



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114222804 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 26

(21) 申请号 202080057606.2

(22) 申请日 2020.08.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114222804 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(30) 优先权数据

- 2019-149419 2019.08.16 JP
- 2019-175987 2019.09.26 JP
- 2019-177831 2019.09.27 JP
- 2019-237279 2019.12.26 JP
- 2020-039823 2020.03.09 JP
- 2020-095459 2020.06.01 JP
- 2020-132253 2020.08.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/030871 2020.08.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/033640 JA 2021.02.25

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 小玉启祐 福岛悠贵 加藤峻也
高桥勇太 吉田慎平 矢野口聪
丸山辉 萩尾浩之

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 周欣

(51) Int. Cl.

- G09K 19/58 (2006.01)
- G02B 5/30 (2006.01)
- G02F 1/00 (2006.01)
- G02F 1/13363 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 108983343 A, 2018.12.11
- JP 2002179669 A, 2002.06.26
- JP 2003306490 A, 2003.10.28
- JP 2003313188 A, 2003.11.06 (续)

审查员 张凤侠

权利要求书2页 说明书47页 附图9页

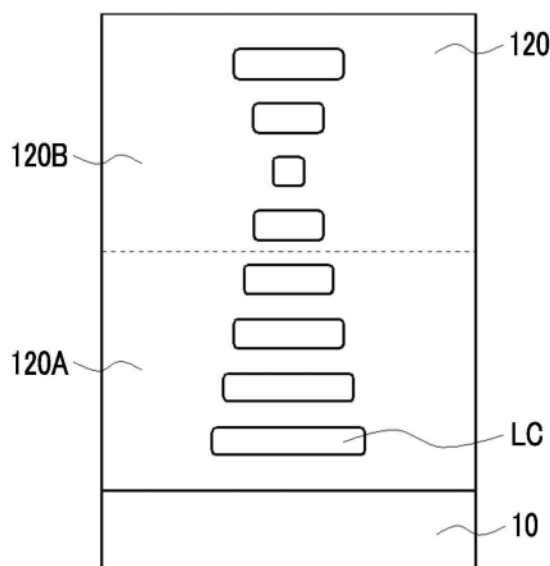
(54) 发明名称

液晶组合物、光学膜、有机EL显示器用圆偏振片、光学各向异性层的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种能够形成在面内方向上抑制液晶化合物的扭曲角的偏差的光学各向异性层的液晶组合物。并且,本发明的其他课题在于提供一种光学膜、有机EL显示器用圆偏振片及光学各向异性层的制造方法。本发明的液晶组合物包含:液晶化合物;光学活性化合物A,为通过光照射而螺旋扭转力发生变化的感光性光学活性化合物且波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上;及光学活性化合物B,波长365nm的光中的摩尔吸光系数小于上述光学活性化合物A的上述摩尔吸光系数,上述光学活性化合物A与上述液晶化合物的质量含量比小

于0.01。



CN 114222804 B

[接上页]

(56) 对比文件

US 2014284583 A1, 2014.09.25

WO 2019013284 A1, 2019.01.17

WO 2019013292 A1, 2019.01.17

1. 一种液晶组合物,其包含:
液晶化合物;
光学活性化合物A,为通过光照射而螺旋扭转力发生变化的感光性光学活性化合物且波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $5000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上;及
光学活性化合物B,波长365nm的光中的摩尔吸光系数小于所述光学活性化合物A的所述摩尔吸光系数,
所述光学活性化合物A相对于所述液晶化合物的质量含量比小于0.01,
基于所述液晶组合物中所包含的所有光学活性化合物的加权平均螺旋扭转力的绝对值为 $0.0\mu\text{m}^{-1}$ 以上且小于 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 。
2. 根据权利要求1所述的液晶组合物,其中,
所述光学活性化合物A的波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $15000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。
3. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
所述光学活性化合物B的波长365nm的光中的摩尔吸光系数小于 $1000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。
4. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
所述液晶化合物为聚合性液晶化合物。
5. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
所述光学活性化合物A扭转的螺旋的螺旋方向与所述光学活性化合物B扭转的螺旋的螺旋方向为相反的方向。
6. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
在将波长365nm的光以 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照度照射了1秒钟时,所述光学活性化合物A的螺旋扭转力变化 $20\mu\text{m}^{-1}$ 以上。
7. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
在将波长365nm的光以 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照度照射了1秒钟时,所述光学活性化合物B的螺旋扭转力不会变化 $5\mu\text{m}^{-1}$ 以上。
8. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
所述光学活性化合物A及所述光学活性化合物B具有联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的任一个部分结构。
9. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
所述光学活性化合物A具有包含能够进行光异构化的双键的基团。
10. 根据权利要求9所述的液晶组合物,其中,
所述包含能够进行光异构化的双键的基团为氰基肉桂酰基。
11. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中,
所述光学活性化合物A相对于所述液晶化合物的质量含量比为0.006以下。
12. 一种光学膜,其包括:
基板;及
光学各向异性层,配置于所述基板上且由权利要求1至11中任一项所述的液晶组合物形成。
13. 根据权利要求12所述的光学膜,其中,
所述光学各向异性层沿厚度方向具有:将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液

晶化合物的取向状态固定而成的第1区域;及将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第2区域。

14. 一种有机EL显示器用圆偏振片,其具备权利要求12或13所述的光学膜和偏振器。

15. 一种光学各向异性层的制造方法,其包括:

工序1,使用权利要求1至11中任一项所述的液晶组合物在基板上形成组合物层;

工序2,对所述组合物层实施加热处理,使所述组合物层中的液晶化合物取向;

工序3,在所述工序2之后,在氧浓度为1体积%以上的条件下,对所述组合物层进行光照射;及

工序4,对已实施光照射的所述组合物层实施固化处理而固定所述液晶化合物的取向状态,形成沿厚度方向具有多个所述液晶化合物的取向状态不同的区域的光学各向异性层,

在加热条件下实施所述工序3,或者进一步包括在所述工序3与所述工序4之间对所述组合物层实施加热处理的工序5。

16. 根据权利要求15所述的光学各向异性层的制造方法,其中,

所述光学各向异性层沿厚度方向具有:将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第1区域;及将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第2区域。

液晶组合物、光学膜、有机EL显示器用圆偏振片、光学各向异性层的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶组合物、光学膜、有机EL显示器用圆偏振片及光学各向异性层的制造方法。

背景技术

[0002] 具有折射率各向异性的相位差层(光学各向异性层)适用于显示装置的防反射膜及液晶显示装置的光学补偿膜等各种用途中。

[0003] 作为光学各向异性层,如专利文献1所述,公开有由多个层构成的层叠型光学各向异性层。并且,在专利文献1中,作为光学各向异性层的制造方法的一例,公开有使用了包含液晶化合物和通过光照射而螺旋扭转力不会发生变化的非感光性手性试剂(非感光性光学活性化合物)的组合物的制造方法。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5960743号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 近年来,在制造光学各向异性层时,尝试使用通过光照射而螺旋扭转力发生变化的感光性手性试剂(感光性光学活性化合物)来代替上述非感光性手性试剂。

[0009] 本发明人等参考专利文献1中所记载的光学各向异性层的制造方法研究使用包含感光性手性试剂的液晶组合物,并通过曝光(例如,波长365nm的光的照射)使上述感光性手性试剂的螺旋扭转力发生变化来制造包含扭曲取向的液晶化合物的光学各向异性层的方法的结果,明确了在光学各向异性层的面内方向上,形成扭曲取向的液晶化合物的扭曲角有时产生偏差。若在光学各向异性层的面内方向上液晶化合物的扭曲角产生偏差,则有时会阻碍光学各向异性层的所期望的光学性能的显现。

[0010] 因此,本发明课题在于,提供一种能够形成在面内方向上抑制液晶化合物的扭曲角的偏差的光学各向异性层的液晶组合物。

[0011] 并且,本发明课题还在于,提供一种光学膜、有机EL显示器用圆偏振片及光学各向异性层的制造方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人等对上述课题进行深入研究的结果,发现通过下述结构能够解决上述课题,并完成了本发明。

[0014] (1)一种液晶组合物,其包含:

[0015] 液晶化合物;

[0016] 光学活性化合物A,为通过光照射而螺旋扭转力发生变化的感光性光学活性化合

物且波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $5000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上;及

[0017] 光学活性化合物B,波长365nm的光中的摩尔吸光系数小于上述光学活性化合物A的上述摩尔吸光系数,

[0018] 上述光学活性化合物A与上述液晶化合物的质量含量比小于0.01。

[0019] (2)根据(1)所述的液晶组合物,其中,上述光学活性化合物A的波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $15000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。

[0020] (3)根据(1)或(2)所述的液晶组合物,其中,上述光学活性化合物B的波长365nm的光中的摩尔吸光系数小于 $1000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0021] (4)根据(1)至(3)中任一项所述的液晶组合物,其中,上述液晶化合物为聚合性液晶化合物。

[0022] (5)根据(1)至(4)中任一项所述的液晶组合物,其中,上述光学活性化合物A扭转的螺旋的螺旋方向与上述光学活性化合物B扭转的螺旋的螺旋方向为相反的方向。

[0023] (6)根据(1)至(5)中任一项所述的液晶组合物,其中,基于上述液晶组合物中所包含的所有光学活性化合物的加权平均螺旋扭转力的绝对值为 $0.0\mu\text{m}^{-1}$ 以上且小于 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 。

[0024] (7)根据(1)至(6)中任一项所述的液晶组合物,其中,在将波长365nm的光以 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照度照射了1秒钟时,上述光学活性化合物A的螺旋扭转力变化 $20\mu\text{m}^{-1}$ 以上。

[0025] (8)根据(1)至(7)中任一项所述的液晶组合物,其中,在将波长365nm的光以 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照度照射了1秒钟时,上述光学活性化合物B的螺旋扭转力不会变化 $5\mu\text{m}^{-1}$ 以上。

[0026] (9)根据(1)至(8)中任一项所述的液晶组合物,其中,上述光学活性化合物A及上述光学活性化合物B具有联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的一个部分结构。

[0027] (10)根据(1)至(9)中任一项所述的液晶组合物,其中,上述光学活性化合物A具有包含能够进行光异构化的双键的基团。

[0028] (11)根据(10)所述的液晶组合物,其中,上述包含能够进行光异构化的双键的基团为氰基肉桂酰基(cyanocinnamoyl)。

[0029] (12)一种光学膜,其包括:

[0030] 基板;及

[0031] 光学各向异性层,配置于上述基板上且由(1)至(11)中任一项所述的液晶组合物形成。

[0032] (13)根据(12)所述的光学膜,其中,上述光学各向异性层沿厚度方向具有:第1区域,将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成;及第2区域,将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成。

[0033] (14)一种有机EL显示器用圆偏振片,其具备(12)或(13)所述的光学膜和偏振器。

[0034] (15)一种光学各向异性层的制造方法,其包括:

[0035] 工序1,使用(1)至(11)中任一项所述的液晶组合物在基板上形成组合物层;

[0036] 工序2,对上述组合物层实施加热处理以使上述组合物层中的液晶化合物取向;

[0037] 工序3,在上述工序2之后,在氧浓度为1体积%以上的条件下,对上述组合物层进行光照射;及

[0038] 工序4,对已实施光照射的上述组合物层实施固化处理而固定上述液晶化合物的

取向状态以形成沿厚度方向具有多个上述液晶化合物的取向状态不同的区域的光学各向异性层,

[0039] 在加热条件下实施上述工序3,或者进一步包括在上述工序3与上述工序4之间对上述组合物层实施加热处理的工序5。

[0040] (16)根据(15)所述的光学各向异性层的制造方法,其中,上述光学各向异性层沿厚度方向具有:第1区域,将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成;及第2区域,将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明,能够提供一种能够形成在面内方向上抑制液晶化合物的扭曲角的偏差的光学各向异性层的液晶组合物。

[0043] 并且,根据本发明,也能够提供一种光学膜、有机EL显示器用圆偏振片及光学各向异性层的制造方法。

附图说明

[0044] 图1是用于说明光学各向异性层的制造方法的第1实施方式中的工序1及工序2的一例的组合物层的剖视图。

[0045] 图2是用于说明光学各向异性层的制造方法的第1实施方式中的工序3的一例的组合物层的剖视图。

[0046] 图3是用于说明实施了光学各向异性层的制造方法的第1实施方式中的工序5时的一例的组合物层的剖视图。

[0047] 图4是标绘了关于光学活性化合物A(手性试剂A)及光学活性化合物B(手性试剂B)的每一个的螺旋扭转力(HTP:Helical Twisting Power) (μm^{-1}) \times 浓度(质量%)与光照射量(mJ/cm^2)的关系的图表的示意图。

[0048] 图5是标绘了在同时使用手性试剂A及手性试剂B的体系中加权平均螺旋扭转力(μm^{-1})与光照射量(mJ/cm^2)的关系的图表的示意图。

[0049] 图6是用于说明光学各向异性层的制造方法的第1实施方式的工序1的另一例的组合物层的剖视图。

[0050] 图7是用于说明光学各向异性层的制造方法的第1实施方式的工序5的另一例的组合物层的剖视图。

[0051] 图8是标绘了关于手性试剂A及手性试剂B的每一个的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 浓度(质量%)与光照射量(mJ/cm^2)的关系的图表的示意图。

[0052] 图9是标绘了在同时使用手性试剂A及手性试剂B的体系中加权平均螺旋扭转力(μm^{-1})与光照射量(mJ/cm^2)的关系的图表的示意图。

[0053] 图10是标绘了关于手性试剂A及手性试剂B的每一个的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 浓度(质量%)与光照射量(mJ/cm^2)的关系的图表的示意图。

[0054] 图11是标绘了在同时使用手性试剂A及手性试剂B的体系中加权平均螺旋扭转力(μm^{-1})与光照射量(mJ/cm^2)的关系的图表的示意图。

[0055] 图12是表示层叠体的一实施方式的剖视图。

[0056] 图13是表示带偏振器的光学各向异性层的一实施方式的剖视图。

[0057] 图14是用于说明扭曲角变动系数的剖视图。

具体实施方式

[0058] 以下,对本发明进行详细说明。另外,在本说明书中,用“~”表示的数值范围是指将“~”前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的范围。首先,对本说明书中所使用的术语进行说明。

[0059] 除非另有说明,则慢轴为在波长550nm下的定义。

[0060] 在本发明中, $Re(\lambda)$ 及 $Rth(\lambda)$ 分别表示波长 λ 下的面内的延迟及厚度方向上的延迟。除非另有说明,则波长 λ 设为550nm。

[0061] 在本发明中, $Re(\lambda)$ 及 $Rth(\lambda)$ 为利用AxoScan(Axometrics公司制)在波长 λ 下进行测量而获得的值。通过在AxoScan中输入平均折射率 $((n_x+n_y+n_z)/3)$ 和膜厚 $(d(\mu\text{m}))$ 来计算

[0062] 慢轴方向($^\circ$)

[0063] $Re(\lambda) = R0(\lambda)$

[0064] $Rth(\lambda) = ((n_x+n_y)/2-n_z) \times d$ 。

[0065] 另外, $R0(\lambda)$ 显示为利用AxoScan计算的数值,但是表示 $Re(\lambda)$ 。

[0066] 在本说明书中,关于折射率 n_x 、 n_y 及 n_z ,使用阿贝折射仪(NAR-4T、ATAGO CO.,LTD.制),并使用钠灯($\lambda=589\text{nm}$)作为光源进行测量。并且,在测量波长依赖性的情况下,能够利用多波长阿贝折射仪DR-M2(ATAGO CO.,LTD.制)与干涉滤光器组合而进行测量。

[0067] 并且,能够使用聚合物手册(JOHN WILEY&SONS,INC)及各种光学膜的目录的值。将主要光学膜的平均折射率的值例示于以下:纤维素酰化物(1.48)、环烯烃聚合物(1.52)、聚碳酸酯(1.59)、聚甲基丙烯酸甲酯(1.49)及聚苯乙烯(1.59)。

[0068] 本说明书中的“光”表示活化光线或放射线,例如表示汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线、紫外线及电子束(EB:Electron Beam)等。其中,优选紫外线。

[0069] 在本说明书中,“可见光”是指380~780nm的光。并且,在本说明书中,在对测量波长没有特别描述的情况下,测量波长为550nm。

[0070] [液晶组合物]

[0071] 本发明的液晶组合物包含:

[0072] 液晶化合物;

[0073] 光学活性化合物A,为通过光照射而螺旋扭转力发生变化的感光性光学活性化合物且波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $5000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上;及

[0074] 光学活性化合物B,波长365nm的光中的摩尔吸光系数小于上述光学活性化合物A的上述摩尔吸光系数,

[0075] 上述光学活性化合物A与上述液晶化合物的质量含量比小于0.01。

[0076] 根据上述结构的本发明的液晶组合物,能够形成在面内方向上抑制液晶化合物的扭曲角的偏差的光学各向异性层。

[0077] 本发明的液晶组合物显现上述效果的作用机制尚不明确,但是本发明人等推测如下。

[0078] 根据这次本发明人等的研究,推测为如下:用于波长365nm光照射的LED光源通常

存在10%左右的照度偏差,该照度偏差会影响通过光照射而螺旋扭转力发生变化的光学活性化合物即感光性光学活性化合物的螺旋扭转力的变化量,有可能引起液晶化合物的扭曲角的偏差。例如,认为在感光性光学活性化合物为通过光照射进行异构化的化合物的情况下,受到LED光源的照度偏差的影响,面内方向上的感光性光学活性化合物的异构化率产生偏差,作为该结果,面内方向上的感光性光学活性化合物的螺旋扭转力的变化量产生偏差(由此,产生液晶化合物的扭曲角的偏差)。

[0079] 相对于此,作为本发明的液晶组合物的特征点,可以举出少量使用波长365nm的光中的摩尔吸光系数相对大的光学活性化合物A的点。在对使用本发明的液晶组合物而形成的组合物层照射了规定照射量的光的情况下,组成层中的光学活性化合物A的光吸收性(感光性)优异,并且其配合量少,因此光容易到达层深部。即,使用本发明的液晶组合物而形成的组合物层能够通过规定照射量的光使存在于组合物层的层中的光学活性化合物A大致感光,作为该结果,不会产生基于LED光源的照度偏差的影响。

[0080] 另一方面,在液晶组合物中的光学活性化合物A的含量超过了规定量的情况(参考实施例一栏的比较例1~比较例3)或在将液晶组合物中的感光性光学活性化合物的波长365nm的光中的摩尔吸光系数设为小于规定值的情况下(参考实施例一栏的比较例4),在对使用上述液晶组合物而形成的组合物层照射了规定照射量的光时,在组合物层的面内方向上容易受到LED光源的照度偏差的影响,作为结果,液晶化合物的扭曲角的偏差变大。

[0081] 另外,在以下说明中,也有时将“光学活性化合物”称为“手性试剂”。并且,也有时将“感光性光学活性化合物”称为“感光性手性试剂”,将“光学活性化合物A”称为“手性试剂A”,并且将“光学活性化合物B”称为“手性试剂B”。

[0082] 以下,对本发明的液晶组合物中所包含的各种成分进行叙述。

[0083] (液晶化合物)

[0084] 本发明的液晶组合物包含液晶化合物。

[0085] 关于液晶化合物的种类,并无特别限制。通常,液晶化合物能够根据其形状分类为棒状类型(棒状液晶化合物)和圆盘状类型(盘状液晶化合物)。而且,液晶化合物能够分类为低分子类型和高分子类型。高分子通常是指聚合度为100以上的化合物(高分子物理/相变动力学,土井正男著,2页,岩波书店,1992)。在本发明中,也能够使用任意的液晶化合物,但是优选使用棒状液晶化合物或盘状液晶化合物,更优选使用棒状液晶化合物。可以使用2种以上的棒状液晶化合物、2种以上的盘状液晶化合物或棒状液晶化合物与盘状液晶化合物的混合物。

[0086] 另外,作为棒状液晶化合物,例如能够优选使用日本特表平11-513019号公报的权利要求1或日本特开2005-289980号公报的0026~0098段中所记载的棒状液晶化合物。

[0087] 作为盘状液晶化合物,例如能够优选使用日本特开2007-108732号公报的0020~0067段或日本特开2010-244038号公报的0013~0108段中所记载的盘状液晶化合物。

[0088] 作为液晶化合物,其中,优选为具有至少1个聚合性基团的液晶化合物(聚合性液晶化合物)。

[0089] 液晶化合物所具有的聚合性基团的种类并无特别限制,优选为能够进行加成聚合反应的官能团,更优选为聚合性烯属不饱和基团或环聚合性基团,进一步优选为(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基或烯丙基。

[0090] 另外,使用本发明的液晶组合物而形成的光学各向异性层优选为具有聚合性基团的液晶化合物(具有聚合性基团的棒状液晶化合物或盘状液晶化合物)通过聚合等被固定而形成的层。具有聚合性基团的液晶化合物通过聚合等被固定而形成的层在形成为层之后不再需要显示液晶性。

[0091] (光学活性化合物(手性试剂))

[0092] 本发明的液晶组合物至少包含光学活性化合物A(手性试剂A)和光学活性化合物B(手性试剂B)作为光学活性化合物(手性试剂)。

[0093] 另外,手性试剂可以包含除了手性试剂A及手性试剂B以外的光学活性化合物。

[0094] 手性试剂A为通过光照射而螺旋扭转力发生变化的感光性光学活性化合物(感光性手性试剂)。

[0095] 另外,手性试剂的螺旋扭转力(HTP)为表示下述式(X)所表示的螺旋取向能力的因子。

[0096] 式(X) $HTP = 1 / (\text{螺旋节距的长度(单位:}\mu\text{m)} \times \text{手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量\%)})) [\mu\text{m}^{-1}]$

[0097] 螺旋节距的长度是指胆甾醇型液晶相的螺旋结构的节距P(=螺旋的周期)的长度,能够利用液晶便览(MARUZEN GROUP出版)的196页中所记载的方法进行测量。

[0098] 并且,液晶组合物中的固体成分是指除了溶剂以外的成分。即,只要为除了溶剂以外的成分,则即使为液状的成分,也视为固体成分。

[0099] 手性试剂A可以为液晶性,也可以为非液晶性。手性试剂A通常包含不对称碳原子的情况较多。另外,手性试剂A可以为不包含不对称碳原子的轴向不对称化合物或表面不对称化合物。

[0100] 手性试剂A可以为通过光照射而螺旋扭转力增加的手性试剂,也可以为螺旋扭转力减少的手性试剂。其中,优选为通过光照射而螺旋扭转力减少的手性试剂。

[0101] 另外,在本说明书中,“螺旋扭转力的增加及减少”表示将手性试剂A的初始(光照射前)的螺旋方向设为“正”时的增减。因此,在通过光照射而螺旋扭转力不断减少且超过0而螺旋方向成为“负”的情况下(即,扭转与初始(光照射前)的螺旋方向相反的螺旋方向的情况下),也对应于“螺旋扭转力减少的手性试剂”。

[0102] 作为手性试剂A,可以举出所谓的光反应型手性试剂。光反应型手性试剂为如下化合物:具有手性部位和通过光照射而结构发生变化的光反应部位,例如,根据照射量使液晶化合物的扭曲力显著变化。

[0103] 作为通过光照射而结构发生变化的光反应部位的例,可以举出光致变色化合物(内田欣吾、入江正浩、化学工业、vol.64、640p,1999、内田欣吾、入江正浩、精细化学、vol.28(9)、15p,1999)等。并且,上述结构发生变化表示通过向光反应部位照射光而产生的分解、加成反应、异构化、消旋化、[2+2]光环化及二聚反应等,上述结构发生变化可以是不可逆的。并且,作为手性部位,例如相当于野平博之、化学总论、No.22液晶的化学、73p:1994中所记载的不对称碳等。

[0104] 作为手性试剂A,例如可以举出日本特开2001-159709号公报的0044~0047段中所记载的光反应型手性试剂、日本特开2002-179669号公报的0019~0043段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-179633号公报的0020~0044段中所记载的光学活性化合物、日

本特开2002-179670号公报的0016~0040段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-179668号公报的0017~0050段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-180051号公报的0018~0044段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-338575号公报的0016~0055段中所记载的光学活性异山梨醇衍生物、日本特开2002-080478号公报的0023~0032段中所记载的光反应型光学活性化合物、日本特开2002-080851号公报的0019~0029段中所记载的光反应型手性试剂、日本特开2002-179681号公报的0022~0049段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-302487号公报的0015~0044段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-338668号公报的0015~0050段中所记载的光学活性聚酯、日本特开2003-055315号公报的0019~0041段中所记载的联萘酚(binaphthyl)衍生物、日本特开2003-073381号公报的0008~0043段中所记载的光学活性俘精酸酐(Fulgide)化合物、日本特开2003-306490号公报的0015~0057段中所记载的光学活性异山梨醇衍生物、日本特开2003-306491号公报的0015~0041段中所记载的光学活性异山梨醇衍生物、日本特开2003-313187号公报的0015~0049段中所记载的光学活性异山梨醇衍生物、日本特开2003-313188号公报的0015~0057段中所记载的光学活性异甘露糖醇衍生物、日本特开2003-313189号公报的0015~0049段中所记载的光学活性异山梨醇衍生物、日本特开2003-313292号公报的0015~0052段中所记载的光学活性聚酯/酰胺、W02018/194157号公报的0012~0053段中所记载的光学活性化合物及日本特开2002-179682号公报的0020~0049段中所记载的光学活性化合物等。

[0105] 作为手性试剂A,其中,优选为至少具有光异构化部位的化合物。

[0106] 作为光异构化部位,优选为具有能够进行光异构化的双键的部位,从容易发生光异构化且光照射前后的螺旋扭转力差大等的观点而言,优选为肉桂酰部位、查耳酮部位、偶氮苯部位或芪部位,进一步从可见光的吸收小等的观点而言,更优选为肉桂酰部位、查耳酮部位或芪部位。这些之中,进一步优选为肉桂酰部位,尤其优选为氰基肉桂酰部位。另外,光异构化部位对应于上述通过光照射而结构发生变化的光反应部位。

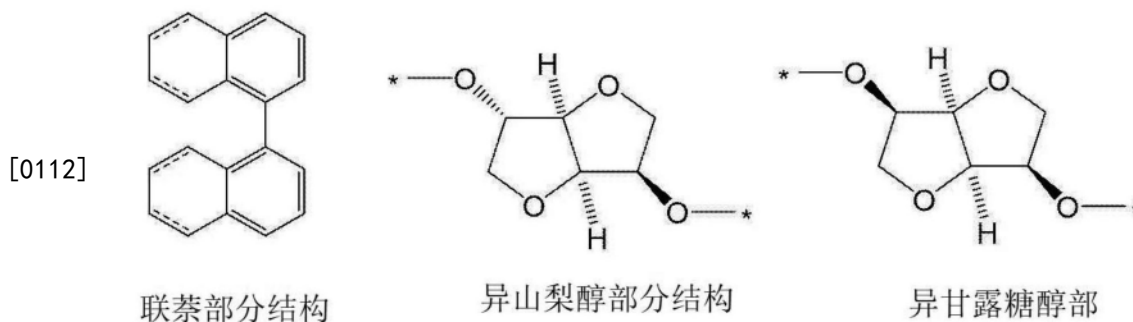
[0107] 并且,从初始(光照射前)的螺旋扭转力高且基于光照射的螺旋扭转力的减少量更优异的观点而言,手性试剂A更优选具有反式的能够进行光异构化的双键。

[0108] 并且,从初始(光照射前)的螺旋扭转力低且基于光照射的螺旋扭转力的增加量更优异的观点而言,手性试剂A优选具有顺式的能够进行光异构化的双键。

[0109] 手性试剂A优选具有选自联萘部分结构、异山梨醇部分结构(源自异山梨醇的部分结构)及异甘露糖醇部分结构(源自异甘露糖醇的部分结构)中的任一个部分结构。另外,联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构分别是指以下结构。

[0110] 联萘部分结构中的实线和虚线平行的部分表示单键或双键。另外,在以下所示的结构中,*表示键合位置。

[0111] [化学式1]



[0113] 手性试剂A可以具有聚合性基团。聚合性基团的种类并无特别限制,优选为能够进行加成聚合反应的官能团,更优选为聚合性烯属不饱和基团或环聚合性基团,进一步优选为(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基或烯丙基。

[0114] 作为手性试剂A,优选为具有上述包含光异构化部位的基团的化合物,更优选为具有上述选自联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的任一个部分结构和上述包含光异构化部位的基团的化合物,进一步优选为具有上述选自联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的任一个部分结构和上述包含能够进行光异构化的双键的基团的化合物,尤其优选为具有上述选自联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的任一个部分结构和肉桂酰基的化合物,最优选为具有上述选自联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的任一个部分结构和氰基肉桂酰基的化合物。

[0115] 作为手性试剂A,其中,优选为下述式(C1)所表示的化合物。

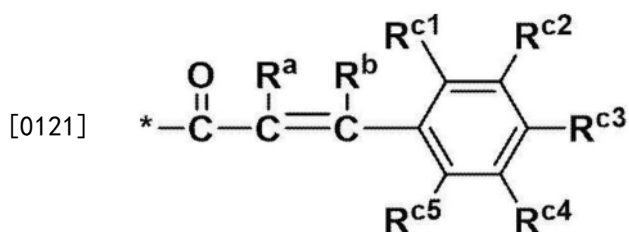
[0116] 式(C1): X_1-Y-X_2

[0117] 式中,Y表示上述选自联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的任一个部分结构。作为Y,优选为异山梨醇部分结构。

[0118] X_1 及 X_2 表示包含光异构化部位的基团。作为 X_1 及 X_2 ,优选为下述式(C1-A)所表示的基团。另外,作为由下述式(C1-A)中所明示的双键能够区别的几何异构体(顺式及反式),并无特别限制,但是从初始(光照射前)的螺旋扭转力高且基于光照射的螺旋扭转力的减少量更优异的观点而言,优选为反式。另一方面,从初始(光照射前)的螺旋扭转力低且基于光照射的螺旋扭转力的增加量更优异的观点而言,优选为顺式。

[0119] 式(C1-A)

[0120] [化学式2]



[0122] 式中,*表示键合位置。另外,在式(C1)中的Y表示联萘结构部位的情况下,上述式(C1-A)所表示的基团取代为构成联萘结构部位的环构成碳原子(式中所明示的构成环的碳原子)。

[0123] 式中, R^a 及 R^b 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0124] 作为 R^a 及 R^b 所表示的取代基,并无特别限制,但是例如可以举出氰基、卤原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等)、碳原子数1~3的烷基及碳原子数1~3的烷氧基等,优选为氰基。另外,在式(C1-A)中的 R^a 及 R^b 中的至少1个表示氰基的情况下,式(C1-A)所表示的基团对应于氰基肉桂酰基。

[0125] 式中, $R^{c1} \sim R^{c5}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0126] 另外, $R^{c1} \sim R^{c5}$ 可以相互键合而形成环。作为通过上述键合而形成的环,也可以为芳香环及脂肪族环中的任一个。

[0127] 作为上述芳香环,其中,优选为苯环。

[0128] 上述脂肪族环可以为脂肪族烃环,也可以为脂肪族杂环(作为杂原子,并无特别限制,可以举出氧原子、氮原子及硫原子等)。

[0129] 并且,通过上述键合而形成的环可以进一步具有取代基。作为取代基,并无特别限制,但是可以举出与后述 $R^{c1} \sim R^{c5}$ 所表示的取代基相同的取代基。

[0130] 作为 $R^{c1} \sim R^{c5}$ 所表示的取代基,并无特别限制,但是例如优选为烷基羰基、芳烷基羰基、烷基烷氧基、烷基羰氧基、烷基烷氧基羰基或下述式(C1-2)所表示的基团。另外,烷基羰基、芳烷基羰基、烷基烷氧基、烷基羰氧基、烷基烷氧基羰基可以进一步具有取代基(例如,卤原子等)。另外,烷基烷氧基是指 $RO-$ (R 表示直链状、支链状或环状的烷基)所表示的基团。

[0131] 作为烷基羰基、烷基烷氧基、烷基羰氧基及烷基烷氧基羰基中的烷基部分,可以为直链状、支链状及环状中的任一个。并且,作为上述烷基部分的碳原子数,并无特别限制,但是优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。

[0132] 芳烷基羰基为将烷基羰基的烷基部分中的氢原子取代为芳基(例如苯基)的基团,作为碳原子数,优选为8~15,更优选为8~10。

[0133] 式(C1-2): $*-L_1-(L_2-Ar_1)_m$

[0134] 式中, L_1 及 L_2 分别独立地表示单键或2价的连结基团。另外,在 m 为2以上的情况下,多个 L_2 及多个 Ar_1 分别可以相同,也可以不同。

[0135] 作为 L_1 及 L_2 所表示的2价的连结基团,并无特别限制,但是例如可以举出2价的脂肪族烃基(可以为直链状、支链状及环状中的任一个,作为碳原子数,优选为1~20。例如可以举出亚烷基、亚烯基及亚炔基。)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^D-$ 、 $-CO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 及将这些组合2种以上而成的基团(作为组合2种以上而成的基团,例如可以举出 $-NH-CO-$ 及 $-CO-O-$ 等)。其中, R^D 表示氢原子或烷基(优选为碳原子数1~10)。

[0136] m 表示1以上的整数。其中, m 优选为2以上。并且,其上限并无特别限制,但是优选为6以下,更优选为4以下。

[0137] Ar_1 表示芳香族烃环基或脂肪族烃环基。

[0138] 作为构成芳香族烃环基的芳香族烃环及构成脂肪族烃环基的脂肪族烃环,可以为单环及多环中的任一个,但是优选为单环。

[0139] 上述芳香族烃环优选为碳原子数6~15,更优选为苯环。

[0140] 上述脂肪族烃环优选为碳原子数6~15,更优选为环己烷环。

[0141] 上述芳香族烃环及上述脂肪族烃环可以进一步具有取代基。作为取代基,并无特别限制,但是例如可以举出卤原子、烷基、烷基羰基、芳烷基羰基、烷基烷氧基、烷基羰氧基

及烷基烷氧基羰基等。

[0142] 作为烷基羰基、芳烷基羰基、烷基烷氧基、烷基羰氧基及烷基烷氧基羰基的优选方式,与作为 $R^{c1} \sim R^{c5}$ 所表示的取代基进行说明的烷基羰基、芳烷基羰基、烷基烷氧基、烷基羰氧基及烷基烷氧基羰基相同。

[0143] 作为烷基,可以为直链状、支链状及环状中的任一个。并且,作为碳原子数,并无特别限制,但是优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。

[0144] 手性试剂A的波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $5000M^{-1} \cdot cm^{-1}$ (换言之,5000L/(mol·cm))以上,从本发明的效果更优异的观点而言,更优选为 $15000M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上,进一步优选为 $30000M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上。另外,作为上限值,并无特别限制,但是优选为 $100000M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以下。

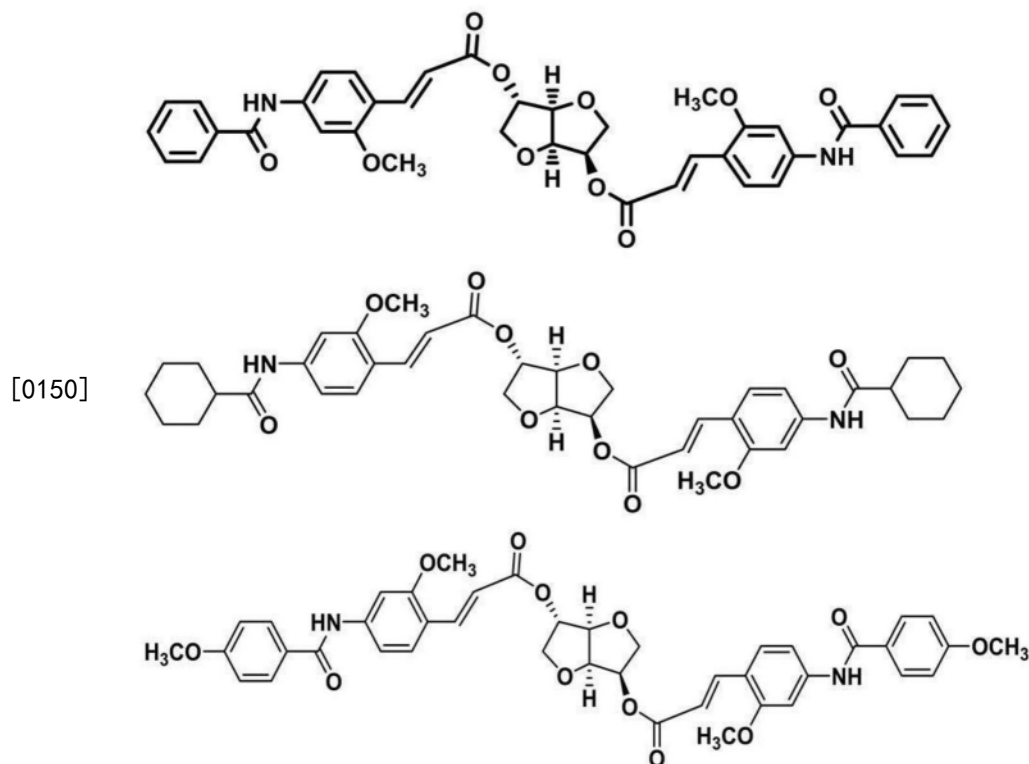
[0145] 在将波长365nm的光以 $30mW/cm^2$ 的照度照射了1秒钟时的手性试剂A的螺旋扭转力的变化量优选为 $20\mu m^{-1}$ 以上,更优选为 $30\mu m^{-1}$ 以上。换言之,作为手性试剂A,优选为在将波长365nm的光以 $30mW/cm^2$ 的照度照射了1秒钟时,使螺旋扭转力变化 $20\mu m^{-1}$ 以上(优选为 $30\mu m^{-1}$ 以上)的手性试剂。

[0146] 在组合物层中,手性试剂A与液晶化合物的质量含量比(=手性试剂A的含量(wt)/液晶化合物的含量(wt))小于0.01,优选为0.006以下,更优选为0.005以下。下限值并无特别限制,但是优选为0.0001以上,更优选为0.0002以上,进一步优选为0.0005以上。

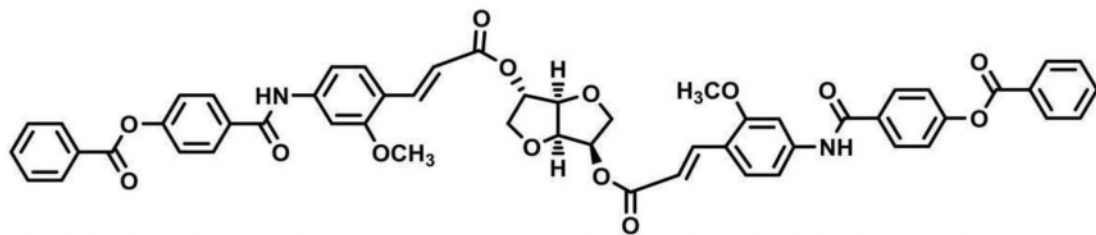
[0147] 另外,上述手性试剂A可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的上述手性试剂A的情况下,合计含量优选在上述范围内。

[0148] 以下示出手性试剂A的具体例,但是本发明并不限于此。另外,在下述具体例中,“Me”表示甲基。

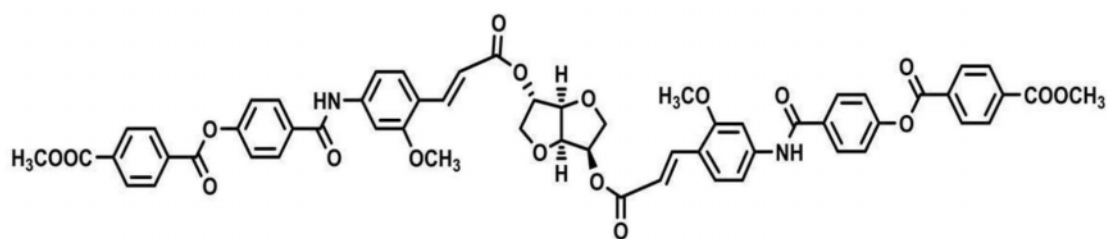
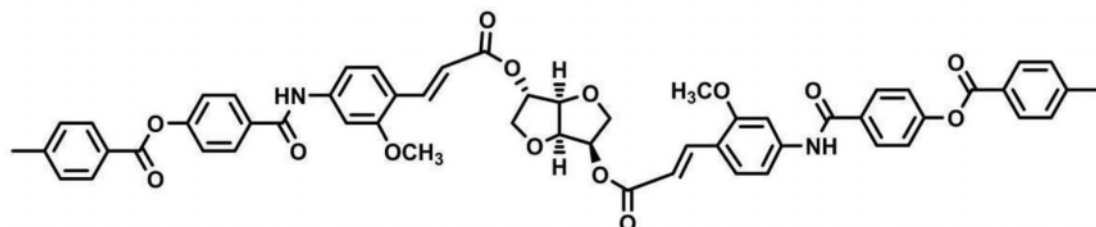
[0149] [化学式3]



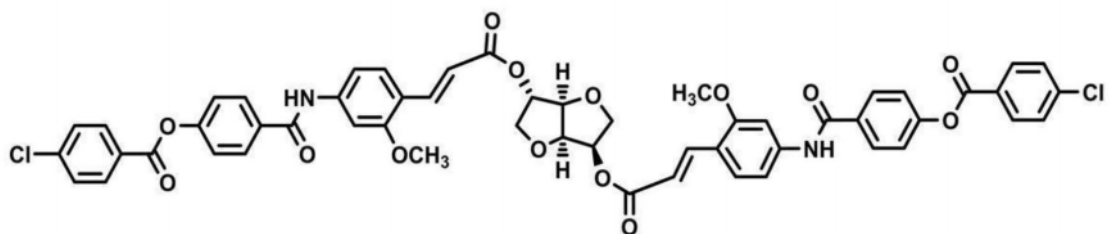
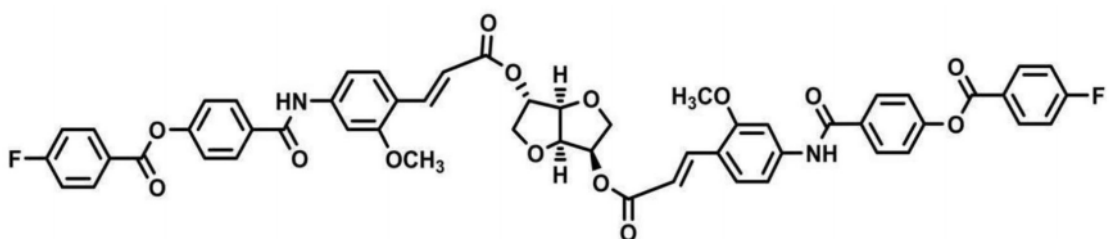
[0151] [化学式4]



[0152]

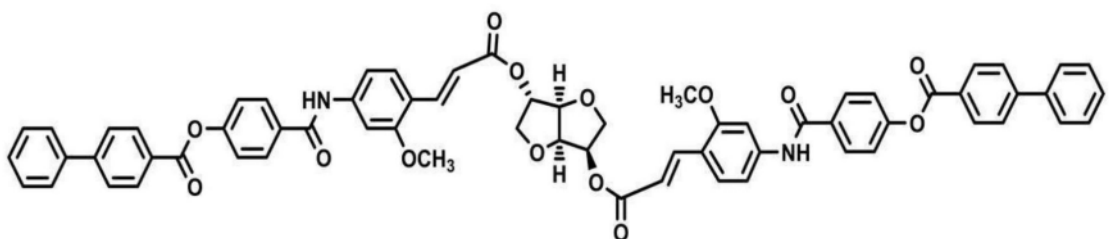


[0153]



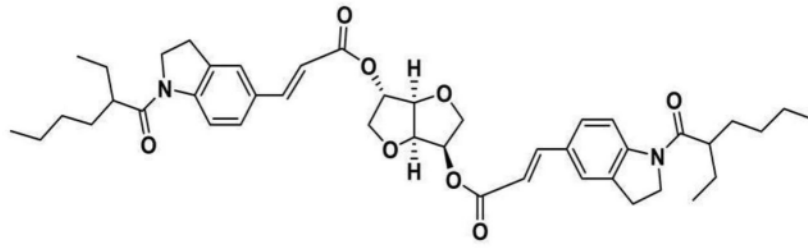
[0154] [化学式5]

[0155]

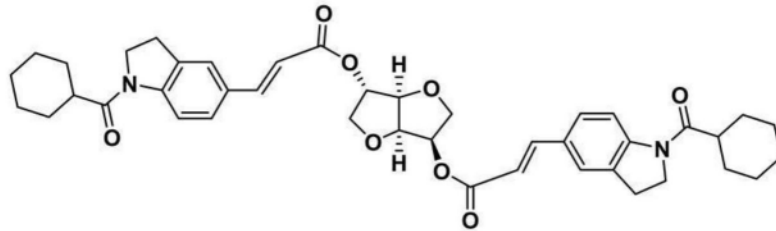


[0156] [化学式6]

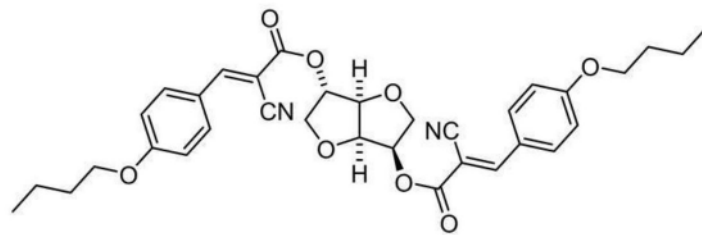
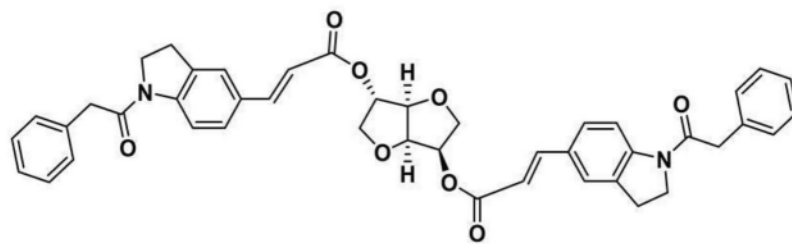
[0157]



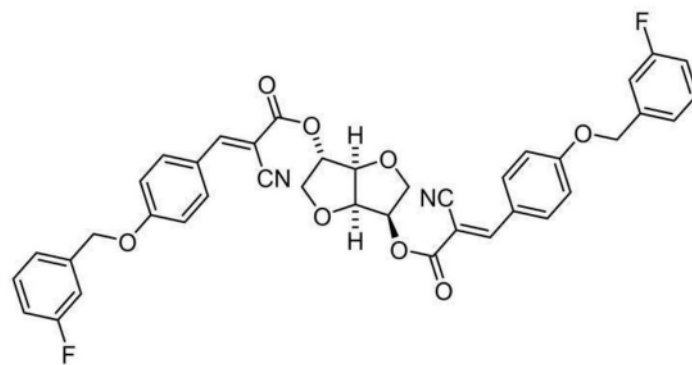
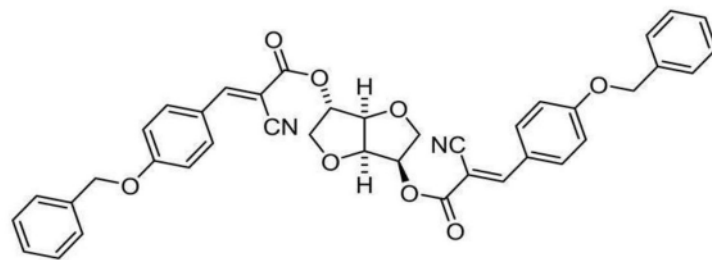
[0158] [化学式7]



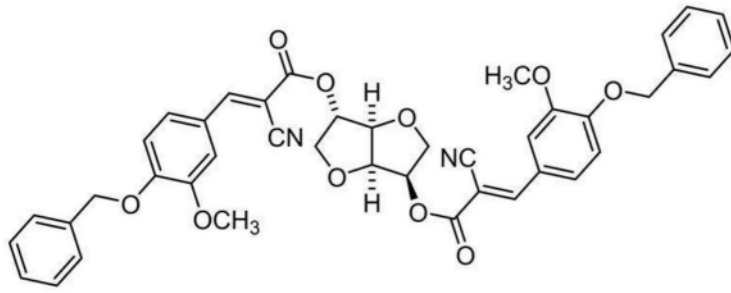
[0159]



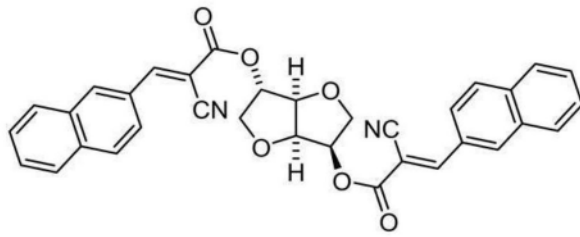
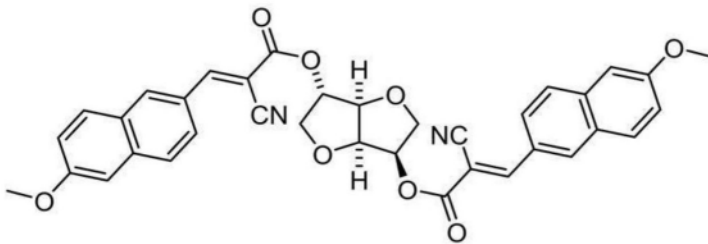
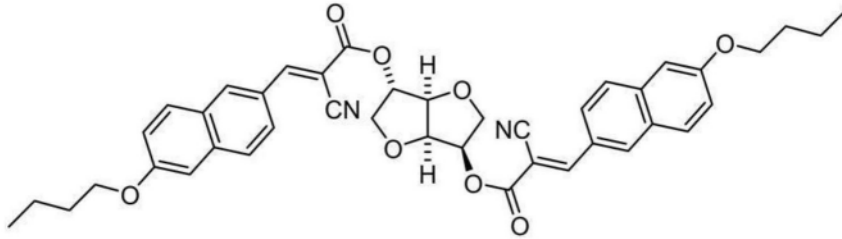
[0160]



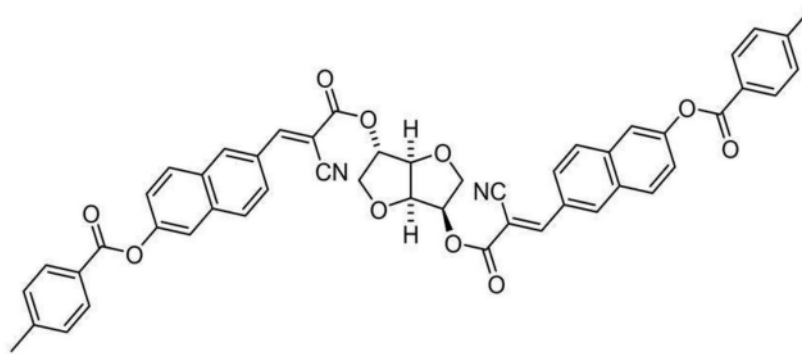
[0161] [化学式8]



[0162]

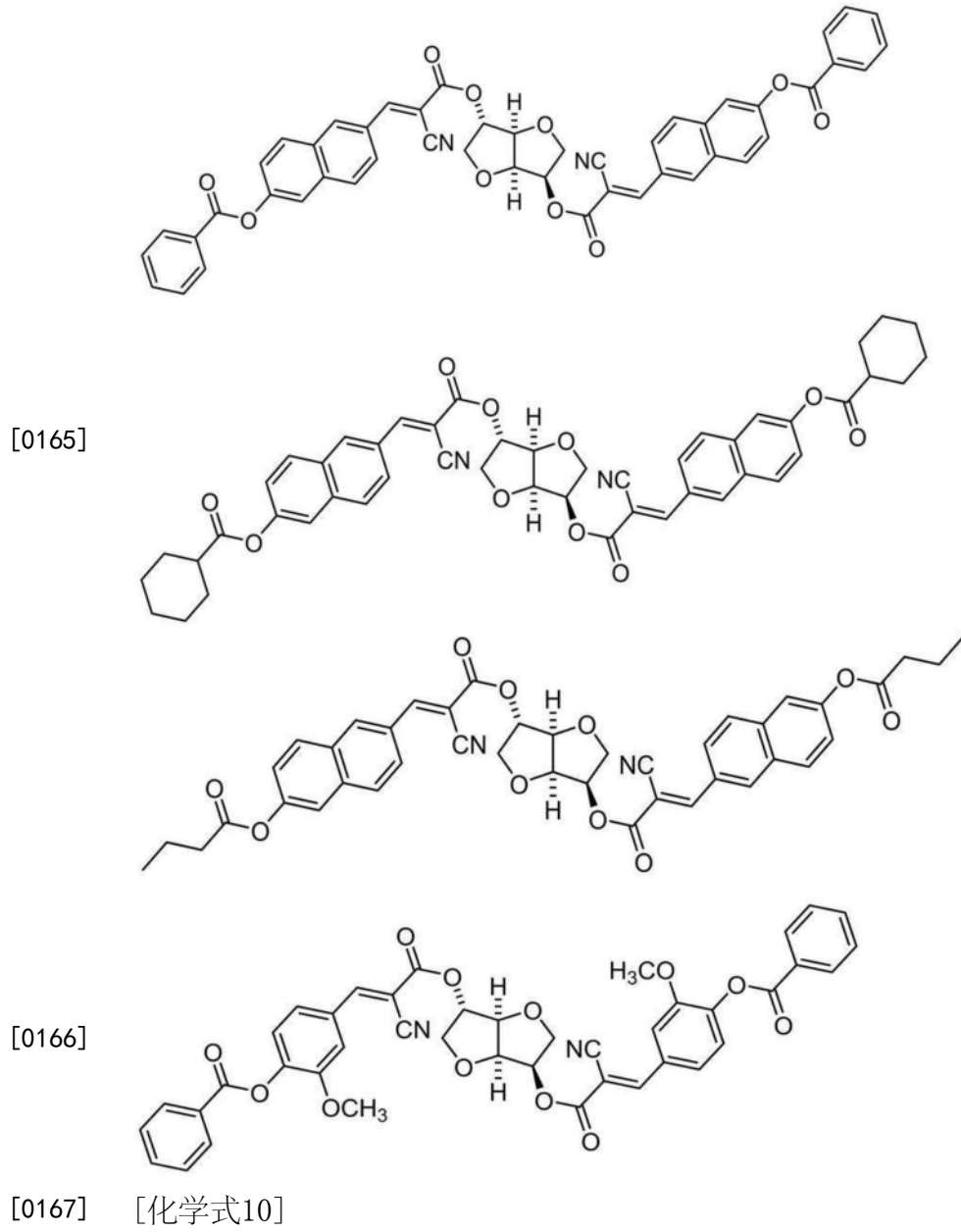


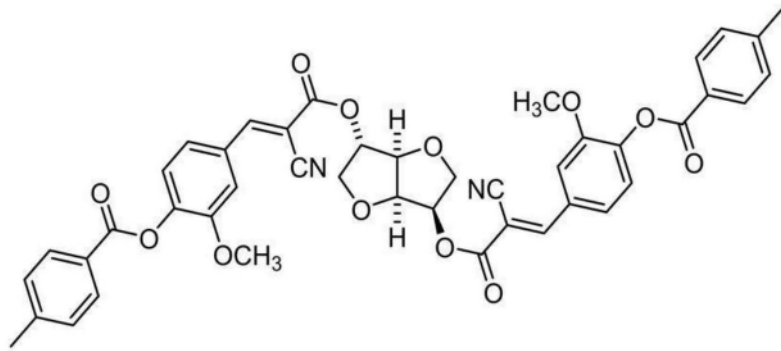
[0163]



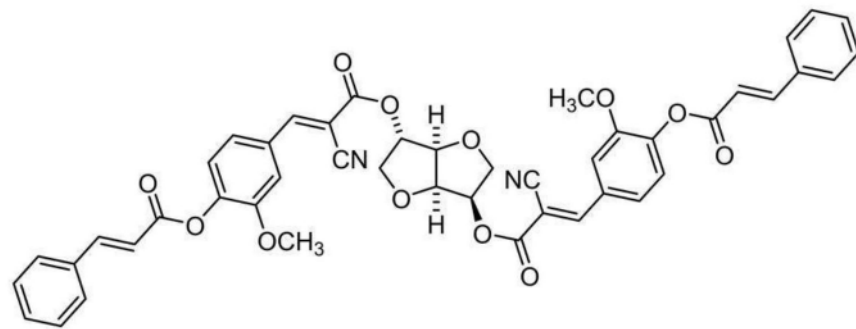
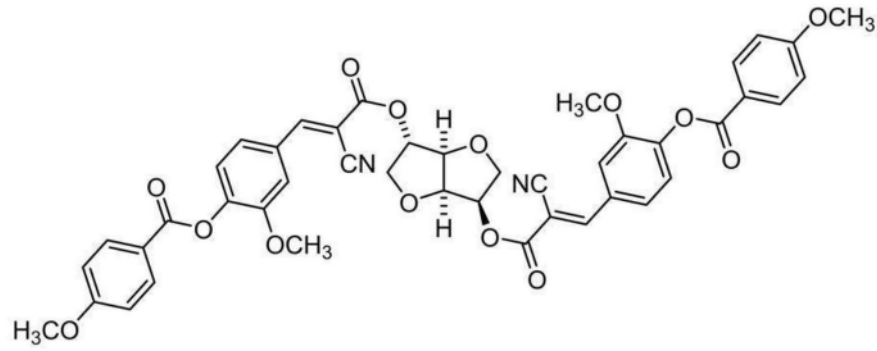
[0164]

[化学式9]

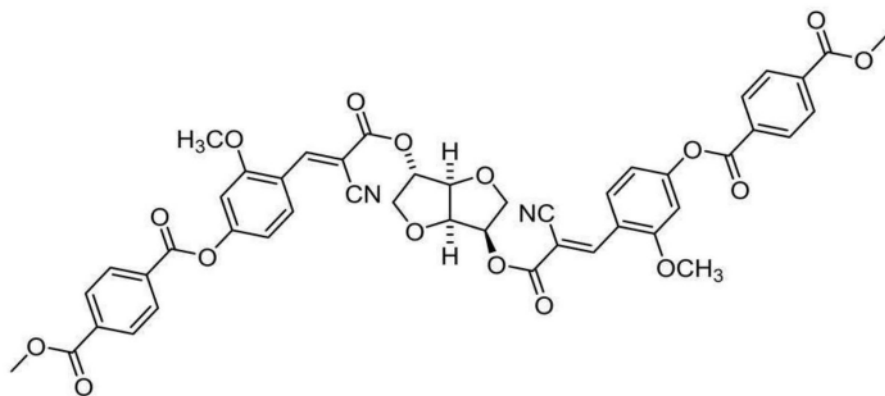




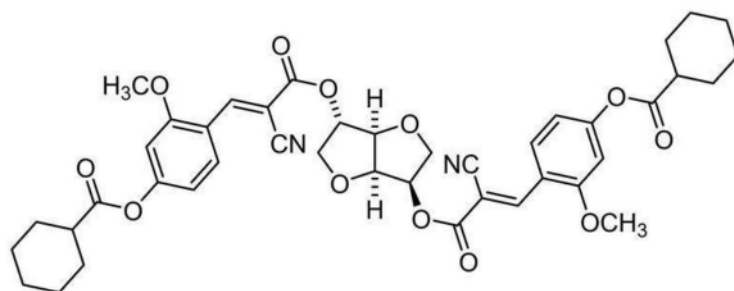
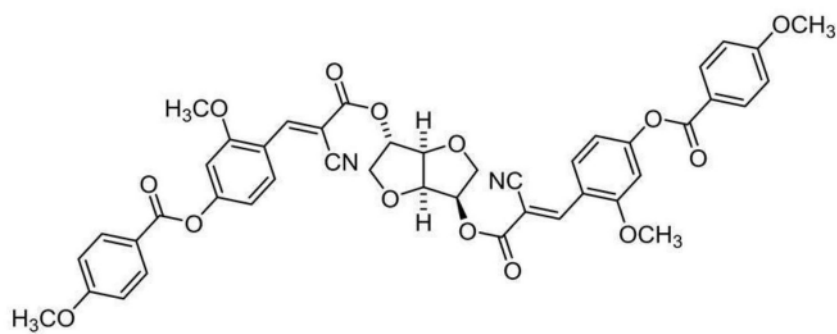
[0168]



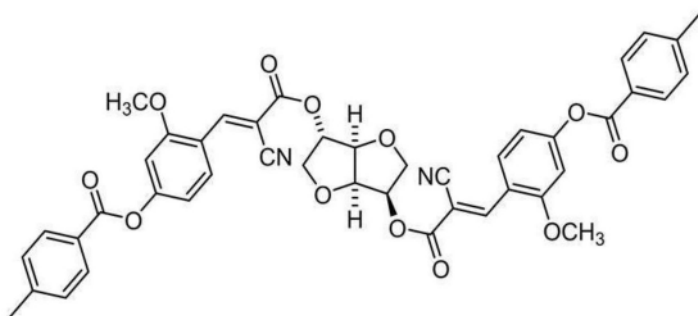
[0169] [化学式11]



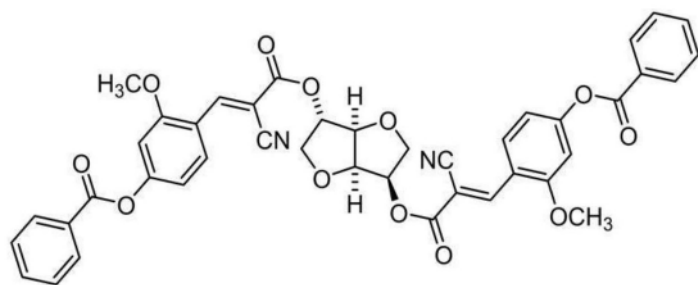
[0170]

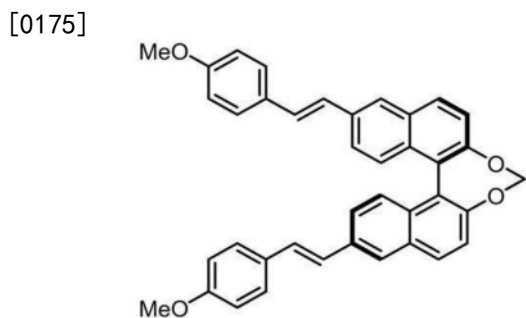
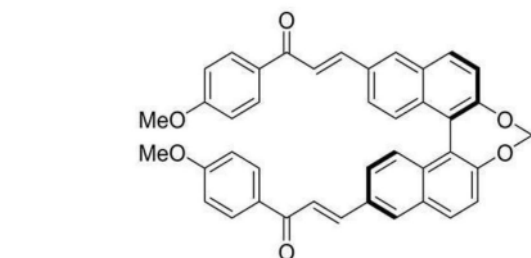
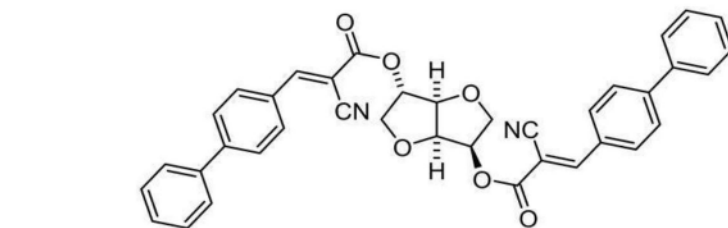
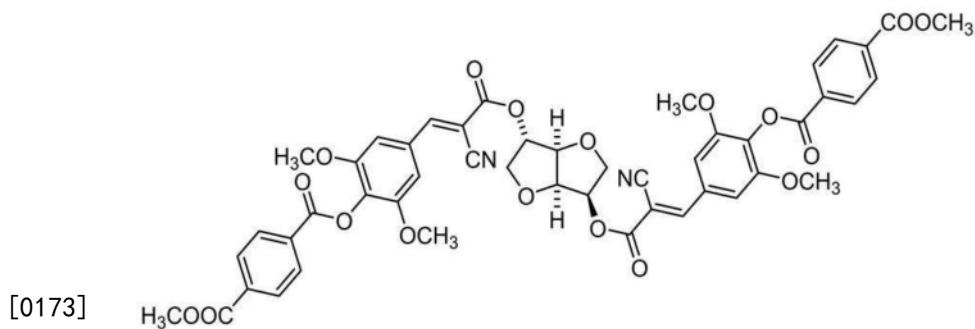


[0171] [化学式12]



[0172]





[0176] 光学活性化合物B(手性试剂B) 只要为波长365nm的光中的摩尔吸光系数小于手性试剂A的波长365nm的光中的摩尔吸光系数的光学活性化合物,则其种类并无特别限制。

[0177] 手性试剂B可以为通过光照射而螺旋扭转力发生变化的手性试剂(感光性手性试剂),也可以为通过光照射而螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂(非感光性手性试剂),但是优选为非感光性手性试剂。

[0178] 作为光学活性化合物B(手性试剂B)的波长365nm的光中的摩尔吸光系数,优选小于 $1000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,更优选为 $500\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,进一步优选为 $100\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下。另外,作为下限值,优选为 $0\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。另外,在手性试剂B的波长365nm的光中的摩尔吸光系数为 $0\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的情况下,即使照射波长365nm的光,螺旋扭转力也不会发生变化。

[0179] 在将波长365nm的光以 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照度照射了1秒钟时基于照射的手性试剂B的螺旋扭转力的变化量优选为 $5\mu\text{m}^{-1}$ 以下。换言之,作为手性试剂B,优选为在将波长365nm的光以 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照度照射了1秒钟时,螺旋扭转力不会变化 $5\mu\text{m}^{-1}$ 以上的手性试剂。

[0180] 手性试剂B可以为液晶性,也可以为非液晶性。手性试剂B通常包含不对称碳原子的情况较多。另外,手性试剂B可以为不包含不对称碳原子的轴向不对称化合物或表面不对称化合物。

[0181] 作为手性试剂B,优选为具有联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构中的任一个部分结构的手性试剂。关于联萘部分结构、异山梨醇部分结构及异甘露糖醇部分结构,如上所述。

[0182] 手性试剂B可以具有聚合性基团。作为聚合性基团的种类,可以举出手性试剂A可以具有的聚合性基团。

[0183] 作为手性试剂B,能够使用公知的手性试剂。

[0184] 手性试剂B优选为扭转与手性试剂A相反方向的螺旋的手性试剂。即,例如在通过手性试剂A扭转的螺旋的螺旋方向向右的情况下,通过手性试剂B扭转的螺旋的螺旋方向向左。

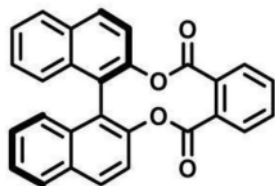
[0185] 组合物层中的上述手性试剂B的含量并无特别限制,但是从液晶化合物容易均匀取向的观点而言,相对于液晶化合物的总质量优选为1.5质量%以下,更优选小于1.0质量%。下限并无特别限制,但是优选为0.01质量%以上,更优选为0.02质量%以上,进一步优选为0.05质量%。

[0186] 另外,上述手性试剂B可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。在同时使用2种以上的上述手性试剂B的情况下,合计含量优选在上述范围内。

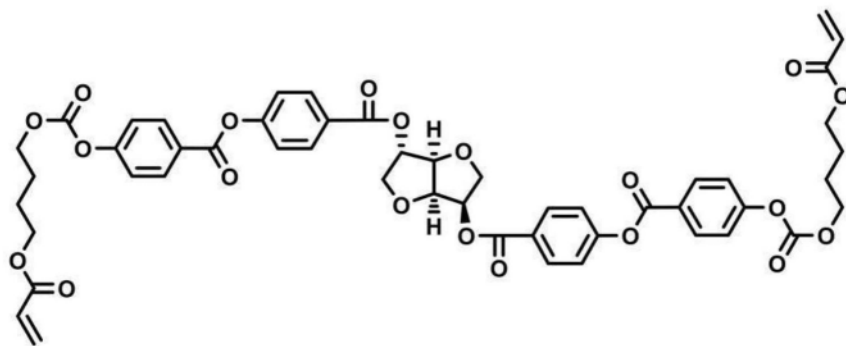
[0187] 以下示出手性试剂B的具体例,但是本发明并不限于此。

[0188] [化学式14]

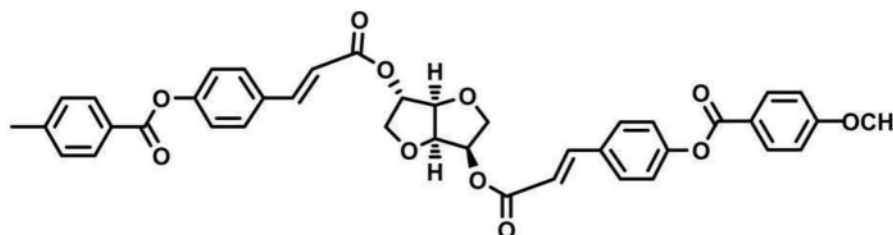
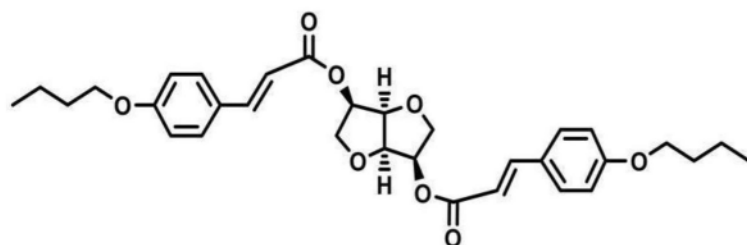
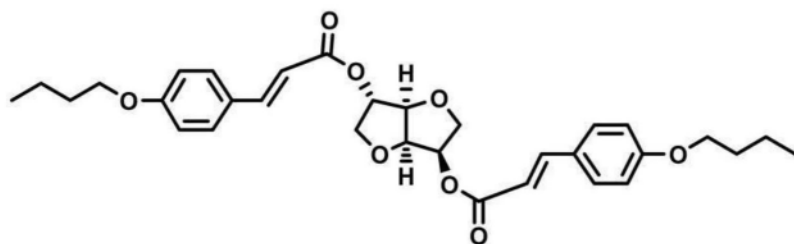
[0189]



[0190] [化学式15]



[0191]



[0192] 组合物层中的手性试剂的合计含量(所有手性试剂的总含量)相对于液晶化合物的总质量优选为3.0质量%以下,更优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下。下限并无特别限制,但是优选为0.01质量%以上,更优选为0.02质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上。

[0193] 另外,组合物层中的手性试剂A及手性试剂B的含量能够根据要形成的光学各向异性层的特性(例如,延迟或波长色散)适当设定。另外,光学各向异性层中的液晶化合物的扭曲角大程度上依赖于手性试剂A及手性试剂B的种类以及其添加浓度,因此通过调节这些,能够获得所期望的扭曲角。

[0194] 作为液晶组合物中所包含的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值,优选为 $0.0 \sim 1.9 \mu\text{m}^{-1}$,更优选为 $0.0 \sim 1.5 \mu\text{m}^{-1}$,进一步优选为 $0.0 \sim 1.0 \mu\text{m}^{-1}$,尤其优选为 $0.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以上且小于 $0.5 \mu\text{m}^{-1}$,最优选为零。

[0195] 另外,手性试剂的加权平均螺旋扭转力表示在液晶组合物中包含2种以上的手性试剂的情况下,液晶组合物中所包含的各手性试剂的螺旋扭转力与各手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%)之积除以液晶组合物中所包含的手性试剂的合计浓度(质量%)而获得的值的合计值。例如,在同时使用2种类的手性试剂(手性试剂X及手

性试剂Y)的情况下,由下述式(Y)表示。

[0196] 式(Y)加权平均螺旋扭转力(μm^{-1}) = (手性试剂X的螺旋扭转力(μm^{-1}) × 手性试剂X相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%) + 手性试剂Y的螺旋扭转力(μm^{-1}) × 手性试剂Y相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%)) / (手性试剂X相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%) + 手性试剂Y相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%))

[0197] 其中,在上述式(Y)中,在手性试剂的螺旋方向右旋的情况下,其螺旋扭转力设为正的值。并且,在手性试剂的螺旋方向左旋的情况下,其螺旋扭转力设为负的值。即,例如在螺旋扭转力为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 的手性试剂的情况下,在通过上述手性试剂扭转的螺旋的螺旋方向右旋时,将螺旋扭转力表示为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 。另一方面,在通过上述手性试剂扭转的螺旋的螺旋方向左旋时,螺旋扭转力表示为 $-10\mu\text{m}^{-1}$ 。

[0198] 并且,手性试剂的加权平均螺旋扭转力也能够由下述式(Z)求出。

[0199] 式(Z):加权平均螺旋扭转力(μm^{-1}) = $1 / \{ (360 / \text{扭曲角} [^\circ]) \times \text{膜厚} [\mu\text{m}] \times \text{手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的总添加浓度(质量\%)} \}$

[0200] (其他成分)

[0201] 本发明的液晶组合物可以包含除了液晶化合物、手性试剂A及手性试剂B以外的其他成分。

[0202] <聚合引发剂>

[0203] 本发明的液晶组合物可以包含聚合引发剂。在本发明的液晶组合物包含聚合引发剂的情况下,更有效地进行聚合性液晶化合物的聚合。

[0204] 作为聚合引发剂,优选为通过紫外线照射(优选为波长365nm的光)能够开始聚合反应的光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可以举出 α -羰基化合物(记载于美国专利第2367661号、美国专利第2367670号的各说明书中)、偶姻醚(记载于美国专利第2448828号说明书中)、 α -烃取代芳香族偶姻化合物(记载于美国专利第2722512号说明书中)、多核醌化合物(记载于美国专利第3046127号、美国专利第2951758号的各说明书中)、三芳基咪唑二聚体和对氨基苯基酮的组合(记载于美国专利第3549367号说明书中)、吡啶及吩嗪化合物(记载于日本特开昭60-105667号公报、美国专利第4239850号说明书中)以及噁二唑化合物(记载于美国专利第4212970号说明书中)等。

[0205] 本发明的液晶组合物中的聚合引发剂的含量(在包含多种聚合引发剂时的其合计量)并无特别限制,但是相对于液晶化合物的总质量优选为0.1~20质量%,更优选为0.5~10质量%。

[0206] <表面活性剂>

[0207] 本发明的液晶组合物也优选包含表面活性剂。

[0208] 作为表面活性剂,并无特别限制,但是例如可以举出氟系表面活性剂、硼酸化合物及离子系表面活性剂等。其中,优选包含氟系表面活性剂。

[0209] 表面活性剂可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0210] 本发明的液晶组合物中的表面活性剂的含量(在包含多种表面活性剂时的其合计量)并无特别限制,但是相对于液晶化合物的总质量优选为0.01~10质量%,更优选为0.01~5.0质量%,进一步优选为0.01~2.0质量%。

[0211] <溶剂>

[0212] 本发明的液晶组合物可以包含溶剂。

[0213] 作为溶剂,可以举出水或有机溶剂。作为有机溶剂,例如可以举出N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;二甲基亚砷等亚砷类;吡啶等杂环化合物;苯及己烷等烃;氯仿及二氯甲烷等卤代烷类;乙酸甲酯、乙酸丁酯及丙二醇单乙醚乙酸酯等酯类;丙酮、甲基乙基酮、环己酮及环戊酮等酮类;四氢呋喃及1,2-二甲氧基乙烷等醚类;1,4-丁二醇二乙酸酯;等。

[0214] 溶剂可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0215] 在液晶组合物包含溶剂的情况下,优选调整溶剂的含量以使固体成分浓度成为20~50质量%。

[0216] <聚合性单体>

[0217] 本发明的液晶组合物可以包含与聚合性液晶化合物不同的聚合性单体。

[0218] 作为聚合性单体,可以举出自由基聚合性化合物及阳离子聚合性化合物,优选为多官能性自由基聚合性单体。作为聚合性单体,例如可以举出日本特开2002-296423号公报中的0018~0020段中所记载的聚合性单体。

[0219] 本发明的液晶组合物中的聚合性单体的含量并无特别限制,但是相对于液晶化合物的总质量优选为1~50质量%,更优选为5~30质量%。

[0220] <聚合物>

[0221] 本发明的液晶组合物可以包含聚合物。

[0222] 作为聚合物,可以举出纤维素酯。作为纤维素酯,可以举出日本特开2000-155216号公报中的0178段中所记载的纤维素酯。

[0223] 本发明的液晶组合物中的聚合物的含量并无特别限制,但是相对于液晶化合物的总质量优选为0.1~10质量%,更优选为0.1~8质量%。

[0224] <聚合抑制剂>

[0225] 本发明的液晶组合物可以包含聚合抑制剂。

[0226] 作为聚合抑制剂,例如可以举出受阻酚系抗氧化剂。

[0227] 本发明的液晶组合物中的聚合物的含量并无特别限制,但是相对于液晶化合物的总质量优选为0.1~8质量%,更优选为0.1~5质量%。

[0228] <其他添加剂>

[0229] 本发明的液晶组合物可以包含除了上述成分以外的其他成分。作为其他成分,可以举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、敏化剂、稳定剂、增塑剂、链转移剂、消泡剂、匀染剂、增稠剂、阻燃剂、分散剂以及染料及颜料等色材等的其他添加剂。

[0230] 并且,本发明的液晶组合物可以包含促进水平取向或垂直取向的添加剂(取向控制剂)以使液晶化合物成为水平取向状态或垂直取向状态。

[0231] (使用了液晶组合物的光学各向异性层的制造方法)

[0232] 以下,对使用了本发明的液晶组合物的光学各向异性层的制造方法的一例进行叙述。

[0233] 如上所述,本发明的液晶组合物包含至少包含手性试剂A及手性试剂B的手性试剂。本发明的液晶组合物通过适当设定导入液晶组合物中的手性试剂A及手性试剂B的种类以及其添加浓度,能够形成具有各种特性的光学各向异性层。

[0234] 以下,对本发明的液晶组合物的具体的实施方式及使用了上述实施方式所涉及的液晶组合物的光学各向异性层的制造方法进行叙述。

[0235] <第1实施方式的液晶组合物及使用了液晶组合物的光学各向异性层的制造方法>

[0236] (第1实施方式的液晶组合物)

[0237] 第1实施方式的液晶组合物包含至少包含手性试剂A及手性试剂B的手性试剂。在第1实施方式的液晶组合物中,手性试剂B为扭转与手性试剂A扭转的螺旋的螺旋方向相反的螺旋且即使照射波长365nm的光,螺旋扭转力也不会发生变化的手性试剂(非感光性手性试剂)。

[0238] 在第1实施方式的液晶组合物中,关于手性试剂B的除了上述特性以外的方式,如上所述。

[0239] 以下,将使用了第1实施方式的液晶组合物的光学各向异性层的制造方法的具体的一例示于以下。另外,在光学各向异性层的制造方法的第1实施方式及第2实施方式中,液晶化合物优选为聚合性液晶化合物。

[0240] (光学各向异性层的制造方法的第1实施方式)

[0241] 光学各向异性层的制造方法的第1实施方式包括以下的工序1~工序5。

[0242] 工序1:使用第1实施方式的液晶组合物在基板上形成组合物层的工序

[0243] 工序2:对组合物层实施加热处理以使组合物层中的液晶化合物取向的工序

[0244] 工序3:在工序2之后,在氧浓度为1体积%以上的条件下,对组合物层进行光照射的工序

[0245] 工序5:在工序3与后述工序4之间对组合物层实施加热处理的工序

[0246] 工序4:对已实施光照射的组合物层实施固化处理而固定液晶化合物的取向状态以形成光学各向异性层的工序

[0247] 以下,参考附图对上述各工序的步骤进行详细叙述。

[0248] 另外,上述第1实施方式具有工序5,但是如后述,也可以为不实施工序5而在加热条件下实施工序3的方式。

[0249] 并且,以下,主要对通过工序1~工序5形成沿厚度方向具有多个液晶化合物的取向状态不同的区域的光学各向异性层的方式进行说明,但是如后述,例如根据在液晶组合物(组合物层)中配合聚合抑制剂等的各种条件,也能够形成液晶化合物沿着沿组合物层的厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的取向状态在厚度方向的整个区域中连续的组合物层。

[0250] 另外,以下,也有时将液晶化合物沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的状态称为“扭曲取向”。

[0251] <<工序1>>

[0252] 工序1为使用第1实施方式的液晶组合物在基板上形成组合物层的工序。通过实施本工序,可以形成实施后述光照射处理的组合物层。另外,关于第1实施方式的液晶组合物,如上所述。

[0253] • 基板

[0254] 基板为支承组合物层的板。

[0255] 作为基板,优选为透明基板。另外,透明基板是指可见光的透射率为60%以上的基板,其透射率优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0256] 基板的波长550nm下的厚度方向的延迟值(Rth(550))并无特别限制,但是优选为-110~110nm,更优选为-80~80nm。

[0257] 基板的波长550nm下的面内的延迟值(Re(550))并无特别限制,但是优选为0~50nm,更优选为0~30nm,进一步优选为0~10nm。

[0258] 作为形成基板材料,优选为光学性能透明性、机械的强度、热稳定性、水分屏蔽性及各向同性等优异的聚合物。

[0259] 作为能够用作基板的聚合物膜,例如可以举出纤维素酰化物膜(例如,三醋酸纤维素膜(折射率1.48)、二醋酸纤维素膜、醋酸丁酸纤维素膜、醋酸丙酸纤维素膜)、聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯膜、聚醚砜膜、聚甲基丙烯酸甲酯等聚丙烯膜、聚氨酯膜、聚碳酸酯膜、聚砜膜、聚醚膜、聚甲基戊烯膜、聚醚酮膜、(甲基)丙烯酸酯膜以及具有脂环式结构的聚合物的膜(降冰片烯系树脂(ARTON:产品名称、JSR Corporation.制、非晶质聚烯烃(ZEONEX:产品名称、Zeon Corporation制)))。

[0260] 其中,作为聚合物膜材料,优选为三乙酰纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯或具有脂环式结构的聚合物,更优选为三乙酰纤维素。

[0261] 基板可以包含各种添加剂(例如,光学的各向异性调整剂、波长色散调整剂、微粒、增塑剂、防紫外线剂、劣化抑制剂、剥离剂等)。

[0262] 基板的厚度并无特别限制,但是优选为10~200 μm ,更优选为10~100 μm ,进一步优选为20~90 μm 。并且,基板可以由多片层叠而形成。为了改善基板与设置于基板上的层的粘接,可以对基板的表面实施表面处理(例如,辉光放电处理、电晕放电处理、紫外线(UV)处理、火焰处理)。

[0263] 并且,可以在基板上设置粘接层(底涂层)。

[0264] 并且,为了对基板赋予输送工序中的滑动性,或者防止卷取之后的背面与表面的粘附,可以在基板的单侧配置聚合物层,所述聚合物层将平均粒径为10~100nm左右的无机粒子以固体成分质量比混合5~40质量%而形成。

[0265] 基板也可以为所谓的伪支撑体。即,在实施本方式的光学各向异性层的制造方法之后,可以将基板从光学各向异性层剥离。

[0266] 并且,可以对基板的表面直接实施摩擦处理。即,可以使用已实施摩擦处理的基板。摩擦处理的方向并无特别限制,根据欲使液晶化合物取向的方向,适当选择最佳的方向。

[0267] 摩擦处理能够适用作为LCD(liquid crystal display:液晶显示器)的液晶取向处理工序而被广泛采用的处理方法。即,能够使用通过使用纸、纱布、毛毡、橡胶、尼龙纤维或聚酯纤维等向一定方向摩擦基板的表面而获得取向的方法。

[0268] 在基板上可以配置有取向膜。

[0269] 取向膜能够利用如有机化合物(优选为聚合物)的摩擦处理、无机化合物的倾斜蒸镀、具有微槽的层的形成或基于朗缪尔-布洛杰特法(LB膜)的有机化合物(例如, ω -二十三烷酸、双十八烷基甲基氯化铵、硬脂酸甲酯)的累积的方法而形成。

[0270] 而且,也已知有通过赋予电场、赋予磁场或光照射(优选为偏振光)而产生取向功能的取向膜。

[0271] 取向膜优选通过聚合物的摩擦处理而形成。

[0272] 作为取向膜中所包含的聚合物,例如可以举出日本特开平8-338913号公报中的0022段中所记载的甲基丙烯酸酯系共聚物、苯乙烯系共聚物、聚烯烃、聚乙烯醇及改性聚乙烯醇、聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、聚酯、聚酰亚胺、乙酸乙烯酯共聚物、羧甲基纤维素以及聚碳酸酯。并且,也能够将硅烷偶联剂用作聚合物。

[0273] 其中,优选为水溶性聚合物(例如,聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、羧甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇、改性聚乙烯醇),更优选为明胶、聚乙烯醇或改性聚乙烯醇,进一步优选为聚乙烯醇或改性聚乙烯醇。

[0274] 如上所述,取向膜能够通过将包含作为取向膜形成材料的上述聚合物及任意的添加剂(例如,交联剂)的溶液涂布于基板上之后,进行加热干燥(使交联)并进行摩擦处理而形成。

[0275] • 工序1的步骤

[0276] 在工序1中,使用第1实施方式的液晶组合物在基板上形成组合物层,但是其步骤并无特别限制。例如,可以举出将第1实施方式的液晶组合物涂布于基板上,并根据需要实施干燥处理的方法(以下,也简称为“涂布方法”)及另外形成组合物层而转印于基板上的方法。其中,从生产率的观点考虑,优选为涂布方法。

[0277] 涂布方法并无特别限制,例如可以举出线棒涂布法、挤出涂布法、直接凹版涂布法、逆向凹版涂布法及模涂法。

[0278] 另外,根据需要,在涂布组合物之后,可以实施将涂布于基板上的涂膜进行干燥的处理。通过实施干燥处理,能够从涂膜中去除溶剂。

[0279] 涂膜的膜厚并无特别限制,但是优选为 $0.1 \sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $0.2 \sim 15\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0280] <<工序2>>

[0281] 工序2为对组合物层实施加热处理以使组合物层中的液晶化合物取向的工序。通过实施本工序,组合物层中的液晶化合物成为规定的取向状态。

[0282] 作为加热处理的条件,根据所使用的液晶化合物选择最佳的条件。

[0283] 其中,作为加热温度, $10 \sim 250^\circ\text{C}$ 的情况较多, $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 的情况更多, $50 \sim 130^\circ\text{C}$ 的情况更多。

[0284] 作为加热时间, $0.1 \sim 60$ 分钟的情况较多, $0.2 \sim 5$ 分钟的情况更多。

[0285] 通过工序2获得的液晶化合物的取向状态根据上述手性试剂的螺旋扭转力而变化。例如,为了形成将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的光学各向异性层,通过工序1形成的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值优选为 $0.0 \sim 1.9\mu\text{m}^{-1}$,更优选为 $0.0 \sim 1.5\mu\text{m}^{-1}$,进一步优选为 $0.0 \sim 1.0\mu\text{m}^{-1}$,尤其优选为 $0.0\mu\text{m}^{-1}$ 以上且小于 $0.5\mu\text{m}^{-1}$,最优选为零。

[0286] 在通过工序1形成的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值小于 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 的情况下,如图1所示,能够在基板10上形成液晶化合物LC均匀取向的组合物层12。另外,图1是基板10和组合物层12的截面的概略图。另外,在图1所示的组合物层12中,手性试剂A和手性试剂B以相同浓度存在,通过手性试剂A扭转的螺旋方向为左旋,通过手性试剂B扭转的螺旋方向为右旋,并且进行光照射之前的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值小于 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 。

[0287] 在本说明书中,均匀取向是指液晶化合物的分子轴(例如,在棒状液晶化合物的情况下对应于长轴)相对于组合物层表面水平且在同一方位上排列的状态(光学的一轴性)。

[0288] 其中,水平并不严格要求为水平,而是表示组合物层内的液晶化合物的平均分子轴与组合物层的表面所形成的倾斜角小于20度的取向。

[0289] 并且,同一方位并不严格要求为同一方位,而是表示在面内的任意20处的位置上测量了慢轴的方位时,20处的慢轴的方位中慢轴方位的最大差(20个慢轴方位中差最大的2个慢轴方位的差)小于10°。

[0290] 另一方面,在图1中,对液晶化合物LC均匀取向的方式进行了叙述,但是只要液晶化合物成为规定的取向状态,则并不限于该方式。例如,在通过工序1形成的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值为 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 以上的情况下,若经过工序2,则如在后段进行详细叙述,能够形成液晶化合物沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的取向状态的组合物层。作为在工序2中形成的组合物层中的液晶化合物的取向状态,可以为如上所述的方式。

[0291] <<工序3>>

[0292] 工序3为在工序2之后,在氧浓度为1体积%以上的条件下,对组合物层进行光照射的工序。若对组合物层进行光照射,则光照射区域中的手性试剂A感光而其螺旋扭转力发生变化。以下,使用附图对本工序的机构进行说明。另外,以下以对图1所示的组合物层12实施了工序3的例为代表例进行说明。

[0293] 如图2所示,在工序3中,在氧浓度为1体积%以上的条件下,从基板10的与组合物层12侧相反的一侧的方向(图2中的空心箭头的方向)进行光照射。另外,在图2中,光照射从基板10侧实施,但是也可以从组合物层12侧实施。

[0294] 此时,若将组合物层12的基板10侧的下侧区域12A和与基板10侧相反的一侧的上侧区域12B进行比较,则上侧区域12B的表面在空气侧,因此上侧区域12B中的氧浓度高,下侧区域12A中的氧浓度低。因此,若对组合物层12进行光照射,则在下侧区域12A中容易进行液晶化合物的聚合,液晶化合物的取向状态被固定。另外,在下侧区域12A中也存在手性试剂A,手性试剂A也感光而螺旋扭转力发生变化。然而,由于在下侧区域12A中液晶化合物的取向状态被固定,因此即使实施后述对被光照射的组合物层实施加热处理的工序4,也不会发生液晶化合物的取向状态的变化。

[0295] 并且,由于在上侧区域12B中氧浓度高,因此即使进行光照射,液晶化合物的聚合也被氧阻碍而难以进行聚合。而且,在上侧区域12B中也存在手性试剂A,因此手性试剂A感光而螺旋扭转力发生变化。因此,若实施后述工序4(加热处理),则液晶化合物的取向状态沿发生变化的螺旋扭转力而变化。

[0296] 即,通过实施工序3,在组合物层的基板侧的区域(下侧区域)中容易进行液晶化合物的取向状态的固定化。并且,在组合物层的与基板侧相反的一侧的区域(上侧区域)中难以进行液晶化合物的取向状态的固定化,成为螺旋扭转力根据感光的手性试剂A而变化的状态。

[0297] 工序3在氧浓度为1体积%以上的条件下实施。其中,在光学各向异性层中,从容易形成液晶化合物的取向状态不同的区域的观点而言,氧浓度优选为2体积%以上,更优选为5体积%以上。上限并无特别限制,但是可以举出100体积%。另外,工序3也优选在大气下实

施。

[0298] 工序3中的光照射的照射强度并无特别限制,能够根据手性试剂A的螺旋扭转力适当确定。工序3中的光照射的照射量并无特别限制,但是从容易形成规定的光学各向异性层的观点而言,优选为 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,更优选为 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。作为下限,从容易形成规定的光学各向异性层的观点而言,优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上,更优选为 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

[0299] 另外,第1实施方式中的工序3中的光照射优选在 $15\sim 70^\circ\text{C}$ (优选为 $15\sim 50^\circ\text{C}$)下实施。

[0300] 用于光照射的光为手性试剂A感光的光,优选为紫外线(优选为波长 365nm 光)。

[0301] 另一方面,在图2中,对在组合物层的基板侧的区域(下侧区域)和组合物层的与基板侧相反的一侧的区域(上侧区域)中液晶化合物的取向状态不同的方式进行了叙述,但是只要在经过了工序3的组合物层中液晶化合物成为扭曲取向的取向状态,则并不限于该方式。例如,根据在组合物层中配合聚合抑制剂等的各种条件,能够抑制在工序3中,在组合物层的基板侧的区域(下侧区域)中进行聚合,作为结果,也能够形成在组合物层的基板侧的区域(下侧区域)和组合物层的与基板侧相反的一侧的区域(上侧区域)中液晶化合物的取向状态均匀的方式的组合物层。换言之,也能够形成液晶化合物沿着沿组合物层的厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的取向状态在厚度方向的整个区域中连续的组合物层,经过了工序3的组合物层可以为这种方式。

[0302] <<工序5>>

[0303] 工序5为在工序3与后述工序4之间对组合物层实施加热处理的工序。通过实施本工序,在已实施光照射的组合物层中的手性试剂A的螺旋扭转力发生变化的区域中,液晶化合物的取向状态发生变化。

[0304] 以下,使用附图对本工序的机构进行说明。另外,以下以在对图1所示的组合物层12实施工序3之后,实施了工序5的情况为代表例进行说明。

[0305] 如上所述,若对图1所示的组合物层12实施工序3,则在下侧区域12A中液晶化合物的取向状态被固定而在上侧区域12B中难以进行液晶化合物的聚合,液晶化合物的取向状态未被固定。并且,在上侧区域12B中,手性试剂A的螺旋扭转力发生变化。若这种手性试剂A的螺旋扭转力发生变化,则与光照射前的状态进行比较,在上侧区域12B中扭曲液晶化合物的力发生变化。对这一点进行更详细说明。

[0306] 如上所述,在图1所示的组合物层12中,手性试剂A和手性试剂B以相同浓度存在,通过手性试剂A扭转的螺旋方向为左旋,通过手性试剂B扭转的螺旋方向为右旋,并且进行光照射之前的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值小于 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 。

[0307] 将上述方式示于图4中。在图4中,纵轴表示“手性试剂的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂的浓度(质量%)”,其值离零越远,螺旋扭转力越大。首先,进行光照射之前的组合物层中的手性试剂A与手性试剂B的关系对应于光照射量为0的时点,并且对应于“手性试剂A的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂A的浓度(质量%)”的绝对值与“手性试剂B的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂B的浓度(质量%)”的绝对值相等的状态。即,引起左旋的手性试剂A和引起右旋的手性试剂B这两者的螺旋扭转力相互抵消。

[0308] 在这种状态的上侧区域12B中进行光照射,如图4所示,在根据光照射量而手性试剂A的螺旋扭转力减少的情况下,如图5所示,上侧区域12B中的手性试剂的加权平均螺旋扭

转力变大,右旋的螺旋扭转力变强。即,关于扭转液晶化合物的螺旋的螺旋扭转力,照射量越大,在手性试剂B扭转的螺旋的方向(+)上螺旋扭转力越大。

[0309] 因此,若对这种加权平均螺旋扭转力发生变化的工序3之后的组合物层12实施加热处理以促进液晶化合物的再取向,则如图3所示,在上侧区域12B中,液晶化合物LC沿着沿组合物层12的厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向。

[0310] 另一方面,如上所述,在组合物层12的下侧区域12A中,在工序3时进行液晶化合物的聚合而液晶化合物的取向状态被固定,因此不进行液晶化合物的再取向。

[0311] 如上所述,通过实施工序5,沿组合物层的厚度方向形成多个液晶化合物的取向状态不同的区域。

[0312] 另外,在上述图4及图5中,对使用通过光照射而螺旋扭转力减少的手性试剂作为手性试剂A的方式进行了说明,但是并不限于该方式。例如,可以使用通过光照射而螺旋扭转力增加的手性试剂作为手性试剂A。此时,通过光照射而手性试剂A扭转的螺旋扭转力变大,液晶化合物沿手性试剂A扭转的旋转方向扭曲取向。

[0313] 作为加热处理的条件,根据所使用的液晶化合物选择最佳的条件。

[0314] 其中,作为加热温度,优选为从工序3的状态进行加热的温度,35~250℃的情况较多,50~150℃的情况更多,超过50℃且150℃以下的情况更多,60~130℃的情况尤其多。

[0315] 作为加热时间,0.01~60分钟的情况较多,0.03~5分钟的情况更多。

[0316] 并且,光照射后的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值并无特别限制,但是光照射后的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力与光照射前的加权平均螺旋扭转力之差的绝对值优选为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以上,更优选为 $15\mu\text{m}^{-1}$ 。另外,作为上限值,并无特别限制,但是 $50\mu\text{m}^{-1}$ 以下的情况较多。

[0317] <<工序4>>

[0318] 工序4为在工序5之后,对已实施光照射的组合物层实施固化处理而固定液晶化合物的取向状态以形成沿厚度方向具有多个液晶化合物的取向状态不同的区域的光学各向异性层的工序。通过实施本工序,组合物层中的液晶化合物的取向状态被固定,作为结果可以形成规定的光学各向异性层。另外,例如在对上述图3所示的组合物层12实施固化处理的情况下,可以形成沿厚度方向具有将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第1区域和将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第2区域的光学各向异性层。

[0319] 固化处理的方法并无特别限制,可以举出光固化处理及热固化处理。其中,优选为光照射处理,更优选为紫外线照射处理。

[0320] 紫外线照射利用紫外线灯等光源。

[0321] 光(例如,紫外线)的照射量并无特别限制,但是通常优选为 $100\sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右。

[0322] 在实施固化处理而获得的光学各向异性层中,液晶化合物的取向状态被固定。

[0323] 另外,“已固定”的状态为液晶化合物的取向被保持的状态最典型且优选的方式。并不限于此,具体而言,更优选为在通常为 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 、更严酷的条件下为 $-30\sim 70^\circ\text{C}$ 的温度范围内,在层中没有流动性,并且在不会因外场或外力而使取向形态发生变化的情况下能够稳定地保持被固定的取向形态的状态。

[0324] 另外,在光学各向异性层中,最终层中的组合物不再需要显示液晶性。

[0325] 在上述图3所示的方式中,制作沿厚度方向具有将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴向右扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第1区域和将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第2区域的光学各向异性层,但是本发明并不限于上述方式。

[0326] 例如,液晶化合物的扭曲取向也可以为左扭曲。即,液晶化合物的扭曲取向的方向可以为左扭曲(逆时针扭曲),也可以为右扭曲(顺时针扭曲)。

[0327] 另外,作为液晶化合物的取向状态的特定方法,可以举出公知的方法。例如,可以举出利用偏振光显微镜观察光学各向异性层的截面来确定液晶化合物的取向状态的方法。

[0328] 并且,在图3所示的方式中,光学各向异性层具有2个液晶化合物的取向状态不同的区域,但是本发明并不限于上述方式,光学各向异性层可以具有3个以上的液晶化合物的取向状态不同的区域。

[0329] 在光学各向异性层具有2个液晶化合物的取向状态不同的区域的情况下,2个区域中厚度厚的区域的厚度与2个区域中厚度薄的区域的厚度之比并无特别限制,但是优选为0.1~9,更优选为0.2~4。

[0330] 另外,在2个区域的厚度相同的情况下,上述比成为1。

[0331] 并且,光学各向异性层可以为沿厚度方向具有将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第1区域和将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴以与第1区域不同的扭曲角度扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第2区域的光学各向异性层。

[0332] 作为形成如上所述的液晶化合物的扭曲角的角度不同的区域的方法,例如可以举出增大通过上述工序1形成的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值(例如,0.5 μm^{-1} 以上、优选超过1.9 μm^{-1})的方法。在通过工序1形成的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值大的情况下,首先,如图6所示,在实施了工序2的组合物层120中,液晶化合物沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向。若对这种组合物层实施上述工序(尤其,工序3),则在氧浓度低的组合物层中的区域(图7中的下侧区域120A)中液晶化合物的扭曲取向直接被固定而在氧浓度高的组合物层中的区域(图7中的上侧区域120B)中螺旋扭转力发生变化,从而在实施工序5之后,作为结果,能够形成液晶化合物的扭曲角的角度不同的区域。

[0333] 以下,关于形成液晶化合物的扭曲角的角度不同的区域的方法,参考图8及图9对手性试剂的作用机制进行补充。在图8及图9所涉及的说明中,为了方便,在组合物层中存在引起左旋的螺旋的手性试剂A和引起右旋的螺旋的手性试剂B,并且未曝光时的手性试剂A的螺旋扭转力的绝对值与未曝光时的手性试剂B的螺旋扭转力的绝对值的关系为未曝光时的手性试剂A的螺旋扭转力的绝对值>未曝光时的手性试剂B的螺旋扭转力的绝对值,手性试剂A为通过曝光而螺旋扭转力的绝对值减少的手性试剂。

[0334] 在图8及图9中,进行光照射之前的组合物层中的手性试剂A与手性试剂B的关系对应于光照射量为0的时点,并且为“手性试剂A的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂A的浓度(质量%)”的绝对值>“手性试剂B的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂B的浓度(质量%)”的绝对值的状态。即,经过了工序2的组合物层中的液晶化合物成为通过相当于“手性试剂A的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂A的浓度(质量%)”的绝对值与“手性试剂B的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂B的浓度(质量%)”的绝对值的差分的螺旋扭转力,沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴向

手性试剂A扭转的螺旋的方向(-)扭曲取向的状态。若对这种状态的组合物层实施工序3,则如图8所示,在根据光照射量而手性试剂A的螺旋扭转力减少的情况下,如图9所示,照射量越大,向手性试剂B扭转的螺旋的方向(+)的螺旋扭转力越大。作为该结果,如上所述,在氧浓度低的组合物层中的区域(图7中的下侧区域120A)中液晶化合物的扭曲取向直接被固定而在氧浓度高的组合物层中的区域(图7中的上侧区域120B)中螺旋扭转力发生变化,从而在实施工序5之后,作为结果,能够形成液晶化合物的扭曲角的角度不同的区域。

[0335] 另外,在上述图8及图9中,对使用通过光照射而螺旋扭转力减少的手性试剂作为手性试剂A的方式进行了说明,但是并不限于该方式。例如,可以使用通过光照射而螺旋扭转力增加的手性试剂作为手性试剂A。此时,通过光照射而手性试剂A扭转的螺旋扭转力变大,液晶化合物能够获得向手性试剂A扭转的旋转方向进一步扭曲的扭曲取向的状态。

[0336] 所形成的光学各向异性层中的光学特性并无特别限制,根据用途选择最佳的值。以下,作为一例,对通过上述步骤制作的光学各向异性层的情况进行详细叙述,所述光学各向异性层沿厚度方向具有将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第1区域和将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第2区域。

[0337] 在将上述光学各向异性层的第1区域的厚度设为 d_1 且将在波长550nm下进行测量的第1区域的折射率各向异性设为 Δn_1 的情况下,从能够将光学各向异性层优选适用于圆偏振片的观点而言,第1区域优选满足以下的式(1-1)。

[0338] 式(1-1) $100\text{nm} \leq \Delta n_1 d_1 \leq 240\text{nm}$

[0339] 其中,更优选满足式(1-2),进一步优选满足式(1-3)。

[0340] 式(1-2) $120\text{nm} \leq \Delta n_1 d_1 \leq 220\text{nm}$

[0341] 式(1-3) $140\text{nm} \leq \Delta n_1 d_1 \leq 200\text{nm}$

[0342] 另外,折射率各向异性 Δn_1 表示第1区域的折射率各向异性。

[0343] 第1区域中的液晶化合物的扭曲角的绝对值并无特别限制,但是从能够将光学各向异性层优选适用于圆偏振片的观点而言,优选为 $60 \sim 120^\circ$,更优选为 $70 \sim 110^\circ$ 。

[0344] 另外,首先,液晶化合物扭曲取向是指以第1区域的厚度方向为轴,从第1区域的一个表面(图3中的基板10侧的表面)至另一个表面(图3中的与基板10侧相反的一侧的表面)为止的液晶化合物扭曲。因此,上述扭曲角表示第1区域的一个表面上的液晶化合物的分子轴(在棒状液晶化合物的情况下为长轴)与第1区域的另一个表面上的液晶化合物的分子轴所形成的角度。

[0345] 关于扭曲角的测量方法,使用Axometrics公司的Axoscan,并使用Axometrics公司的装置分析软件进行测量。

[0346] 并且,在将上述光学各向异性层的第2区域的厚度设为 d_2 且将在波长550nm下进行测量的第2区域的折射率各向异性设为 Δn_2 的情况下,从能够将光学各向异性层优选适用于圆偏振片的观点而言,第2区域优选满足以下的式(2-1)。

[0347] 式(2-1) $100\text{nm} \leq \Delta n_2 d_2 \leq 240\text{nm}$

[0348] 其中,更优选满足式(2-2),进一步优选满足式(2-3)。

[0349] 式(2-2) $120\text{nm} \leq \Delta n_2 d_2 \leq 220\text{nm}$

[0350] 式(2-3) $140\text{nm} \leq \Delta n_2 d_2 \leq 200\text{nm}$

[0351] 另外,折射率各向异性 Δn_2 表示第2区域的折射率各向异性。

[0352] 第2区域为将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成的区域。均匀取向的定义如上所述。

[0353] 另外, $\Delta n1d1$ 与 $\Delta n2d2$ 之差并无特别限制,但是从能够将光学各向异性层优选适用于圆偏振片的观点而言,优选为-50~50nm,更优选为-30~30nm。

[0354] 并且,如上述方式,在利用本制造方法而形成的光学各向异性层沿厚度方向具有2个液晶化合物的取向状态不同的区域的情况下(以下,将2个区域称为区域X及区域Y。),区域X的区域Y侧的表面上的慢轴与区域Y的区域X侧的表面上的慢轴平行的情况较多。

[0355] 光学各向异性层中的光学特性并不限定于上述方式,例如在光学各向异性层沿厚度方向具有2个液晶化合物的取向状态不同的区域的情况下,优选2个区域分别满足日本专利第5960743号的权利要求1所述的第1光学各向异性层及第2光学各向异性层的光学特性(液晶化合物的扭曲角、 Δnd 、ReB、慢轴的关系)。

[0356] 并且,作为其他方式,在光学各向异性层沿厚度方向具有2个区域的情况下,优选2个区域满足日本专利第5753922号中所记载的第1光学各向异性层及第2光学各向异性层的光学特性(液晶化合物的扭曲角、 $\Delta n1d1$ 、 $\Delta n2d2$ 、慢轴的关系)。

[0357] 光学各向异性层优选表示逆波长色散性。

[0358] 即,光学各向异性层的波长450nm下进行测量的面内延迟即Re(450)、光学各向异性层的波长550nm下进行测量的面内延迟即Re(550)及光学各向异性层的波长650nm下进行测量的面内延迟即Re(650)优选处于 $Re(450) \leq Re(550) \leq Re(650)$ 的关系。

[0359] 光学各向异性层的光学特性并无特别限制,但是优选作为 $\lambda/4$ 板而发挥功能。

[0360] $\lambda/4$ 板为具有将某一特定的波长的直线偏振光转换成圆偏振光(或者,将圆偏振光转换成直线偏振光)的功能的板,并且是指特定的波长 λ nm下的面内延迟Re(λ)满足 $Re(\lambda) = \lambda/4$ 的板(光学各向异性层)。

[0361] 该式只要在可见光区域中的任一波长(例如,550nm)下实现即可,但是优选波长550nm下的面内延迟Re(550)满足 $110nm \leq Re(550) \leq 180nm$ 的关系。

[0362] (光学各向异性层的制造方法的第2实施方式)

[0363] 光学各向异性层的制造方法的第2实施方式包括以下的工序1、工序2、工序3及工序4。其中,在第2实施方式中,在加热条件下实施工序3。

[0364] 工序1:使用第1实施方式的液晶组合物在基板上形成组合物层的工序

[0365] 工序2:对组合物层实施加热处理以使组合物层中的液晶化合物取向的工序

[0366] 工序3:在工序2之后,在氧浓度为1体积%以上的条件下,并在加热条件下,对组合物层进行光照射的工序

[0367] 工序4:对已实施光照射的组合物层实施固化处理而固定液晶化合物的取向状态以形成沿厚度方向具有多个液晶化合物的取向状态不同的区域的光学各向异性层的工序

[0368] 除了在第2实施方式中不实施工序5而在加热条件下实施工序3的观点以外,第2实施方式和第1实施方式实施相同的处理。

[0369] 以下,仅对第2实施方式的工序3(尤其,加热处理)进行说明。

[0370] 在第2实施方式中,工序3在加热条件下实施。

[0371] 作为加热处理的条件,根据所使用的液晶化合物选择最佳的条件。

[0372] 其中,作为加热温度,35~250°C的情况较多,50~150°C的情况更多,超过50°C且

150℃以下的情况更多,60~130℃的情况尤其多。

[0373] 作为加热时间,0.01~60分钟的情况较多,0.03~5分钟的情况更多。

[0374] 在第2实施方式中,通过在工序3中实施加热处理,能够在不另外实施加热工序的情况下形成如图3所示的组合物层。

[0375] <第2实施方式的液晶组合物及使用了液晶组合物的光学各向异性层的制造方法>

[0376] (第2实施方式的液晶组合物)

[0377] 第2实施方式的液晶组合物包含至少包含手性试剂A及手性试剂B的手性试剂。在第1实施方式的液晶组合物中,手性试剂B为扭转与手性试剂A扭转的螺旋的螺旋方向相同的螺旋且即使照射波长365nm的光,螺旋扭转力也不会发生变化的手性试剂(非感光性手性试剂)。

[0378] 在第2实施方式的液晶组合物中,关于手性试剂B的除了上述特性以外的方式,如上所述。

[0379] 除了液晶组合物不同的点以外,使用了第2实施方式的液晶组合物的光学各向异性层的制造方法与使用了上述第1实施方式的液晶组合物的光学各向异性层的制造方法相同。

[0380] 以下,仅对使用第2实施方式的液晶组合物来制造光学各向异性层时的手性试剂的作用机制进行说明。

[0381] 在以下图10及图11所涉及的说明中,为了方便,在组合物层中存在引起左旋的螺旋的手性试剂A和引起左旋的螺旋的手性试剂B,手性试剂A为通过曝光而螺旋扭转力的绝对值减少的手性试剂。

[0382] 在使用第2实施方式的液晶组合物实施使用了上述第1实施方式的液晶组合物的光学各向异性层的制造方法的第1实施方式及第2实施方式的情况下,经过了工序2的组合物层中的液晶化合物成为通过相当于“手性试剂A的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂A的浓度(质量%)”的绝对值与“手性试剂B的螺旋扭转力(μm^{-1}) \times 手性试剂B的浓度(质量%)”的绝对值的相加量的螺旋扭转力,沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴向手性试剂A及手性试剂B扭转的螺旋的方向(-)扭曲取向的状态。

[0383] 若对这种状态的组合物层实施工序3,则如图10所示,在根据光照射量而手性试剂A的螺旋扭转力减少的情况下,如图11所示,照射量越大,向与手性试剂A及手性试剂B扭转的螺旋的方向相反的螺旋方向(+)的螺旋扭转力越大。作为该结果,能够形成如图7所示的液晶化合物的扭曲角的角度不同的区域。即,在氧浓度低的组合物层中的区域(图7中的下侧区域120A)中液晶化合物的扭曲取向直接被固定而在氧浓度高的组合物层中的区域(图7中的上侧区域120B)中螺旋扭转力发生变化,从而在实施工序5之后,作为结果,能够形成液晶化合物的扭曲角的角度不同的区域。

[0384] 另外,在上述图10及图11中,对使用通过光照射而螺旋扭转力减少的手性试剂作为手性试剂A的方式进行了说明,但是并不限于该方式。例如,可以使用通过光照射而螺旋扭转力增加的手性试剂作为手性试剂A。此时,通过光照射而手性试剂A扭转的螺旋扭转力变大,液晶化合物能够获得向与手性试剂A及手性试剂B扭转的螺旋的方向相同的螺旋方向(-)进一步扭曲的扭曲取向的状态。

[0385] [用途]

[0386] 上述光学各向异性层能够适用于各种用途。

[0387] (层叠体)

[0388] 光学各向异性层能够与各种部件组合。

[0389] 例如,上述光学各向异性层可以与其他光学各向异性层组合。即,如图12所示,可以制作包括基板10、通过上述制造方法而制造的光学各向异性层20及其他光学各向异性层22的层叠体24。另外,图12中所记载的层叠体24包括基板10,但是在层叠体中可以不包括基板。

[0390] 其他光学各向异性层并无特别限制,例如可以举出A板(正A板及负A板)及C板(正C板及负C板)。其中,从容易适用于后述各种用途(例如,圆偏振片)的观点而言,优选为C板。

[0391] C板的波长550nm下的厚度方向的延迟的绝对值的范围并无特别限制,但是优选为5~300nm,更优选为10~200nm。

[0392] 另外,在本说明书中,A板及C板如下定义。

[0393] A板具有正A板(正的A板)和负A板(负的A板)这2种,在将膜面内的慢轴方向(在面内的折射率最大的方向)的折射率设为 n_x 、将在面内与面内的慢轴正交的方向的折射率设为 n_y 、将厚度方向的折射率设为 n_z 时,正A板满足式(A1)的关系,负A板满足式(A2)的关系。另外,正A板的 R_{th} 表示正值,负A板的 R_{th} 表示负值。

[0394] 式(A1) $n_x > n_y \approx n_z$

[0395] 式(A2) $n_y < n_x \approx n_z$

[0396] 另外,上述“ \approx ”不仅包括两者完全相同的情况,还包括两者实际上相同的情况。所谓“实际上相同”是指,例如 $(n_y - n_z) \times d$ (其中, d 为膜的厚度)为-10~10nm、优选为-5~5nm的情况也包含在“ $n_y \approx n_z$ ”中, $(n_x - n_z) \times d$ 为-10~10nm、优选为-5~5nm的情况也包含在“ $n_x \approx n_z$ ”中。

[0397] C板存在正C板(正的C板)和负C板(负的C板)这2种,正C板满足式(C1)的关系,负C板满足式(C2)的关系。另外,正C板的 R_{th} 表示负值,负C板的 R_{th} 表示正值。

[0398] 式(C1) $n_z > n_x \approx n_y$

[0399] 式(C2) $n_z < n_x \approx n_y$

[0400] 另外,上述“ \approx ”不仅包括两者完全相同的情况,还包括两者实际上相同的情况。所谓“实际上相同”是指,例如 $(n_x - n_y) \times d$ (其中, d 为膜的厚度)为0~10nm、优选为0~5nm的情况也包含在“ $n_x \approx n_y$ ”中。

[0401] 上述层叠体的制造方法并无特别限制,可以举出公知的方法。例如,可以举出将通过上述制造方法而获得的光学各向异性层与其他光学各向异性层(例如,C板)进行层叠而获得层叠体的方法。作为上述层叠的方法,可以将另外制作的其他光学各向异性层贴合于通过上述制造方法而获得的光学各向异性层上,也可以在通过上述制造方法而获得的光学各向异性层上涂布用于形成其他光学各向异性层的组合物而形成其他光学各向异性层。

[0402] 并且,利用上述制造方法而形成的光学各向异性层可以与偏振器组合。即,如图13所示,可以制作包括基板10、通过上述制造方法而形成的光学各向异性层20及偏振器26的带偏振器的光学各向异性层28。在图13中,在基板10上配置有偏振器26,但是并不限于该方式,也可以在光学各向异性层20上配置有偏振器26。

[0403] 并且,图13中所记载的带偏振器的光学各向异性层28包括基板10,但是在带偏振

器的光学各向异性层中也可以不包括基板。

[0404] 将光学各向异性层与偏振器进行层叠时的位置关系并无特别限制,但是在光学各向异性层沿厚度方向具有将沿着沿厚度方向延伸的螺旋轴扭曲取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第1区域和将均匀取向的液晶化合物的取向状态固定而成的第2区域的情况下,从能够将光学各向异性层优选适用于圆偏振片等的观点而言,第2区域的面内慢轴与偏振器的吸收轴所形成的角度的绝对值优选为 $5 \sim 25^\circ$,更优选为 $10 \sim 20^\circ$ 。

[0405] 并且,在上述第2区域的面内慢轴与偏振器的吸收轴所形成的角度为负时,优选第1区域中的液晶化合物的扭曲角度也为负,在上述第2区域的面内慢轴与偏振器的吸收轴所形成的角度为正时,优选第1区域中的液晶化合物的扭曲角度也为正。

[0406] 另外,在从偏振器侧可见时,上述面内慢轴与偏振器所形成的角度为负的情况表示以偏振器的吸收轴为基准,面内慢轴的旋转角度为顺时针的情况,在从偏振器侧可见时,上述面内慢轴与偏振器所形成的角度为正的情况表示以偏振器的吸收轴为基准,面内慢轴的旋转角度为逆时针的情况。

[0407] 并且,关于液晶化合物的扭曲角度,以在表面侧(正前方侧)的液晶化合物的取向轴方向为基准,将里侧的液晶化合物的取向轴方向为顺时针(右转)时表示为负,将逆时针(左转)时表示为正。

[0408] 偏振器只要为具有将自然光转换成特定的直线偏振光的功能的部件即可,例如可以举出吸收型偏振器。

[0409] 偏振器的种类并无特别限制,能够利用通常使用的偏振器,例如可以举出碘系偏振器、利用了二色性染料的染料系偏振器及多烯系偏振器。碘系偏振器及染料系偏振器通常通过使碘或二色性染料吸附于聚乙烯醇上并延伸来制作。

[0410] 另外,在偏振器的单面或两面上可以配置有保护膜。

[0411] 上述带偏振器的光学各向异性层的制造方法并无特别限制,可以举出公知的方法。例如,可以举出将通过上述制造方法而获得的光学各向异性层与偏振器进行层叠而获得带偏振器的光学各向异性层的方法。

[0412] 另外,在上述对将光学各向异性层与偏振器进行层叠的方式进行了叙述,但是在本发明中,也可以将上述层叠体与偏振器进行层叠而制造带偏振器的层叠体。

[0413] 光学各向异性层能够适用于各种用途。例如,光学各向异性层能够优选适用于圆偏振片,也能够将上述带偏振器的光学各向异性层用作圆偏振片。

[0414] 具有上述结构的圆偏振片优选用于如液晶显示装置(LCD)、等离子显示面板(PDP)、电致发光显示器(ELD)及阴极射线管显示装置(CRT)的图像显示装置的防反射用途,能够提高显示光的对比度比。

[0415] 例如,可以举出在有机EL显示装置的光取出面侧使用了本发明的圆偏振片的方式。另外,在将本发明的圆偏振片适用于有机EL显示装置的光取出面侧的情况下,本发明的圆偏振片作为有机EL显示器用圆偏振片而发挥功能。此时,外光通过偏振膜而成为直线偏振光,接着穿过光学各向异性层而成为圆偏振光。在圆偏振光被金属电极反射时圆偏振光状态反转,在再次穿过光学各向异性层时,成为从入射时倾斜 90° 的直线偏振光而到达偏振膜并被吸收。作为结果,能够抑制外光的影响。

[0416] 其中,上述带偏振器的光学各向异性层或带偏振器的层叠体优选适用于有机EL显

示装置。即,带偏振器的光学各向异性层或带偏振器的层叠体优选配置于有机EL显示装置的有机EL面板上并适用于防反射用途。

[0417] 有机EL面板为在阳极、阴极这一对电极之间形成发光层或包括发光层的多个有机化合物薄膜的部件,除了发光层以外还可以具有空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层及保护层等,并且这些各层可以分别具备其他功能。关于各层的形成,能够分别使用各种材料。

[0418] (光学膜)

[0419] 本发明也涉及一种光学膜。

[0420] 本发明的光学膜包括基板和光学各向异性层,所述光学各向异性层由配置于基板上的本发明的液晶组合物形成。

[0421] 作为上述基板,并无特别限制,但是优选使用在上段部的(使用了液晶组合物的光学各向异性层的制造方法)中所说明的基板10。

[0422] 本发明的光学膜可以具有除了基板和光学各向异性层以外的其他结构。

[0423] 另外,作为本发明的光学膜的具体的结构,除了由基板和使用本发明的液晶组合物而形成的光学各向异性层构成的层叠体以外,可以举出与上述层叠体相同的结构,其优选方式也相同。

[0424] 实施例

[0425] 以下,根据实施例对本发明进一步进行详细说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等,只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围不应被以下所示的实施例做限定性解释。

[0426] [液晶组合物的制备]

[0427] 混合表1中所记载的成分和甲基乙基酮(MEK)以使固体成分浓度成为30质量%,从而制备了液晶组合物。另外,固体成分是指除了溶剂以外的成分,其性状即使为液状,也视为固体成分。

[0428]

[表 1]

各种成分	详细成分	手性试剂物性			组成物中的质量比 [phr]																
		波长365nm下的 摩尔吸光系数 [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]	螺旋感	螺旋扭 转力变 化量	实施例																
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	比较例				
液晶化合物	化合物C-1	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1	2	3	4
引发剂	Omnirad 907 (IGM Resins B.V.制)	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
聚合抑制剂	Irganox 1010 (BASF公司制)	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
取向剂	化合物S-1	-	-	-	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	化合物B-1	E	左	D	0.50	0.90	0.52	-	-	-	-	0.51	0.70	0.42	0.42	0.30	1.70	3.90	1.80	-	-
	化合物B-2	E	左	D	-	-	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
手性试剂B	PaliocolorLC-756 (BASF公司制)	E	右	D	-	-	-	0.35	0.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.60
	化合物B-3	D	左	C	-	-	-	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.42
	化合物A-1	A	右	A	0.42	0.76	-	0.42	0.42	0.42	0.42	-	-	-	-	0.09	1.43	3.27	-	-	-
	化合物A-2	A	右	A	-	-	0.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物A-3	B	右	A	-	-	-	-	-	-	0.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
手性试剂A	化合物A-4	C	右	A	-	-	-	-	-	-	-	-	0.43	-	-	-	-	-	-	-	1.09
	化合物A-5	C	右	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.43	-	-	-	-	-	-	-
	化合物A-6	B	右	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.53	-	-	-	-	-	-
	化合物A-7	A	左	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-	-

[0429] 以下示出表1所示的液晶组合物中所包含的各种成分。

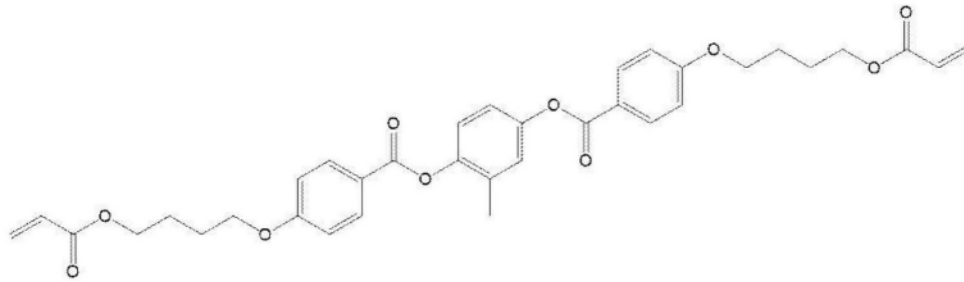
[0430] (液晶化合物)

[0431] 以下示出表1所示的液晶组合物中所使用的液晶化合物(化合物LC-1)。

[0432] (化合物LC-1)

[0433] [化学式16]

[0434]



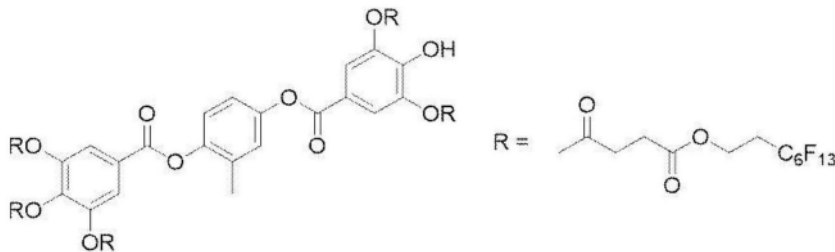
[0435] (取向剂)

[0436] 以下示出表1所示的液晶组合物中所使用的取向剂(化合物S-1)。

[0437] (化合物S-1)

[0438] [化学式17]

[0439]

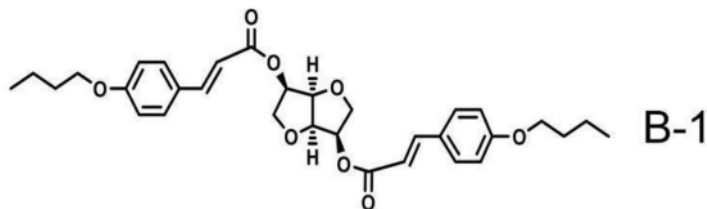


[0440] (手性试剂B)

[0441] 以下示出表1所示的液晶组合物中所使用的手性试剂B(化合物B-1 ~ B-3)。

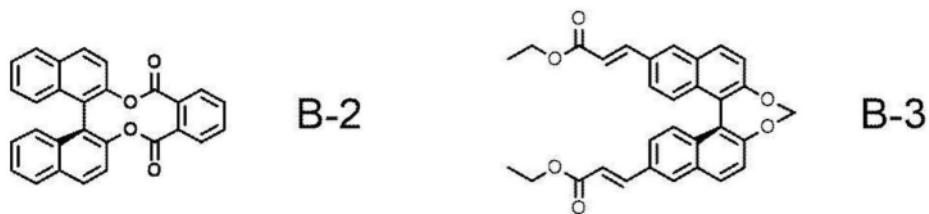
[0442] [化学式18]

[0443]



[0444] [化学式19]

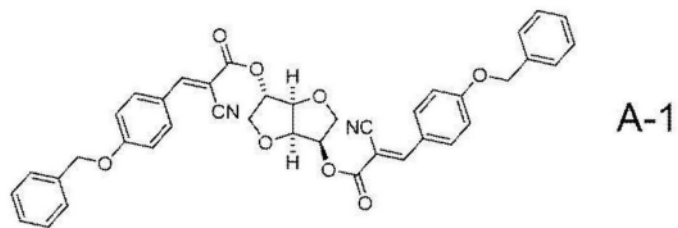
[0445]



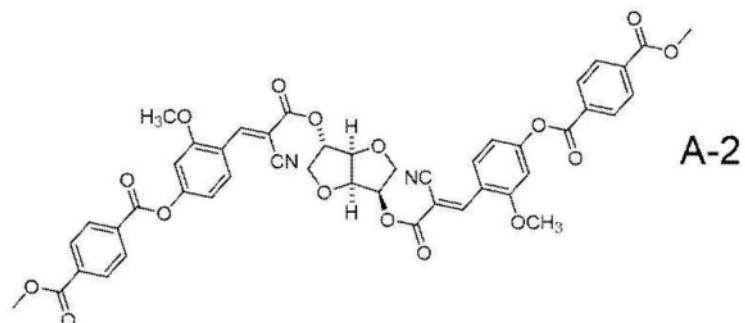
[0446] (手性试剂A)

[0447] 以下示出表1所示的液晶组合物中所使用的手性试剂A(化合物A-1 ~ A-7)。

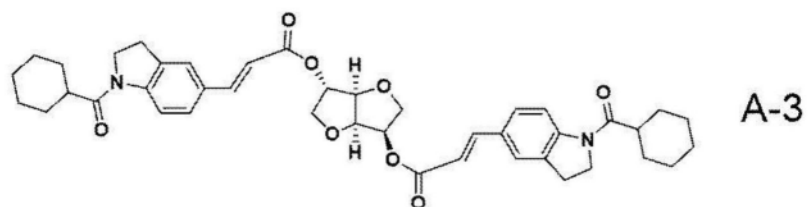
[0448] [化学式20]



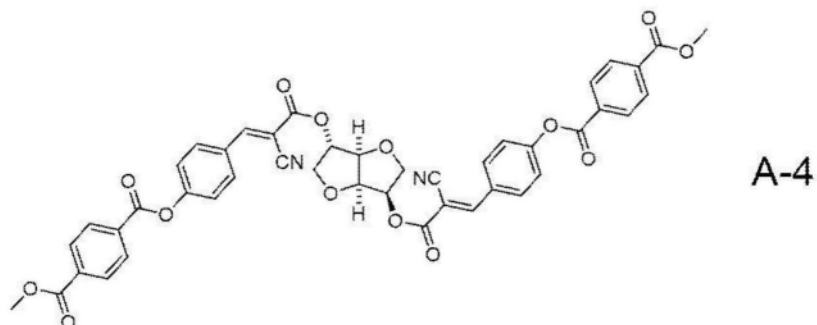
[0449]



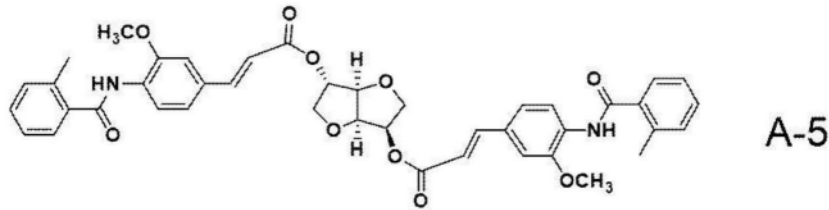
[0450] [化学式21]



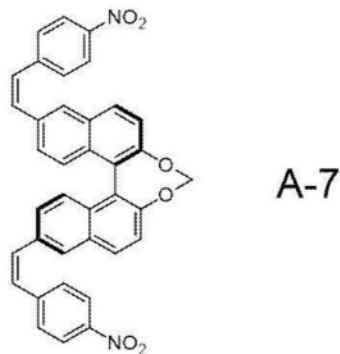
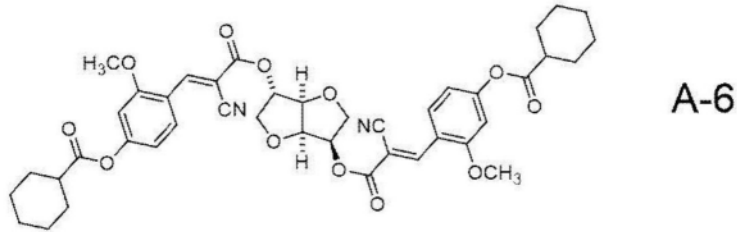
[0451]



[0452] [化学式22]



[0453]



[0454] [手性试剂物性的测量]

[0455] 对表1所示的液晶组合物中所使用的各手性试剂测量了以下的物性。

[0456] (波长365nm的光中的摩尔吸光系数的测量)

[0457] 准确称取手性试剂1.00mg,并将其溶解于乙腈中而成为100mL。使用分光仪(SHIMADZU CORPORATION制UV-3100)测量了波长365nm的光中的摩尔吸光系数(以下“简称为 ϵ_{365} ”) [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]。

[0458] <<摩尔吸光系数>>

[0459] “A”: ϵ_{365} 为30000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] 以上。[0460] “B”: ϵ_{365} 为15000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] 以上且小于30000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]。[0461] “C”: ϵ_{365} 为5000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] 以上且小于15000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]。[0462] “D”: ϵ_{365} 为1000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] 以上且小于5000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]。[0463] “E”: ϵ_{365} 小于1000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]。

[0464] (螺旋感及螺旋扭转力变化量的测量)

[0465] 混合液晶化合物LC-1和手性试剂之后,向所获得的混合物中加入溶剂,从而制备了下述组成的试样溶液。

[0466] • 液晶化合物(上述化合物LC-1) 100质量份

[0467] • 手性试剂(表1中所记载的各手性试剂) 5.0质量份

[0468] • 溶剂(MEK/环己酮=90/10(质量比)) 溶解物浓度成为30质量%的量

[0469] 接着,将聚酰亚胺取向膜SE-130(Nissan Chemical Corporation制)涂布于清洗后的玻璃基板上而形成了涂膜。将所获得的涂膜进行烧结之后,进行摩擦处理,从而制作了带取向膜的基板。在转速1000rpm、10秒钟的条件下将30 μ L的上述试样溶液旋涂于该取向膜

的摩擦处理面上之后,在90℃下熟化1分钟,从而获得了液晶层。

[0470] 使用分光仪(SHIMADZU CORPORATION制UV-3100)测量液晶层的中心反射波长(曝光前的中心反射波长)。并且,根据入射了左右的圆偏振光时的反射率的差,确认了手性试剂的螺旋感。

[0471] 接着,对液晶层以30mW/cm²的照度照射波长365nm的光1秒钟之后,测量了中心反射波长(曝光后的中心反射波长)。

[0472] 通过下述式(1)计算出螺旋扭转力变化量[μm^{-1}]。

[0473] 式(1):螺旋扭转力变化量 = (液晶化合物的平均折射率) / {(手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%)) × (曝光前的中心反射波长(nm))} - (液晶化合物的平均折射率) / {(手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%)) × (曝光后的中心反射波长(nm))} [μm^{-1}]

[0474] 另外,在上述式(1)中,假设“液晶化合物的平均折射率”为1.55并进行计算。

[0475] <<螺旋扭转力变化量>>

[0476] “A”:螺旋扭转力变化量为30[μm^{-1}]以上。

[0477] “B”:螺旋扭转力变化量为20[μm^{-1}]以上且小于30[μm^{-1}]。

[0478] “C”:螺旋扭转力变化量为5[μm^{-1}]以上且小于20[μm^{-1}]。

[0479] “D”:螺旋扭转力变化量小于5[μm^{-1}]。

[0480] [液晶组合物物性的测量]

[0481] (加权平均螺旋扭转力(加权平均HTP)、加权平均螺旋扭转力变化量及扭曲角变更系数的测量)

[0482] <光学各向异性层的制作>

[0483] 将聚酰亚胺取向膜SE-130(Nissan Chemical Corporation制)涂布并烧结于清洗后的玻璃基板上,并进行摩擦处理,从而制作了带取向膜的基板。在该取向膜的摩擦处理面上,在1000rpm、10秒钟的条件下,将表1中所记载的液晶组合物30 μL 旋涂于玻璃基板上,从而形成了组合物层1(对应于工序1)。

[0484] 接着,将所获得的组合物层在90℃下熟化1分钟,从而形成了液晶层1(对应于工序2)。另外,通过该加热而组合物层的棒状液晶化合物沿规定方向取向。

[0485] 其中,使用AxoScan(Axometrics公司制)测量了所获得的液晶层1的膜厚及扭曲角。

[0486] 并且,通过下述式(2)计算出曝光前的加权平均螺旋扭转力。

[0487] 式(2):(加权平均螺旋扭转力) = 1 / {(360/扭曲角[°]) × 膜厚[μm] × 手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量%)} [μm^{-1}]

[0488] <<曝光前的加权平均螺旋扭转力>>

[0489] “A”:加权平均螺旋扭转力小于0.5 μm^{-1} [μm^{-1}]。

[0490] “B”:加权平均螺旋扭转力为0.5 μm^{-1} 以上[μm^{-1}]。

[0491] 之后,在大气下,使用365nm的LED灯(Acroedge Co.,Ltd.制),对液晶层1实施了紫外线照射(以30mW/cm²的照度曝光1秒钟)(对应于工序3)。

[0492] 接着,将曝光后的液晶层1在90℃下加热了60秒钟(对应于工序5)。

[0493] 通过上述步骤制作了具有基板和配置于基板上的光学各向异性层的光学膜。

[0494] 其中,使用AxoScan(Axometrics公司制),在通过上述步骤形成的光学各向异性层的面内方向上的任意10处测量了膜厚及扭曲角。并且,根据所获得的扭曲角的测量值计算出平均值和标准偏差。另外,在计算平均值时使用了Excel的AVERAGE函数,在计算标准偏差时使用了STDEVP函数。

[0495] 接着,以所获得的扭曲角的平均值为基础,通过下述式(3)计算出加权平均螺旋扭转力变化量。

[0496] 式(3): (加权平均螺旋扭转力变化量) = $|1/\{(360/\text{曝光前的扭曲角}) \times \text{曝光前的膜厚}[\mu\text{m}] \times \text{手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量\%)}\} - 1/\{(360/\text{曝光后的扭曲角}) \times \text{曝光后的膜厚}[\mu\text{m}] \times \text{手性试剂相对于液晶组合物中的固体成分总量的浓度(质量\%)}\}| [\mu\text{m}^{-1}]$

[0497] <<加权平均螺旋扭转力变化量>>

[0498] “A”:变化量为 $15[\mu\text{m}^{-1}]$ 以上。

[0499] “B”:变化量为 $10[\mu\text{m}^{-1}]$ 以上且小于 $15[\mu\text{m}^{-1}]$ 。

[0500] “C”:变化量小于 $10[\mu\text{m}^{-1}]$ 。

[0501] 而且,根据所获得的扭曲角的平均值和标准偏差,通过下述式(4)计算出曝光后的扭曲角的变动系数。

[0502] 式(4)变动系数 = 标准偏差/平均值 $\times 100[\%]$

[0503] <<扭曲角的变动系数>>

[0504] “A”:变动系数小于2%。

[0505] “B”:变动系数为2%以上且小于4%。

[0506] “C”:变动系数为4%以上且小于7%。

[0507] “D”:变动系数为7%以上且小于10%。

[0508] “E”:变动系数为10%以上。

[0509] <<曝光前后的取向变化>>

[0510] 关于光学各向异性层的取向状态(扭曲取向或均匀取向),在基于AxoScan(Axometrics公司制)的扭曲角的测量结果中,将扭曲角约为 0° 的情况设为均匀取向,将扭曲角为正的情况设为右扭曲取向,将扭曲角为负的情况设为左扭曲取向。

[0511] 将表2示于以下。

[0512]

[表 2]

	实施例												比较例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	
曝光前的加权平均螺旋扭转力	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	
加权平均螺旋扭转力变化量	A	A	A	A	A	B	A	B	C	C	B	A	A	A	A	C	
扭曲角变动系数	A	B	A	A	A	A	B	C	C	C	B	A	A	D	E	E	
曝光前后的取向变化	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	扭曲取向 (右) ↓ 扭曲取向 (右)	扭曲取向 (右) ↓ 扭曲取向 (右)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	扭曲取向 (右) ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (左)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (右)	均匀取向 ↓ 扭曲取向 (右)

[0513] 根据表1的结果,明确由实施例的液晶组合物形成的光各向异性层的扭曲角变动系数小。

[0514] 并且,可知若将实施例1、实施例2、比较例1及比较例2进行比较,则光学活性化合物A的配合量越少,扭曲角变动系数越小。

[0515] 实施例5、实施例6为光学活性化合物A扭转的螺旋的螺旋方向与光学活性化合物B扭转的螺旋的螺旋方向相同时的方式。此时,曝光前后的取向变化成为从扭曲取向向扭曲取向的变化。可知通过改变光学活性化合物A与光学活性化合物B的配合比,能够任意控制液晶组合物的加权平均螺旋扭转力变化量。

[0516] 实施例12为光学活性化合物A扭转的螺旋的螺旋方向与光学活性化合物B扭转的螺旋的螺旋方向相反,并且曝光前的加权平均螺旋扭转力为 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 以上时的方式。此时,曝光前后的取向变化成为从扭曲取向向扭曲取向的变化,但是与实施例5、实施例6不同,曝光前后的螺旋方向发生变化。换言之,根据实施例12的液晶组合物,可知在曝光后能够变为螺旋方向相反的扭曲取向(另外,根据光学活性化合物A和光学活性化合物B的种类及配合比,与实施例5、实施例6相同地,也能够变为螺旋方向相同的扭曲取向。)

[0517] 并且,除了实施例5、实施例6、实施例12以外为光学活性化合物A扭转的螺旋的螺旋方向与光学活性化合物B扭转的螺旋的螺旋方向相反,并且曝光前的加权平均螺旋扭转力小于 $0.5\mu\text{m}^{-1}$ 时的方式。可知在上述方式的情况下,能够引起从均匀取向向扭曲取向的变化。

[0518] 并且,根据实施例9、实施例10的结果,可知在光学活性化合物A的波长365nm的光中的摩尔吸光系数小的情况下,液晶组合物的加权平均螺旋扭转力变化量变小,扭曲角变动系数变大。

[0519] 另一方面,确认了由比较例的液晶组合物形成的光各向异性层在面内方向上的扭曲角变动系数大。另外,比较例的光学各向异性层的面内方向上的扭曲角变动系数大表示例如如图14所示,在光学各向异性层的面内方向上的不同的位置(P1及P2)上扭曲角显著不同。

[0520] [光学膜的制作]

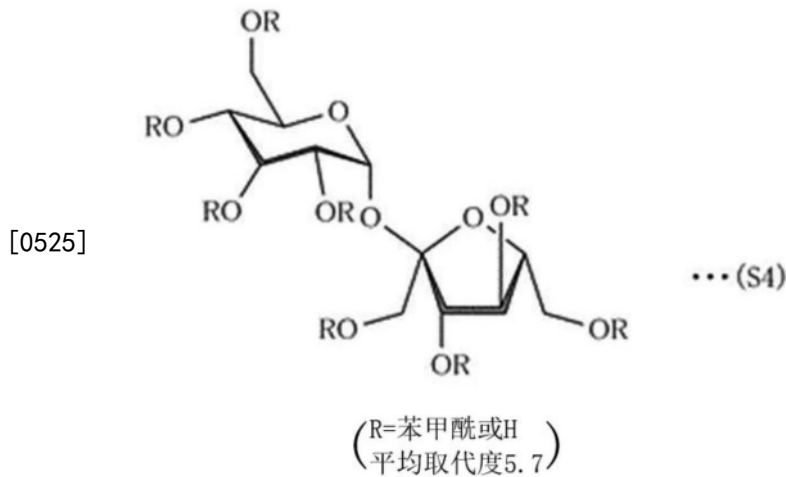
[0521] (纤维素酰化物膜(基板)的制作)

[0522] 将下述组合物投入至混合罐中并进行搅拌,进一步在 90°C 下加热了10分钟。之后,利用平均孔径 $34\mu\text{m}$ 的滤纸及平均孔径 $10\mu\text{m}$ 的烧结金属过滤器过滤所获得的组合物,从而制备了掺杂液。掺杂液的固体成分浓度为23.5质量%,增塑剂的添加量为与纤维素酰化物的比例,掺杂液的溶剂为二氯甲烷/甲醇/丁醇=81/18/1(质量比)。

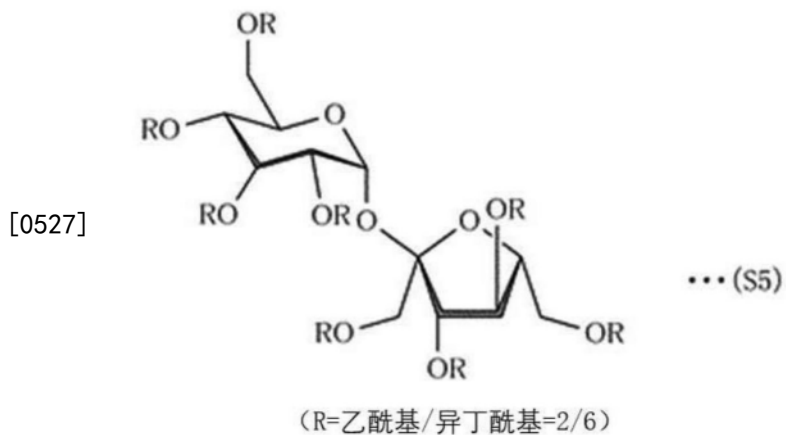
纤维素酰化物掺杂液

- [0523] 纤维素酰化物（乙酰基取代度 2.86、粘均聚合度 310） 100 质量份
 糖酯化合物 1（化学式（S4）所示） 6.0 质量份
 糖酯化合物 2（化学式（S5）所示） 2.0 质量份
 二氧化硅粒子分散液（AEROSIL R972、NIPPON AEROSIL CO.,LTD. 制） 0.1 质量份
 溶剂（二氯甲烷/甲醇/丁醇）

[0524] [化学式23]



[0526] [化学式24]



[0528] 使用滚筒制膜机流延了以上述方式制作的掺杂液。从模具流延掺杂液以使其与冷却至0℃的金属支承体接触之后，剥离了所获得的料片(膜)。另外，滚筒为SUS制。

[0529] 在将流延而获得的料片(膜)从滚筒剥离之后进行膜输送时，在30~40℃下，使用用夹子夹住料片的两端并进行输送的拉幅机装置，在拉幅机装置内干燥了20分钟。随后，一边辊输送料片一边通过区域加热而进行了后干燥。对所获得的料片实施滚花处理之后，进

行了卷取。

[0530] 所获得的纤维素酰化物膜的膜厚为40 μm ,波长550nm下的面内延迟 $\text{Re}(550)$ 为1nm,厚度方向的延迟 $\text{Rth}(550)$ 为26nm。

[0531] (光学各向异性层的形成)

[0532] 对以上述方式制作的纤维素酰化物膜连续地实施了摩擦处理。此时,长条状的膜的长度方向与输送方向平行,膜的长度方向(输送方向)与摩擦辊的旋转轴所形成的角度设为76.0°。将膜的长度方向(输送方向)设为90°,从膜侧观察,若以膜宽度方向为基准(0°)顺时针方向表示正的值,则摩擦辊的旋转轴为14.0°。换言之,摩擦辊的旋转轴的位置为以膜的长度方向为基准逆时针旋转76.0°的位置。

[0533] 将经上述摩擦处理的纤维素酰化物膜作为基板,使用模头涂布机涂布包含下述组成的棒状液晶化合物的光学各向异性层形成用组合物(1),从而形成了组合物层。另外,工序1中的组合物层中的手性试剂的加权平均螺旋扭转力的绝对值为0.0 μm^{-1} 。

[0534] 接着,将所获得的组合物层在80°C下加热了60秒钟。通过该加热而组合物层的棒状液晶化合物沿规定方向取向。

[0535] 之后,在包含氧的空气下,在30°C下,使用365nm的LED灯(Acroedge Co.,Ltd.制)照射了(70mJ/cm²)紫外线。

[0536] 接着,将所获得的组合物层在80°C下加热了10秒钟。

[0537] 之后,进行氮气吹扫以使氧浓度成为100体积ppm,并在80°C下,使用金属卤化物灯(EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制)进行紫外线照射(500mJ/cm²),从而形成了固定了液晶化合物的取向状态的光学各向异性层。以上述方式制作了光学膜(F-1)。

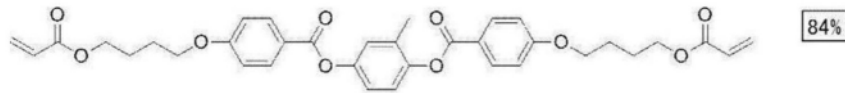
光学各向异性层形成用组合物(1)的组成

下述棒状液晶化合物(A)	100 质量份
环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (V#360、OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.制)	4 质量份

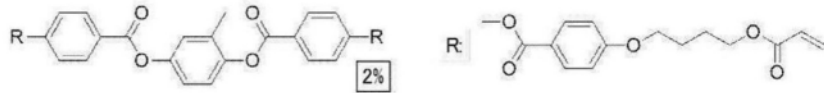
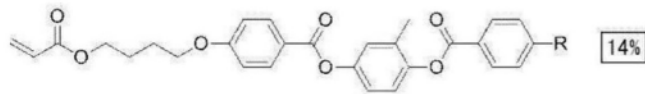
[0538]	光聚合引发剂(Irgacure907、BASF公司制)	6 质量份
	上述手性试剂(A-1)	0.48 质量份
	上述手性试剂(B-1)	0.58 质量份
	下述聚合性单体(A)	5 质量份
	下述聚合性单体(B)	5 质量份
	下述聚合物(A)	0.25 质量份
	下述聚合物(B)	0.10 质量份
	乙酸丁酯	325 质量份

[0539] 棒状液晶化合物(A)

[0540] [化学式25]



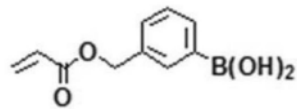
[0541]



[0542] 聚合性单体 (A)

[0543] [化学式26]

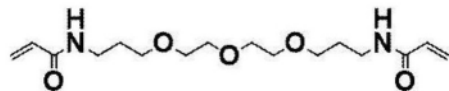
[0544]



[0545] 聚合性单体 (B)

[0546] [化学式27]

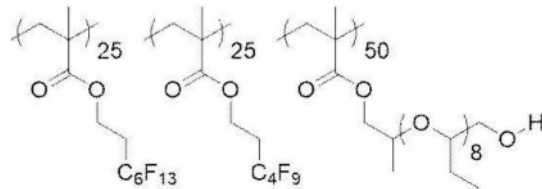
[0547]



[0548] 聚合物 (A) (式中,各重复单元中所记载的数值表示各重复单元相对于所有重复单元的含量(质量%)。)

[0549] [化学式28]

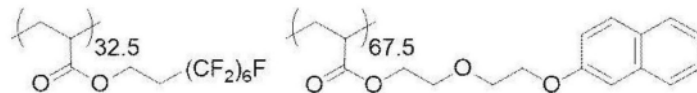
[0550]



[0551] 聚合物 (B) (式中,各重复单元中所记载的数值表示各重复单元相对于所有重复单元的含量(质量%)。)

[0552] [化学式29]

[0553]



[0554] 与摩擦方向平行地切削以上述方式制作的光学膜 (F-1), 并利用偏振光显微镜从截面方向观察了光学各向异性层。光学各向异性层的厚度为 $2.2\mu\text{m}$, 在光学各向异性层的基板侧的厚度 $1.2\mu\text{m}$ 的区域 (第2区域) 中没有扭曲角的均匀取向, 在光学各向异性层的空气侧 (与基板相反的一侧) 的厚度 $1.1\mu\text{m}$ 的区域 (第1区域) 中液晶化合物扭曲取向。

[0555] 另外, 使用Axometrics公司的Axoscan及Axometrics公司的分析软件 (Multi-Layer Analysis: 多层膜分析) 求出了光学膜 (F-1) 的光学特性。第2区域的波长 550nm 下的 Δn_2d_2 为 168nm , 液晶化合物的扭曲角为 0° , 液晶化合物相对于长条的长度方向的取向角度在与基板接触的一侧为 -14.0° , 在与第1区域接触的一侧为 -14.0° 。

[0556] 并且,第1区域的 $\Delta n1d1$ 为164nm,液晶化合物的扭曲角度为 81° ,液晶化合物的扭曲角度为 88° ,液晶化合物相对于长条的长度方向的取向轴角度在与第2区域接触的一侧为 -14.0° ,在空气侧为 -95.0° 。

[0557] 另外,光学各向异性层中所包含的液晶化合物的取向轴角度设为以基板的长度方向为基准的 0° ,从光学各向异性层的表面侧观察基板,将顺时针(右转)时表示为负,将逆时针(左转)时表示为正。

[0558] 并且,其中,关于液晶化合物的扭曲结构,从光学各向异性层的表面侧观察基板,以在表面侧(正前方侧)的液晶化合物的取向轴方向为基准,将基板侧(里侧)的液晶化合物的取向轴方向为顺时针(右转)时表示为负,将逆时针(左转)时表示为正。

[0559] (偏振器的制作)

[0560] 在 30°C 下,将厚度 $80\mu\text{m}$ 的聚乙烯醇(PVA)膜在碘浓度0.05质量%的碘水溶液中浸渍60秒钟而进行了染色。接着,将所获得的膜在硼酸浓度4质量%浓度的硼酸水溶液中浸渍60秒钟期间纵向延伸至原始长度的5倍之后,在 50°C 下干燥4分钟,从而获得了厚度 $20\mu\text{m}$ 的偏振器。

[0561] (偏振器保护膜的制作)

[0562] 准备市售的纤维素酰化物系膜的FUJITAC TG40UL(Fujifilm Corporation制),以1.5摩尔/升浸渍于 55°C 的氢氧化钠水溶液中之后,用水充分冲洗了氢氧化钠。之后,将所获得的膜以0.005摩尔/升在 35°C 的稀硫酸水溶液中浸渍1分钟之后,浸渍于水中以充分冲洗了稀硫酸水溶液。最后,在 120°C 下充分干燥所获得的膜,从而制作了对表面进行了皂化处理的偏振器保护膜。

[0563] (圆偏振片的制作)

[0564] 与上述偏振器保护膜的制作相同地,对以上述方式制作的光学膜(F-1)进行皂化处理,并使用聚乙烯醇系粘接剂将上述偏振器及上述偏振器保护膜连续地贴合于光学膜(F-1)中所包括的基板面上,从而制作了长条状的圆偏振片(P-1)。即,圆偏振片(P-1)依次具有偏振器保护膜、偏振器、基板及光学各向异性层。

[0565] 另外,偏振器的吸收轴与圆偏振片的长度方向一致,第2区域的面内慢轴相对于偏振器的吸收轴的旋转角度为 14.0° ,第1区域的与第2区域侧相反的一侧的表面的面内慢轴相对于偏振器的吸收轴的旋转角度为 95.0° 。

[0566] 另外,从偏振器侧观察光学各向异性层,上述面内慢轴的旋转角度设为以基板的长度方向为基准的 0° ,逆时针方向以正的角度值表示,顺时针以负的角度值表示。

[0567] <有机EL显示装置的制作及显示性能的评价>

[0568] (在显示装置上的安装)

[0569] 将搭载有机EL面板的Samsung Electronics Co.,Ltd.制GALAXY S4进行分解,并剥离圆偏振片,在其上将上述实施例中所制作的圆偏振片(P-1)以使偏振器保护膜配置于外侧的方式贴合于显示装置上。在有机EL显示装置上显示黑色,在明光下从正面及倾斜方向观察的结果,在面板面内没有观察到反射率和着色的偏差且为均匀,确认了基于圆偏振光版的良好防反射性能。

[0570] 符号说明

[0571] 10-基板,12、120-组合物层,12A、120A-下侧区域,12B、120B-上侧区域,20-光学各

向异性层,22-其他光学各向异性层,24-层叠体,26-偏振器,28-带偏振器的光学各向异性层,P1、P2-光学各向异性层的面内方向上的任意位置。

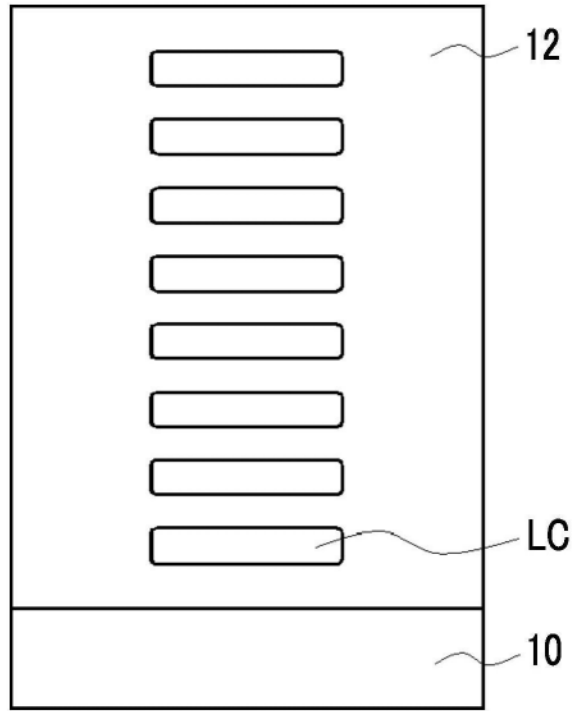


图1

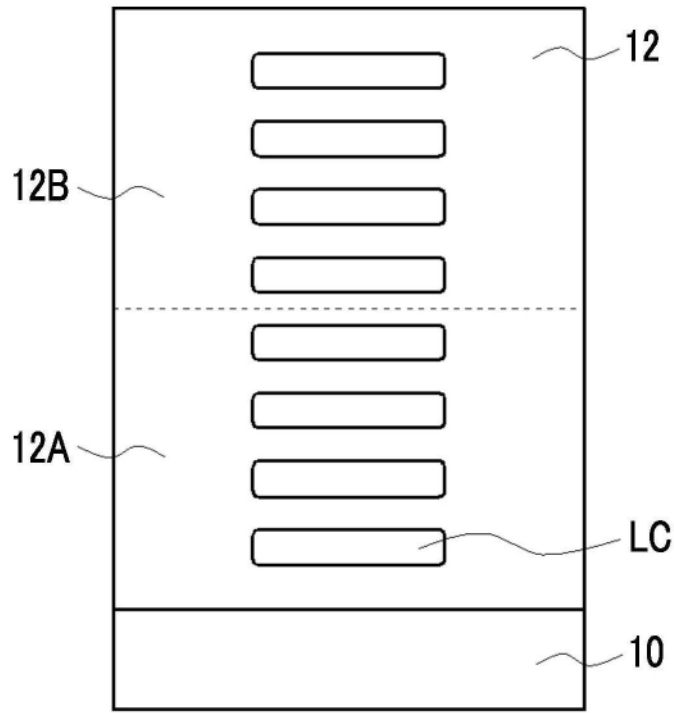


图2

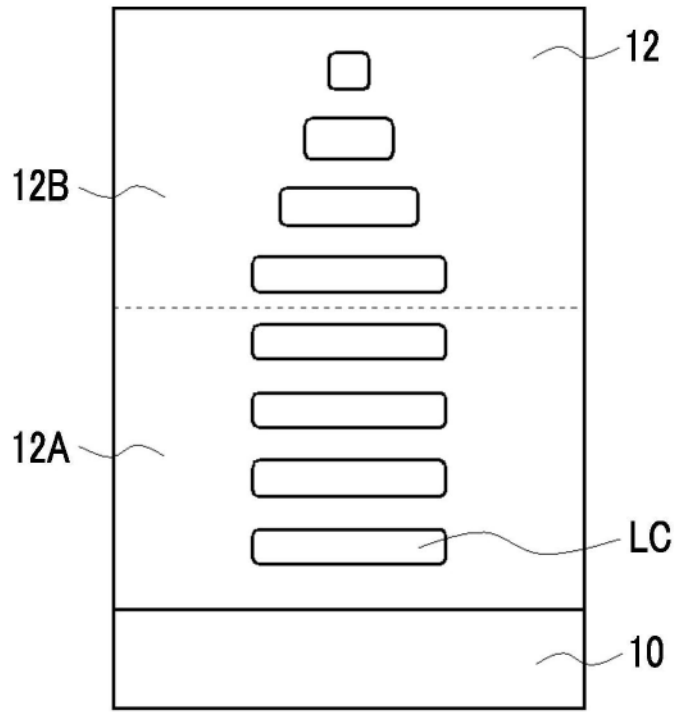


图3

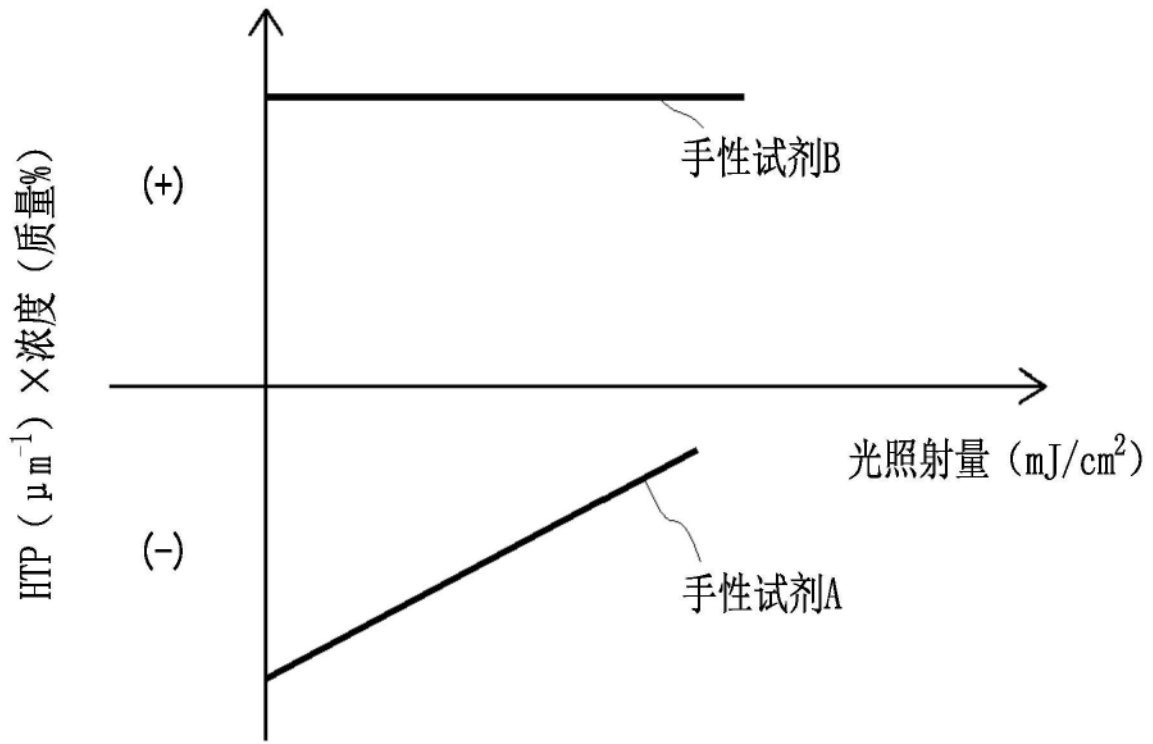


图4

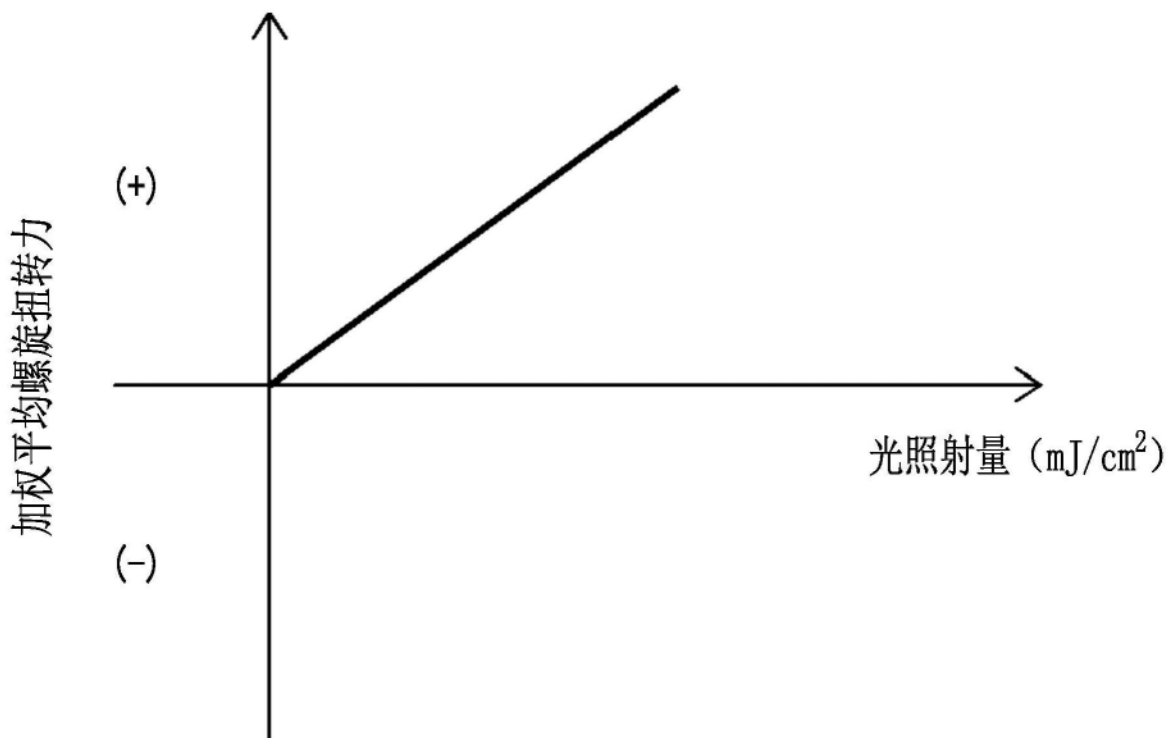


图5

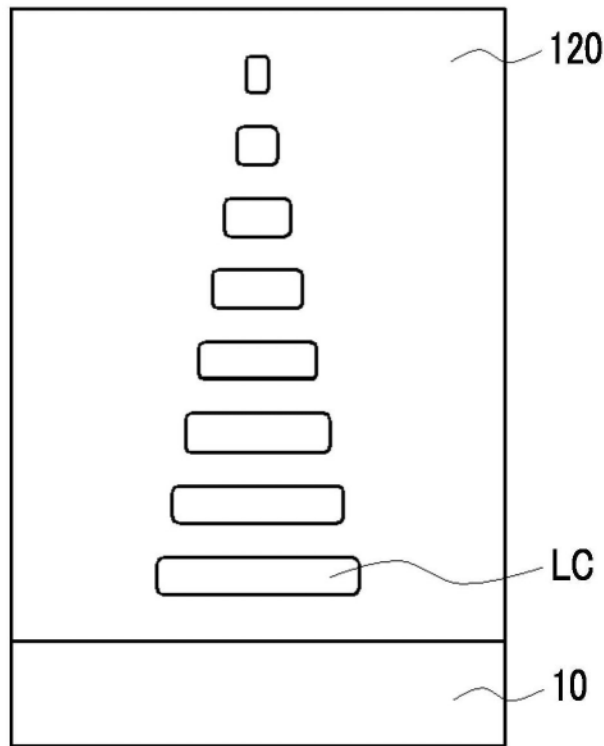


图6

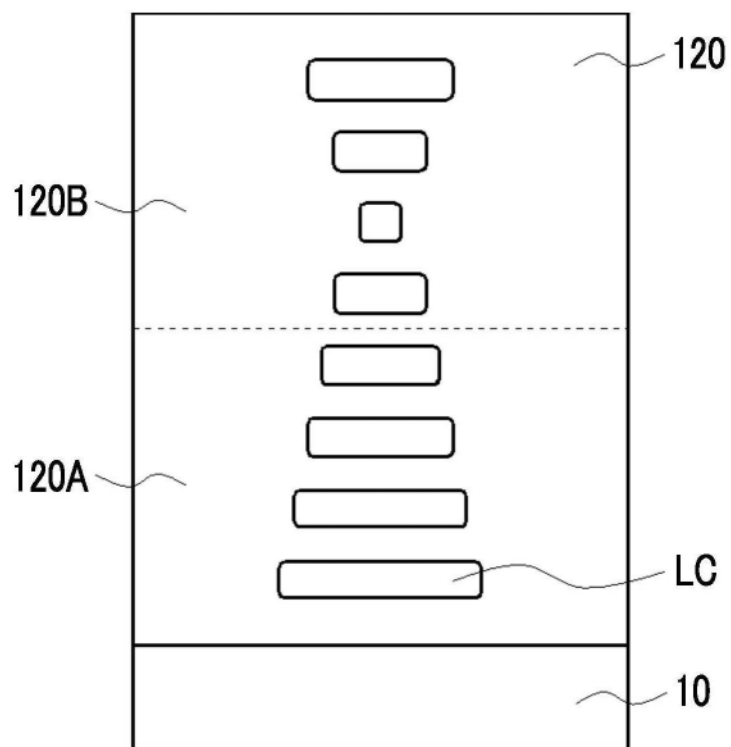


图7

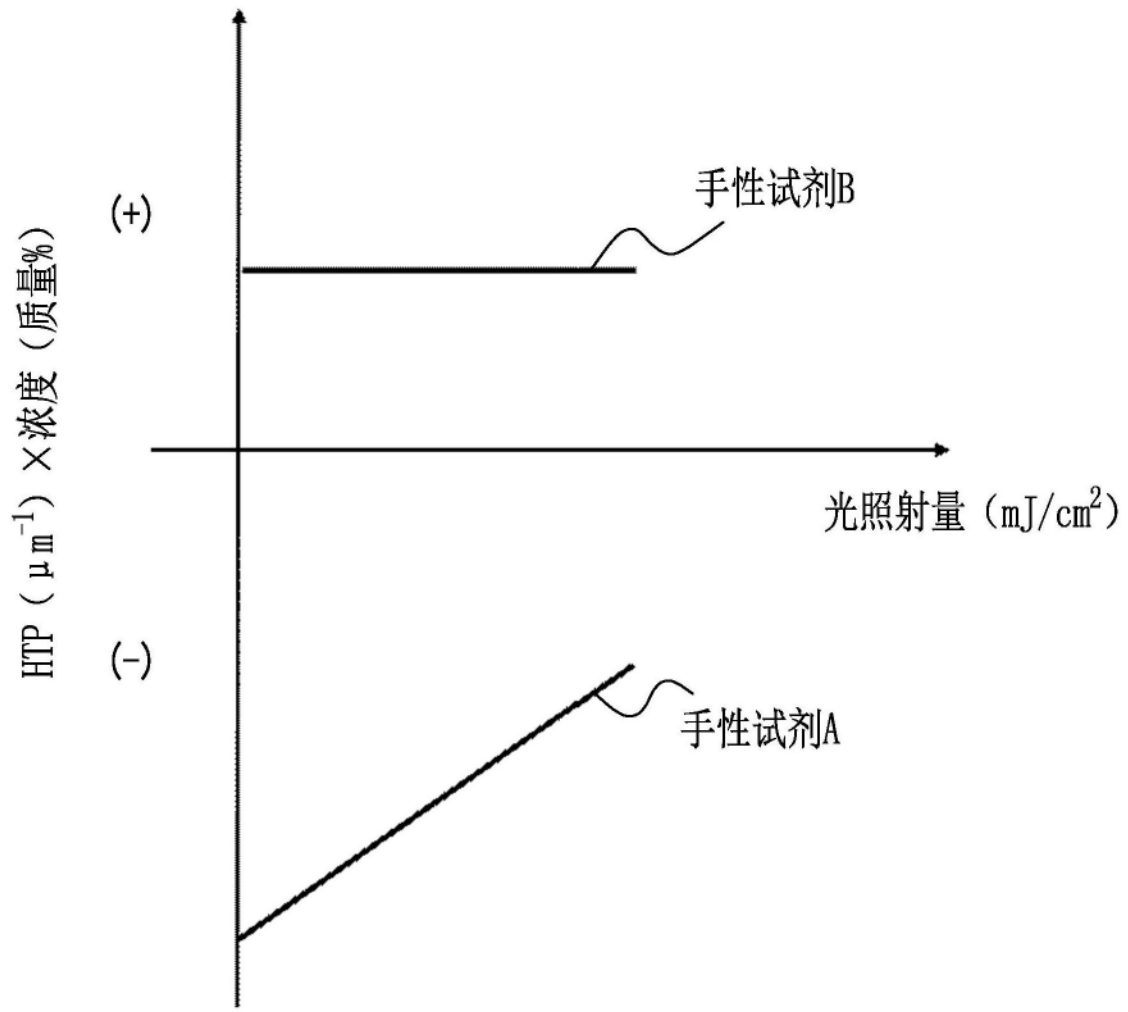


图8

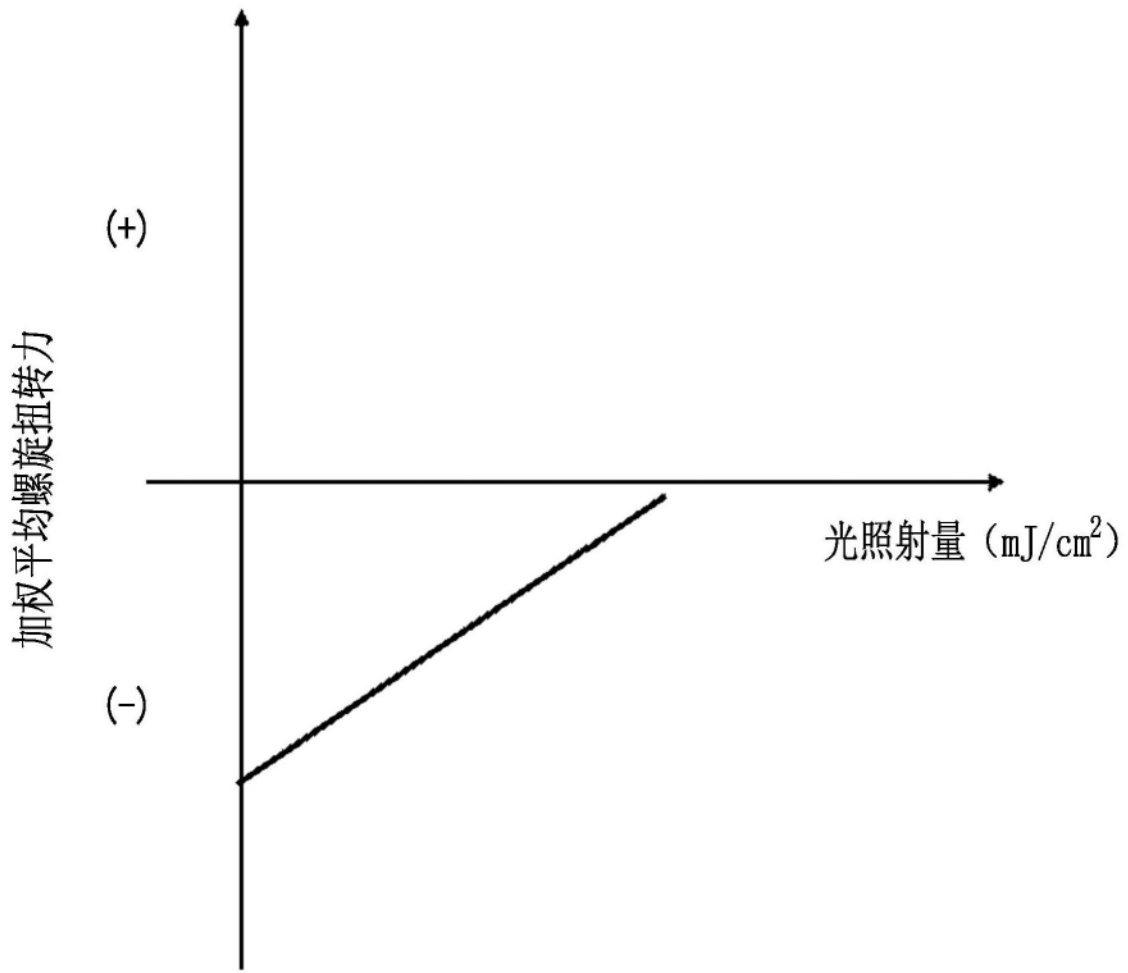


图9

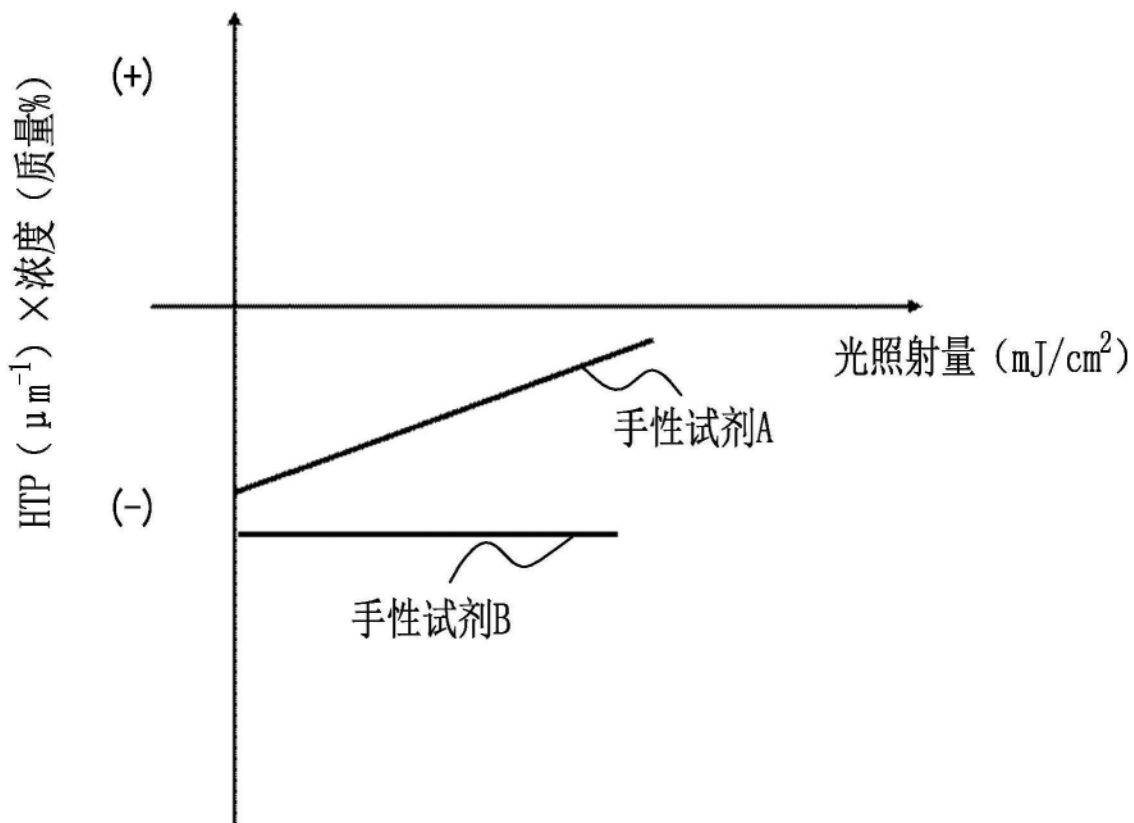


图10

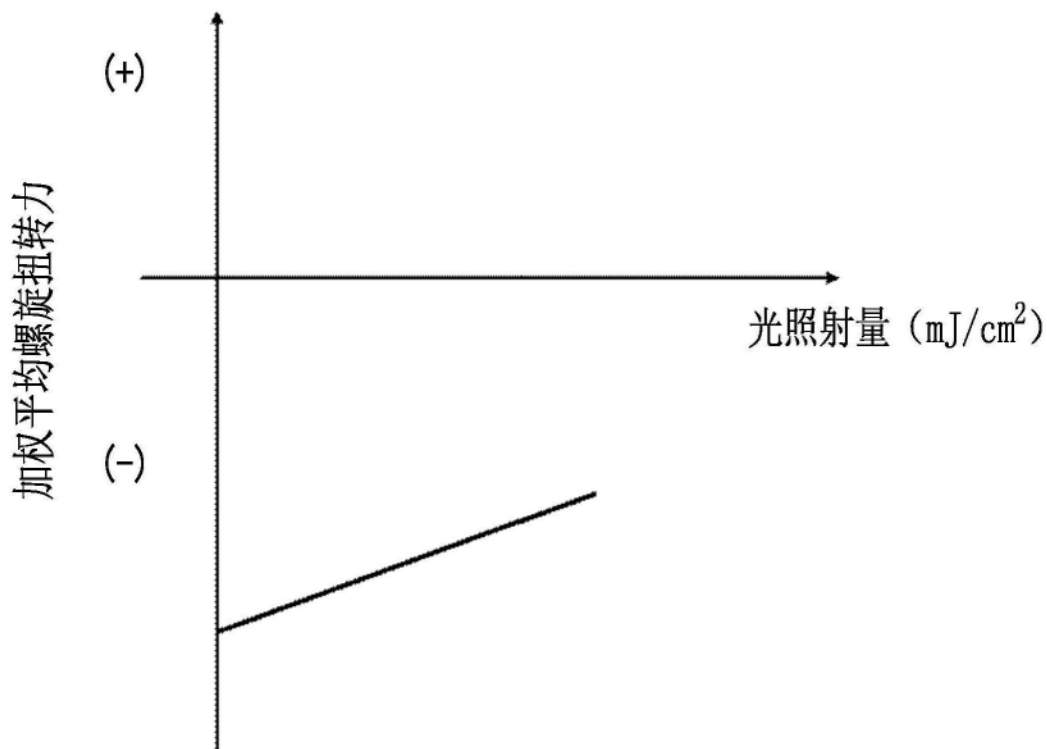


图11

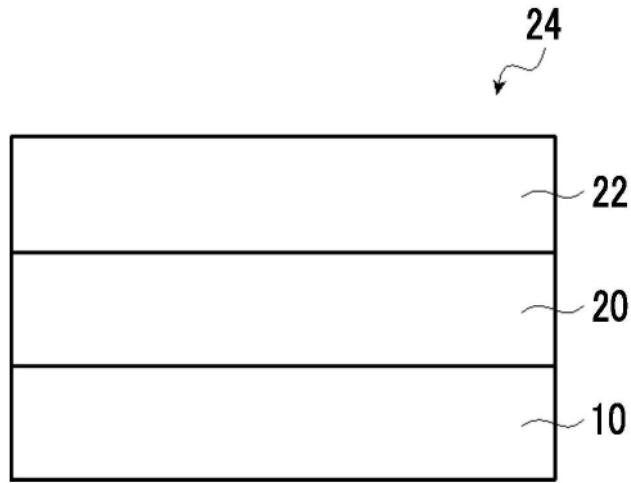


图12

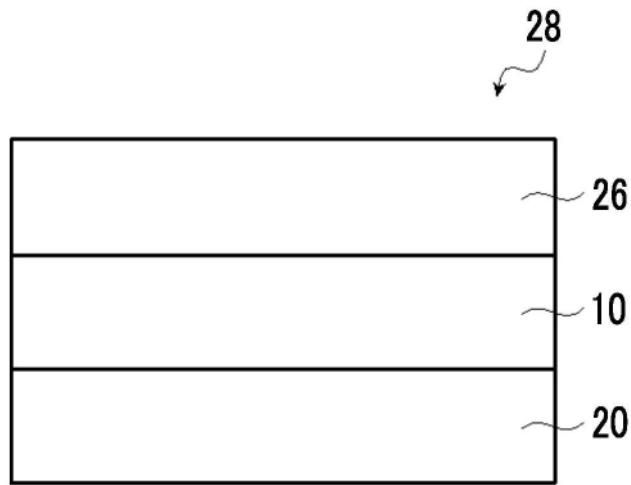


图13

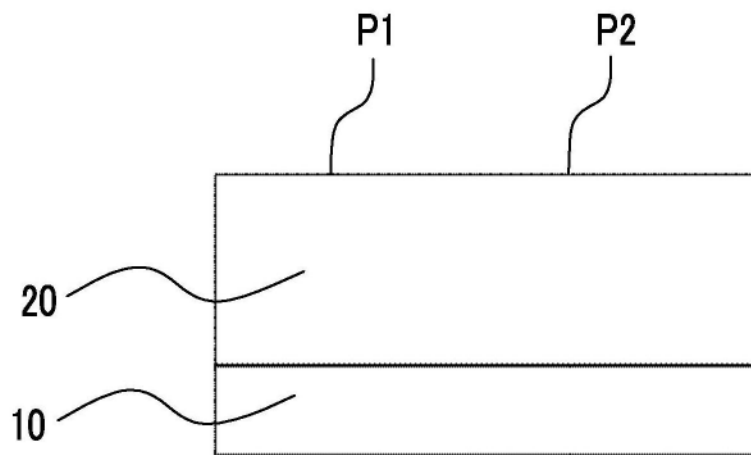


图14