取向相位差膜形成用聚合性液晶组合物的面照射紫外线(氮气氛下、波长365nm处的累积光量:500mJ/cm²),由此形成水平取向相位差膜(水平取向液晶固化膜)。确认了COP膜中没有相位差之后,使用王子计测机器株式会社制的KOBRA-WPR,测定Re(450)、Re(550),算出 $\alpha_A = \text{Re}(450) / \text{Re}(550)$ 。将结果示于表1。

[0584] (5) 垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的制备

[0585] 将聚合性液晶化合物(X1)及聚合性液晶化合物(X2)以质量比90:10进行混合,得到混合物。相对于得到的混合物100质量份,添加流平剂“F-556”(DIC公司制)0.25质量份、日本特开2013-101328中记载的二向色性色素A1.5质量份、以日本专利申请2016-514802号公报为参考而制备的离子性化合物A(分子量:645)1.5质量份、硅烷偶联剂“KBE-9103”(信越化学工业株式会社制)0.5质量份、作为光聚合引发剂的2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(BASF Japan株式会社制“Irgacure(注册商标) 369(Irg369)”)6质量份。进一步,以固态成分浓度成为13%的方式添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。将该混合物于80℃搅拌1小时,由此得到垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物。

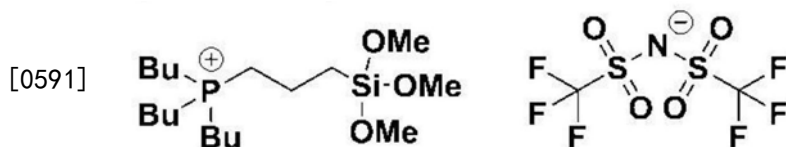
[0586] 二向色性色素A:极大吸收波长592nm(在氯仿溶液中测定)

[0587] [化学式34]



[0589] 离子性化合物A:

[0590] [化学式35]



[0592] (6) 垂直取向液晶固化膜的制作

[0593] 对日本Zeon株式会社制的COP膜(ZF-14-50)实施电晕处理,使用棒涂机来涂布垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物,于120℃加热60秒后,使用高压汞灯(Unicure VB-15201BY-A,Ushio电机株式会社制),从涂布了垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的一面照射紫外线(氮气氛下、波长365nm处的累积光量:500mJ/cm²),由此形成垂直取向液晶固化膜。使用椭圆偏振计(日本分光株式会社制M-220),对得到的垂直取向液晶固化膜的膜厚进行测定,结果为1.2μm。

[0594] (7) 垂直取向液晶固化膜的光学特性的测定

[0595] <垂直取向液晶固化膜的Rth测定>

[0596] 为了对垂直取向液晶固化膜中的聚合性液晶化合物的取向状态进行确认,使用王子计测机器株式会社制KOBRA-WPR,测定垂直取向液晶固化膜的相位差值(RthC)。需要说明的是,由于上述计测设备无法测定对可见光具有各向异性吸收的膜的相位差,因此,作为参考,测定除去了二向色性色素的垂直取向液晶固化膜的RthC(λ)。

[0597] 作为测定用的垂直取向液晶固化膜,制备从上述垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物中仅除去了二向色性色素A后的垂直取向液晶固化形成用聚合性液晶组合物,然后使用该组合物与上述同样地形成垂直取向液晶固化膜。在确认了COP膜中没有相位差之后,使用王子计测公司制“KOBRA-WPR”,使光向光学特性测定用样品的入射角变化,对Rth测定用的垂直取向液晶固化膜的正面相位差值、及以快轴为中心倾斜40°时的相位差值进行测定。各波长处的平均折射率使用日本分光株式会社制的椭圆偏振计M-220来测定。另外,膜厚使用Hamamatsu Photonics K.K.制的Optical NanoGauge膜厚计C12562-01来测定。根据前述的正面相位差值、以快轴为中心倾斜40°时的相位差值、平均折射率、膜厚的值,并参照王子计测机器技术资料(<http://www.oji-keisoku.co.jp/products/kobra/reference.html>)而算出三维折射率。根据得到的三维折射率,按照下式计算各垂直取向液晶固化膜的光学特性。将结果示于表1。

[0598]
$$RthC(\lambda) = ((n_xC(\lambda) + n_yC(\lambda)) / 2 - n_zC(\lambda)) \times dC$$

[0599] 上述式中,RthC(λ)表示波长λnm处的垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值。另外,nxC(λ)表示波长λnm处的垂直取向液晶固化膜的面内主折射率,nyC(λ)表示波长λnm处的、与nxC(λ)在面内正交的方向的折射率,nzC(λ)表示波长λnm处的垂直取向液晶固化膜的厚度方向的折射率,nxC(λ)=nyC(λ)的情况下,nxC(λ)可以设为膜面内任意方向的折射率,dC表示垂直取向液晶固化膜的膜厚。

[0600] 需要说明的是,在二向色性色素相对于构成垂直取向液晶固化膜的聚合性液晶化合物的配合量为少量(相对于聚合性液晶化合物100质量份而言为3质量份左右)、并且AxC及AxC(z=60)/AxC的值分别满足式(1)及(2)的情况下,二向色性色素对RthC(λ)的影响可

以视为基本没有,可以将除去了二向色性色素的垂直取向液晶固化膜的 $R_{thC}(\lambda)$ 视为含有二向色性色素的垂直取向液晶固化膜的 $R_{thC}(\lambda)$ 。

[0601] <垂直取向液晶固化膜的吸光度测定>

[0602] 介由 $25\mu\text{m}$ 的压敏式粘合剂(LINTEC公司制),将由上述(6)所述的方法制作的垂直取向液晶固化膜的涂布面贴合于 $4\times 4\text{cm}\times$ 厚度 0.7mm 的玻璃,设置于紫外可见分光光度计(株式会社岛津制作所制“UV-2450”)中,测定吸光度,算出波长 $400\sim 750\text{nm}$ 的吸收极大波长(λ_{max})、 A_{xC} 及 $A_{xC}(z=60)$ 。将结果示于表1。

[0603] 需要说明的是,x轴是指垂直取向液晶固化膜的面内的任意方向,y轴是指膜面内与x轴垂直的方向,z轴是指垂直取向液晶固化膜的厚度方向, A_{xC} 及 $A_{xC}(z=60)$ 均为上述垂直取向液晶固化膜在波长 $400\sim 750\text{nm}$ 的吸收极大波长处的吸光度, A_{xC} 表示沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度, $A_{xC}(z=60)$ 表示使上述膜以y轴为旋转轴旋转 60° 时的沿x轴方向振动的直线偏振光的吸光度。

[0604] 另外,测定吸光度时,将样品设置于紫外可见分光光度计(株式会社岛津制作所制“UV-2450”)中,以 800nm 的吸光度成为0的方式进行校正后,测定 A_{xC} 。关于 $A_{xC}(z=60)$,也同样地设置样品并使其倾斜,然后,以 800nm 的吸光度成为0的方式进行校正后,测定 $A_{xC}(z=60)$ 。进而,在后述的垂直取向液晶固化膜与水平取向膜的层叠体中进行同样的测定的情况下,在确认了水平取向相位差膜在 $400\sim 750\text{nm}$ 之间不具有显著的吸收之后,使测定光从垂直取向液晶固化膜侧入射,由此能够测定层叠体中的垂直取向液晶固化膜的 $A_{xC}/A_{xC}(z=60)$ 。

[0605] (8) 偏光膜的制作

[0606] 将平均聚合度为约2,400、皂化度为99.9摩尔%以上且厚度为 $75\mu\text{m}$ 的聚乙烯醇膜浸渍于 30°C 的纯水中,然后,于 30°C 浸渍于碘/碘化钾/水的重量比为 $0.02/2/100$ 的水溶液中进行碘染色(碘染色工序)。将经历了碘染色工序的聚乙烯醇膜于 56.5°C 浸渍于碘化钾/硼酸/水的重量比为 $12/5/100$ 的水溶液中进行硼酸处理(硼酸处理工序)。用 8°C 的纯水对经历了硼酸处理工序的聚乙烯醇膜进行清洗,然后,于 65°C 进行干燥,得到在聚乙烯醇中碘吸附取向的偏光片(拉伸后的厚度为 $27\mu\text{m}$)。此时,在碘染色工序和硼酸处理工序中进行拉伸。该拉伸中的总拉伸倍率为5.3倍。介由水系粘接剂,利用夹持辊,将得到的偏光片与经皂化处理的三乙酰纤维素膜(KONICA MINOLTA制KC4UYTAC $40\mu\text{m}$)贴合。在将得到的贴合物的张力保持为 430N/m 的同时,于 60°C 干燥2分钟,得到在一面具有三乙酰纤维素膜作为保护膜的偏光膜。需要说明的是,上述水系粘接剂是在水100质量份中添加羧基改性聚乙烯醇(Kuraray制Kuraray POVAL KL318)3质量份、和水溶性聚酰胺环氧树脂(Sumika Chemtex制Sumirez Resin 650,固态成分浓度为30%的水溶液)1.5质量份而制备的。

[0607] 针对得到的偏光膜进行光学特性的测定。测定是以上述中得到的偏光膜的偏光片面为入射面、使用分光光度计(V7100,日本分光制)实施的。

[0608] 得到的可见度修正单体透射率为42.1%,可见度修正偏光度为99.996%,单体色相a为-1.1,单体色相b为3.7。

[0609] (9) 水平取向相位差膜与垂直取向液晶固化膜的层叠体、以及椭圆偏光板的制造

[0610] 首先,针对水平取向相位差膜(水平取向液晶固化膜)及垂直取向液晶固化膜的涂布面实施电晕处理,然后,介由粘合剂(LINTEC公司制压敏式粘合剂 $15\mu\text{m}$),将各自的涂布面

侧贴合,制作了水平取向相位差膜与垂直取向液晶固化膜的层叠体。接着,对水平取向相位差膜侧的基材表面实施电晕处理后,以偏光膜的吸收轴与水平取向相位差膜的慢轴所成的角成为 45° 的方式,介由粘合剂(LINTEC公司制压敏式粘合剂 $25\mu\text{m}$)与偏光膜贴合,制造了椭圆偏光板。

[0611] <正面反射色相及斜向反射色相的确认>

[0612] 从SAMSUNG公司制“GalaxyS5”除去前表面玻璃及偏光板,取出显示装置。然后,介由粘合剂(LINTEC公司制压敏式粘合剂 $25\mu\text{m}$),将由上述的方法制作的椭圆偏光板贴合于上述显示装置,在使显示装置的电源为OFF的状态(黑色显示时)下,对反射色相进行确认,按照下述基准进行评价。将结果示于表1。需要说明的是,正面反射色相是从正面离开50cm、通过目视对样品进行观察来确认色相而得到的色相,斜向反射色相是从仰角 60° 、方位角 $0\sim 360^\circ$ 方向离开50cm、通过目视进行观察时的色相。

[0613] 评价基准:

[0614] ○:在40W3波长灯正下方1m处,在与光泽黑绘画用纸并排的条件下,用肉眼确认色相,基本未感觉到色调。

[0615] △:在40W3波长灯正下方1.5m处,单独用肉眼进行确认时感觉到色调,该色调根据方位角的不同而不同,看起来为带蓝色的黑色、带红色的黑色。

[0616] ×:在40W3波长灯正下方1.5m处,单独用肉眼进行确认时,强烈感觉到色调,该色调根据方位角的不同而不同,看起来为强烈带蓝色、红色的黑色。

[0617] 接下来,使用相同的样品,将显示装置的电源设为ON,将亮度设为最大,并且将蓝光拦截功能、色彩平衡变更等变更画面显示颜色的设定均设为OFF,在显示白色画面的状态(显示了HTML的色彩码#FFFFFF的状态)下,对白色显示时的正面色相、斜向色相进行确认,按照下述基准进行评价。将结果示于表1。需要说明的是,正面色相是从样品正面离开50cm、通过目视进行确认时的色相,斜向色相是在从样品离开50cm的状态下从仰角 60° 、方位角 $0\sim 360^\circ$ 方向通过目视进行确认而得到的色相。

[0618] 评价基准:

[0619] ◎:在暗室下进行白色显示,用肉眼对色相进行确认,完全未感觉到色调。

[0620] ○:在暗室下进行白色显示,用肉眼对色相进行确认,基本未感觉到色调。

[0621] △:在暗室下进行白色显示,用肉眼对色相进行确认,感觉到色调。

[0622] ×:在暗室下进行白色显示,用肉眼对色相进行确认,强烈感觉到色调。

[0623] ××:在暗室下进行白色显示,用肉眼对色相进行确认,非常强烈地感觉到色调。

[0624] 2. 实施例2及3

[0625] 在垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的制备中,变更二向色性色素的添加量,除此以外,与实施例1同样地制作椭圆偏光板,与实施例1同样地对白色显示时的色相及黑色显示时的反射色相进行确认、评价。将结果示于表1。

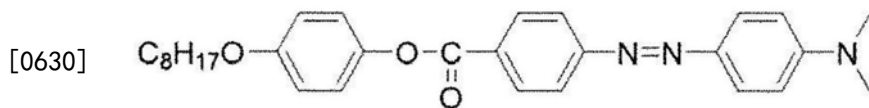
[0626] 3. 实施例4~6

[0627] 在垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的制备中,将二向色性色素变更为日本特开2017-197630中记载的二向色性色素B,并变更二向色性色素的添加量,除此以外,与实施例1同样地制作椭圆偏光板。进而,将白色显示时及黑色显示时的色相确认之际使用的面板变更为SAMSUNG公司制“GalaxyS8”,除此以外,与实施例1同样地对白色显示时

的色相及黑色显示时的反射色相进行确认、评价。将结果示于表1。

[0628] 二向色性色素B:极大吸收波长为445nm(在氯仿溶液中进行测定)

[0629] [化学式36]



[0631] 4. 实施例7

[0632] 按照以下所述的方法,制作垂直取向液晶固化膜,除此以外,与实施例1同样地对白色显示时的色相及黑色显示时的反射色相进行确认、评价。将结果示于表1。

[0633] (1) 实施例7的垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的制备

[0634] 相对于液晶化合物(X2) 100质量份,添加流平剂“F-556”(DIC公司制) 0.25质量份、二向色性色素A 2.0质量份、离子性化合物A 2.0质量份、硅烷偶联剂“KBE-9103”(信越化学工业株式会社制) 0.5质量份、作为光聚合引发剂的2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(BASF Japan株式会社制“Irgacure(注册商标) 369(Irg369)”) 6质量份。进而,以固态成分浓度成为13%的方式添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。将该混合物于80℃搅拌1小时,由此得到垂直取向液晶固化膜形成用组合物。

[0635] (2) 垂直取向液晶固化膜的制作

[0636] 对日本Zeon株式会社制的COP膜(ZF-14-50)实施电晕处理,使用棒涂机来涂布垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物,于120℃加热60秒后,在加热至120℃的状态下,使用高压汞灯(Unicure VB-15201BY-A, Ushio电机株式会社制),从涂布了垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的面照射紫外线(氮气氛下、波长365nm处的累积光量: 500mJ/cm²),由此形成垂直取向液晶固化膜。使用椭圆偏振计(日本分光株式会社制M-220),对得到的垂直取向液晶固化膜的膜厚进行测定,结果为0.6μm。

[0637] 5. 实施例8

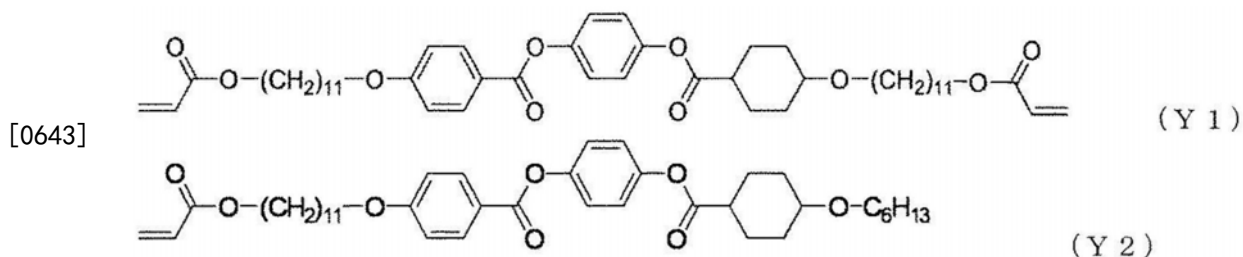
[0638] 按照以下所述的方法制作垂直取向液晶固化膜,除此以外,与实施例1同样地对白色显示时的色相及黑色显示时的反射色相进行确认、评价。将结果示于表1。

[0639] (1) 实施例8的垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的制备

[0640] 如下所示,相对于将下述聚合性液晶化合物(Y1)与聚合性液晶化合物(Y2)以重量比90:10进行混合而得到的聚合性液晶化合物的混合体100质量份,添加流平剂“F-556”(DIC公司制) 0.25质量份、二向色性色素A 0.9质量份、作为光聚合引发剂的2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(BASF Japan株式会社制“Irgacure(注册商标) 369(Irg369)”) 6质量份。进而,以固态成分浓度成为25%的方式添加邻二甲苯。将该混合物于80℃搅拌30分钟,由此得到垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物。

[0641] 聚合性液晶化合物(Y1)及(Y2)表示的聚合性液晶化合物按照Iub等、Recl.Trav.Chim.Pays-Bas、115、321-328(1996)中记载的方法来合成。

[0642] [化学式37]



[0644] (2) 垂直取向膜形成用组合物的制备

[0645] 使硅烷偶联剂“KBE-9103”（信越化学工业株式会社制）溶解于将乙醇与水以9:1（重量比）的比例进行混合而得到的混合溶剂中，得到固态成分为1%的垂直取向膜形成用组合物。

[0646] (3) 垂直取向液晶固化膜的制作

[0647] 在日本Zeon株式会社制的COP膜（ZF-14-50）上实施电晕处理，然后，使用棒涂机来涂布垂直取向膜形成用组合物，于120℃干燥1分钟，得到垂直取向膜。使用椭圆偏振计对得到的垂直取向膜的膜厚进行测定，结果为100nm。

[0648] 接下来，使用棒涂机，在得到的垂直取向膜上涂布垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物，于120℃干燥1分钟后，使用高压汞灯（Unicure VB-15201BY-A, Ushio电机株式会社制），从涂布了垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的面侧照射紫外线（氮气氛下、波长365nm处的累积光量：500mJ/cm²），由此形成垂直取向液晶固化膜。

[0649] 使用椭圆偏振计对得到的垂直取向液晶固化膜的膜厚进行测定，结果为0.6μm。

[0650] 6. 比较例1

[0651] 按照以下所述的方法，制备垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物，除此以外，与实施例1同样地制作椭圆偏光板，利用与实施例1同样的方法，对白色显示时的色相及黑色显示时的反射色相进行确认、评价。将结果示于表1。

[0652] (1) 比较例1的垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物的制备

[0653] 将聚合性液晶化合物（X1）及聚合性液晶化合物（X2）以质量比90:10进行混合，得到混合物。相对于得到的混合物100质量份，添加流平剂“F-556”（DIC公司制）0.25质量份、离子性化合物A 2.0质量份、硅烷偶联剂“KBE-9103”（信越化学工业株式会社制）0.5质量份、作为光聚合引发剂的2-二甲基氨基-2-苄基-1-（4-吗啉代苯基）-1-丁酮（BASF Japan株式会社制“Irgacure（注册商标）369（Irg369）”）6质量份。进而，以固态成分浓度成为13%的方式添加N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）。将该混合物于80℃搅拌1小时，由此得到垂直取向液晶固化膜形成用聚合性液晶组合物。

[0654] 7. 比较例2

[0655] 将白色显示时及黑色显示时的色相确认之际使用的面板变更为SAMSUNG公司制“GalaxyS8”，除此以外，与比较例1同样地对白色显示时的色相及黑色显示时的反射色相进行确认、评价。将结果示于表1。

[0656] 8. 比较例3

[0657] 如下所示，未制作垂直取向液晶固化膜，变更椭圆偏光板的制造方法，变更白色显示时及黑色显示时的色相确认步骤，除此以外，与比较例2同样地对白色显示时的色相及黑色显示时的反射色相进行确认、评价。将结果示于表1。

[0658] (1) 比较例3的层叠体及椭圆偏光板的制造

[0659] 对利用与实施例1同样的方法制作的水平取向相位差膜(水平取向液晶固化膜)侧的基材表面实施电晕处理,以偏光膜的吸收轴与水平取向相位差膜的慢轴所成的角成为 45° 的方式,介由粘合剂(LINTEC公司制压敏式粘合剂 $25\mu\text{m}$)进行贴合,制造椭圆偏光板。然后,介由同样的粘合剂,在偏光膜侧表面贴合拦截 420nm 的滤色器(SIGMA KOKI CO.,LTD.制SCF-50S-42L)。需要说明的是,利用与垂直取向液晶固化膜的吸光度测定同样的方法,对上述的拦截 420nm 的滤色器进行吸光度测定,结果波长 $400\sim 700\text{nm}$ 处的极大吸收波长不存在。对 $\lambda=420\text{nm}$ 处的吸光度进行测定,结果 $A_{xC}(z=60)=0.291$ (波长 420nm)、 $A_x=0.382$ (波长 420nm)、 $A_{xC}(z=60)/A_x=1.3$ (波长 420nm)。

[0660] (2) 白色显示时及黑色显示时的色相确认

[0661] 从SAMSUNG公司制“GalaxyS8”除去前表面玻璃及偏光板,取出显示装置。然后,介由粘合剂(LINTEC公司制压敏式粘合剂 $25\mu\text{m}$),以在观看侧配置有拦截 420nm 的滤色器的方式,将利用上述的方法制作的椭圆偏光板贴合于上述的显示装置,对白色显示时及黑色显示时的色相进行确认、评价。将结果示于表1。

[0662] [表1]

[0663]

	垂直取向液晶固化膜							面板	层叠体						
	光学特性								白色显示色相		黑色显示反射色相				
	种类	添加量 (质量份)	λ_{max} /nm	$AxC(z=60)$ /AxC	AxC (z=60)	RthC(450)/ RthC(550)	RthC (550)		正面色相	斜向色相	正面/斜向 色相差	正面反射色相	黑色显示 斜向反射色相	正面/斜向 反射色相差	
实施例1	二向色性 色素A	1.5	600	7.4	0.175	0.024	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS5	Δ (浅蓝色)	\bigcirc (略带蓝色)	\bigcirc	\bigcirc
实施例2		1.0	596	5.7	0.085	0.015	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS5	\bigcirc (白色)	\bigcirc (白色)	\bigcirc	\bigcirc
实施例3		0.5	590	4.5	0.052	0.012	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS5	\bigcirc (略带黄色)	Δ (浅黄色)	\bigcirc	\bigcirc
实施例4	二向色性 色素B	3.0	450	3.1	0.138	0.045	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS8	Δ (浅黄色)	\bigcirc (略带黄色)	\bigcirc	\bigcirc
实施例5		1.5	444	3.5	0.076	0.022	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS8	\bigcirc (白色)	\bigcirc (白色)	\bigcirc	\bigcirc
实施例6		1.0	442	3.4	0.054	0.016	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS8	\bigcirc (略带蓝色)	Δ (浅蓝色)	\bigcirc	\bigcirc
实施例7	二向色性 色素A	2.0	600	5.5	0.088	0.016	1.12	-70	0.85	142	GalaxyS5	\bigcirc (白色)	\bigcirc (白色)	\bigcirc	Δ
实施例8		0.9	598	14.2	0.073	0.005	1.12	-70	0.85	142	GalaxyS5	\bigcirc (略带黄色)	\bigcirc (白色)	\bigcirc	Δ
比较例1	无	-	-	-	-	-	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS5	Δ (浅黄色)	\times (黄色)	\times	\bigcirc
比较例2	无	-	-	-	-	-	0.85	-70	0.85	142	GalaxyS8	Δ (浅蓝色)	$\times\times$ (蓝色)	$\times\times$	\bigcirc
比较例3	无 (在偏光板观看侧贴合拦截420nm的滤色器)							GalaxyS8	\bigcirc (略带蓝色)	\times (蓝色)	\times	\bigcirc	\times	\times	

[0664] 根据本发明的层叠体(实施例1~8)中,确认了面板白色显示时的正面色相与斜向色相之差、以及黑色显示时的正面反射色相与斜向反射色相之差变小。