

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179733 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C08F 265/06* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
C08F 20/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008690
- (22) 国際出願日: 2020年3月2日(02.03.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-040038 2019年3月5日(05.03.2019) JP
特願 2019-136775 2019年7月25日(25.07.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉 政 慶 介 (YOSHIMASA Keisuke); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 伊 東 秀 明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, OPTICALLY ANISOTROPIC FILM, OPTICAL FILM, POLARIZING PLATE AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a polymerizable liquid crystal composition that enables the achievement of an optically anisotropic film which has reverse wavelength dispersion properties and excellent uniformity, while being free from unevenness and alignment defects, and which is able to be stably superposed on various functional layers; and an optically anisotropic film, an optical film and a polarizing plate, each of which utilizes this polymerizable liquid crystal composition. A polymerizable liquid crystal composition according to the present invention contains a polymerizable liquid crystal compound that has reverse wavelength dispersion properties, and at least two fluoroaliphatic group-containing polymers, each of which contains a constituent unit represented by formula (A) and a constituent unit derived from a fluoroaliphatic group-containing monomer; at least one of the fluoroaliphatic group-containing polymers is a polymer (A-1) wherein X in formula (A) represents a substituted or unsubstituted aromatic fused ring functional group; at least one of the fluoroaliphatic group-containing polymers, which is different from the polymer (A-1), is a polymer (A-2) wherein X in formula (A) represents a substituted or unsubstituted monocyclic functional group, said polymer (A-2) having a higher weight average molecular weight than the polymer (A-1).

(57) 要約: 本発明は、逆波長分散性を有し、ムラや配向欠陥がなく均一性に優れ、種々の機能層と安定して積層できる光学異方性膜を提供できる重合性液晶組成物、およびそれを利用した光学異方性膜、光学フィルム、並びに偏光板を提供することを課題とする。本発明の重合性液晶組成物は、逆波長分散性を示す重合性液晶化合物と、式(A)で表される構成単位及びフルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を含む、少なくとも2種のフルオロ脂肪族基含有ポリマーと、を含有し、フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、少なくとも1種は、式(A)におけるXが置換または無置換の芳香族縮合環官能基で表されるポリマー(A-1)であり、フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、ポリマー(A-1)とは異なる少なくとも1種は、式(A)におけるXが置換または無置換の単環構造官能基で表され、かつ、重量平均分子量がポリマー(A-1)よりも大きいポリマー(A-2)である、重合性液晶組成物である。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 逆波長分散性を示す重合性化合物は、広い波長範囲での正確な偏光状態の変換が可能になること、および、大きな屈折率異方性を発現するために位相差フィルムを薄膜化できること、などの特徴を有しているため、盛んに研究されている。

また、逆波長分散性を示す重合性化合物としては、一般にT型の分子設計指針が取られており、分子長軸の波長を短波長化し、分子中央に位置する短軸の波長を長波長化した化合物が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0003] 一方、重合性液晶化合物を用いた位相差フィルムは塗布プロセスを用いて製造するのが一般的であり、均一で欠陥の無い大面積の薄膜をいかに実現するかという課題を有している。工業的に利用可能な塗布装置を用いて、均一で欠陥の無いフィルムを連続生産することは高度な技術を要するため、レベリング剤を添加する等の試みによってこの課題の解消が図られている（例えば、特許文献4～5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2010-031223号公報
特許文献2：国際公開第2014/010325号
特許文献3：特開2016-081035号公報

特許文献4：特開平 1 1 - 1 4 8 0 8 0 号公報

特許文献5：特開 2 0 0 4 - 1 9 8 5 1 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、逆波長分散性を示す重合性化合物は、順波長分散性を示す液晶化合物に比べて液晶分子の配向制御が難しいため、レベリング能を高くして塗膜を均一化することが求められている。

しかしながら、本発明者は、レベリング能を高めると、得られる光学異方性膜の表面エネルギーはおのずと低くなるため、高機能化のために種々の機能層、例えば、散乱層や他の光学異方性膜、接着層等を設けるにあたり、密着不足や光学特性のムラの課題が生じることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、逆波長分散性を有し、ムラや配向欠陥がなく均一性に優れ、種々の機能層と安定して積層できる光学異方性膜を提供できる重合性液晶組成物、およびそれを利用した光学異方性膜、光学フィルム、並びに偏光板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、逆波長分散性を示す重合性化合物と、特定のフルオロ脂肪族基含有ポリマーの組合せを用いることで上記課題を克服できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] 〔1〕 逆波長分散性を示す重合性液晶化合物と、

後述する式（A）で表される構成単位及びフルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を含む、少なくとも2種のフルオロ脂肪族基含有ポリマーと、を含有し、

フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、少なくとも1種は、後述する式（A）におけるXが置換または無置換の芳香族縮合環官能基で表されるポリマー（A-1）であり、

フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、ポリマー（A-1）とは異なる少なくとも1種は、後述する式（A）におけるXが置換または無置換の単環構造官能基で表され、かつ、重量平均分子量がポリマー（A-1）よりも大きいポリマー（A-2）である、重合性液晶組成物。

〔2〕 ポリマー（A-1）が、後述する式（A）中のXが置換または無置換のナフチル基で表される構成単位を有する、〔1〕に記載の重合性液晶組成物。

〔3〕 ポリマー（A-2）が、後述する式（A）中のXが置換または無置換のフェニル基で表される構成単位を有する、〔1〕に記載の重合性液晶組成物。

〔4〕 ポリマー（A-1）と、ポリマー（A-2）との質量比が、8：2～4：6である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の重合性液晶組成物。

〔5〕 重合性液晶化合物が、後述する式（1）で表される重合性液晶化合物である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の重合性液晶組成物。

〔6〕 後述する式（1）中の A_{r1} が、後述する式（A_{r-1}）または（A_{r-2}）で表される基を表す、〔5〕に記載の重合性液晶組成物。

〔7〕 更に、重合開始剤を含有する、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の重合性液晶組成物。

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の重合性液晶組成物から形成される光学異方性膜。

〔9〕 液晶分子がホモジニアス配向で固定されている、〔8〕に記載の光学異方性膜。

〔10〕 〔8〕または〔9〕に記載の光学異方性膜を含む、光学フィルム。

〔11〕 光学異方性膜と異なる他の光学異方性膜を含む、〔10〕に記載の光学フィルム。

〔12〕 〔8〕または〔9〕に記載の光学異方性膜と偏光子とを含む、偏光板。

[13] [10] もしくは [11] に記載の光学フィルム、または、[12] に記載の偏光板を含む、画像表示装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、逆波長分散性を有し、ムラや配向欠陥がなく均一性に優れ、種々の機能層と安定して積層できる光学異方性膜を提供できる重合性液晶組成物、およびそれを利用した光学異方性膜、光学フィルム、並びに偏光板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]図1 Aは、本発明の光学異方性膜の一例を示す模式的な断面図である。

[図1B]図1 Bは、本発明の光学異方性膜の他の一例を示す模式的な断面図である。

[図2]図2は、本発明の偏光板の一例を示す模式的な断面図である。

[図3]図3は、本発明の偏光板における、偏光子の吸収軸、および、光学異方性層の面内遅相軸の関係を示す図である。

[図4]図4は、本発明の画像表示装置の一態様である有機エレクトロルミネッセンス表示装置の一例を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

また、本明細書において、表記される二価の基（例えば、 $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ ）の結合方向は、結合位置を明記している場合を除き、特に制限されず、例えば、後述する式（１）中の D^1 が $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ である場合、 Ar^1 側に結合している位置を＊１、 G^1 側に結合している位置を＊２とすると、 D^1 は、＊１ $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ ＊２であってもよく、＊１ $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ ＊２であってもよい。

また、本明細書において、角度（例えば、「 90° 」などの角度）、ならびに、その関係（例えば、「直交」、「平行」および「 45° で交差」など）については、本発明が属する技術分野において許容される誤差の範囲を含むものとする。例えば、厳密な角度 $\pm 10^\circ$ の範囲内であることなどを意味し、厳密な角度との誤差は、 5° 以下であることが好ましく、 3° 以下であることがより好ましい。

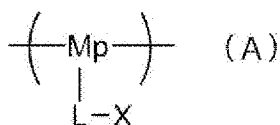
[0012] [重合性液晶組成物]

本発明の重合性液晶組成物は、逆波長分散性を示す重合性液晶化合物と、下記式（Ａ）で表される構成単位及びフルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を含む、少なくとも２種のフルオロ脂肪族基含有ポリマーと、を含有する。

また、上記フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、少なくとも１種は、下記式（Ａ）における X が置換または無置換の芳香族縮合環官能基で表されるポリマー（Ａ－１）である。

また、上記フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、ポリマー（Ａ－１）とは異なる少なくとも１種は、下記式（Ａ）における X が置換または無置換の単環構造官能基で表され、かつ、重量平均分子量（以下、「 Mw 」とも略す。）がポリマー（Ａ－１）よりも大きいポリマー（Ａ－２）である。

[化1]



ここで、上記式（Ａ）中、 Mp はポリマー主鎖の一部又は全部を構成する３価の基を表し、 L は単結合又は２価の連結基を表し、 X は置換又は無置換

の環状構造官能基を表す。

[0013] 本発明においては、上述した通り、逆波長分散性を示す重合性液晶化合物とともに、フルオロ脂肪族基含有ポリマーとして、所定のポリマー（A-1）および（A-2）を併用することにより、形成される光学異方性膜のムラや配向欠陥がなく、種々の機能層を安定して積層することができる。なお、本発明においては、ムラや配向欠陥がない光学異方性膜と、均一性に優れた光学異方膜とは、実質的に同じ意味である。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者は以下のように推測している。

すなわち、後述するように特性に差異のある2つのフルオロ脂肪族基含有ポリマーを併用することで、塗工から配向形成までの間の塗膜表面の均一化および塗膜内部の分子配向状態の安定化と、さらに機能層を付与する際の表面状態の制御とが両立できると考えている。

以下、本発明の重合性液晶組成物の各成分について詳細に説明する。

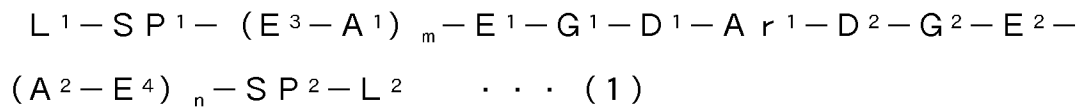
[0014] [逆波長分散性を示す重合性化合物]

本発明の重合性液晶組成物が含有する逆波長分散性を示す重合性化合物とは、モノドメインなホモジニアス配向状態において、厚さあたり光学異方性が測定波長に応じて増加する化合物であることを意味する。

モノドメインなホモジニアス配向状態は、水平配向膜を設けたガラス基板2枚の間に隙間を設け、ここに対象とする重合性液晶化合物を封入して液晶相を発現させることで得ることができる。対象とする化合物が垂直配向性の重合性液晶化合物である場合は、水平配向を垂直配向に代えて厚さ方向の屈折率異方性を測定することで代替してもよい。

[0015] 逆波長分散性を示す重合性液晶化合物は、上述したように、その多くはT型の分子設計指針が取られており、分子長軸の波長を短波長化し、分子中央に位置する短軸の波長を長波長化した化合物である。ただし、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、例えば、H型や、T字型が2つ連結した分子構造等、他の構造を有するものであってもよい。

[0016] 本発明において、逆波長分散性を示す重合性液晶化合物は、下記式（１）で表される重合性液晶化合物（以下、「重合性液晶化合物（１）」と言う。）であることが好ましい。



[0017] 上記式（１）中、 D^1 、 D^2 、 E^1 、 E^2 、 E^3 および E^4 は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CO-O-CR^1R^2-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、または、 $-CO-NR^1-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数１～４のアルキル基を表す。

また、上記式（１）中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数５～８の２価の脂環式炭化水素基を表し、脂環式炭化水素基を構成する $-CH_2-$ の１個以上が $-O-$ 、 $-S-$ または $-NH-$ で置換されていてもよい。

また、上記式（１）中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数６～１２の２価の芳香族炭化水素基、または、置換基を有していてもよい炭素数５～８の２価の脂環式炭化水素基を表し、脂環式炭化水素基を構成する $-CH_2-$ の１個以上が $-O-$ 、 $-S-$ または $-NH-$ で置換されていてもよい。

また、上記式（１）中、 SP^1 および SP^2 は、それぞれ独立に、単結合、炭素数１～１２の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数１～１２の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の１個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された２価の連結基を表し、 Q は、置換基を表す。

また、上記式（１）中、 L^1 および L^2 は、それぞれ独立に１価の有機基を表し、 L^1 および L^2 の少なくとも一方は重合性基を表す。ただし、 Ar^1 が、

下記式 (A_r-3) で表される芳香環である場合は、L¹およびL²ならびに下記式 (A_r-3) 中のL³およびL⁴の少なくとも1つが重合性基を表す。

また、上記式 (1) 中、mは、0～2の整数を表し、mが2である場合、複数のE³は、それぞれ同一であっても異なってもよく、複数のA¹は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

また、上記式 (1) 中、nは、0～2の整数を表し、nが2である場合、複数のE⁴は、それぞれ同一であっても異なってもよく、複数のA²は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0018] 上記式 (1) 中、D¹、D²、E¹、E²、E³およびE⁴としては、-C O-、-O-、および、-C O-O-のいずれかであることが好ましい。

[0019] 上記式 (1) 中、G¹およびG²が示す炭素数5～8の2価の脂環式炭化水素基としては、5員環又は6員環であることが好ましい。また、脂環式炭化水素基は、飽和でも不飽和でもよいが飽和脂環式炭化水素基が好ましい。G¹およびG²で表される2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、特開2012-21068号公報の[0078]段落の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

これらのうち、シクロヘキシレン基（シクロヘキサン環）が好ましく、1, 4-シクロヘキシレン基であることがより好ましく、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが更に好ましい。

また、上記式 (1) 中、G¹およびG²が示す炭素数5～8の2価の脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基としては、後述する式 (A_r-1) 中のY¹が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0020] 上記式 (1) 中、A¹およびA²が示す炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基等が挙げられ、なかでも、1, 4-フェニレン基が好ましく、トランス-1, 4-フェニレン基がより好ましい。

また、A¹およびA²が示す炭素数5～8の2価の脂環式炭化水素基として

は、上記式(1)中の G^1 および G^2 で説明したものと同様のものが挙げられ、シクロヘキシレン基(シクロヘキサン環)が好ましく、1,4-シクロヘキシレン基であることがより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが更に好ましい。

[0021] 上記式(1)中、 SP^1 および SP^2 が示す炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、ヘプチレン基等が好適に挙げられる。なお、 SP^1 および SP^2 は、上述した通り、炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の1個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された2価の連結基であってもよく、 Q で表される置換基としては、後述する式(Ar-1)中の Y^1 が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0022] 上記式(1)中、 L^1 および L^2 が示す1価の有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などを挙げることができる。アルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であってもよいが、直鎖状が好ましい。アルキル基の炭素数は、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~10が更に好ましい。また、アリール基は、単環であっても多環であってもよいが単環が好ましい。アリール基の炭素数は、6~25が好ましく、6~10がより好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は1~3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が好ましい。ヘテロアリール基の炭素数は6~18が好ましく、6~12がより好ましい。また、アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、後述する式(Ar-1)中の Y^1 が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0023] 上記式(1)中、 L^1 および L^2 の少なくとも一方が示す重合性基は、特に

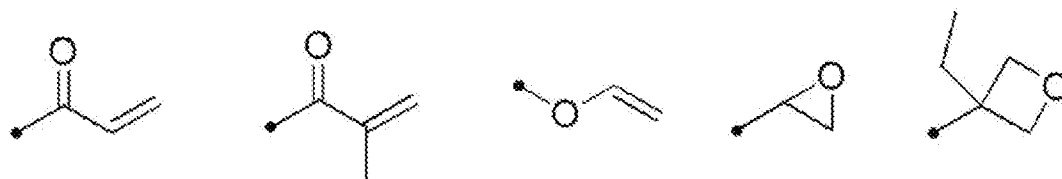
限定されないが、ラジカル重合またはカチオン重合可能な重合性基が好ましい。

ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとして、アクリロイル基またはメタクリロイル基を挙げることができる。この場合、重合速度はアクリロイル基が一般的に速いことが知られており、生産性向上の観点からアクリロイル基が好ましいが、メタクリロイル基も重合性基として同様に使用することができる。

カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、および、ビニルオキシ基などを挙げることができる。中でも、脂環式エーテル基、または、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、または、ビニルオキシ基が特に好ましい。

特に好ましい重合性基の例としては下記が挙げられる。

[0024] [化2]

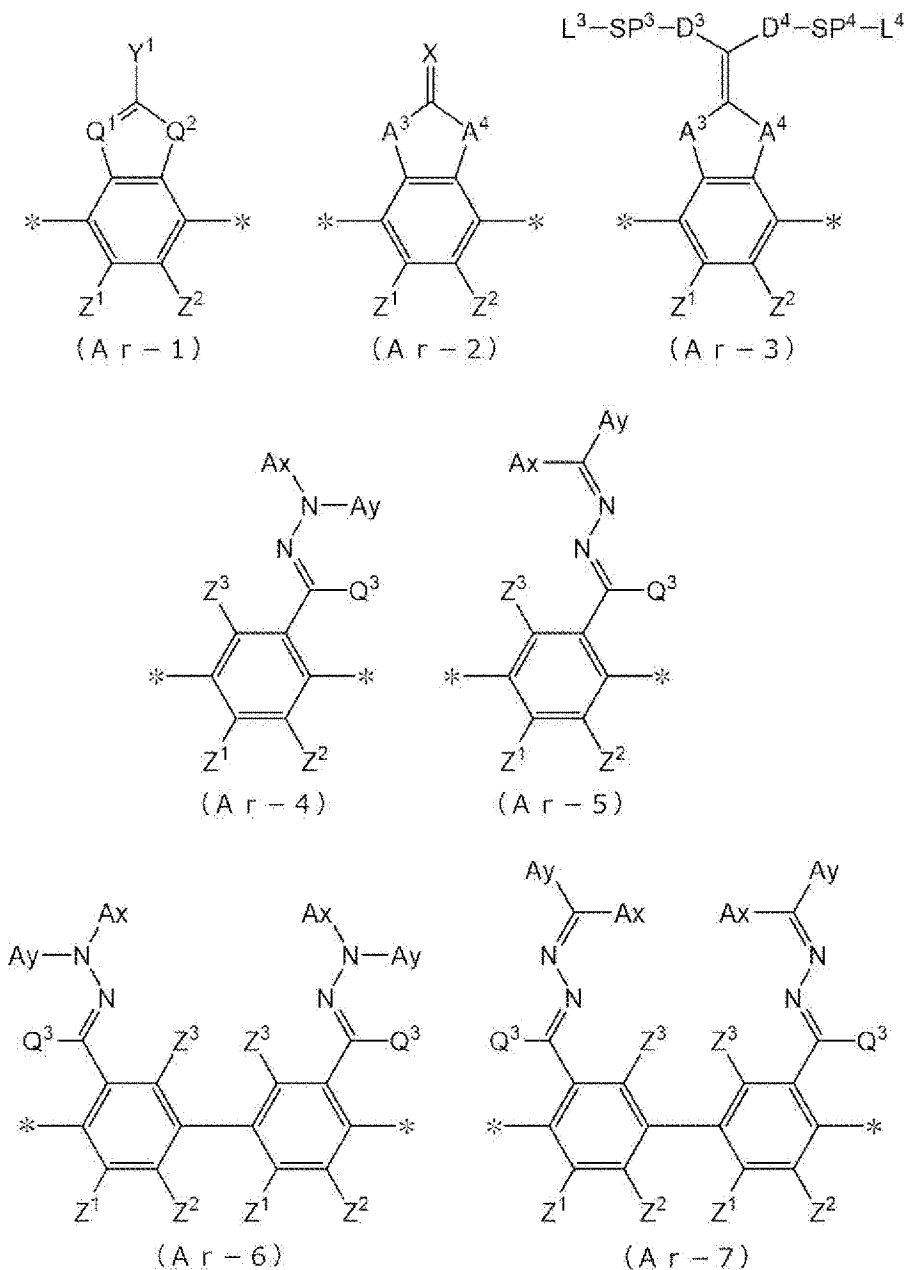


[0025] 上記式(1)中、湿熱耐久性がより良好となる理由から、上記式(1)中の L^1 および L^2 が、いずれも重合性基であることが好ましく、アクリロイル基またはメタクリロイル基であることがより好ましい。

[0026] 一方、上記式(1)中、 Ar^1 は、下記式($Ar-1$)～($Ar-7$)で表される基からなる群から選択されるいずれかの芳香環を表す。なお、下記式($Ar-1$)～($Ar-7$)中、*は、上記式(1)中の D^1 または D^2 との結合位置を表す。

[0027]

[化3]



[0028] ここで、上記式 (A r - 1) 中、Q¹は、NまたはCHを表し、Q²は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、または、 $-N(R^5)-$ を表し、R⁵は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、Y¹は、置換基を有してもよい、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、または、炭素数3～12の芳香族複素環基を表す。

R⁵が示す炭素数1～6のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、および、*n*

ーヘキシル基などが挙げられる。

Y¹が示す炭素数6～12の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基が挙げられる。

Y¹が示す炭素数3～12の芳香族複素環基としては、例えば、チエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピリジル基などのヘテロアリール基が挙げられる。

[0029] また、上記式(A_r-1)中、Y¹が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

アルキル基としては、例えば、炭素数1～18の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等)がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基またはエチル基であるのが特に好ましい。

アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～18のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～8のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、メトキシエトキシ基等)がより好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基であることが更に好ましく、メトキシ基またはエトキシ基であるのが特に好ましい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、フッ素原子、塩素原子であるのが好ましい。

[0030] また、上記式(A_r-1)～(A_r-7)中、Z¹、Z²およびZ³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、-OR⁶、-NR⁷R⁸、または、-SR⁹を表し、R⁶～R⁹は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、Z¹およびZ²は、互いに結合して芳香環を形成しても

よい。

炭素数 1 ～ 20 の 1 価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基がより好ましく、具体的には、メチル基 (Me)、エチル基、イソプロピル基、tert-ペンチル基 (1, 1-ジメチルプロピル基)、tert-ブチル基 (tBu)、1, 1-ジメチル-3, 3-ジメチル-ブチル基が更に好ましく、メチル基、エチル基、tert-ブチル基が特に好ましい。

炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の単環式飽和炭化水素基；シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロデセニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロオクタジエニル基、シクロデカジエン等の単環式不飽和炭化水素基；ビスクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ビスクロ [2. 2. 2] オクチル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシル基、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デシル基、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデシル基、アダマンチル基等の多環式飽和炭化水素基；等が挙げられる。

炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、具体的には、例えば、フェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられ、炭素数 6 ～ 12 のアリール基（特にフェニル基）が好ましい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子であるのが好ましい。

一方、R⁶～R⁹が示す炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基

、および、 n -ヘキシル基などが挙げられる。

[0031] また、上記式 (A r-2) および (A r-3) 中、 A^3 および A^4 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-N(R^{10})-$ 、 $-S-$ 、および、 $-CO-$ からなる群から選択される基を表し、 R^{10} は、水素原子または置換基を表す。

R^{10} が示す置換基としては、上記式 (A r-1) 中の Y^1 が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0032] また、上記式 (A r-2) 中、 X は、水素原子または置換基が結合していてもよい第 14~16 族の非金属原子を表す。

また、 X が示す第 14~16 族の非金属原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、置換基を有する窒素原子、置換基を有する炭素原子が挙げられ、置換基としては、具体的には、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキル置換アルコキシ基、環状アルキル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アルキルカルボニル基、スルホ基、水酸基等が挙げられる。

[0033] また、上記式 (A r-3) 中、 D^3 および D^4 は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CO-O-CR^1R^2-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、または、 $-CO-NR^1-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数 1~4 のアルキル基を表す。

これらのうち、 D^3 および D^4 としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、および、 $-CO-O-$ のいずれかであることが好ましい。

[0034] また、上記式 (A r-3) 中、 SP^3 および SP^4 は、それぞれ独立に、単結合、炭素数 1~12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数 1~12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の 1 個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された 2 価の連結基を表し、 Q は、置換基を表す。置換基としては、

上記式 (A_r-1) 中の Y¹ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0035] また、上記式 (A_r-3) 中、L³ および L⁴ は、それぞれ独立に 1 価の有機基を表し、L³ および L⁴ ならびに上記式 (1) 中の L¹ および L² の少なくとも 1 つが重合性基を表す。

1 価の有機基としては、上記式 (1) 中の L¹ および L² において説明したものと同様のものが挙げられる。

また、重合性基としては、上記式 (1) 中の L¹ および L² において説明したものと同様のものが挙げられる。

[0036] また、上記式 (A_r-4) ~ (A_r-7) 中、A_x は、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの芳香環を有する、炭素数 2 ~ 30 の有機基を表す。

また、上記式 (A_r-4) ~ (A_r-7) 中、A_y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、または、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選択される少なくとも 1 つの芳香環を有する、炭素数 2 ~ 30 の有機基を表す。

ここで、A_x および A_y における芳香環は、置換基を有していてもよく、A_x と A_y とが結合して環を形成していてもよい。

また、Q³ は、水素原子、または、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

A_x および A_y としては、特許文献 2 (国際公開第 2014/010325 号) の [0039] ~ [0095] 段落に記載されたものが挙げられる。

また、Q³ が示す炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、および、*n*-ヘキシル基などが挙げられ、置換基としては、上記式 (A_r-1) 中の Y¹ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0037] 本発明においては、硬化後の膜強度の観点から、上記式 (1) 中の A_r¹ が

、上記式 (A r - 1) ~ (A r - 5) のいずれかで表される基を表すことが好ましく、上記式 (A r - 1) または (A r - 2) で表される基を表すことがより好ましい。

[0038] 本発明においては、光学異方性膜の湿熱耐久性がより良好となる理由から、上記式 (1) で表される重合性液晶化合物 (1) が、上記式 (1) 中の m が 1 であり、A¹ および G¹ がいずれも置換基を有していてもよいシクロヘキシレン基であり、E¹ が単結合であり、かつ、上記式 (1) 中の n が 1 であり、A² および G² がいずれも置換基を有していてもよいシクロヘキシレン基であり、E² が単結合である、重合性液晶化合物であることが好ましい。

[0039] 本発明においては、耐光性がより良好となる理由から、上記式 (1) 中の A r¹ の構造から導かれる、HO-A r¹-OH で表されるジフェノール化合物の pK a が 11 以下であることが好ましい。

ここで、pK a は、25℃におけるテトラヒドロフラン (THF) / 水 = 6 / 4 の体積比である混合溶媒中における酸解離定数の値である。

本発明における酸解離定数の測定方法としては、丸善 (株) 刊 実験化学講座第 2 版の 215 ページ ~ 217 ページに記載のアルカリ適定法を用いることができる。

[0040] [他の重合性液晶化合物]

本発明の重合性液晶組成物は、上述した逆波長分散性を示す重合性液晶化合物以外に、さらに他の重合性液晶化合物を含んでいてもよい。こうした重合性液晶化合物は公知の種々の化合物が利用でき、中でも棒状液晶化合物又はディスコティック液晶化合物が好ましく、上述した重合性液晶化合物 (1) との形状的な類似性から、棒状液晶化合物がさらに好ましい。

[0041] 棒状液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好

ましく用いられる。例えば特開2006-209073号公報の重合性ネマチック棒状液晶化合物、に記載されている。

[0042] 他の重合性液晶化合物は単官能であってもよく、2官能以上の多官能性であってもよい。また、複数種用いてもよい。

[0043] [フルオロ脂肪族基含有ポリマー]

本発明の重合性液晶組成物は、後述する式(A)で表される構成単位及びフルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を含む、少なくとも2種のフルオロ脂肪族基含有ポリマーを含有する。

[0044] フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位は、フッ素の作用により塗膜の表面エネルギーを制御して均一な塗膜を維持する効果があり、後述する式(A)で表される構成単位は、塗膜の表面近傍に存在する重合性液晶化合物分子と何らかの相互作用をすることにより配向状態を安定化し、ムラや欠陥の無い光学異方性膜の形成に寄与していると考えている。

[0045] <ポリマー(A-1)>

本発明の重合性液晶組成物が含有するフルオロ脂肪族基含有ポリマーは、少なくとも1種が、後述する式(A)におけるXが置換または無置換の芳香族縮合環官能基である構成単位、および、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を含むポリマー(A-1)である。以下、ポリマー(A-1)を、フルオロ脂肪族基含有ポリマー(A-1)とも呼ぶ。

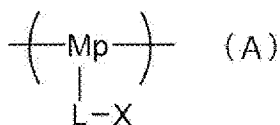
[0046] ポリマー(A-1)は、後述する式(A)におけるXが置換または無置換の芳香族縮合環官能基である構成単位を含むことにより、上述した塗膜の表面近傍に存在する重合性液晶化合物分子の配向状態を安定化する作用が大きく、ムラや欠陥の無い光学異方性膜の形成に寄与していると考えられている。

[0047] (1) 式(A)で表される構成単位

ポリマー(A-1)は、下記式(A)で表される構成単位を有する。

以下に下記式(A)で表される基についての詳細を記す。

[化4]



ここで、上記式（A）中、Mpはポリマー主鎖の一部又は全部を構成する3価の基を表し、Lは単結合又は2価の連結基を表し、Xは置換又は無置換の環状構造官能基を表す。

[0048] 上記式（A）中、Mpは、3価の基であり、ポリマーの主鎖の一部又は全部を構成する。

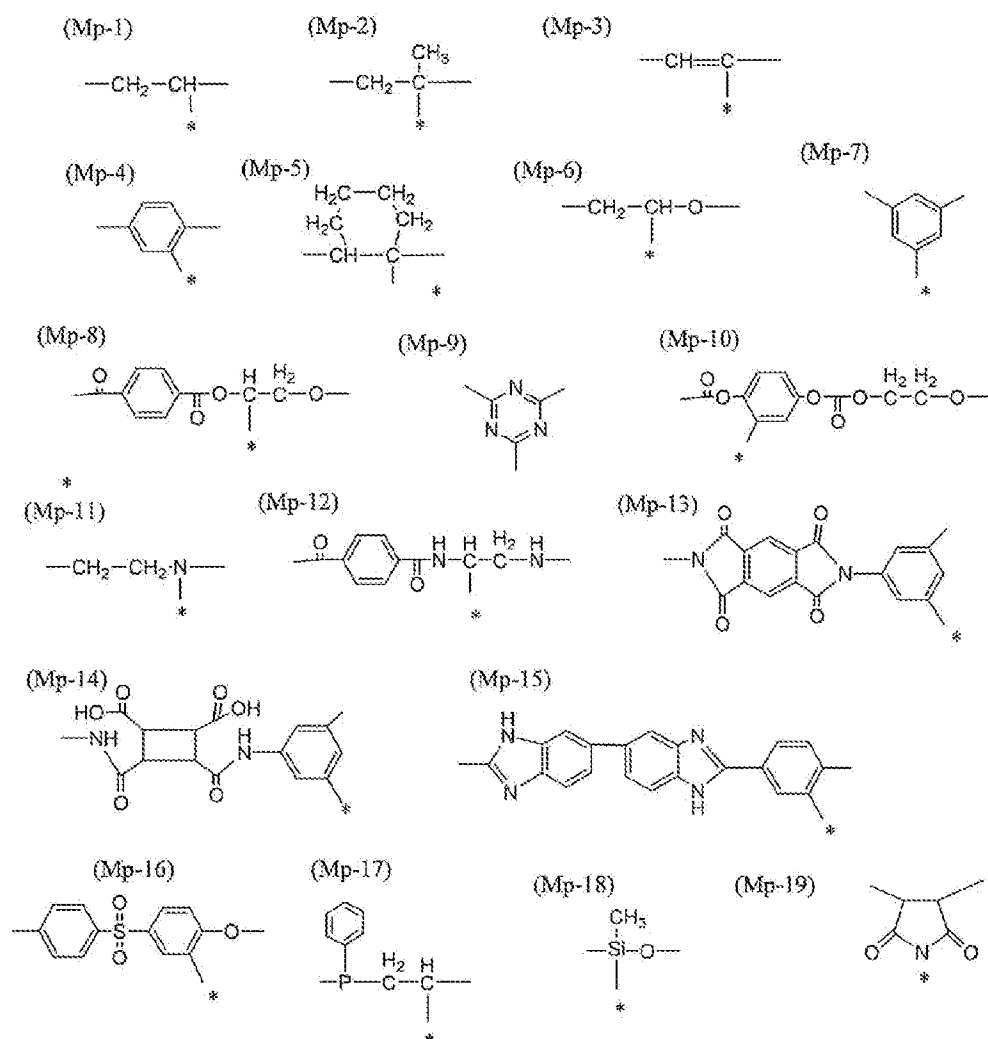
Mpとしては、例えば、炭素原子数2～20（置換基の炭素原子数は含まない、以下、Mp中のものについて同じ。）の置換もしくは無置換の長鎖又は分岐のアルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等）、炭素原子数3～10の置換もしくは無置換の環状アルキレン基（例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等）、置換もしくは無置換のビニレン基、置換もしくは無置換の環状ビニレン基、置換もしくは無置換のフェニレン基、酸素原子を含む基（例えば、エーテル基、アセタール基、エステル基、カルボネート基等を含む基）、窒素原子を含む基（例えば、アミノ基、イミノ基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、イミド基、イミダゾール基、オキサゾール基、ピロール基、アニリド基、マレインイミド基等を含む基）、硫黄原子を含む基（例えば、スルフィド基、スルホン基、チオフェン基等を含む基）、リン原子を含む基（例えば、ホスフィン基、リン酸エステル基等を含む基）、珪素原子を含む基（例えば、シロキサン基等を含む基）の基、及びこれらの基を二つ以上連結して形成される基であって、これらの基に含まれる水素原子の1つが—L—X基によって置換されている基が好適に挙げられる。

これらのうち、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のメチルエチレン基、置換もしくは無置換のシクロヘキシレン基、置換もしくは無置換のビニレン基であって、これらの基に含まれる水素原子の1つが—L—X基によって置換されている基が好ましく、置換もしくは無置換のエチ

レン基、置換もしくは無置換のメチルエチレン基、置換もしくは無置換のビニレン基であって、これらの基に含まれる水素原子の1つが-L-X基によって置換されている基がより好ましく、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のメチルエチレン基であって、これらの基に含まれる水素原子の1つが-L-X基によって置換されている基が更に好ましく、後述する、Mp-1及びMp-2が特に好ましい。

[0049] 以下に、Mpの好ましい具体例を示すが、Mpはこれに限定されるものではない。また、Mp中の*で表される部位はLと連結する部位を表す。

[0050] [化5]



[0051] 上記式(A)中のLで表される2価の連結基としては、例えば、置換もしくは無置換の炭素原子数1~20のアルキレン基(例えば、メチレン基、エ

チレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソプロピレン基など)、炭素原子数2~20のアルケニレン基(例えば、ビニレン基、ブテン基等)、 $-O-$ 、 $-NR^{a1}-$ 、 $-S-$ 、 $-PR^{a2}-$ 、 $-Si(R^{a3})(R^{a4})-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^{a5}-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-OC(=O)NR^{a6}-$ 、 $-NR^{a7}C(=O)NR^{a8}-$ 、 $-(O)_2CH-$ 、および、これらを2個以上連結して形成される基から選択される2価の連結基が好適に挙げられる。

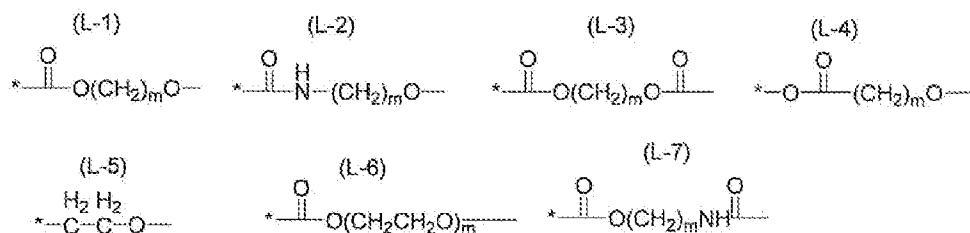
ここで、上記 $R^{a1} \sim R^{a8}$ は置換可能な置換基を表し、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基(1以上の環構造を含むモノシクロアルキル基、ビシクロアルキル基等のシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を除く)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられ、水素原子及びアルキル基が好ましい。

[0052] 上記式(A)中のLとしては、 $-O-$ 、 $-NR^{a11}-$ (但し、 R^{a11} は水素原子、炭素原子数1~10の脂肪族炭化水素基を表す)、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、炭素原子数1~20の置換もしくは無置換のアルケレン基、および、これらを2個以上連結して形成される基から選択される2価の連結基であることが好ましく、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-C(=O)O(CH_2)_mO-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、および、これらを2個以上連結して形成される基から選択される2価の連結基であることがより好ましい。

ここで、 m は1～20の整数を表す。 m は、 X の自由度を適切に調整するために、好ましくは1～16、より好ましくは2～12、さらに好ましくは2～6である。 X の自由度を適切に調整することにより、配向させる液晶との相互作用が増し、かつ、 X の方位をより制御でき、より効果的に平均チルト角度を制御できる。

また、上記連結基を2つ以上連結させて形成される、以下に示すような連結基も好ましい。また、 L 中の*で表される部位は Mp と連結する部位を表す。下記式中、 m は1～20の整数を表し、上記「 m 」と同義であり、好ましい範囲も同義である。

[0053] [化6]



[0054] さらに、上記式(A)中の Mp が、 $Mp-1$ 又は $Mp-2$ を表す場合には、 L は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{\text{a11}}-$ (R^{a11} は、水素原子、炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基)、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、炭素原子数1～20の置換もしくは無置換のアルキレン基、および、これらの2個以上を連結して形成される基からなる群から選択される2価の連結基であることが好ましく、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、および、これらの1以上とアルキレン基との組み合わせからなる群から選択される2価の連結基であることがより好ましく、上記(L-1)、(L-2)、(L-3)、または、(L-6)であることが更に好ましい。

[0055] ポリマー(A-1)において、上記式(A)中の X で表される置換もしくは無置換の芳香族縮合環官能基の環数については特に制限はないが、2～5個の環が縮合した基であるのが好ましい。

環を構成している原子が炭素原子のみである炭化水素系の芳香族縮合環のみならず、ヘテロ原子を環構成原子とするヘテロ環が縮合した芳香族縮合環

であってもよい。

Xは、炭素原子数5～30の置換もしくは無置換のインデニル基（メチルインデニル基、メドキシインデニル基、或いはヘテロ原子で置換されたインデニル基、例え、ベンゾフラニル基、チオナフテニル基、インドールニル基、インダゾールニル基、ベンズイミダゾールニル基、ベンゾトリアゾールニル基、1-ピラゾールピラジニル基等）、炭素原子数6～30の置換もしくは無置換のナフチル基（メチルナフチル基、シアノナフチル基、フルオロナフチル基、ブロモナフチル基、或いはヘテロ原子で置換されたナフチル基、例え、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、キノキサリル基、6,7-ピリドピリダジニル基、ベンゾテトラジニル基、プテリル基等）、炭素原子数12～30の置換もしくは無置換のフルオレニル基（2,7-ジメチルフルオレニル基、或いはヘテロ原子で置換されたフルオレニル基、例え、カルバゾリル基、ジベンゾフラリル基、ジベンゾチオフェニル基等）、アントリル基（5-メチルアントリル基、或いはヘテロ原子で置換されたアントリル基、例え、キサントニル基、アクリジニル基、フェナジニル基等）、ピレニル基、ペリレニル基、フェナントレニル基などであるのが好ましい。

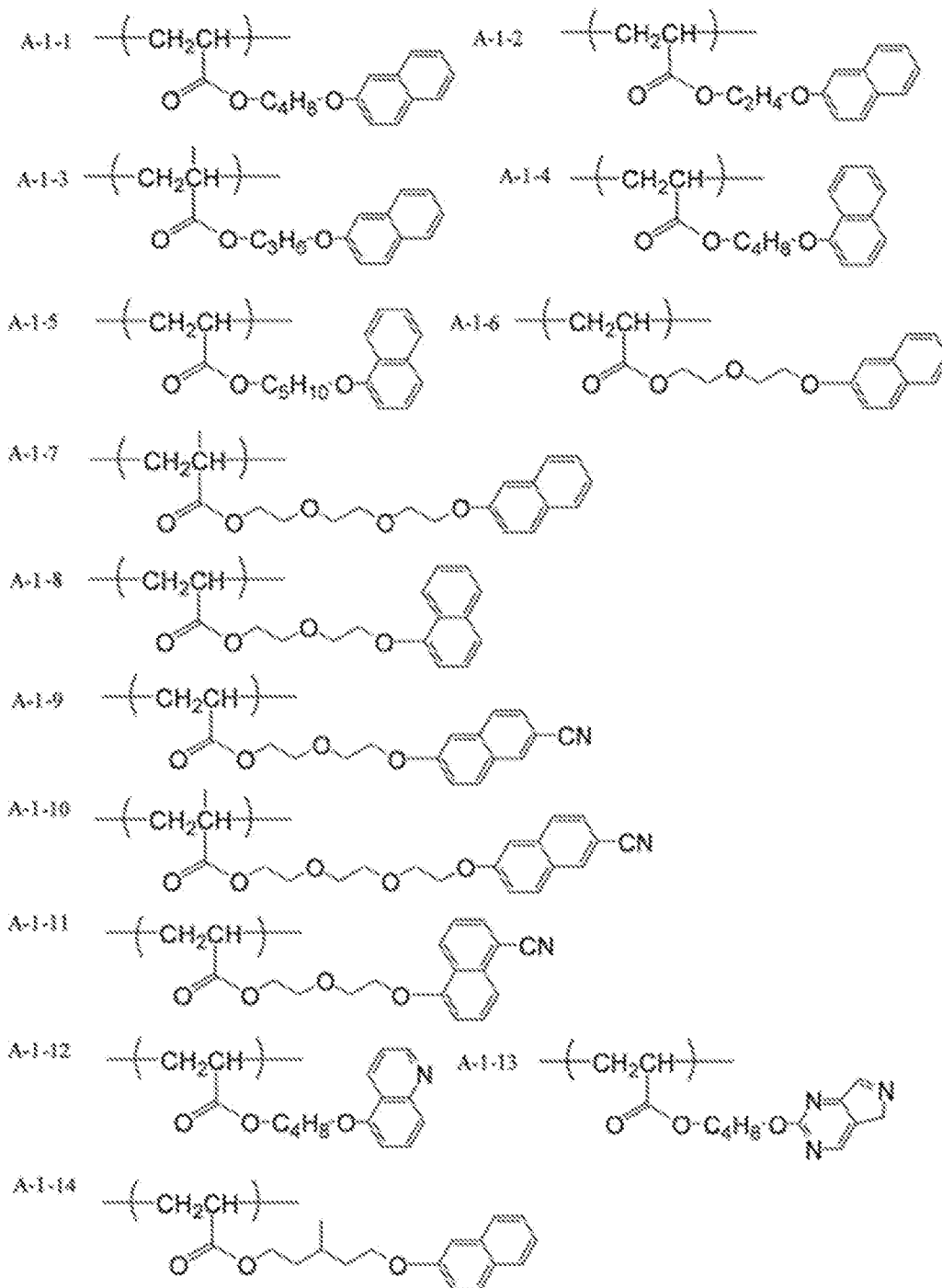
[0056] ポリマー（A-1）において、上記式（A）中のXとしては、置換もしくは無置換のインデニル基、又は、置換もしくは無置換のナフチル基であることが好ましく、炭素原子数5～30の置換もしくは無置換のインデニル基、又は、炭素原子数6～30の置換もしくは無置換のナフチル基であることがより好ましく、炭素原子数10～30の置換もしくは無置換のナフチル基であることが更に好ましく、炭素原子数10～20の置換もしくは無置換のナフチル基であることが特に好ましい。

[0057] 特に、Lが、単結合、又は、 $-O-$ 、 $-NR^{a11}-$ （但し、 R^{a11} は水素原子、炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基）、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、および、これらの2個以上を連結して形成される基からなる群から選択される2価の連結基の場合には、Xが置換もしくは無置換のナ

フチル基を表すことが好ましい。

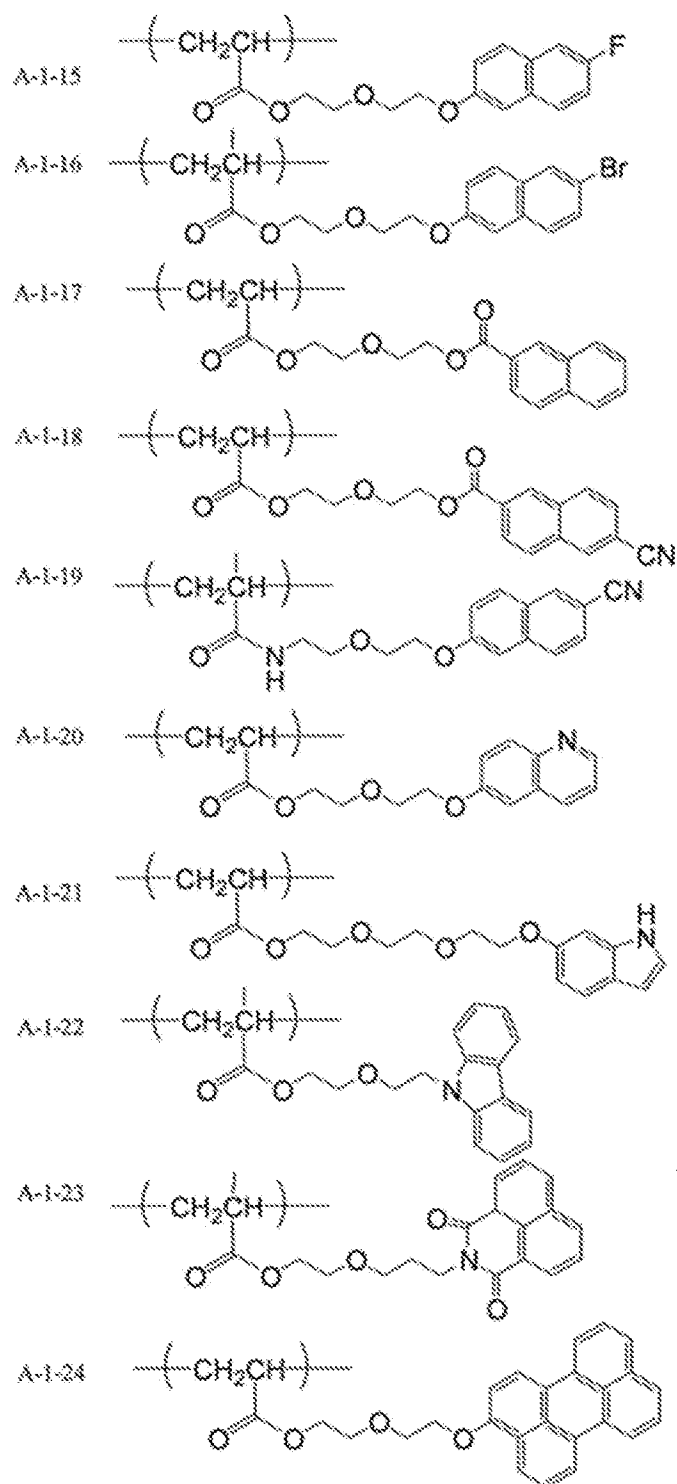
[0058] 以下に、ポリマー（A-1）における上記式（A）として、好ましい構成単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0059] [化7]



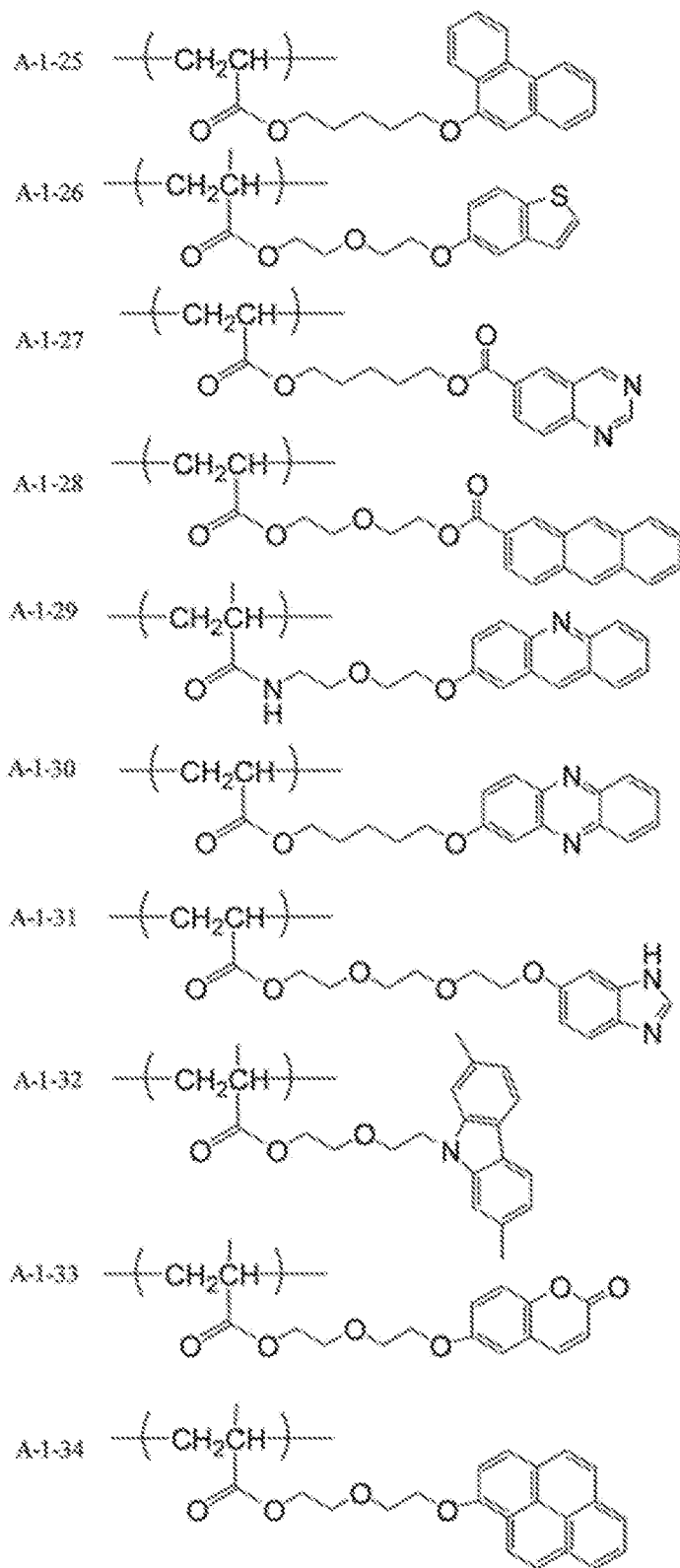
[0060]

[化8]



[0061]

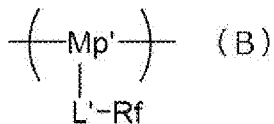
[化9]



[0062] (2) フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位

ポリマー（A-1）は、上記式（A）で表される構成単位とともに、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を有する。この構成単位としては、下記式（B）で表される構成単位であるのが好ましい。以下に下記式（B）で表される基についての詳細を記す。

[化10]



ここで、上記式（B）中、Mp' はポリマーの主鎖の一部を構成する3価の基を表し、L' は単結合又は2価の連結基を表し、Rf は少なくとも一つのフッ素原子を含有する置換基を表す。

[0063] 上記式（B）中、Mp' は、上記式（A）中のMpと同義であり、好ましい範囲も同義である。

L' は、好ましくは、-O-、-NR^{a11}-（但し、R^{a11}は水素原子、炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基又は炭素原子数6～20のアリール基を表す。）、-S-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、炭素原子数1～20の置換もしくは無置換のアルキレン基、および、これらを2個以上連結して形成される基からなる群から選択される2価の連結基である。

2個以上連結して形成される2価の連結基としては、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-OC(=O)O-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-、-C(=O)O(CH₂)_{ma}O-（但し、maは1～20の整数を表す）等が挙げられる。

[0064] さらに、上記式（B）中のMp' が、Mp-1又はMp-2を表す場合には、L' は、-O-、-NR^{a11}-（R^{a11}は、水素原子、炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。）、-S-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、炭素原子数1～20の置換もしくは無置換のアルキレン基、および、これらの2個以上を連結して形成される基からなる群から選択される2価の連結基であることが好ましく、-O-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、および、これらの1以上とアルキレン基との組み合わせからなる基から

なる群から選択される2価の連結基であることがより好ましく、上記（L-1）、（L-2）、または、（L-3）であることが更に好ましい。

[0065] R_fとしては、例えば、少なくとも一つのフッ素原子が置換した炭素原子数1～30の脂肪族炭化水素基（例えば、トリフルオロエチル基、パーフルオロヘキシルエチル基、パーフルオロヘキシルプロピル基、パーフルオロブチルエチル基、パーフルオロオクチルエチル基等）等が好適に挙げられる。

[0066] また、R_fは、末端に、CF₃基又はCF₂H基を有することが好ましく、CF₃基を有することがより好ましく、末端にCF₃基を有するアルキル基又は末端にCF₂H基を有するアルキル基であることが更に好ましい。

末端にCF₃基を有するアルキル基は、アルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキル基である。末端にCF₃基を有するアルキル基中の水素原子の50%以上がフッ素原子で置換されているアルキル基が好ましく、60%以上が置換されているアルキル基がより好ましく、70%以上が置換されているアルキル基が特に好ましい。残りの水素原子は、さらに後述の置換基群Dとして例示された置換基によって置換されていてもよい。

末端にCF₂H基を有するアルキル基は、アルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキル基である。末端にCF₂H基を有するアルキル基中の水素原子の50%以上がフッ素原子で置換されているのが好ましく、60%以上が置換されているのがより好ましく、70%以上が置換されているのが特に好ましい。残りの水素原子は、さらに後述の置換基群Dとして例示された置換基によって置換されていてもよい。

[0067] 置換基群D

・アルキル基（好ましくは炭素原子数（該置換基が有する炭素原子数をいう、以下、置換基群Dについて同じ。）1～20、より好ましくは炭素原子数1～12、特に好ましくは炭素原子数1～8のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペン

チル基、シクロヘキシル基などが挙げられる)

・アルケニル基 (好ましくは炭素原子数 2 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)

アルキニル基 (好ましくは炭素原子数 2 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)

・置換もしくは無置換のアミノ基 (好ましくは炭素原子数 0 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 0 ~ 10、特に好ましくは炭素原子数 0 ~ 6 のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられる)

[0068] ・アルコキシ基 (好ましくは炭素原子数 1 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)

・アシル基 (好ましくは炭素原子数 1 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素原子数 1 ~ 12 のアシル基であり、例えば、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる)

・アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素原子数 2 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素原子数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)

・アシルオキシ基 (好ましくは炭素原子数 2 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素原子数 2 ~ 10 のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基などが挙げられる)

[0069] ・アシルアミノ基 (好ましくは炭素原子数 2 ~ 20、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素原子数 2 ~ 10 のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基などが挙げられる)

・アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素原子数 2 ~ 20、より

好ましくは炭素原子数 2～16、特に好ましくは炭素原子数 2～12 のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)

・スルホニルアミノ基 (好ましくは炭素原子数 1～20、より好ましくは炭素原子数 1～16、特に好ましくは炭素原子数 1～12 のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基などが挙げられる)

・スルファモイル基 (好ましくは炭素原子数 0～20、より好ましくは炭素原子数 0～16、特に好ましくは炭素原子数 0～12 のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基などが挙げられる)

[0070] ・アルキルチオ基 (好ましくは炭素原子数 1～20、より好ましくは炭素原子数 1～16、特に好ましくは炭素原子数 1～12 のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる)

・スルホニル基 (好ましくは炭素原子数 1～20、より好ましくは炭素原子数 1～16、特に好ましくは炭素原子数 1～12 のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる)

・スルフィニル基 (好ましくは炭素原子数 1～20、より好ましくは炭素原子数 1～16、特に好ましくは炭素原子数 1～12 のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、エタンスルフィニル基などが挙げられる)

・ウレイド基 (好ましくは炭素原子数 1～20、より好ましくは炭素原子数 1～16、特に好ましくは炭素原子数 1～12 のウレイド基であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基などが挙げられる)

・リン酸アミド基 (好ましくは炭素原子数 1～20、より好ましくは炭素原子数 1～16、特に好ましくは炭素原子数 1～12 のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基挙げられる)

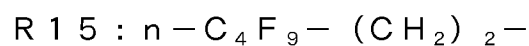
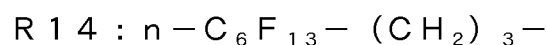
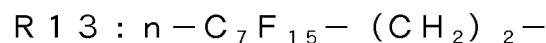
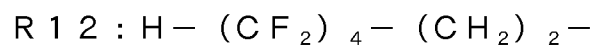
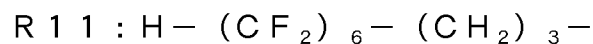
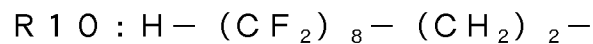
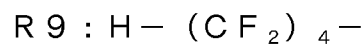
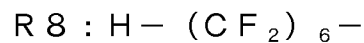
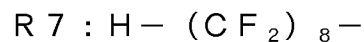
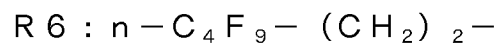
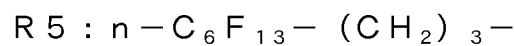
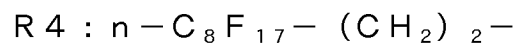
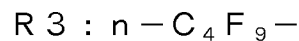
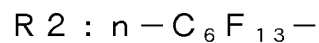
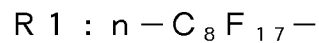
・その他、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子 (例えばフッ素原

子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、シリル基(好ましくは、炭素原子数3~40、より好ましくは炭素原子数3~30、特に好ましくは、炭素原子数3~24のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基などが挙げられる)などが挙げられる。

[0071] これらの置換基は、さらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。

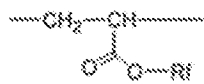
また、置換基が二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

[0072] 末端に CF_3 基を有するアルキル基又は末端に CF_2H 基を有するアルキル基の例を以下に示す。



[0073] 以下に、本発明で用いられる、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

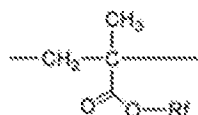
[0074] [化11]



- Rf=
- CH₂CH₂C₄F₉ (B-1)
 - CH₂CH₂CH₂C₄F₉ (B-1-2)
 - CH₂CH₂C₈F₁₃ (B-1-3)
 - CH₂CH₂C₈F₁₇ (B-1-4)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂C₄F₉ (B-1-5)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂C₄F₉ (B-1-6)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂C₈F₁₃ (B-1-7)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂C₈F₁₇ (B-1-8)
 - CH₂CH₂C₄F₉H (B-1-9)
 - CH₂CH₂CH₂C₄F₉H (B-1-10)
 - CH₂CH₂C₈F₁₂H (B-1-11)
 - CH₂CH₂C₈F₁₆H (B-1-12)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂C₄F₉H (B-1-13)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂C₄F₉H (B-1-14)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂C₈F₁₂H (B-1-15)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂C₈F₁₆H (B-1-16)
 - CH₂CH₂OCH₂CH₂C₈F₁₆H (B-1-17)

[0075]

[化12]



Rf=	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$	(B-1-18)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$	(B-1-19)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	(B-1-20)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$	(B-1-21)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$	(B-1-22)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$	(B-1-23)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	(B-1-24)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$	(B-1-25)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	(B-1-26)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	(B-1-27)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$	(B-1-28)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}\text{H}$	(B-1-29)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	(B-1-30)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	(B-1-31)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$	(B-1-32)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}\text{H}$	(B-1-33)
	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{10}\text{H}$	(B-1-34)

[0076] 本発明で用いるポリマー（A-1）には、上記式（A）で表される構造を含有する構成単位、及び、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位他、これらの構成単位を形成するモノマーと共重合可能なモノマーより誘導される構成単位を含有してもよい。

[0077] 本発明で用いるポリマー（A-1）における、上記式（A）で表される基の含有率としては、全構成単位に対するモル比率として25～80モル%が好ましく、30～60モル%がより好ましい。

本発明で用いるポリマー（A-1）における、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される繰り返し単位（好ましくは、上記式（B）で表される基）の含有率としては、全構成単位に対するモル比率として20～75モル%であり、30～70モル%であるとより好ましい。

上記2種以外の構成単位の含有率としては、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

[0078] また、これらの共重合体は、各構成単位が不規則的に導入されたランダム共重合体であっても、規則的に導入されたブロック共重合体であってもよく、ブロック共重合体である場合の各構成単位は、如何なる導入順序で合成されたものであってもよく、同一の構成成分を2度以上用いてもよい。

また、上記式(A)で表される基、上記式(B)で表される基等は、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。上記式(A)の構成単位を2種以上含む場合には、Xが同一縮合環骨格(置換と無置換の組み合わせ)であるのが好ましい。2種類以上の場合、上記含有率は、合計含有率である。

[0079] さらに、本発明で用いるポリマー(A-1)の分子量範囲は、重量平均分子量(M_w)で、好ましくは3000~100万であり、より好ましくは5000~50000である。この範囲であると組成物への溶解性やレベリング能が高く、また、表面処理後の密着性、濡れ性改良効果が高い。また、本発明で用いるポリマーの分子量分布(M_w/M_n、M_wは重量平均分子量)は、1~4であることが好ましく、1.5~4であることがより好ましい。

ここで、本発明における重量平均分子量は、以下に示す条件でゲル浸透クロマトグラフ(GPC)法により測定された値である。

- ・溶媒(溶離液): THF(テトラヒドロフラン)
- ・装置名: TOSOH HLC-8320GPC
- ・カラム: TOSOH TSK gel Super HZM-H(4.6mm×15cm)を3本接続して使用
- ・カラム温度: 40℃
- ・試料濃度: 0.1質量%
- ・流速: 1.0ml/min
- ・校正曲線: TOSOH製TSK標準ポリスチレン Mw=280000~1050(Mw/Mn=1.03~1.06)までの7サンプルによる

校正曲線を使用

[0080] <ポリマー (A-2)>

本発明の重合性液晶組成物が含有するフルオロ脂肪族基含有ポリマーは、少なくとも1種が、上記式(A)におけるXが置換または無置換の単環構造官能基である構成単位、および、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を含み、重量平均分子量が上記ポリマー(A-1)よりも大きいポリマーである。以下、ポリマー(A-2)を、フルオロ脂肪族基含有ポリマー(A-2)とも呼ぶ。

[0081] ポリマー(A-2)は、化学構造的に上記ポリマー(A-1)と近いが重量平均分子量が上記ポリマー(A-1)よりも大きいため、フルオロ脂肪族基含有ポリマーが塗膜表面近傍に偏在する中でも、ポリマー(A-1)の配向安定化作用を弱めることなく、安定して空気界面側へ強く偏在すると考えられる。さらに、メカニズムは不明であるが、ポリマー(A-2)は、上記式(A)におけるXが置換または無置換の単環構造官能基である構成単位を有することで、積層体を構成する際に行う種々の表面改質処理によって表面エネルギーを上げる作用が大きいことを本発明者は知見した。この結果、塗膜の均一性や配向状態を良好に保ったまま、光学異方性層の最表面状態の制御が容易に行えると本発明者は考えている。

[0082] ポリマー(A-2)において、上記式(A)で表される構成単位を構成する各要素のうち、Mp、Lはポリマー(A-1)におけるMp、Lと同一のものが選択できる。ポリマー(A-1)として組み合わせる化合物のMp、Lと、ポリマー(A-2)として組み合わせる化合物のMp、Lとは、同一で合ってもよいし、異なるものであってもよい。また、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位も、ポリマー(A-1)で説明したものと同様である。

[0083] ポリマー(A-2)において、上記式(A)中のXで表される置換もしくは無置換の単環構造官能基の環数については特に制限はないが、炭素原子数3~20の置換もしくは無置換の環状脂肪族基(例えば、無置換シクロプロ

ピル基、無置換シクロブチル基、無置換シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基等)、炭素原子数6~30の置換もしくは無置換のフェニル基(例えば、無置換フェニル基、シアノフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、ハロゲン原子置換したフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、パーフルオロヘキシルエチルオキシフェニル基、ヒドロキシブチルフェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基等)、または、置換もしくは無置換のヘテロ環基(例えば、フラン基、チオフェン基、ピリジル基、ジメチルアミノピリジル基、N-メチルイミダゾリル基等)が挙げられる。

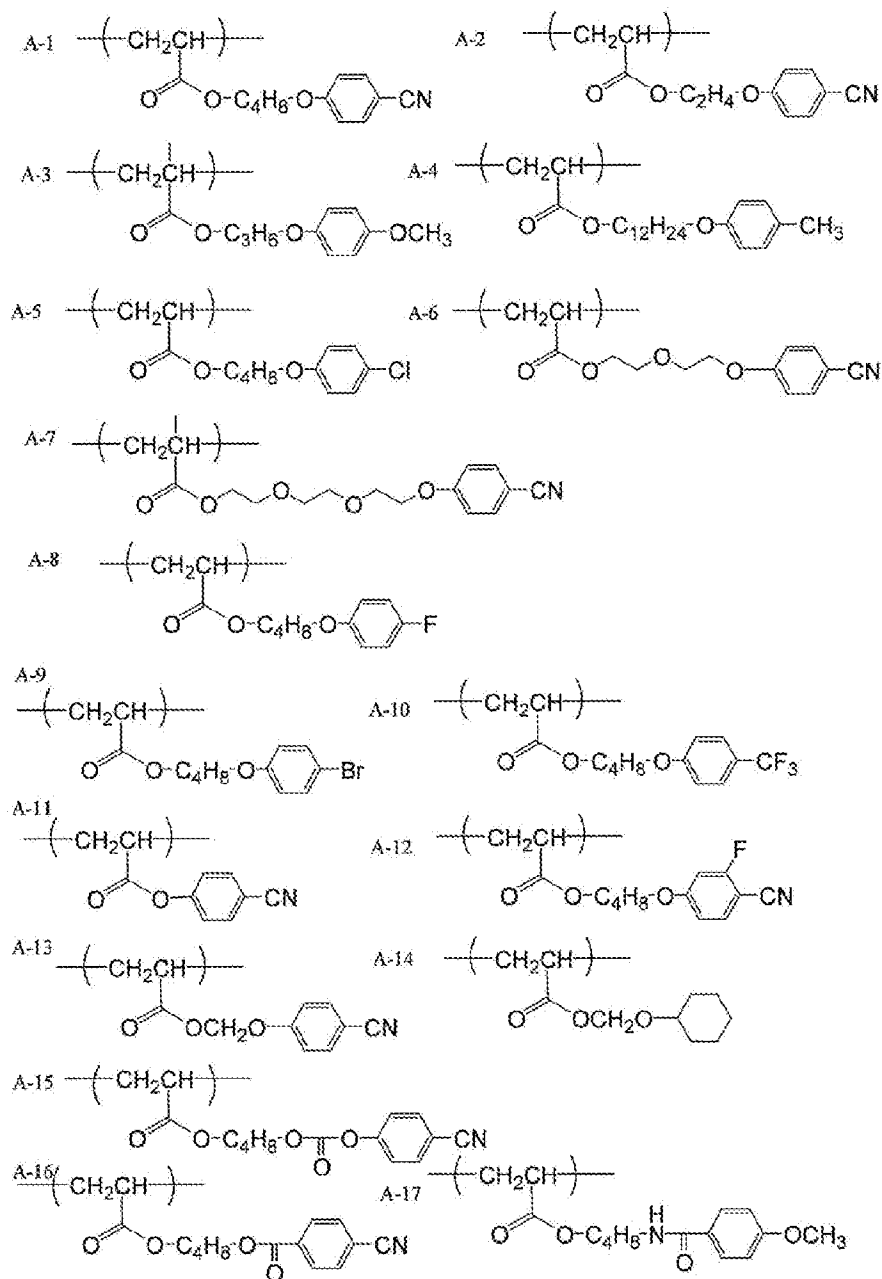
[0084] ポリマー(A-2)において、上記式(A)中のXとしては、置換もしくは無置換のシクロヘキシル基、または、置換もしくは無置換のフェニル基であることが好ましく、炭素原子数6~15の置換もしくは無置換のシクロヘキシル基、または、炭素原子数6~20の置換もしくは無置換のフェニル基であることがより好ましく、炭素原子数6~15の置換もしくは無置換のフェニル基であることが更に好ましく、炭素原子数6~10の置換のフェニル基であることが特に好ましい。

[0085] 特に、Lが、単結合、又は、 $-O-$ 、 $-NR^{a11}-$ (但し、 R^{a11} は水素原子、炭素原子数1~10の脂肪族炭化水素基)、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、および、これらの2個以上を連結して形成される基からなる群から選択される2価の連結基の場合には、Xが置換もしくは無置換のフェニル基を表すことが好ましい。

[0086] 以下に、ポリマー(A-2)における上記式(A)として、好ましい構成単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

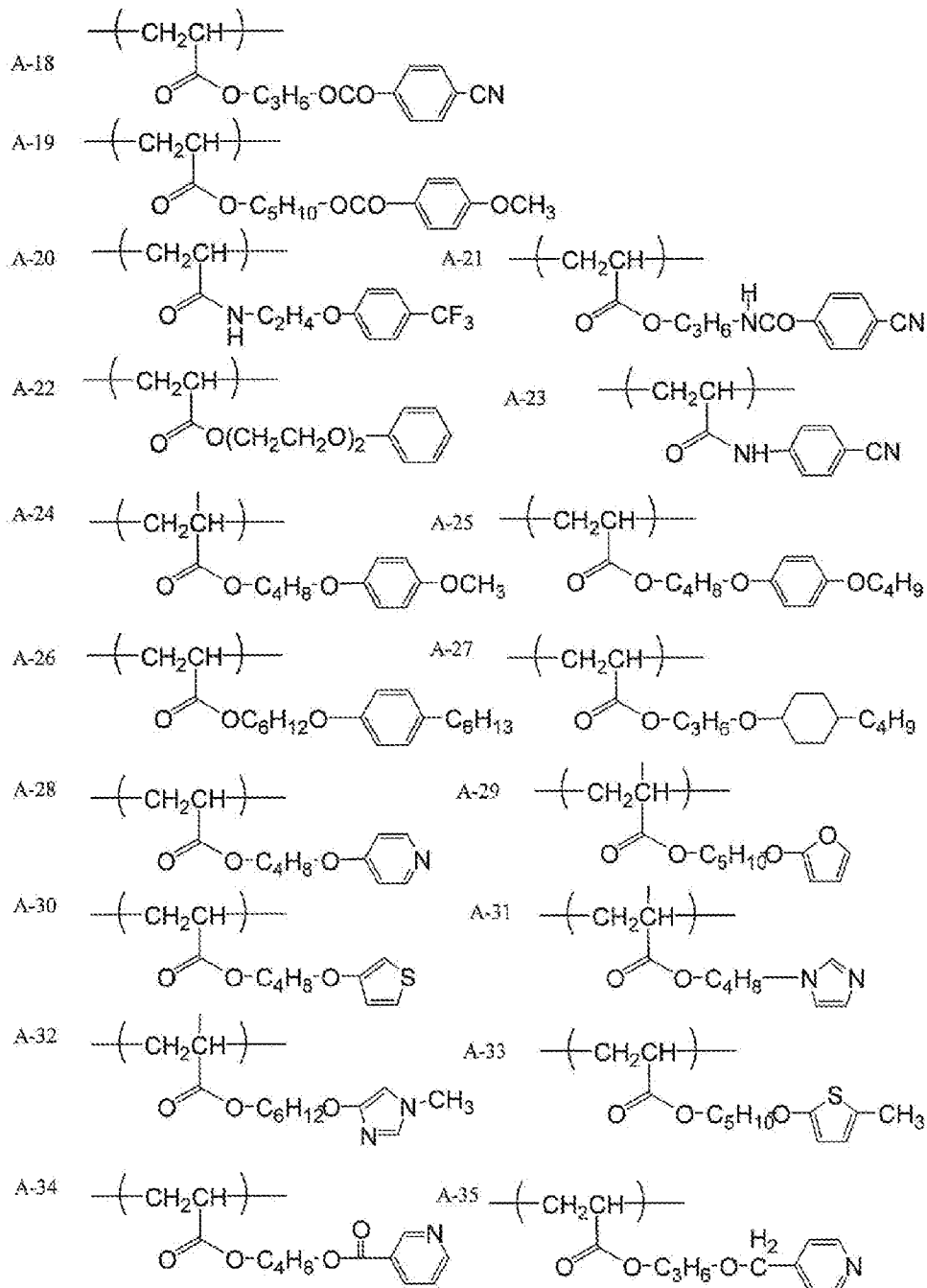
[0087]

[化13]



[0088]

[化14]



[0089] また、本発明で用いるポリマー（A-2）には、上記式（A）で表される構造を含有する構成単位、及び、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位、これらの構成単位を形成するモノマーと共重合可能なモノマーより誘導される構成単位を含有してもよい。

[0090] 本発明で用いるポリマー（A-2）における、上記式（A）で表される基

の含有率としては、全構成単位に対するモル比率として25～80モル%が好ましく、30～60モル%がより好ましい。

本発明で用いるポリマー（A-2）における、フルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される繰返し単位（好ましくは、上記式（B）で表される基）の含有率としては、全構成単位に対するモル比率として20～75モル%であり、30～70モル%であるとより好ましい。

上記2種以外の構成単位の含有率としては、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

[0091] さらに、本発明で用いるポリマー（A-2）の分子量範囲は、重量平均分子量（ M_w ）で、好ましくは3000～100万であり、より好ましくは5000～50000である。この範囲であると組成物への溶解性やレベリング能が高く、また、表面処理後の密着性、濡れ性改良効果が高い。また、本発明で用いるポリマーの分子量分布（ M_w/M_n 、 M_w は重量平均分子量）は、1～4であることが好ましく、1.5～4であることがより好ましい。

[0092] また、ポリマー（A-2）の重量平均分子量は、ポリマー（A-1）の重量平均分子量よりも大きい、10000以上大きいことが好ましい。

[0093] また、これら上述したポリマーA-1、およびポリマーA-2は、各構成単位が不規則的に導入されたランダム共重合体であっても、規則的に導入されたブロック共重合体であってもよく、ブロック共重合体である場合の各構成単位は、如何なる導入順序で合成されたものであってもよく、同一の構成成分を2度以上用いてもよい。

また、上記式（A）で表される基、上記式（B）で表される基等は、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。上記式（A）の構成単位を2種以上含む場合には、Xが同一縮合環骨格（置換と無置換の組み合わせ）であるのが好ましい。2種類以上の場合、上記含有率は、合計含有率である。

[0094] 本発明で用いるポリマー（A-1）およびポリマー（A-2）の添加量範囲は、その合計量において、重合性液晶組成物の全固形分量に対して、好ま

しくは0.01～5質量%であり、より好ましくは、0.1～1.0質量%であり、さらに好ましくは、0.05～0.5質量%である。この範囲において、レベリングおよび配向制御が良好であり、また、製膜時、あるいは経時によってこれらポリマーが光学異方性層表面に浮き出すこと（ブルーム、あるいはブリード）を抑制できる。

[0095] また、ポリマー（A-1）については重合性液晶組成物の全固形分量に対して、好ましくは0.01～0.3質量%であり、より好ましくは0.02～0.1質量%であり、さらに好ましくは0.05～0.09質量%である。

また、ポリマー（A-2）については重合性液晶組成物の全固形分量に対して、好ましくは0.01～0.3質量%であり、より好ましくは0.02～0.1質量%であり、さらに好ましくは0.03～0.08質量%である。

ポリマー（A-1）およびポリマー（A-2）の比率については特に制限は無いが、質量比で8：2～4：6の範囲であることが、配向状態制御およびムラ低減効果と、積層体を構成する上での表面状態の制御を全て高いレベルで満たす点で好ましい。

[0096] 本発明で用いるポリマーの合成は、既知の方法を適用して行うことができる。本発明で用いるポリマーは、付加、縮合及び置換反応などのいずれか又はこれを組み合わせて合成することができる。特に制限はないが、本発明で用いるポリマーがエチレン性の繰り返し単位を含有する場合は、該繰り返し単位に相当するエチレン性不飽和化合物のラジカル重合反応を利用して合成するのが簡便で好ましい。

[0097] 〔多官能重合性モノマー〕

本発明の重合性液晶組成物は、光学異方性膜を強固に凝集させて膜の凝集破壊を抑制し密着に優れた積層体を実現する観点から、上述した逆波長分散性を示す重合性液晶化合物および他の重合性液晶化合物のいずれにも該当せず、かつ、重合性基を2個以上有する重合性化合物（多官能重合性モノマー

）を含有していることが好ましい。

多官能重合性モノマーとしては、多官能性ラジカル重合性モノマーであることが好ましい。多官能性ラジカル重合性モノマーとしては、具体的には、例えば、特開2002-296423号公報中の段落[0018]～[0020]に記載の重合性モノマーが挙げられる。

また、多官能重合性モノマーを含有する場合の含有量は、液晶化合物の全質量に対して、1～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。

[0098] 〔重合開始剤〕

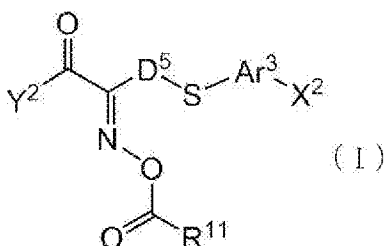
本発明の重合性液晶組成物は、重合開始剤を含有していることが好ましい。

使用する重合開始剤は、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤であるのが好ましい。

光重合開始剤としては、例えば、 α -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）、アシルフォスフィンオキシド化合物（特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報記載）等が挙げられる。

[0099] 本発明においては、湿熱耐久性がより良好となる理由から、重合開始剤がオキシム型の重合開始剤であるのが好ましく、具体的には、下記式（1）で表される重合開始剤であるのがより好ましい。

[化15]



[0100] 上記式 (I) 中、 X^2 は、水素原子またはハロゲン原子を表す。

また、上記式 (I) 中、 Ar^3 は、2価の芳香族基を表し、 D^5 は、炭素数1～12の2価の有機基を表す。

また、上記式 (I) 中、 R^{11} は、炭素数1～12のアルキル基を表し、 Y^2 は、1価の有機基を表す。

[0101] 上記式 (I) 中、 X^2 が示すハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、なかでも、塩素原子であるのが好ましい。

また、上記式 (I) 中、 Ar^3 が示す2価の芳香族基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスロリン環等の芳香族炭化水素環；フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等の芳香族複素環；を有する2価の基などが挙げられる。

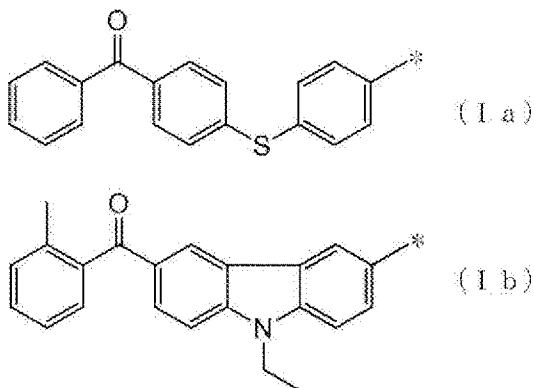
また、上記式 (I) 中、 D^5 が示す炭素数1～12の2価の有機基としては、例えば、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基が挙げられ、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が好適に挙げられる。

また、上記式 (I) 中、 R^{11} が示す炭素数1～12のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が好適に挙げられる。

また、上記式 (I) 中、 Y^2 が示す1価の有機基としては、例えば、ベンゾフェノン骨格 ($(C_6H_5)_2CO$) を含む官能基が挙げられる。具体的には、下記式 (Ia) および下記式 (Ib) で表される基のように、末端のベンゼン

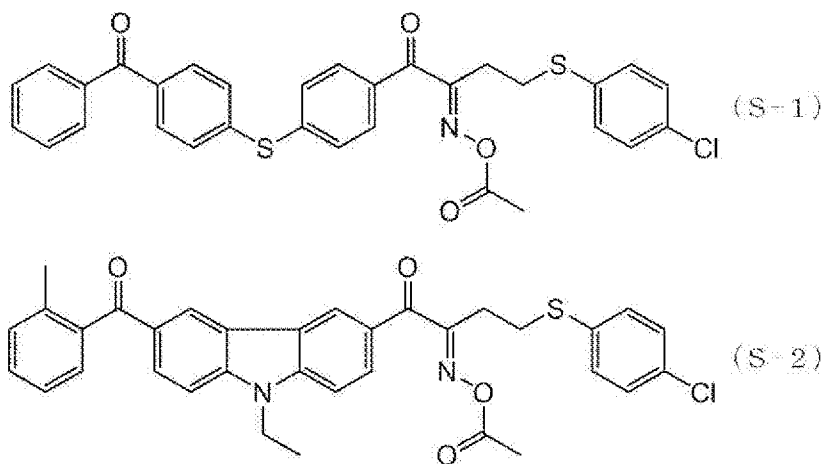
環が無置換または 1 置換であるベンゾフェノン骨格を含む官能基が好ましい。なお、下記式 (I a) および下記式 (I b) 中、* は結合位置、すなわち、上記式 (I) におけるカルボニル基の炭素原子との結合位置を表す。

[0102] [化16]



[0103] 上記式 (I) で表されるオキシム型の重合開始剤としては、例えば、下記式 (S-1) で表される化合物や、下記式 (S-2) で表される化合物などが挙げられる。

[化17]



[0104] 本発明においては、上記重合開始剤の含有量は特に限定されないが、重合性液晶組成物の固形分の 0.01 ~ 20 質量%であることが好ましく、0.5 ~ 5 質量%であることがより好ましい。

[0105] [溶媒]

本発明の重合性液晶組成物は、光学異方性膜を形成する作業性等の観点から、溶媒を含有するのが好ましい。

溶媒としては、具体的には、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、２－ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなど）、エーテル類（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（例えば、シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなど）、ハロゲン化炭素類（例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなど）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、水、アルコール類（例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシドなど）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）等が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0106] 〔その他の成分〕

本発明の重合性液晶組成物は、上述した成分以外の成分を含有してもよく、例えば、上述した重合性液晶化合物以外の液晶化合物、界面活性剤、チルト角制御剤、配向助剤、可塑剤、および、コレステリック配向のためのキラリ剤などが挙げられる。

[0107] 〔光学異方性膜〕

本発明の光学異方性膜は、上述した本発明の重合性液晶組成物から形成される光学異方性膜である。

光学異方性膜の形成方法としては、例えば、上述した本発明の重合性液晶組成物を用いて、所望の配向状態とした後に、重合により固定化する方法などが挙げられる。

ここで、重合条件は特に限定されないが、光照射による重合においては、紫外線を用いることが好ましい。照射量は、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{ J}/\text{cm}^2$ であることがより好

ましく、 $30 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 3 \text{ J} / \text{cm}^2$ であることが更に好ましく、 $50 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが特に好ましい。また、重合反応を促進するため、加熱条件下で実施してもよい。

なお、本発明においては、光学異方性膜は、後述する任意の支持体上や、後述する本発明の偏光板における偏光子上に形成することができる。

[0108] 図1Aおよび図1Bは、本発明の光学異方性膜の一例を示す模式的な断面図である。

図1Aに示す光学異方性膜10は、ポジティブAプレート12のみを有する態様であり、図1Bに示す光学異方性膜10は、ポジティブAプレート12およびポジティブCプレート14をこの順で積層させた態様である。

[0109] 光学異方性膜の厚みは、必要とする位相差から任意に設定することができるが、典型的には $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 未満であることが更に好ましい。

[0110] 光学異方性膜が、重合性液晶化合物(1)等をホモジニアス配向で配向を固定したものである場合、重合性液晶化合物(1)が逆波長分散性を有していることから、下記式(3)を満たすものであり、下記式(3)を満たす場合、さらに下記式(4)を満たしていることが好ましい。

$$Re(450) / Re(550) < 1 \quad \dots (3)$$

$$0.50 < Re(450) / Re(550) < 1.00 \quad \dots (4)$$

[0111] 上記式(3)および(4)中、 $Re(450)$ は、光学異方性膜の波長 450 nm における面内レターデーションを表し、 $Re(550)$ は、光学異方性膜の波長 550 nm における面内レターデーションを表す。なお、本明細書において、レターデーションの測定波長を明記していない場合は、測定波長は 550 nm とする。

[0112] 本発明においては、面内レターデーションおよび厚み方向のレターデーションの値は、AxoScan OPMF-1（オプトサイエンス社製）を用い、測定波長の光を用いて測定した値をいう。

具体的には、AxoScan OPMF-1にて、平均屈折率 $((n_x + n_y + n_z) / 3)$ と膜厚 $(d (\mu m))$ を入力することにより、

遅相軸方向 $(^\circ)$

$$R_e(\lambda) = R_o(\lambda)$$

$$R_{th}(\lambda) = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

が算出される。

なお、 $R_o(\lambda)$ は、AxoScan OPMF-1で算出される数値として表示されるものであるが、 $R_e(\lambda)$ を意味している。

[0113] 本発明の光学異方性層は任意の配向状態をとることができ、例えば前述したホモジニアス配向の他、ホメオトロピック配向、ツイストネマチック配向、コレステリック配向、ハイブリッド配向、スプレイ配向等を取りうるが、本発明の重合性液晶組成物は特にホモジニアス配向、ツイストネマチック配向およびコレステリック配向の場合にムラがなく均一な光学異方性を与える効果が高いため、ホモジニアス配向、ツイストネマチック配向およびコレステリック配向を取ることが好ましく、ホモジニアス配向であることが特に好ましい。

[0114] 重合性液晶化合物(1)等をホモジニアス配向で配向を固定した場合、光学異方性層はポジティブAプレートの特性を示すことができる。ここで、ポジティブAプレート(正のAプレート)は、以下のように定義される。

フィルム面内の遅相軸方向(面内での屈折率が最大となる方向)の屈折率を n_x 、面内の遅相軸と面内で直交する方向の屈折率を n_y 、厚み方向の屈折率を n_z としたとき、ポジティブAプレートは式(A1)の関係を満たすものである。

$$\text{式(A1)} \quad n_x > n_y \div n_z$$

なお、上記「 $\div$ 」とは、両者が完全に同一である場合だけでなく、両者が実質的に同一である場合も包含する。

「実質的に同一」とは、ポジティブAプレートでは、例えば、 $(n_y - n_z) \times d$ (ただし、 d はフィルムの厚みである)が、 $-10 \sim 10 \text{ nm}$ 、好

ましくは $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の場合も「 $n_y \div n_z$ 」に含まれ、 $(n_x - n_z) \times d$ が、 $-10 \sim 10 \text{ nm}$ 、好ましくは $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の場合も「 $n_x \div n_z$ 」に含まれる。

[0115] [光学フィルム]

本発明の光学フィルムは、光学異方性膜を有する光学フィルムである。

以下、本発明の光学フィルムに用いられる種々の部材について詳細に説明する。

[0116] [光学異方性膜]

本発明の光学フィルムが有する光学異方性膜は、上述したとおりである。

[0117] 形成においては、特に長尺状の支持体上に直接、または配向膜を介して、本発明の重合性液晶組成物をホモジニアス配向で固定して光学異方性膜を形成するにあたり、光学異方性膜の遅相軸を制御することができる。光学異方性膜の遅相軸が長尺状の支持体の長手方向と成す角度は、光学異方性膜の用途によって適宜設定することができる。例えば長手方向に対して 0° ないしは 90° （平行または直交）であることができ、また、 $10 \sim 80^\circ$ の角度を有することができる。例えば、後述する偏光板として、長尺状かつその長手方向に吸収軸を有する直線偏光子と組み合わせて円偏光板を形成する用途に用いる場合、光学異方性膜の遅相軸と光学フィルムの長手方向が成す角度を $40 \sim 50^\circ$ の範囲とすることで、生産性に優れたロールトゥロールプロセスで円偏光板を製造することができ、好ましい。

[0118] [支持体]

本発明の光学フィルムは、上述したように、光学異方性膜を形成するための基材として支持体を有していてもよい。

このような支持体は、透明であるのが好ましく、具体的には、光透過率が 80% 以上であるのが好ましい。

[0119] このような支持体としては、例えば、ガラス基板やポリマーフィルムが挙げられ、ポリマーフィルムの材料としては、セルロース系ポリマー；ポリメチルメタクリレート、ラクトン環含有重合体等のアクリル酸エステル重合体

を有するアクリル系ポリマー；熱可塑性ノルボルネン系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）等のスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン系ポリマー；、塩化ビニル系ポリマー；ナイロン、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー；またはこれらのポリマーを混合したポリマーが挙げられる。

また、後述する偏光子がこのような支持体を兼ねる態様であってもよい。

[0120] 本発明においては、上記支持体の厚みについては特に限定されないが、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

また、支持体は共に光学フィルムを構成するものであってもよく、仮支持体として光学異方性膜と分離され、光学異方性膜のみを利用する形態であってもよい。

[0121] 〔配向膜〕

本発明の光学フィルムは、上述した任意の支持体を有する場合、支持体と光学異方性膜との間に、配向膜を有しているのが好ましい。なお、上述した支持体が配向膜を兼ねる態様であってもよい。

[0122] 配向膜は、一般的にはポリマーを主成分とする。配向膜用ポリマー材料としては、多数の文献に記載があり、多数の市販品を入手することができる。

本発明において利用されるポリマー材料は、ポリビニルアルコール又はポリイミド、及びその誘導体が好ましい。特に変性又は未変性のポリビニルアルコールが好ましい。

本発明に使用可能な配向膜については、例えば、国際公開第 01/885

74号の43頁24行～49頁8行に記載された配向膜；特許第3907735号公報の段落[0071]～[0095]に記載の変性ポリビニルアルコール；特開2012-155308号公報に記載された液晶配向剤により形成される液晶配向膜；等が挙げられる。

[0123] 本発明においては、配向膜の形成時に配向膜表面に接触しないことで面状悪化を防ぐことが可能となる理由から、配向膜としては光配向膜を利用することも好ましい。

光配向膜としては特に限定はされないが、国際公開第2005/096041号の段落[0024]～[0043]に記載されたポリアミド化合物やポリイミド化合物などのポリマー材料；特開2012-155308号公報に記載された光配向性基を有する液晶配向剤により形成される液晶配向膜；Rollic Technologies社製の商品名LPP-JP265CPなどを用いることができる。

[0124] また、本発明においては、上記配向膜の厚さは特に限定されないが、支持体に存在しうる表面凹凸を緩和して均一な膜厚の光学異方性膜を形成するという観点から、0.01～10 μ mであることが好ましく、0.01～1 μ mであることがより好ましく、0.01～0.5 μ mであることがさらに好ましい。

[0125] [ハードコート層]

本発明の光学フィルムは、フィルムの物理的強度を付与するために、ハードコート層を付与することができる。具体的には、支持体の配向膜が設けられた側とは反対側にハードコート層を有していてもよく、光学異方性膜の配向膜が設けられた側とは反対側にハードコート層を有していてもよい。

ハードコート層としては特開2009-98658号公報の段落[0190]～[0196]に記載のものを使用することができる。

[0126] [他の光学異方性膜]

本発明の光学フィルムは、本発明の光学異方性膜とは別に、他の光学異方性膜を有していてもよい。すなわち、本発明の光学フィルムは、本発明の光

学異方性膜と他の光学異方性膜との積層構造を有していてもよい。

このような他の光学異方性膜としては、ポリマーフィルムや、任意の液晶化合物の配向状態を固定化させた膜（単に「液晶膜」とも言う。）、樹脂に光学異方性無機物を配向させて固定化した膜などが例示され、任意のものと組み合わせることができる。積層構造は、接着層を介してもよく、また、直接塗工や自己粘着性によって直接に積層されたものであってもよい。また、光学特性が異なる本発明の光学異方性膜を複数重ねても良い。

[0127] 〔紫外線吸収剤〕

本発明の光学フィルムは、外光（特に紫外線）の影響を考慮して、紫外線（UV）吸収剤を含むことが好ましい。

紫外線吸収剤は、本発明の光学異方性膜に含有されてしてもよいし、本発明の光学フィルムを構成する光学異方性膜以外の部材に含有されていてもよい。光学異方性膜以外の部材としては、例えば、支持体が好適に挙げられる。

紫外線吸収剤としては、紫外線吸収性を発現できる従来公知のものがいずれも使用できる。このような紫外線吸収剤のうち、紫外線吸収性が高く、画像表示装置で用いられる紫外線吸収能（紫外線カット能）を得る観点から、ベンゾトリアゾール系またはヒドロキシフェニルトリアジン系の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

また、紫外線の吸収幅を広くするために、最大吸収波長の異なる紫外線吸収剤を2種以上併用することができる。

紫外線吸収剤としては、具体的には、例えば、特開2012-18395公報の[0258]～[0259]段落に記載された化合物、特開2007-72163号公報の[0055]～[0105]段落に記載された化合物などが挙げられる。

また、市販品として、Tinuvin400、Tinuvin405、Tinuvin460、Tinuvin477、Tinuvin479、および、Tinuvin1577（いずれもBASF社製）等を用いることがで

きる。

[0128] [偏光板]

本発明の偏光板は、上述した本発明の光学フィルムと、偏光子とを有するものである。

また、本発明の偏光板は、上述した本発明の光学異方性膜が $\lambda/4$ 板（ポジティブAプレート）である場合、円偏光板として用いることができる。

また、本発明の偏光板は、上述した本発明の光学異方性膜が $\lambda/4$ 板（ポジティブAプレート）である場合、 $\lambda/4$ 板の遅相軸と後述する偏光子の吸収軸とのなす角が $30 \sim 60^\circ$ であることが好ましく、 $40 \sim 50^\circ$ であることがより好ましく、 $42 \sim 48^\circ$ であることが更に好ましく、 45° であることが特に好ましい。

ここで、 $\lambda/4$ 板の「遅相軸」は、 $\lambda/4$ 板の面内において屈折率が最大となる方向を意味し、偏光子の「吸収軸」は、吸光度の最も高い方向を意味する。

[0129] 図2は、本発明の偏光板の一例（円偏光板）を示す模式的な断面図である。

図2に示す円偏光板16は、偏光子18と、ポジティブAプレート12と、ポジティブCプレート14とをこの順で含む。なお、図2においては、円偏光板16は、偏光子18、ポジティブAプレート12、および、ポジティブCプレート14の順に配置されているが、この態様に限定されず、例えば、偏光子、ポジティブCプレート、および、ポジティブAプレートの順に配置されていてもよい。

[0130] 図3は、本発明の偏光板における、偏光子の吸収軸、および、ポジティブAプレートの面内遅相軸の関係を示す図である。

図3中、偏光子18中の矢印は吸収軸の方向を表し、ポジティブAプレート12中の矢印は層中の面内遅相軸の方向を表す。

[0131] [偏光子]

本発明の偏光板が有する偏光子は、光を特定の直線偏光に変換する機能を

有する部材であれば特に限定されず、従来公知の吸収型偏光子および反射型偏光子を利用することができる。

吸収型偏光子としては、ヨウ素系偏光子、二色性染料を利用した染料系偏光子、およびポリエーテル系偏光子などが用いられる。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子には、塗布型偏光子と延伸型偏光子があり、いずれも適用できるが、ポリビニルアルコールにヨウ素または二色性染料を吸着させ、延伸して作製される偏光子が好ましい。

また、基材上にポリビニルアルコール層を形成した積層フィルムの状態で延伸および染色を施すことで偏光子を得る方法として、特許第5048120号公報、特許第5143918号公報、特許第4691205号公報、特許第4751481号公報、特許第4751486号公報を挙げることができる。これらの偏光子に関する公知の技術も好ましく利用することができる。

反射型偏光子としては、複屈折の異なる薄膜を積層した偏光子、ワイヤーグリッド型偏光子、選択反射域を有するコレステリック液晶と1/4波長板とを組み合わせた偏光子などが用いられる。

なかでも、密着性がより優れる点で、ポリビニルアルコール系樹脂（ $\text{—CH}_2\text{—CHOH—}$ を繰り返し単位として含むポリマー。特に、ポリビニルアルコールおよびエチレンービニルアルコール共重合体からなる群から選択される少なくとも1つ）を含む偏光子であることが好ましい。

[0132] 本発明においては、偏光子の厚みは特に限定されないが、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であるのが更に好ましい。

[0133] [粘着剤層]

本発明の偏光板は、本発明の光学フィルムにおける光学異方性膜と、偏光子との間に、粘着剤層が配置されていてもよい。

光学異方性膜と偏光子との積層のために用いられる粘着剤層としては、例えば、動的粘弾性測定装置で測定した貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' との比（ $\tan\delta = G''/G'$ ）が $0.001\sim 1.5$ である物質のことを表し

、いわゆる、粘着剤やクリープしやすい物質等が含まれる。本発明に用いることのできる粘着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール系粘着剤が挙げられるが、これに限定されない。

[0134] [画像表示装置]

本発明の画像表示装置は、本発明の光学フィルムまたは本発明の偏光板を有する、画像表示装置である。

本発明の画像表示装置に用いられる表示素子は特に限定されず、例えば、液晶セル、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「ＥＬ」と略す。）表示パネル、プラズマディスプレイパネル等が挙げられる。

これらのうち、液晶セル、有機ＥＬ表示パネルであるのが好ましく、液晶セルであるのがより好ましい。すなわち、本発明の画像表示装置としては、表示素子として液晶セルを用いた液晶表示装置、表示素子として有機ＥＬ表示パネルを用いた有機ＥＬ表示装置であるのが好ましく、液晶表示装置であるのがより好ましい。

[0135] [液晶表示装置]

本発明の画像表示装置の一例である液晶表示装置は、上述した本発明の偏光板と、液晶セルとを有する液晶表示装置である。

なお、本発明においては、液晶セルの両側に設けられる偏光板のうち、フロント側の偏光板として本発明の偏光板を用いるのが好ましく、フロント側およびリア側の偏光板として本発明の偏光板を用いるのがより好ましい。

以下に、液晶表示装置を構成する液晶セルについて詳述する。

[0136] <液晶セル>

液晶表示装置に利用される液晶セルは、ＶＡ（Ｖｅｒｔｉｃａｌ Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ）モード、ＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌｌｙ Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｅｄ Ｂｅｎｄ）モード、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｎｅ－Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）モード、又はＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）モードであることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

ＴＮモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水

平配向し、更に $60 \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)及び(4)SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。また、PVA(Patterned Vertical Alignment)型、光配向型(Optical Alignment)、及びPSA(Polymer-Sustained Alignment)のいずれであってもよい。これらのモードの詳細については、特開2006-215326号公報、及び特表2008-538819号公報に詳細な記載がある。

IPSモードの液晶セルは、棒状液晶分子が基板に対して実質的に平行に配向しており、基板面に平行な電界が印加することで液晶分子が平面的に応答する。IPSモードは電界無印加状態で黒表示となり、上下一対の偏光板の吸収軸は直交している。光学補償シートを用いて、斜め方向での黒表示時の漏れ光を低減させ、視野角を改良する方法が、特開平10-54982号公報、特開平11-202323号公報、特開平9-292522号公報、特開平11-133408号公報、特開平11-305217号公報、特開平10-307291号公報などに開示されている。

本発明の画像表示装置の一例である有機EL表示装置としては、例えば、視認側から、偏光子と、本発明の光学異方性膜からなる $\lambda/4$ 板（ポジティブAプレート）と、有機EL表示パネルとをこの順で有する態様が好適に挙げられる。

[0138] 有機EL表示装置について図面を参照して説明する。図4に、本発明の画像表示装置の一態様である有機EL表示装置の一例を示す模式的な断面図を示す。

図4に示す有機EL表示装置20は、直線偏光子18と、ポジティブAプレート12と、ポジティブCプレート14と、有機EL表示パネル22とをこの順で有する。なお、図4に示すように、円偏光板16中の直線偏光子18が視認側に配置される。

また、有機EL表示パネル22は、電極間（陰極および陽極間）に有機発光層（有機エレクトロルミネッセンス層）を挟持してなる有機EL素子を用いて構成された表示パネルである。

有機EL表示パネル22の構成は特に制限されず、公知の構成が採用される。

実施例

[0139] 以下に、実施例および比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、および、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0140] [実施例1-1]

〔配向膜P-1の作製〕

市販されているトリアセチルセルロースフィルム（富士フィルム製、商品名：Z-TAC）上に、特開2012-155308号公報の実施例3の記載を参考に、光配向膜用塗布液1を調製し、ワイヤーバーで塗布した。60℃の温風で60秒乾燥し、厚み300nmの配向膜P-1を作製した。

[0141] [光学フィルム1の作製]

下記の重合性液晶組成物 A-1 を、上記の配向膜 P-1 を設けた支持体上に連続的に塗布した。配向膜 P-1 上に形成された塗膜を加熱雰囲気下で 180℃ に加熱し、その後 120℃ に冷却し、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長 365 nm にて 100 mJ / cm² の紫外線を塗膜に照射することにより、液晶化合物の配向を固定化し、光学異方性膜 1 を含む光学フィルム 1 を作製した。

[0142] -----

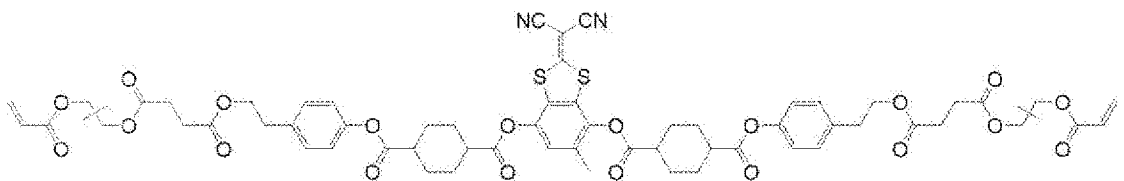
(重合性液晶組成物 A-1)

・ 下記重合性液晶化合物 L-1	42.00 質量部
・ 下記重合性液晶化合物 L-2	42.00 質量部
・ 下記重合性液晶化合物 L-3	16.00 質量部
・ 下記重合開始剤 P I-1	0.50 質量部
・ 下記ポリマー T-1	0.09 質量部
・ 下記ポリマー T-2	0.06 質量部
・ シクロペンタノン	235.00 質量部

なお、下記重合性液晶化合物 L-1 および重合性液晶化合物 L-2 の構造式中、アクリロイルオキシ基に隣接する基は、プロピレン基（メチル基がエチレン基に置換した基）を表し、重合性液晶化合物 L-1 および L-2 は、メチル基の位置が異なる位置異性体の混合物を表す。

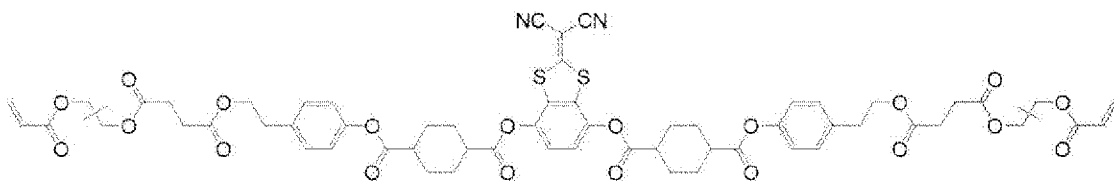
[0143] 重合性液晶化合物 L-1

[化18]



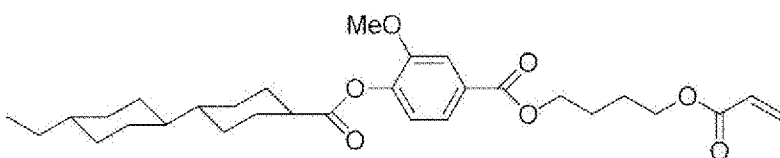
[0144] 重合性液晶化合物 L-2

[化19]



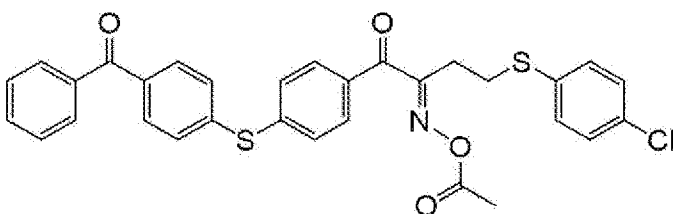
[0145] 重合性液晶化合物 L-3

[化20]



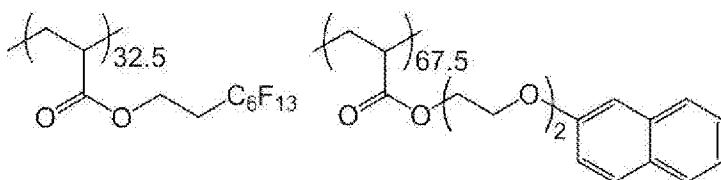
[0146] 重合開始剤 P I - 1

[化21]



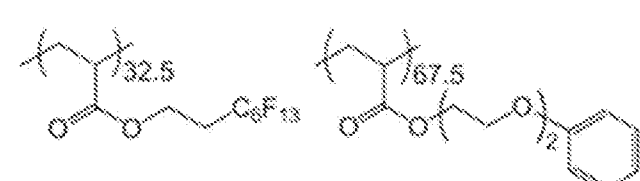
[0147] ポリマー T-1 (フルオロ脂肪族基含有ポリマー (A-1)、 $M_w = 27200$)

[化22]



[0148] ポリマー T-2 (フルオロ脂肪族基含有ポリマー (A-2)、 $M_w = 31600$)

[化23]



[0149] [光学フィルムAの作製（参考例）]

上記重合性液晶組成物 A-1 に代えて、国際公開第 2013/13746 4 号公報の [0125] 段落に記載された光学異方性層塗布液 (D) を用い、乾燥条件、および UV 照射条件を当該公報 [0124] 段落に記載された条件に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして、光学異方性膜 A を含む光学フィルム A を作成した。

[0150] 〔円偏光板 1 の作製〕

支持体である TD80UL (富士フィルム社製) の表面を、アルカリ鹼化処理した。具体的には、上記支持体を 1.5 規定の水酸化ナトリウム水溶液に 55℃ で 2 分間浸漬し、取り出した支持体を室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃ で 0.1 規定の硫酸を用いて中和した。その後、再度、得られた支持体を室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに 100℃ の温風で乾燥した。

次いで、ヨウ素水溶液中で厚み 80 μm のロール状ポリビニルアルコールフィルムを連続して 5 倍に延伸し、延伸後のフィルムを乾燥して、厚み 20 μm の偏光子を得た。

得られた偏光子と、アルカリ鹼化処理が施された支持体 (TD80UL) とを貼りあわせ、片側に偏光子が露出した偏光板を得た。

次に、偏光板の長手方向と光学フィルム 1 の長手方向とを平行にし、上記偏光板中の偏光子の露出面と、光学フィルム 1 におけるトリアセチルセルロースフィルムの表面とを感圧性接着剤 (SK-2057、綜研化学株式会社製) を用いて連続的に貼り合わせた。

次いで、光学フィルム 1 の光学異方性膜側表面と、特開 2015-200861 号公報 [0124] ~ [0126] 段落の記載に従って作成したポジティブ C プレート (ポジティブ C プレートフィルム 1) を含むフィルムの表面とを、感圧性接着剤 (SK-2057、綜研化学株式会社製) を用いて貼り合わせ、その後、ポジティブ C プレートにおける形成用仮支持体を剥離することで、ポジティブ C プレートのみを光学異方性膜 A-1 上に転写し、円偏光板 1 を作製した。得られた円偏光板は、層間密着不良に起因する貼合ムラは見られなかった。

また、光学フィルム1に代えて光学フィルムAを用いて同様に円偏光版を作製した。

これらの円偏光版について、以下の評価を行った。結果を下記表1に示す。

[0151] <光学特性の測定>

A x o S c a n O P M F - 1 (オプトサイエンス社製)を用いて、光学フィルム1の正面レターデーションR e (450)およびR e (550)を測定した。

[0152] <表面エネルギー>

得られた光学異方性膜表面にコロナ処理を施した後に5cm角のサンプルを切り出し、表面を溶剤で洗浄して異物等を除き、D. K. Owens : J. Appl. Polym. Sci.、13, 1741 (1969)を参考に、測定対象となるサンプルの各表面で、純水とヨウ化メチレンを用いた接触角測定を行って求めた。

[0153] <面状>

得られた円偏光板の光学異方性膜側に、鏡面処理したアルミ板を粘着剤を用いて貼合し、500ルクスの照明下で反射光を目視で観測し、配向ムラによる光漏れ、および、配向欠陥に起因する輝点の有無について評価した。

[0154] <テープ剥離>

J I S D 0 2 0 2 - 1 9 8 8 に準拠して、基盤目テープ剥離試験を行った。

得られた円偏光板の光学異方性膜側に、擦り棒を用いて、セロハンテープ(商品名:CT24、ニチバン(株)製)を密着させた後、剥離した。判定は100マスの内、剥離するマス目の数で表し、下記の基準に従い評価した。

A : 剥離なし

B : 1 ~ 5 マスの剥離あり

C : 6 マス以上の剥離が見られる

[0155] <OLEDパネル黒色味>

有機EL表示パネル搭載のSAMSUNG社製GALAXY S I Vを分解し、円偏光板を剥離して、作製した円偏光板をそれぞれ有機EL表示パネル上に貼合し、有機EL表示装置を作製した。

作製した有機EL表示装置について、明室下で黒表示とし、パネル反射光の色味を目視で評価した。

A：ニュートラルで引き締った黒である場合

B：やや黒浮きが見られるか、わずかに色味づいた黒色である場合

C：明らかに浮いた黒か、明らかに色味づいて見える場合

[0156] [表1]

表 1	光学異方性膜				処理後 表面E (mN/m)	面状		テープ 剥離	OLED パネル 黒色味
	種類	Re(550) (nm)	Re(450) /Re(550)	厚さ (μ m)		ムラ	輝点		
光学フィルム1	光学異方性膜1	140	0.87	2.3	39	良好	良好	A	A
光学フィルムA	光学異方性膜A	140	1.05	1.3	35	良好	良好	A	C

[0157] [実施例1-2]

[ポジティブCプレートフィルム2の作製]

下記の組成物C-2を、形成用仮支持体としてのTG40（富士フィルム社製）支持体上に連続的に塗布した。形成用仮支持体上に形成された塗膜を加熱雰囲気下60℃まで加熱し、窒素パージ下酸素濃度100ppmで70℃にて紫外線照射（300mJ/cm²）を行い、液晶化合物の配向を固定することにより、位相差膜（ポジティブCプレート）を含むポジティブCプレートフィルム2を作製した。位相差膜の厚みは0.4 μ mであった。

[0158] -----

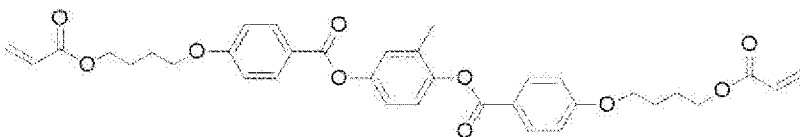
(組成物C-2)

-
- ・ 下記棒状液晶化合物（M-1） 83質量部
 - ・ 下記棒状液晶化合物（M-2） 15質量部
 - ・ 下記棒状液晶化合物（M-3） 2質量部
 - ・ 下記ウレタンモノマー（EBECRYL1290,

ダイセル・オルネクス社製)	3. 3 質量部
・ 下記重合開始剤 (Irgacure OXE01, BASF 社製)	4 質量部
・ 下記フッ素系ポリマー (M-4)	3 質量部
・ 下記フッ素系ポリマー (M-5)	0. 3 質量部
・ 下記オニウム化合物 S01	1. 5 質量部
・ トルエン	552 質量部
・ メチルエチルケトン (MEK)	138 質量部

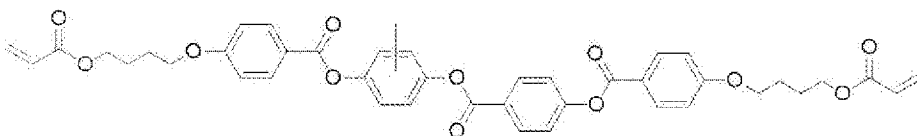
[0159] 棒状液晶化合物 (M-1)

[化24]



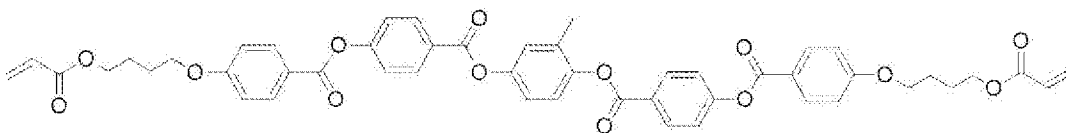
[0160] 棒状液晶化合物 (M-2)

[化25]



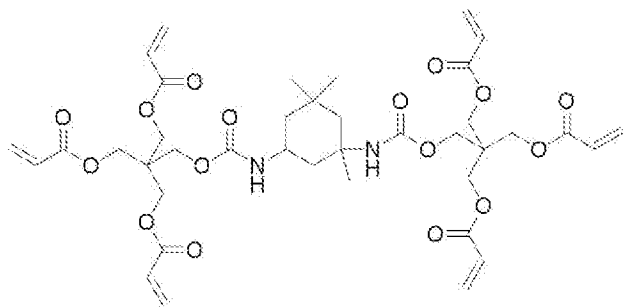
[0161] 棒状液晶化合物 (M-3)

[化26]



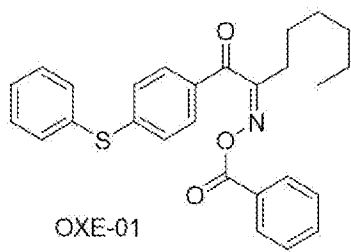
[0162] ウレタンモノマー

[化27]



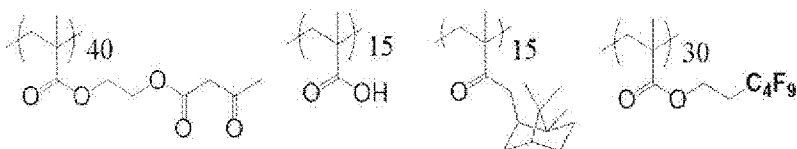
[0163] 重合開始剤

[化28]



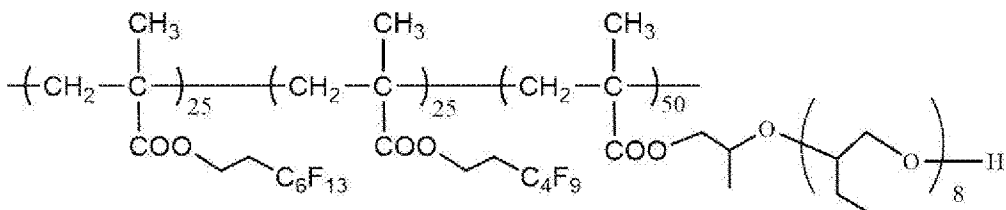
[0164] フッ素系ポリマー (M-4)

[化29]



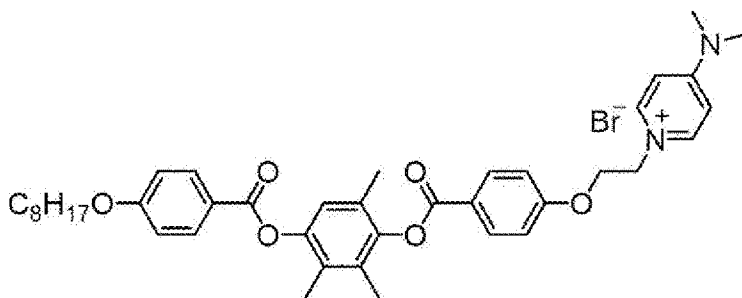
[0165] フッ素系ポリマー (M-5)

[化30]



[0166] オニウム塩化合物 S O 1

[化31]



[0167] [光学フィルム2の作製]

実施例1-1で作製した光学フィルム1の光学異方性膜側表面と、上記で作製したポジティブCプレートフィルム2の位相差膜側表面とを、感圧性接着剤（SK-2057、綜研化学株式会社製）を用いて貼り合わせ、その後、ポジティブCプレートフィルム2における形成用仮支持体を剥離することで、光学フィルム1の光学異方性膜上に感圧性接着剤を介してポジティブCプレートフィルム2の位相差膜のみが積層された光学フィルム2を作製した。

[0168] <化学耐久性評価>

光学フィルム2を40mm角に切り出し、支持体側を感圧性接着剤（SK-2057、綜研化学株式会社製）を用いてガラス板に貼り合わせた積層体を作成した。次に、アンモニア2mol%のメタノール溶液を入れたネジ口瓶を準備し、光学フィルム2側で瓶口（直径2cm）を塞ぐようにし、瓶内のアンモニアガスに光学フィルム2を暴露した。

一定の暴露時間経過の後、光学フィルム2を取り外し、光学フィルム2の正面レターデーションRe(550)をAxoScan(OPMF-1、Axometrics社製)を用いて測定し、測定後再び同様に暴露することを繰り返した。総計120分間の暴露に対し、光学フィルム2の正面レターデーションRe(550)の、アンモニア暴露前に対する変化量は、20%以内であった。

[0169] [円偏光板2の作製]

ポジティブCプレートフィルム1に代えて、上記ポジティブCプレートフ

ィルム 2 を用いた以外は円偏光板 1 と同様にして、円偏光板 2 を作製した。
 上述した円偏光板での面状評価はムラ、輝点ともに良好であった。また、
 テープ剥離も評価 A であった。

上述の有機 E L 表示装置への実装において、円偏光板 1 に代えて円偏光板
 2 を用いた以外は同様にして O L E D パネル黒色味の評価を行ったところ、
 パネル反射光の色味はニュートラルで引き締った黒（評価：A）であった。

[0170] 上記表 1 に示す結果から、本発明の重合性液晶組成物から形成された光学
 異方性膜は、従来の順分散性の重合性液晶組成物から形成された光学異方性
 膜に比べムラおよび欠陥が同等に抑えられつつ、逆波長分散性を実現したこ
 とにより黒表示時の表示性能に優れた O L E D 表示装置を提供可能であるこ
 とが分かった。また、得られた光学フィルムは、密着不良やムラが無いもの
 であった。

[0171] [実施例 2 - 1]

[光学フィルム 2 - 1 の作製]

実施例 1 - 1 と同様の方法で、配向膜 P - 1 上に、光学異方性膜 1 を形成
 した。

次いで、光学異方性膜 1 の表面に対して、放電量 $100\text{W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ に
 てコロナ処理を施した。

[0172] [配向膜の形成]

下記の組成物 B を、コロナ処理を施した光学異方性膜 1 の表面にワイヤー
 バーコーター # 2. 4 で塗布し、 60°C 、30 秒乾燥した後、高圧水銀灯を
 用いて、 $120\text{W} / \text{cm}^2$ で、 30°C 30 秒間 UV 照射し、配向膜を形成した
 。

[0173] —————

(組成物 B)

—————

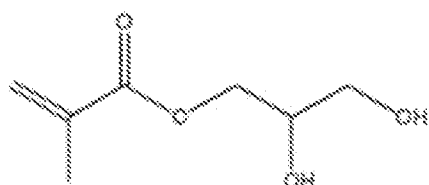
・ 下記重合性化合物 P - 1 33.00 質量部

・ 下記重合性化合物 P - 2 67.00 質量部

・ 下記重合開始剤 P I - 1	4. 00 質量部
・ 酢酸メチル	173. 33 質量部
・ シクロヘキサノン	173. 33 質量部

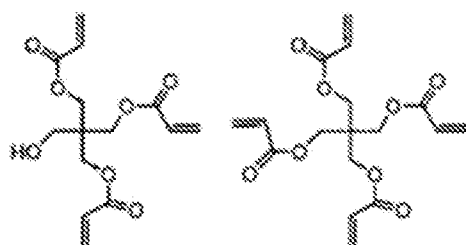
[0174] 重合性化合物 P - 1

[化32]



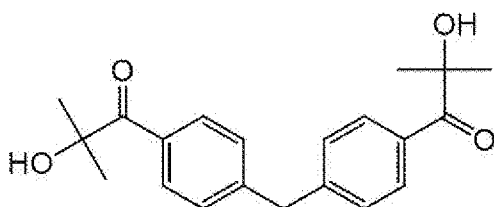
[0175] 重合性化合物 P - 2 (下記化合物の質量比 = 50 : 50)

[化33]



[0176] 重合開始剤 P I - 1

[化34]



[0177] [ポジティブCプレートの形成]

下記の組成物Cを、上記配向膜を形成した光学フィルム1上にワイヤーバーコーター#2. 4で塗布し、100℃の恒温槽中で2分間加熱し、棒状液晶化合物を配向させた(ホメオトロピック配向)。次に、40℃に冷却した後に、窒素パージ下酸素濃度約0. 1%で160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度190mW/cm

m^2 、照射量 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、光学フィルム 2-1 を作製した。

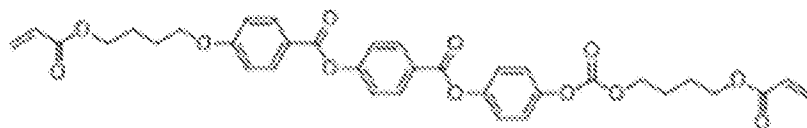
[0178] -----

(組成物 C)

・ 下記棒状液晶化合物 (M-4)	80.00 質量部
・ 下記棒状液晶化合物 (M-5)	20.00 質量部
・ 下記重合開始剤 P I-2	3.00 質量部
・ 下記重合開始剤 P I-3	1.00 質量部
・ 下記レベリング剤 Y-1	0.40 質量部
・ 下記レベリング剤 Y-2	0.05 質量部
・ 下記重合性化合物 P-3	5.00 質量部
・ 下記垂直配向剤 S-1	1.00 質量部
・ 下記垂直配向剤 S-2	0.50 質量部
・ メチルエチルケトン	318.06 質量部
・ シクロヘキサノン	51.78 質量部

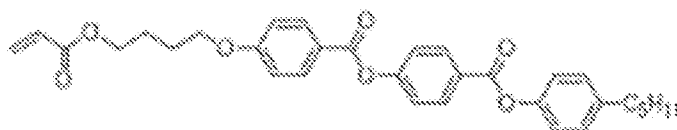
[0179] 棒状液晶化合物 (M-4)

[化35]



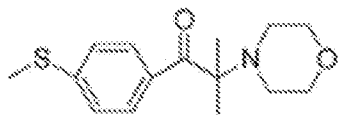
[0180] 棒状液晶化合物 (M-5)

[化36]



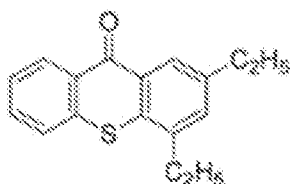
[0181] 重合開始剤 P I-2

[化37]



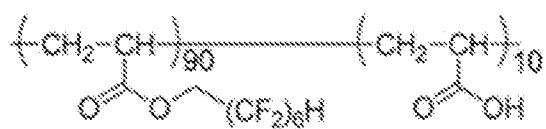
[0182] 重合開始剤 P I - 3

[化38]



[0183] レベリング剤 Y - 1

[化39]



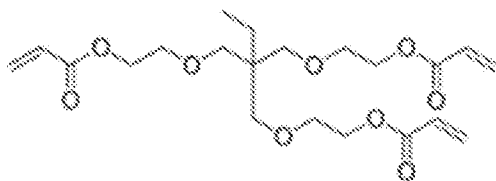
[0184] レベリング剤 Y - 2

[化40]



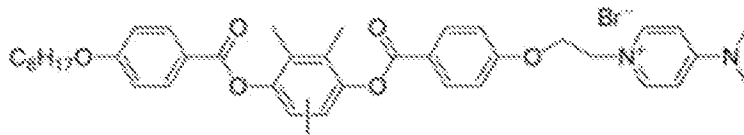
[0185] 重合性化合物 P - 3

[化41]



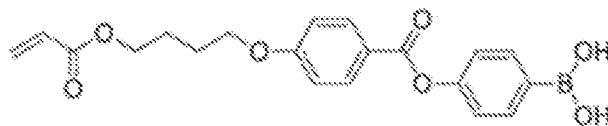
[0186] 垂直配向剤 S - 1

[化42]



[0187] 垂直配向剤 S-2

[化43]



[0188] 〔円偏光板の作製〕

支持体である T D 8 0 U L（富士フイルム社製）の表面を、アルカリ鹼化処理した。具体的には、上記支持体を 1.5 規定の水酸化ナトリウム水溶液に 55℃で 2 分間浸漬し、取り出した支持体を室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で 0.1 規定の硫酸を用いて中和した。その後、再度、得られた支持体を室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに 100℃の温風で乾燥した。

次いで、ヨウ素水溶液中で厚み 80 μm のロール状ポリビニルアルコールフィルムを連続して 5 倍に延伸し、延伸後のフィルムを乾燥して、厚み 20 μm の偏光子を得た。

得られた偏光子と、アルカリ鹼化処理が施された支持体（T D 8 0 U L）とを貼りあわせ、片側に偏光子が露出した偏光板を得た。

次に、偏光板の長手方向と、光学フィルム 2-1 とを平行にし、上記偏光板中の偏光子の露出面と、光学フィルム 2-1 におけるトリアセチルセルロースフィルムの表面とを感圧性接着剤（S K-2057、綜研化学株式会社製）を用いて連続的に貼り合わせ、円偏光板を作製した。

[0189] 〔実施例 2-2～2-9 および比較例 2-1～2-4〕

光学異方性膜 1 を形成する重合性液晶組成物 A-1 を下記表 2 に示す組成物に変更した以外は、実施例 2-1（および実施例 1-1）と同様の方法で、光学異方性膜を形成した。

次いで、実施例 2－1 と同様の方法で、ポジティブ C プレートが形成された光学フィルムを作製した。

次いで、実施例 2－1 と同様の方法で、円偏光板を作製した。

[0190]

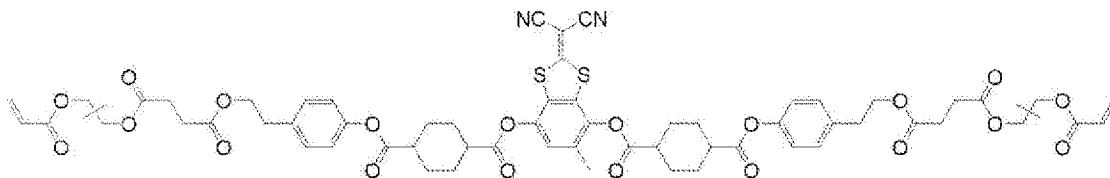
[表2]

表 2	重合性液晶組成物										
	重合性液晶化合物		ポリオキシ脂肪族基含有ポリマー					重合開始剤		溶媒	
	番号	種類	質量部	ポリマー (A-1)	Mw	質量部	ポリマー (A-2)	Mw	種類	質量部	質量部
実施例2-1	A-1	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-1	27200	0.09	T-2	31600	PI-1	0.5	235
実施例2-2	A-2	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-3	25300	0.09	T-2	31600	PI-1	0.5	235
実施例2-3	A-3	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-1	27200	0.09	T-4	27800	PI-1	0.5	235
実施例2-4	A-4	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-1	27200	0.09	T-5	30200	PI-1	0.5	235
実施例2-5	A-5	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-1	27200	0.09	T-2	31600	PI-1	0.5	235
実施例2-6	A-6	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-1	27200	0.06	T-2	31600	PI-1	0.5	235
実施例2-7	A-7	L-5	100	T-1	27200	0.09	T-2	31600	PI-1	0.5	235
実施例2-8	A-8	L-6	100	T-1	27200	0.09	T-2	31600	PI-1	0.5	235
実施例2-9	A-9	L-1/L-2/L-3/L-7/L-8	43/23/14/10/10	T-1	27200	0.09	T-2	31600	PI-1	0.5	235
比較例2-1	AD-1	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-1	27200	0.09	-	-	PI-1	0.5	235
比較例2-2	AD-2	L-1/L-2/L-3	42/42/16	-	-	-	T-2	31600	PI-1	0.5	235
比較例2-3	AD-3	L-1/L-2/L-3	42/42/16	T-1	27200	0.09	T-6	13300	PI-1	0.5	235
比較例2-4	AD-4	M-1/M-2/M-3	83/15/2	T-1	27200	0.09	T-2	31600	PI-1	0.5	235

[0191] 上記表 2 中の重合性液晶化合物およびフルオロ脂肪族基含有ポリマーの構造を以下に示す。

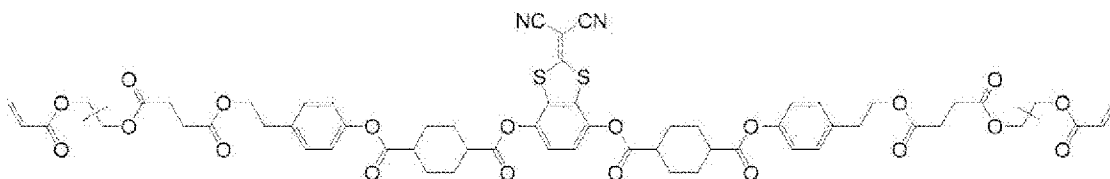
[0192] 重合性液晶化合物 L-1

[化44]



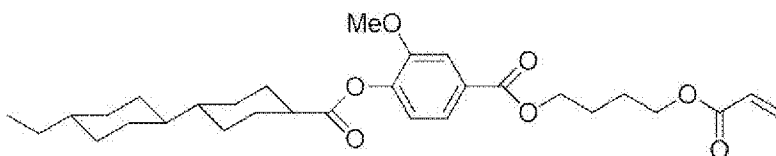
[0193] 重合性液晶化合物 L-2

[化45]



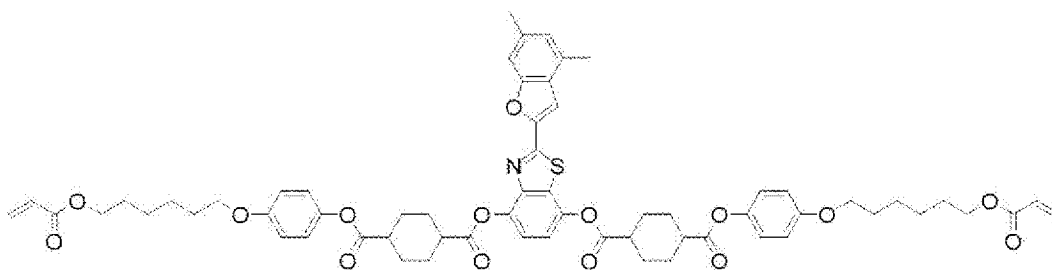
[0194] 重合性液晶化合物 L-3

[化46]



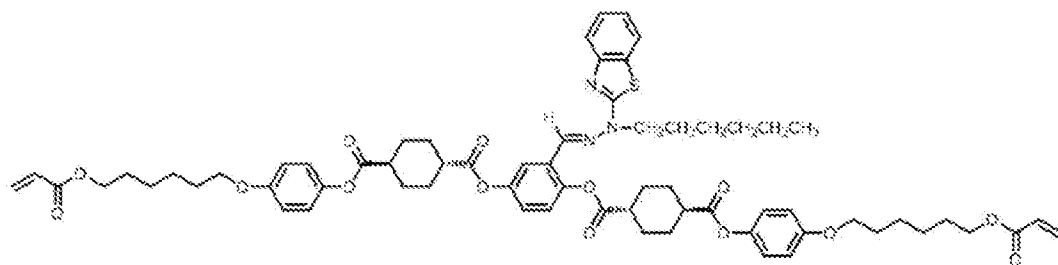
[0195] 重合性液晶化合物 L-5

[化47]



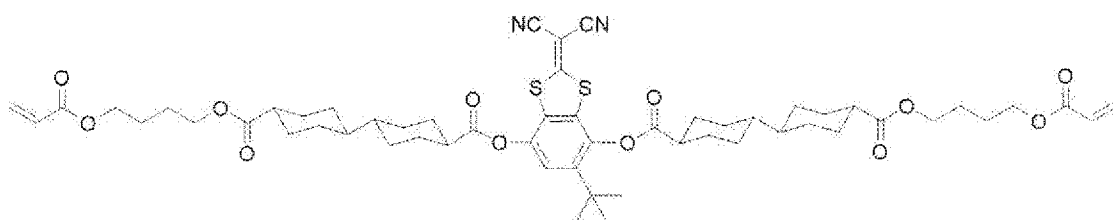
[0196] 重合性液晶化合物 L-6

[化48]



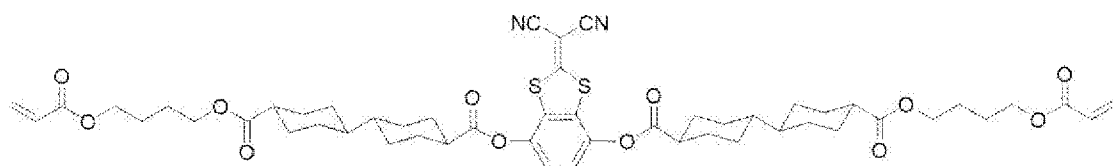
[0197] 重合性液晶化合物 L - 7

[化49]



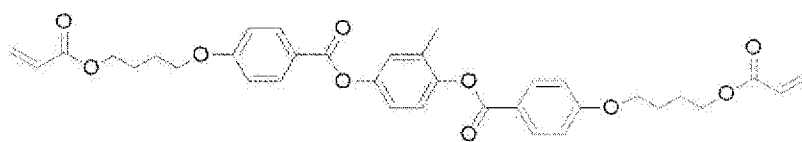
[0198] 重合性液晶化合物 L - 8

[化50]



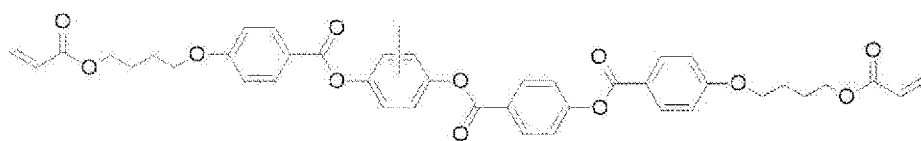
[0199] 重合性液晶化合物 M - 1

[化51]



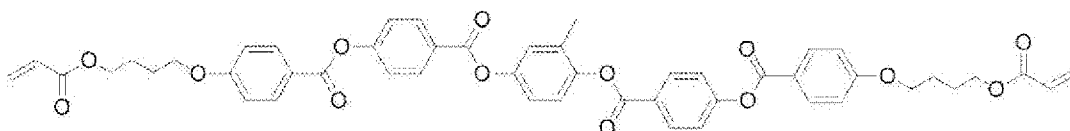
[0200] 重合性液晶化合物 M - 2

[化52]



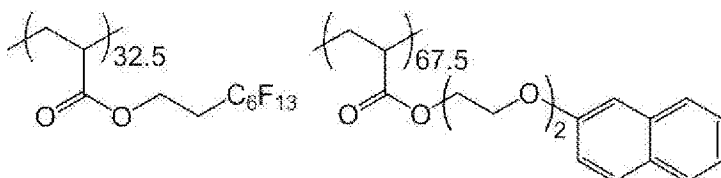
[0201] 重合性液晶化合物 M - 3

[化53]



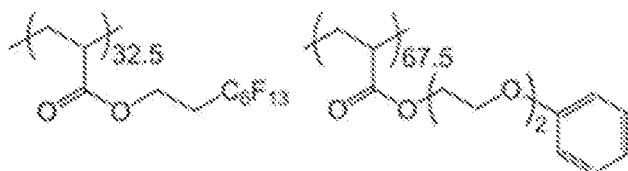
[0202] ポリマーＴ－１（フルオロ脂肪族基含有ポリマー（Ａ－１）、 $M_w = 27200$ ）

[化54]



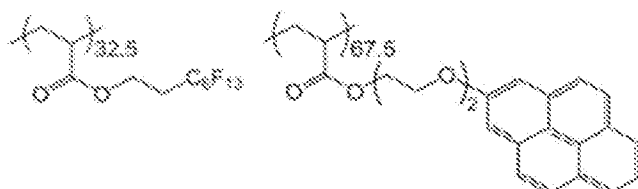
[0203] ポリマーＴ－２（フルオロ脂肪族基含有ポリマー（Ａ－２）、 $M_w = 31600$ ）

[化55]



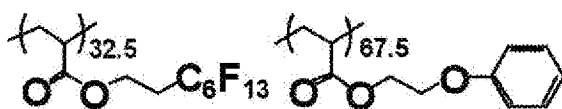
[0204] ポリマーＴ－３（フルオロ脂肪族基含有ポリマー（Ａ－１）、 $M_w = 25300$ ）

[化56]



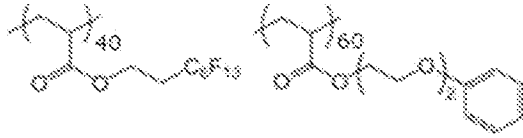
[0205] ポリマーＴ－４（フルオロ脂肪族基含有ポリマー（Ａ－２）、 $M_w = 27800$ ）

[化57]



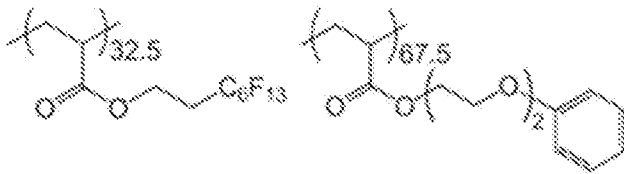
[0206] ポリマーＴ－５（フルオロ脂肪族基含有ポリマー（Ａ－２）、 $M_w = 30200$ ）

[化58]



[0207] ポリマーＴ－６（フルオロ脂肪族基含有ポリマー（Ａ－２）、 $M_w = 13300$ ）

[化59]



[0208] [評価]

実施例２－１～２－９および比較例２－１～２－４で形成した光学異方性膜、ならびに、作製した光学フィルムおよび円偏光板について、以下の評価を行った。結果を下記表３に示す。

[0209] [光学異方性膜の面状]

上述したコロナ処理を施す前の光学異方性膜を、一組の偏光板の間に配置し、消光位となるように各フィルムを調整して面光源上に配置し、正面方向から、配向ムラによる光モレ、および配向欠陥に起因する輝点の有無について評価した。

<配向ムラ>

A：配向ムラがなく、均一な消光状態である（良好）

B：境界のはっきりしないごくわずかな光漏れが見られる（実用レベル）

C：境界のはっきりしないが明確な光漏れとして視認される配向ムラがある

D：境界のはっきりした配向ムラがあり、明確な光漏れが視認される

<輝点>

A：輝点がなく、均一な消光状態である（良好）

C：輝点が見られ、光漏れが視認される

[0210] 〔光学フィルムの面状〕

ポジティブCプレート層が積層された各光学フィルムを、一組の偏光板の間に配置し、消光位となるように各フィルムを調整して面光源上に配置し、極角 50° 方向から、配向ムラによる光モレ、および配向欠陥に起因する輝点の有無について評価した。

<配向ムラ>

A：配向ムラがなく、均一な消光状態である（良好）

B：境界のはっきりしない配向ムラが見られる（実用レベル）

C：境界のはっきりした配向ムラがあり、明確な光漏れが視認される

<輝点>

A：輝点がなく、均一な消光状態である（良好）

B：10cm四方あたり1～5個の輝点が見られる

C：10cm四方あたり6個以上の輝点が見られる

[0211] 〔光学フィルムの剥離試験〕

ポジティブCプレート層が積層された光学フィルムについて、JIS D0202-1988に準拠するクロスカット試験（基盤目テープ剥離試験）を実施した。テープとして、日東セロテープ（登録商標）を用いた。剥離試験後のサンプル片を観察し、以下のように評価した。

A：剥離なし

B：1～5マスの剥離あり

C：6マス以上の剥離が見られる

[0212] 〔OLEDパネル黒色味〕

実施例1-1の円偏光板1に代えて、実施例2-1～2-9および比較例2-1～2-4で作製した円偏光板を用いた以外は上述の要領で有機EL表示パネル上へ貼合して有機EL表示装置を作製した。

作製した有機EL表示装置について、明室下で黒表示とし、パネル反射光の色味を目視で評価した。ただし、黒色味評価においては明らかに光学フィルムの輝点に起因する光漏れは除いて評価するものとした。

A：ニュートラルで引き締った黒である場合

B：やや黒浮きが見られるか、わずかに色味づいた黒色である場合

C：明らかに浮いた黒か、明らかに色味づいて見える場合

[0213] [表3]

表 3	光学異方性膜						光学フィルム			OLED パネル 黒色味
	Re(550) (nm)	Re(450) /Re(550)	厚さ (μm)	処理後 表面 E (mN/m)	面状		面状		剥離 試験	
					配向 ムラ	輝点	配向 ムラ	輝点		
実施例2-1	140	0.87	2.3	39	A	A	A	A	A	A
実施例2-2	140	0.87	2.3	38	B	A	B	A	A	B
実施例2-3	140	0.87	2.3	39	A	A	A	A	A	A
実施例2-4	140	0.87	2.3	38	A	A	A	A	A	A
実施例2-5	140	0.87	2.3	39	A	A	A	A	A	A
実施例2-6	140	0.87	2.3	40	B	A	B	A	A	B
実施例2-7	140	0.87	2.4	38	A	A	A	A	A	A
実施例2-8	140	0.85	1.9	38	A	A	A	A	B	A
実施例2-9	140	0.84	2.3	39	A	A	A	A	A	A
比較例2-1	140	0.87	2.3	34	A	C	A	C	A	A
比較例2-2	140	0.87	2.3	40	C	A	C	A	A	C
比較例2-3	140	0.87	2.3	35	A	A	A	C	A	A
比較例2-4	140	1.05	1.3	39	A	A	A	A	A	C

[0214] 上記表2および表3に示す結果から、フルオロ脂肪族基含有ポリマーとして、ポリマー（A-2）を配合していない組成物を用いた場合には、形成される光学異方性膜に配向欠陥があり、また、ポジティブCプレートを積層した光学フィルムについても配向欠陥が見られることが分かった（比較例2-1）。

また、フルオロ脂肪族基含有ポリマーとして、ポリマー（A-1）を配合していない組成物を用いた場合には、形成される光学異方性膜に配向ムラがあり、また、ポジティブCプレートを積層した光学フィルムについても配向ムラが見られることが分かった（比較例2-2）。

また、フルオロ脂肪族基含有ポリマーとして、ポリマー（A-2）として

、重量平均分子量がポリマー（A-2）よりも小さいポリマーを用いた場合には、形成される光学異方性膜にポジティブCプレートを積層した光学フィルムについて、配向欠陥が見られることが分かった（比較例2-3）。

また、逆波長分散性を示さない重合性液晶化合物を用いた場合には、形成される光学異方性膜が逆波長分散性を有していないことが分かった（比較例2-4）。

これに対し、逆波長分散性を示す重合性液晶化合物と、フルオロ脂肪族基含有ポリマーとして、ポリマー（A-1）および（A-2）を併用した重合性液晶組成物を用いた場合には、形成される光学異方性膜にムラや配向欠陥がなく、また、ポジティブCプレートを積層した光学フィルムについてもムラや配向欠陥がないことが分かった（実施例2-1～2-9）。

符号の説明

- [0215] 1 0 光学異方性膜
 1 2 ポジティブAプレート
 1 4 ポジティブCプレート
 1 6 円偏光板
 1 8 偏光子
 2 0 有機EL表示装置
 2 2 有機EL表示パネル

請求の範囲

[請求項1]

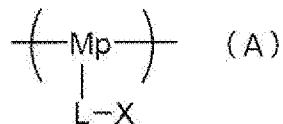
逆波長分散性を示す重合性液晶化合物と、

下記式（A）で表される構成単位及びフルオロ脂肪族基含有モノマーより誘導される構成単位を含む、少なくとも2種のフルオロ脂肪族基含有ポリマーと、を含有し、

前記フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、少なくとも1種は、下記式（A）におけるXが置換または無置換の芳香族縮合環官能基で表されるポリマー（A-1）であり、

前記フルオロ脂肪族基含有ポリマーのうち、前記ポリマー（A-1）とは異なる少なくとも1種は、下記式（A）におけるXが置換または無置換の単環構造官能基で表され、かつ、重量平均分子量が前記ポリマー（A-1）よりも大きいポリマー（A-2）である、重合性液晶組成物。

[化1]



ここで、前記式（A）中、Mpはポリマー主鎖の一部又は全部を構成する3価の基を表し、Lは単結合又は2価の連結基を表し、Xは置換又は無置換の環状構造官能基を表す。

[請求項2]

前記ポリマー（A-1）が、前記式（A）中のXが置換または無置換のナフチル基で表される構成単位を有する、請求項1に記載の重合性液晶組成物。

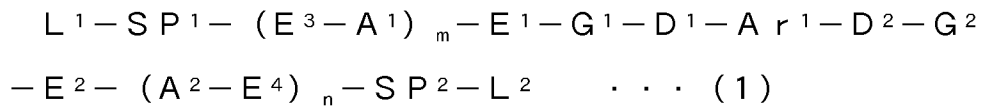
[請求項3]

前記ポリマー（A-2）が、前記式（A）中のXが置換または無置換のフェニル基で表される構成単位を有する、請求項1に記載の重合性液晶組成物。

[請求項4]

前記ポリマー（A-1）と、前記ポリマー（A-2）との質量比が、8：2～4：6である、請求項1～3のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

[請求項5] 前記重合性液晶化合物が、下記式（１）で表される重合性液晶化合物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の重合性液晶組成物。



ここで、前記式（１）中、

D^1 、 D^2 、 E^1 、 E^2 、 E^3 および E^4 は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CO-O-CR^1R^2-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、または、 $-CO-NR^1-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数１～４のアルキル基を表す。

G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数５～８の２価の脂環式炭化水素基を表し、前記脂環式炭化水素基を構成する $-CH_2-$ の１個以上が $-O-$ 、 $-S-$ または $-NH-$ で置換されていてもよい。

A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数６～１２の２価の芳香族炭化水素基、または、置換基を有していてもよい炭素数５～８の２価の脂環式炭化水素基を表し、前記脂環式炭化水素基を構成する $-CH_2-$ の１個以上が $-O-$ 、 $-S-$ または $-NH-$ で置換されていてもよい。

SP^1 および SP^2 は、それぞれ独立に、単結合、炭素数１～１２の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数１～１２の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の１個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された２価の連結基を表し、 Q は、置換基を表す。

L^1 および L^2 は、それぞれ独立に１価の有機基を表し、 L^1 および

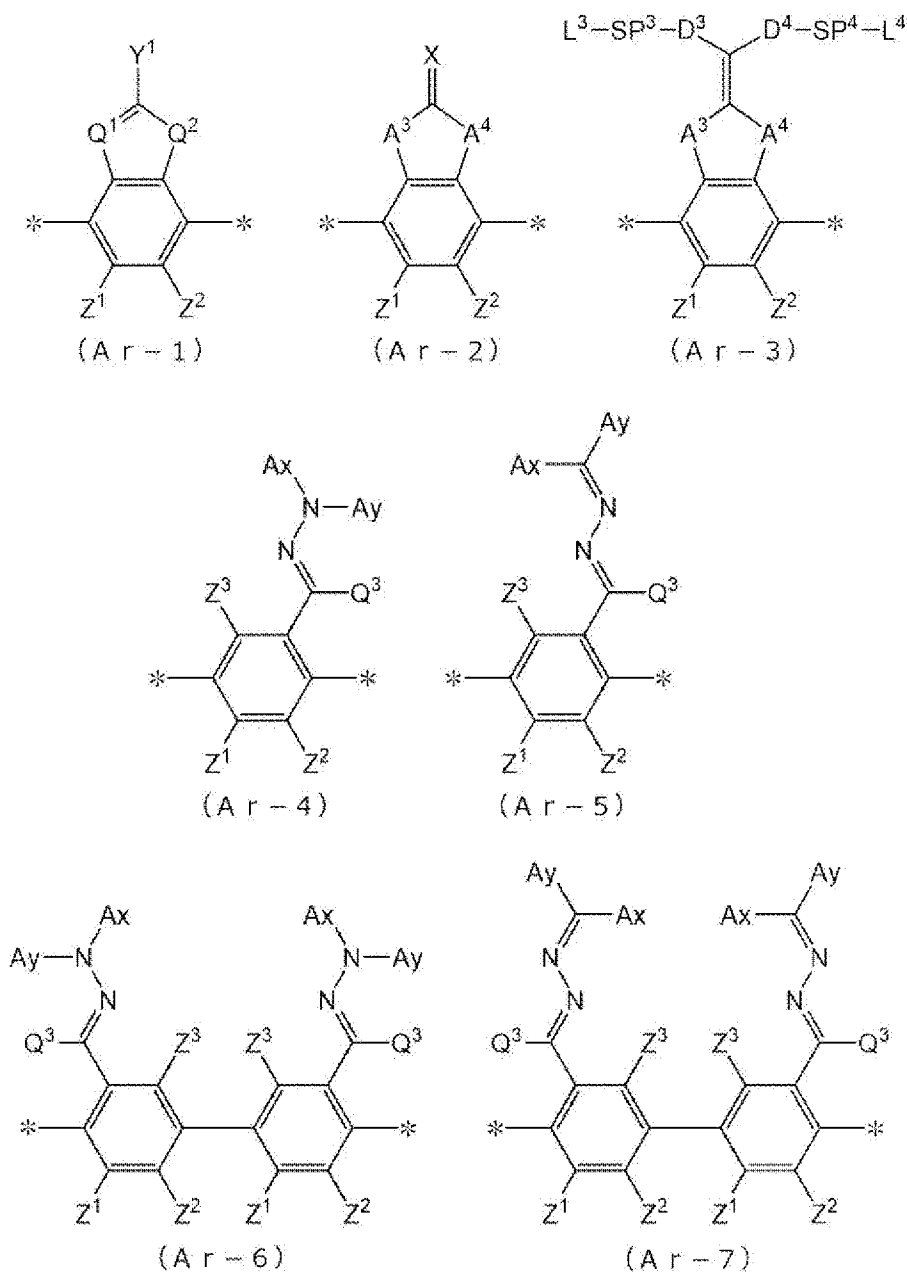
L^2 の少なくとも一方は重合性基を表す。ただし、 A_{r-1} が、下記式 (A_{r-3}) で表される芳香環である場合は、 L^1 および L^2 ならびに下記式 (A_{r-3}) 中の L^3 および L^4 の少なくとも1つが重合性基を表す。

m は、0～2の整数を表し、 m が2である場合、複数の E^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、複数の A^1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

n は、0～2の整数を表し、 n が2である場合、複数の E^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、複数の A^2 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

A_{r-1} は、下記式 (A_{r-1}) ～ (A_{r-7}) で表される基からなる群から選択されるいずれかの芳香環を表す。

[化2]



ここで、前記式 (Ar-1) ~ (Ar-7) 中、

*は、 D^1 または D^2 との結合位置を表す。

Q^1 は、N または CH を表す。

Q^2 は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、または、 $-N(R^5)-$ を表し、 R^5 は、水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

Y^1 は、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、または、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 12 の芳香族複素環基を

表す。

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～20 の 1 価の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^6$ 、 $-NR^7R^8$ 、または、 $-SR^9$ を表し、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 Z^1 および Z^2 は、互いに結合して芳香環を形成してもよい。

A^3 および A^4 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-N(R^{10})-$ 、 $-S-$ 、および、 $-CO-$ からなる群から選択される基を表し、 R^{10} は、水素原子または置換基を表す。

X は、水素原子または置換基が結合していてもよい第 14～16 族の非金属原子を表す。

D^3 および D^4 は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CO-O-CR^1R^2-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、または、 $-CO-NR^1-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数 1～4 のアルキル基を表す。

SP^3 および SP^4 は、それぞれ独立に、単結合、炭素数 1～12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数 1～12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の 1 個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された 2 価の連結基を表し、 Q は、置換基を表す。

L^3 および L^4 は、それぞれ独立に 1 価の有機基を表し、 L^3 および L^4 ならびに前記式 (1) 中の L^1 および L^2 の少なくとも 1 つが重合

性基を表す。

A_x は、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも1つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表す。

A_y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、または、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選択される少なくとも1つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表す。

A_x および A_y における芳香環は、置換基を有していてもよく、 A_x と A_y とが結合して環を形成していてもよい。

Q^3 は、水素原子、または、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

[請求項6] 前記式(1)中の A_{r1} が、前記式(A_{r-1})または(A_{r-2})で表される基を表す、請求項5に記載の重合性液晶組成物。

[請求項7] 更に、重合開始剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物から形成される光学異方性膜。

[請求項9] 液晶分子がホモジニアス配向で固定されている、請求項8に記載の光学異方性膜。

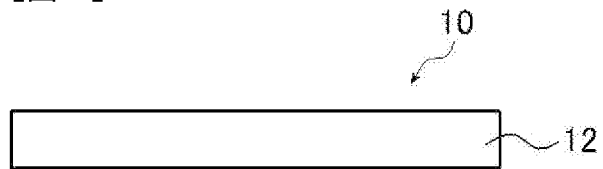
[請求項10] 請求項8または9に記載の光学異方性膜を含む、光学フィルム。

[請求項11] 前記光学異方性膜と異なる他の光学異方性膜を含む、請求項10に記載の光学フィルム。

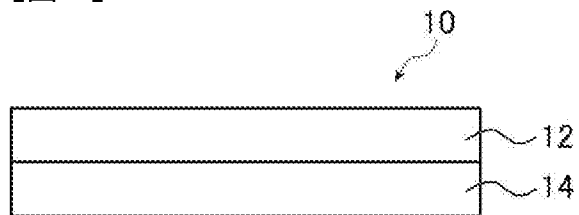
[請求項12] 請求項8または9に記載の光学異方性膜と偏光子とを含む、偏光板。

[請求項13] 請求項10もしくは11に記載の光学フィルム、または、請求項12に記載の偏光板を含む、画像表示装置。

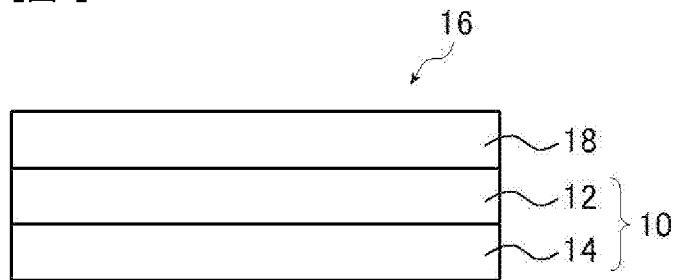
[図1A]



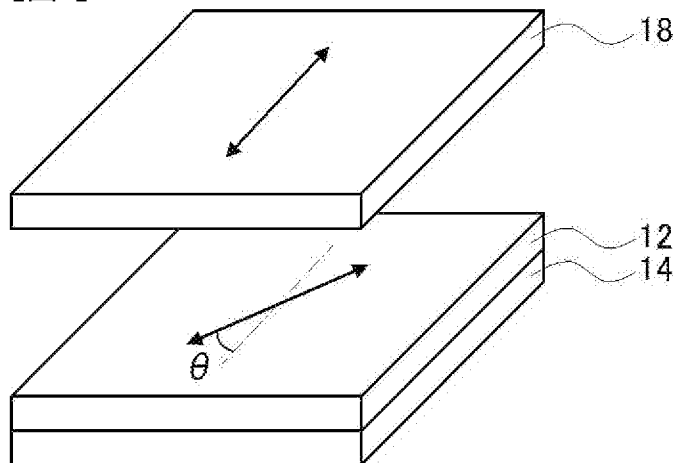
[図1B]



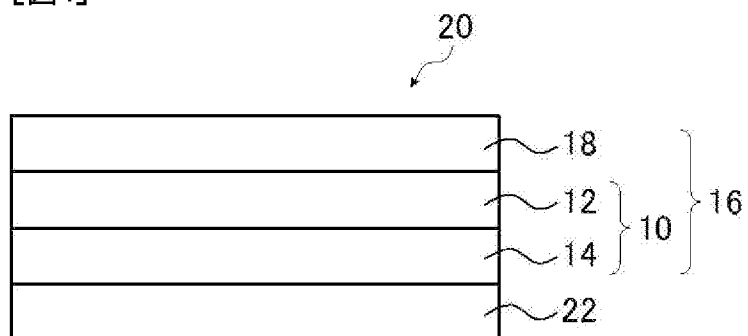
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/30(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 20/10(2006.01)i; C08F 20/22(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i; G02F 1/13363(2006.01)i

FI: G02B5/30; C08F2/44 C; C08F20/10; C08F20/22; C08F265/06; G02F1/1335 510; G02F1/13363

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/44; C08F20/10; C08F20/22; C08F265/06; G02B5/30; G02F1/1335-G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/207798 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 15.11.2018 (2018-11-15) examples 1-10	1-13
A	WO 2018/164126 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 13.09.2018 (2018-09-13) examples 1-11	1-13
A	WO 2017/022592 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 09.02.2017 (2017-02-09) examples 1-6	1-13
A	JP 2015-200877 A (FUJIFILM CORPORATION) 12.11.2015 (2015-11-12) examples 1-6	1-13
A	JP 2008-257205 A (FUJIFILM CORPORATION) 23.10.2008 (2008-10-23) examples 1-7	1-13
A	JP 2012-67272 A (FUJIFILM CORPORATION) 05.04.2012 (2012-04-05) examples 1-48	1-13

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

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

Date of the actual completion of the international search 20 May 2020 (20.05.2020)	Date of mailing of the international search report 02 June 2020 (02.06.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008690

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-193046 A (FUJIFILM CORPORATION) 27.08.2009 (2009-08-27) example 2	1-13
A	JP 2008-233758 A (FUJIFILM CORPORATION) 02.10.2008 (2008-10-02) examples 1-5	1-13
A	JP 2010-217503 A (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) 30.09.2010 (2010-09-30) examples	1-13
A	JP 2010-85533 A (FUJIFILM CORPORATION) 15.04.2010 (2010-04-15) examples	1-13
A	JP 2009-237421 A (FUJIFILM CORPORATION) 15.10.2009 (2009-10-15) examples	1-13
P, A	WO 2019/124439 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 27.06.2019 (2019-06-27) examples 1-16	1-13
E, A	JP 2020-42149 A (FUJIFILM CORPORATION) 19.03.2020 (2020-03-19) examples 1-6	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/008690

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/207798 A1	15 Nov. 2018	US 2020/0064672 A1 examples 1-10 KR 10-2019-0131576 A CN 110612475 A	
WO 2018/164126 A1	13 Sep. 2018	US 2019/0353957 A1 examples 1-11	
WO 2017/022592 A1	09 Feb. 2017	US 2018/0157068 A1 examples 1-6 US 10642085 B2 CN 107850721 A	
JP 2015-200877 A	12 Nov. 2015	US 2015/0277007 A1 examples 1-6 US 9638849 B2 KR 10-2015-0113855 A CN 104950373 A CN 104950373 B	
JP 2008-257205 A	23 Oct. 2008	US 2010/0078592 A1 examples 1-7 US 8053040 B2	
JP 2012-67272 A	05 Apr. 2012	US 2011/0311738 A1 examples 1-48 CN 102295787 A KR 10-2011-0139109 A TW 201300220 A	
JP 2009-193046 A	27 Aug. 2009	(Family: none)	
JP 2008-233758 A	02 Oct. 2008	(Family: none)	
JP 2010-217503 A	30 Sep. 2010	(Family: none)	
JP 2010-85533 A	15 Apr. 2010	(Family: none)	
JP 2009-237421 A	15 Oct. 2009	JP 4958824 B2	
WO 2019/124439 A1	27 Jun. 2019	(Family: none)	
JP 2020-42149 A	19 Mar. 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/30(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 20/10(2006.01)i; C08F 20/22(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i; G02F 1/13363(2006.01)i FI: G02B5/30; C08F2/44 C; C08F20/10; C08F20/22; C08F265/06; G02F1/1335 510; G02F1/13363		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F2/44; C08F20/10; C08F20/22; C08F265/06; G02B5/30; G02F1/1335-G02F1/13363 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/207798 A1 (富士フイルム株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15) 実施例1-10	1-13
A	WO 2018/164126 A1 (富士フイルム株式会社) 13.09.2018 (2018-09-13) 実施例1-11	1-13
A	WO 2017/022592 A1 (富士フイルム株式会社) 09.02.2017 (2017-02-09) 実施例1-6	1-13
A	JP 2015-200877 A (富士フイルム株式会社) 12.11.2015 (2015-11-12) 実施例1-6	1-13
A	JP 2008-257205 A (富士フイルム株式会社) 23.10.2008 (2008-10-23) 実施例1-7	1-13
A	JP 2012-67272 A (富士フイルム株式会社) 05.04.2012 (2012-04-05) 実施例1-48	1-13
A	JP 2009-193046 A (富士フイルム株式会社) 27.08.2009 (2009-08-27) 実施例2	1-13
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.05.2020		国際調査報告の発送日 02.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 森内 正明 20 9222 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-233758 A (富士フイルム株式会社) 02.10.2008 (2008 - 10 - 02) 実施例1-5	1-13
A	JP 2010-217503 A (コニカミノルタオプト株式会社) 30.09.2010 (2010 - 09 - 30) 実施例	1-13
A	JP 2010-85533 A (富士フイルム株式会社) 15.04.2010 (2010 - 04 - 15) 実施例	1-13
A	JP 2009-237421 A (富士フイルム株式会社) 15.10.2009 (2009 - 10 - 15) 実施例	1-13
P, A	WO 2019/124439 A1 (富士フイルム株式会社) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) 実施例1-16	1-13
E, A	JP 2020-42149 A (富士フイルム株式会社) 19.03.2020 (2020 - 03 - 19) 実施例1-6	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/008690

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2018/207798	A1	15.11.2018	US 2020/0064672	A1	
				実施例1-10		
				KR 10-2019-0131576	A	
				CN 110612475	A	
WO	2018/164126	A1	13.09.2018	US 2019/0353957	A1	
				実施例1-11		
WO	2017/022592	A1	09.02.2017	US 2018/0157068	A1	
				実施例1-6		
				US 10642085	B2	
				CN 107850721	A	
JP	2015-200877	A	12.11.2015	US 2015/0277007	A1	
				実施例1-6		
				US 9638849	B2	
				KR 10-2015-0113855	A	
				CN 104950373	A	
				CN 104950373	B	
JP	2008-257205	A	23.10.2008	US 2010/0078592	A1	
				実施例1-7		
				US 8053040	B2	
JP	2012-67272	A	05.04.2012	US 2011/0311738	A1	
				実施例1-48		
				CN 102295787	A	
				KR 10-2011-0139109	A	
				TW 201300220	A	
JP	2009-193046	A	27.08.2009	(ファミリーなし)		
JP	2008-233758	A	02.10.2008	(ファミリーなし)		
JP	2010-217503	A	30.09.2010	(ファミリーなし)		
JP	2010-85533	A	15.04.2010	(ファミリーなし)		
JP	2009-237421	A	15.10.2009	JP 4958824	B2	
WO	2019/124439	A1	27.06.2019	(ファミリーなし)		
JP	2020-42149	A	19.03.2020	(ファミリーなし)		