

(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
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/016296 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070155
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 31 日(31.07.2014)
- (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 2013-160859 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013) 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 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 香川 英章(KAGAWA Hideaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 沖 和宏(OKI Kazuhiro); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称: 偏光板の製造方法

2	2	5
12	12	2
1	1	12
	4	1
		4

2	2	5
12	12	2
4	6	12
1	1	6
	4	1
		4

2	6	5
12	2	6
4	12	2
1	1	12
	4	1
		4

(57) Abstract: The present invention provides a production method for a polarizing plate, the polarizing plate having an optically anisotropic layer that is formed from a composition that includes a liquid crystal compound. The production method includes: preparing a transfer material that includes, in order, a temporary support, an alignment layer, and an optically anisotropic layer, a transfer material wherein the optically anisotropic layer is a layer formed from a polymerizable composition that includes a liquid crystal compound and that is applied directly to the alignment layer; peeling off the temporary support of the transfer material between the temporary support and the alignment layer of the transfer material; and bonding to a film that includes a polarizer a surface of a transfer body that is obtained by the abovementioned peeling and that includes the optically anisotropic layer and the alignment layer, the surface being obtained by the abovementioned peeling. By means of said production method, the optically anisotropic layer can be bonded to the polarizer by means of a minimal configuration.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/016296 A1

本発明により、液晶化合物を含む組成物から形成された光学異方性層を有する偏光板の製造方法であって：仮支持体と配向層と光学異方性層とをこの順に含む転写材料であって、上記光学異方性層は、上記配向層に直接、塗布された液晶化合物を含む重合性組成物から形成された層である転写材料を用意すること；上記の転写材料の上記仮支持体と上記配向層との間で上記仮支持体を剥離すること；および上記剥離により得られる上記光学異方性層および上記配向層を含む転写体の上記剥離により得られた面を、偏光子を含むフィルムに接着させることを含む製造方法が提供される。上記製造方法により、上記光学異方性層を最小限の構成で偏光子と接着させることが可能である。

明 細 書

発明の名称： 偏光板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、偏光板の製造方法に関する。本発明は特に、液晶化合物を含む組成物から形成された光学異方性層を有する偏光板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] スマートフォンやタブレットＰＣ等の市場の拡大により、ディスプレイにもますます、薄型化が求められている。この流れの中で、液晶表示装置の視野角補償のために利用される位相差フィルムにおいても薄型化が求められる。偏光板の保護フィルムとして所定の位相差を有するフィルムを用い、その位相差を液晶化合物の配向によって実現させた例が多く知られているが（例えば、特許文献１および２）、液晶化合物を含む組成物の光硬化等により形成した光学異方性層は、自己支持性が低いため、セルロースアシレート系ポリマーフィルム等の透明支持体上に形成されて、そのまま利用されることが通常であり、光学異方性層の薄膜化は、支持体を含む形態で検討する必要があった。一方、特許文献３においては、偏光膜の表面に直接液晶化合物を含む組成物を塗布して光学異方性層を形成し、薄い偏光板を実現したことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１３－０５０５７２号公報
特許文献２：特開２０１１－１３３５４９号公報
特許文献３：特開２００４－５３７７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は膜厚が小さい偏光板の提供を課題とする。本発明は特に液晶化合物を含む組成物から形成された光学異方性層を有する偏光板の製造方法であ

って、上記光学異方性層を最小限の構成で偏光子と接着させることが可能である偏光板の製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らが上記課題の解決のため、鋭意検討を重ねたところ、従来、欠陥なく剥離できないと考えられていた液晶化合物を含む組成物の光硬化により形成した仮支持体上の光学異方性層が、配向層との積層体として仮支持体から欠陥なく剥離できるとともに、この配向層側面の偏光子との接着性が良好であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させた。すなわち、本発明は下記の〔１〕～〔１２〕を提供するものである。

[0006] 〔１〕偏光板の製造方法であって、以下（１）～（３）を含む製造方法：

（１）仮支持体と配向層と光学異方性層とをこの順に含む転写材料であって、上記光学異方性層は、上記配向層に直接塗布された液晶化合物を含む重合性組成物から形成された層である転写材料を用意すること；

（２）上記の転写材料の上記仮支持体と上記配向層との間で上記仮支持体を剥離すること；および

（３）上記剥離により得られる上記光学異方性層および上記配向層を含む転写体の上記剥離により得られた面を、偏光子を含むフィルムに接着させること。

[0007] 〔２〕上記転写体の最外層が上記配向層であって、上記配向層を、偏光子を含む上記フィルムに直接接着させる〔１〕に記載の製造方法。

〔３〕偏光子を含む上記フィルム中の上記偏光子を上記配向層に直接接着させる〔１〕または〔２〕に記載の製造方法。

〔４〕上記配向層が変性又は未変性のポリビニルアルコールを含む〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の製造方法。

〔５〕上記偏光子が変性又は未変性のポリビニルアルコールを含む〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の製造方法。

〔６〕上記転写体と偏光子を含む上記フィルムとの上記接着が変性または未変性ポリビニルアルコールを含む接着剤を用いて行われる〔１〕～〔５〕の

いずれか一項に記載の製造方法。

[0008] [7] 上記(1)および(2)の間に、上記転写材料を 0.025 m^2 以下の面積に裁断する工程を含む[1]～[6]のいずれか一項に記載の製造方法。

[8] 上記仮支持体がポリエステルを含む[1]～[7]のいずれか一項に記載の製造方法。

[9] 上記仮支持体がポリエチレンテレフタレートを含む[8]に記載の製造方法。

[10] 上記配向層の表面に直接、液晶化合物を含む上記重合性組成物を塗布すること、および得られた塗布層を光照射または加熱に付すことを含む製造方法で上記転写材料を製造することをさらに含む[1]～[9]のいずれか一項に記載の製造方法。

[11] 上記光学異方性層の膜厚が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $5\text{ }\mu\text{m}$ である[1]～[10]のいずれか一項に記載の製造方法。

[12] 上記光学異方性層の膜厚が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $3\text{ }\mu\text{m}$ である[1]～[10]のいずれか一項に記載の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明により、薄膜の偏光板の製造方法が提供される。本発明の製造方法により、液晶化合物を含む組成物から形成された光学異方性層を、液晶化合物の種類に関わらず、最小限の構成で、多様な偏光子と接着させて偏光板を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の製造方法により製造される偏光板の層構成の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」とはそ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意味で使用される。本明細書において「偏光板」とは

、特に断らない限り、長尺の偏光板及び液晶表示装置に組み込まれる大きさに裁断された（本明細書において、「裁断」には「打ち抜き」及び「切り出し」等も含むものとする）偏光板の両者を含む意味で用いられる。また、本明細書では、「偏光子」（「偏光膜」という場合もある）及び「偏光板」を区別して用いるが、「偏光板」は「偏光子」の少なくとも片面にフィルムを有する積層体を意味するものとする。

また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」との記載は、「アクリレート及びメタクリレートのいずれか一方または双方」の意味を表す。「（メタ）アクリル酸」等も同様である。

[0012] 本明細書において、 $R_e(\lambda)$ 、 $R_{th}(\lambda)$ は各々、波長 λ における面内のレターデーション及び厚さ方向のレターデーションを表す。 $R_e(\lambda)$ は K O B R A 21 A D H 又は W R（王子計測機器（株）製）において波長 λ nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。測定波長 λ nm の選択にあたっては、波長選択フィルタをマニュアルで交換するか、又は測定値をプログラム等で変換して測定することができる。

[0013] 測定されるフィルムが 1 軸又は 2 軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法により $R_{th}(\lambda)$ は算出される。

$R_{th}(\lambda)$ は $R_e(\lambda)$ を、面内の遅相軸（K O B R A 21 A D H 又は W R により判断される）を傾斜軸（回転軸）として（遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする）のフィルム法線方向に対して法線方向から片側 50 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ nm の光を入射させて全部で 6 点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に K O B R A 21 A D H 又は W R が算出する。

[0014] 上記において、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのレターデーション値はその符号を負に変更した後、K O B R A 21 A D H 又は W R が算出する。

なお、遅相軸を傾斜軸（回転軸）として（遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする）、任意の傾斜した2方向からレターデーション値を測定し、その値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に、以下の式（11）及び式（12）よりR t hを算出することもできる。

式（11）

[0015] [数1]

$$Re(\theta) = \left[n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\left\{ n_y \sin\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}\right)\right)\right\}^2 + \left\{ n_z \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}\right)\right)\right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}\right)\right)}$$

[0016] 上記のR e (θ) は法線方向から角度 θ 傾斜した方向におけるレターデーション値をあらわす。

式（11）におけるn x は面内における遅相軸方向の屈折率を表し、n y は面内においてn x に直交する方向の屈折率を表し、n z はn x 及びn y に直交する方向の屈折率を表す。dは膜厚である。

[0017] 式（12）：R t h = { (n x + n y) / 2 - n z } × d

式（12）におけるn x は面内における遅相軸方向の屈折率を表し、n y は面内においてn x に直交する方向の屈折率を表し、n z はn x 及びn y に直交する方向の屈折率を表す。dは膜厚である。

[0018] 測定されるフィルムが1軸や2軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸（optical axis）がないフィルムの場合には、以下の方法によりR t h (λ) は算出される。

R t h (λ) はR e (λ) を、面内の遅相軸（K O B R A 21ADH又はWRにより判断される）を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して−50度から+50度まで10度ステップで各々その傾斜した方向から波長λ nmの光を入射させて11点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基にK O B R A 21ADH又はWRが算出する。

上記の測定において、平均屈折率の仮定値は ポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する: セルロースアシレート (1.48)、シクロオレフィンポリマー (1.52)、ポリカーボネート (1.59)、ポリメチルメタクリレート (1.49)、ポリスチレン (1.59) である。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADH又はWRは n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が更に算出される。

[0019] 本明細書では、測定波長について特に付記がない場合は、測定波長は550nmである。例えば、単にReと記載されているときは、Re(550)を示す。また、本明細書において、光学的に等方性であるとは、面内レターデーション(Re(550))の絶対値が10nm以下、かつ、厚み方向レターデーション(Rth)の絶対値が10nm以下であることを意味する。レターデーションが実質的に0でないとは、Reが10nmより大きいことを意味する。

また、本明細書において、角度(例えば「90°」等の角度)、およびその関係(例えば「直交」、「平行」、および「45°で交差」等)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 $\pm 10^\circ$ 未満の範囲内であることを意味し、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。さらに、レターデーションが実質的に0とは、 $Re(550) \leq 10\text{nm}$ かつ $Rth(550) \leq 10\text{nm}$ 、好ましくは $Re(550) \leq 5\text{nm}$ 以下かつ $Rth(550) \leq 5\text{nm}$ であることを意味する。

[0020] [偏光板]

本発明の製造方法により製造される偏光板は、光学異方性層および偏光子を含む。偏光子のいずれか一方の面、または両方の面に光学異方性層が配置

されていればよい。偏光板は、さらに、光学異方性層の形成の際の液晶化合物の配向のための配向層を含むことが好ましい。偏光板はさらに、偏光子または光学異方性層の表面の保護のための保護フィルムなどの他の層を含んでいてもよい。

本発明の製造方法により製造される偏光板の層構成の例を図1に示す。なお図においては、接着層は省略されている。

偏光板の膜厚は、特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 程度であればよい。特に、本発明の製造方法によっては、偏光板を $200\mu\text{m}$ 以下、 $150\mu\text{m}$ 以下、 $120\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $90\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下、 $70\mu\text{m}$ 以下等の薄膜で形成することが可能である。

[0021] [転写材料]

本発明の製造方法においては、仮支持体と配向層と光学異方性層とをこの順に含む転写材料が用いられる。本発明の製造方法においては、光学異方性層を偏光子を含むフィルムに転写材料から転写する工程を経ることにより、塗布形成される光学異方性層を、偏光子を含むフィルムの種類または性質に依存させずに形成することが可能であり、また、様々な液晶化合物を用いた様々な液晶化合物の配向形態の光学異方性層を形成することができる。例えば、光学異方性層の形成の際に必要な加熱工程は偏光子の性質に影響を与える可能性があるが、転写材料を用いた製造方法により、偏光子に影響を与えることなく、光学異方性層の作製が可能である。

[0022] 転写材料は、仮支持体を剥離して光学異方性層を提供することができる材料である。本明細書においては、偏光子を含むフィルムに転写される対象、すなわち、偏光子を含むフィルムに接着される対象を「転写体」と呼ぶことがある。本発明において、転写体は、転写材料から仮支持体を剥離して得られる、光学異方性層と配向層とを含むフィルムである。

転写材料において、配向層と光学異方性層とは互いに接触していることが好ましい。仮支持体と配向層とは互いに接触していてもよく、仮支持体と配向層との間に、剥離層、離型層などの他の層があってもよい。

[0023] 転写材料は、配向層を有する仮支持体の配向層表面に直接液晶化合物を含む重合性組成物を塗布し、得られた塗布層を光照射して、液晶化合物を含む重合性組成物を硬化させ光学異方性層を形成することによって製造することができる。

以下、偏光板または転写材料に含まれる各層について詳細に説明する。

[0024] [光学異方性層]

光学異方性層は、レターデーションを測定したときにレターデーションが実質的に0でない入射方向が一つでもある層であり、等方性でない光学特性を有する層である。本発明で用いられる光学異方性層は、液晶化合物を含む重合性組成物から形成される層である。例えば光学異方性層は液晶化合物を含む重合性組成物を光照射または加熱等に付して液晶化合物を重合させることにより形成されていればよい。重合性組成物は、少なくとも1つの重合性基を有する液晶化合物を含んでおり、光照射または加熱により液晶化合物が重合性基により重合するものであればよい。重合性組成物は仮支持体上に設けられた配向層に直接、塗布されることが好ましい。塗布層をさらに、室温等により乾燥させる、または加熱（例えば 50℃～150℃、好ましくは80℃～120℃の加熱）することにより、層中の液晶化合物分子を配向させることができる。これを重合固定化することにより、光学異方性層が形成されていればよい。

[0025] 光学異方性層の膜厚は、10 μm以下、8 μm未満、7 μm以下、6 μm以下、5 μm以下、4 μm以下、3 μm以下、2 μm以下、1.9 μm以下、1.8 μm以下、1.7 μm以下、1.6 μm以下、1.5 μm以下、1.4 μm以下、1.3 μm以下、1.2 μm以下、1.1 μm以下または1 μm以下であってもよくまた、0.2 μm以上、0.3 μm以上、0.4 μm以上、0.5 μm以上、0.6 μm以上、0.7 μm以上、0.8 μm以上、0.9 μm以上であってもよい。光学異方性層は透明（例えば、光透過率が80%以上）であることも好ましい。

[0026] [2層以上の光学異方性層]

偏光板は光学異方性層を2層以上含んでいてもよい。2層以上の光学異方性層は法線方向に互いに直接接していてもよいし、間に配向層等の他の層を挟んでいてもよい。2層以上の層を形成する重合性組成物は互いに同一であってもよく、異なってもよい。例えば2層の光学異方性層の組み合わせにおいて、棒状液晶化合物を含む組成物から形成された層同士、または円盤状液晶化合物を含む組成物から形成された層同士の組み合わせであってもよく、棒状液晶化合物を含む組成物から形成された層と円盤状液晶化合物を含む組成物から形成された層との組み合わせであってもよい。偏光板が2層以上の光学異方性層を含むとき、先に作製された光学異方性層が後に形成される光学異方性層の配向層として機能していてもよい。このとき先に作製された光学異方性層はラビングされてもよい。光学異方性層を2層以上含むときは、光学異方性層の膜厚の総計が上記の膜厚であることが好ましい。

[0027] 2層の光学異方性層は、例えば、合わせて $\lambda/4$ 位相差板としての機能を有していてもよい。 $\lambda/4$ 位相差板は偏光子（直線偏光子）と組み合わせられて円偏光板として機能する。

位相差板は、非常に多くの用途を有しており、既に反射型LCD、半透過型LCD、輝度向上膜、有機EL表示装置、タッチパネル等に使用されている。例えば、有機EL（有機エレクトロルミネッセンス）素子は、屈折率の異なる層を積層する構造や、金属電極を用いる構造を有するため、外光が各層の界面で反射し、コントラスト低下や映り込みの問題などを生じることがある。そこで、従来から、外光反射による悪影響を抑制するために、位相差板と偏光膜とから構成される円偏光板が有機EL表示装置やLCD表示装置などに使用されている。

[0028] [液晶化合物]

液晶化合物としては、棒状液晶化合物、円盤状液晶化合物があげられる。

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、トラン類およ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。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。

[0029] 棒状液晶化合物は重合によって配向を固定することがより好ましく、重合性棒状液晶化合物としては、*Makromol. Chem.*, 190巻、2255頁(1989年)、*Advanced Materials* 5巻、107頁(1993年)、米国特許4683327号、同5622648号、同5770107号、W095/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号、特開平1-272551号、同6-16616号、同7-110469号、同11-80081号、特開2001-328973号公報、特開2013-050583号公報などに記載の化合物を用いることができる。また、重合性棒状液晶化合物として好ましくは、下記一般式(1)にて表される重合性棒状液晶化合物が特にあげられる。

[0030] 一般式(1) $Q^1-L^1-Cy^1-L^2-(Cy^2-L^3)_n-Cy^3-L^4-Q^2$

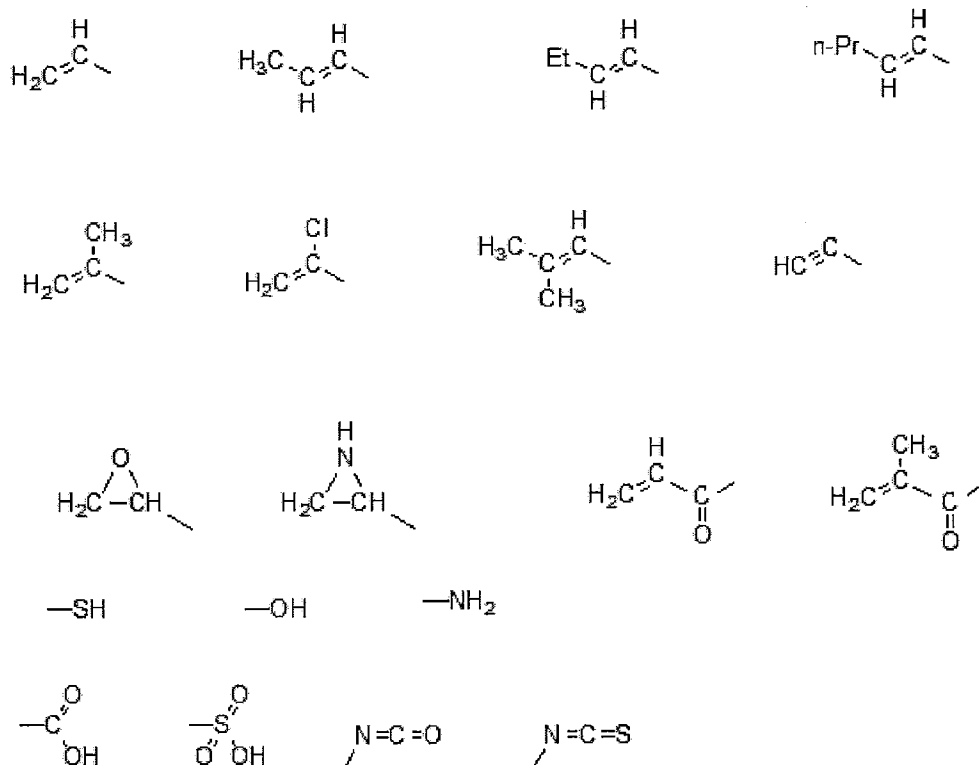
(一般式(1)中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基であり、 L^1 および L^4 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基であり、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 は二価の環状基であり、 n は0、1、2または3である。)

[0031] 以下にさらに一般式(1)で表される重合性棒状液晶化合物について説明する。

一般式(1)中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基である。重合性基の重合反応は、付加重合(開環重合を含む)または縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

[0032]

[化1]



[0033] 上記のうち、好ましい重合性基としては、アクリル基、メタクリル基があげられる。特に一般式（１）における Q^1 および Q^2 の双方がアクリル基またはメタクリル基であることが好ましい。

[0034] 一般式（１）中、 L^1 および L^4 はそれぞれ独立に二価の連結基である。 L^1 および L^4 はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{C}=\text{N}-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R は炭素原子数が１から７のアルキル基または水素原子である。 R は、炭素原子数１から４のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基または水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。

[0035] 組み合わせからなる二価の連結基の例を以下に示す。ここで、左側が Q （ Q^1 または Q^2 ）に、右側が C_y （ C_{y^1} または C_{y^3} ）に結合する。

[0036] $L-1$: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-$

L-2: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-

L-3: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-

L-4: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-

L-5: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-CO-O-

L-6: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-O-CO-

L-7: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-

L-8: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-

L-9: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-

L-10: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-

L-11: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-CO-O-

L-12: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-O-CO-

L-13: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-

L-14: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-

L-15: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-

L-16: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-

L-17: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-CO-O-

L-18: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-O-CO-

L-19: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-

L-20: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-

L-21: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-

[0037] 二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基を意味する。アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基およびアルケニレン基がさらに好ましい。

アルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基の炭素数は1~12であることが好ましく、2~10であることがさらに好ましく、2~8であることがもっとも好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルケニレン基は、分岐を有していてもよい。アルケニレン基の炭素数は2~12であることが好ましく、2~10であることがさらに好ましく、2~8であることがもっとも好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルキニレン基は、分岐を有していてもよい。アルキニレン基の炭素数は2~12であることが好ましく、2~10であることがさらに好ましく、2~8であることがもっとも好ましい。

置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

二価の鎖状基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、2-メチルーテトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2-ブテニレン、2-ブチニレンなどがあげられる。

[0038] 二価の環状基の定義および例は、後述するC_y¹、C_y²およびC_y³の定義お

よび例と同様である。

[0039] 一般式(1)中、 L^2 または L^3 はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基である。 L^2 および L^3 はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-C=N-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基または単結合であることが好ましい。上記Rは炭素原子数が1から7のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数1から4のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基または水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。二価の鎖状基、および二価の環状基については L^1 および L^4 の定義と同義である。

L^2 または L^3 として好ましい二価の連結基としては、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OCONR-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C=C-COO-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C=N-N=C-$ 、等が挙げられる。

[0040] 一般式(1)において、nは0、1、2または3である。nが2または3の場合、二つの L^3 は同じであっても異なってもよく、二つの Cy^2 も同じであっても異なってもよい。nは1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。

[0041] 一般式(1)において、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 は、それぞれ独立に、二価の環状基である。

環状基に含まれる環は、5員環、6員環、または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。

環状基に含まれる環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。

環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、および複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環およびナフタレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環

およびピリミジン環が含まれる。

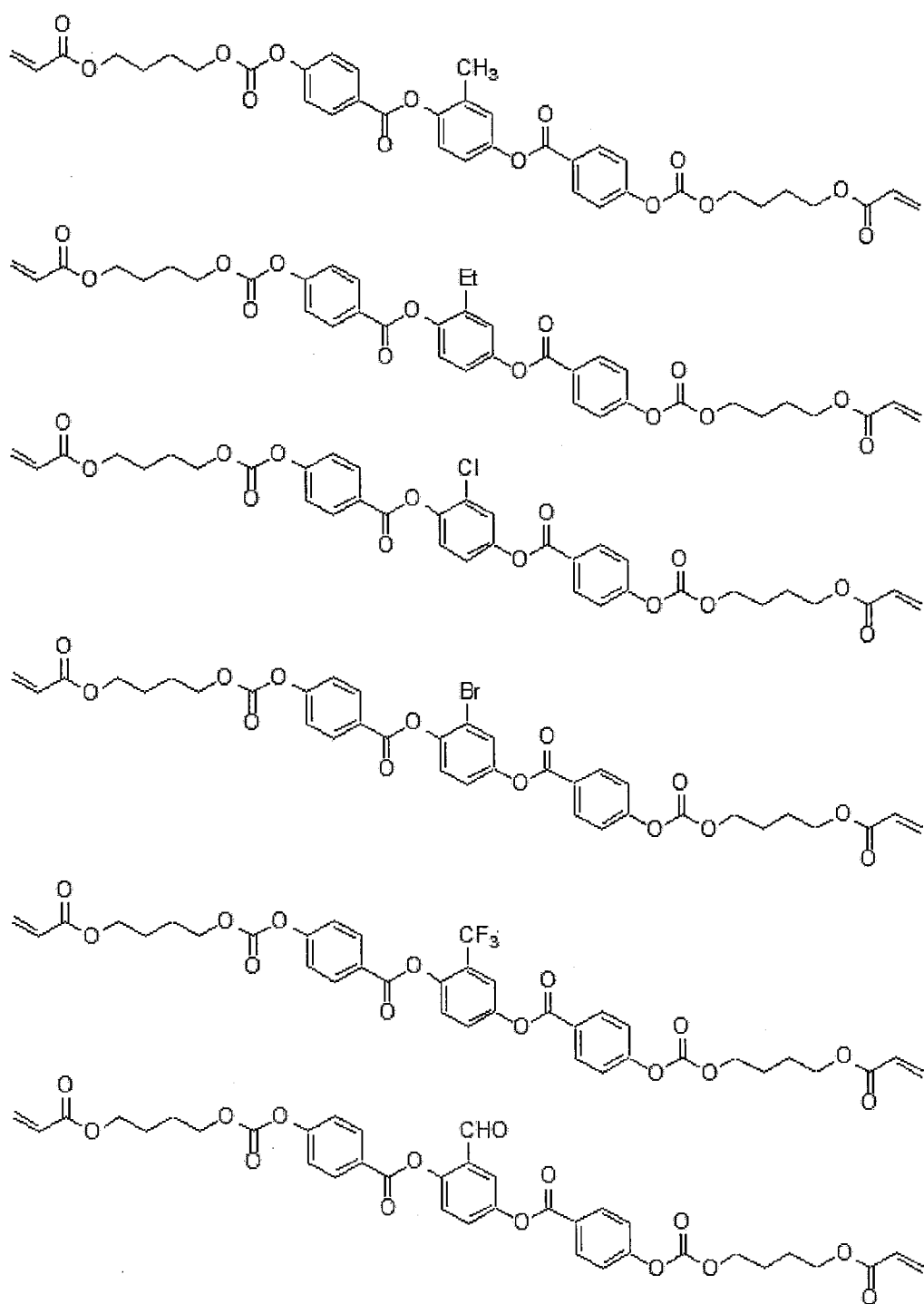
ベンゼン環を有する環状基としては、1、4-フェニレンが好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1、5-ジイルおよびナフタレン-2、6-ジイルが好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1、4-シクロヘキシレンであることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2、5-ジイルが好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2、5-ジイルが好ましい。

環状基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数が1～5のアルキル基、炭素原子数が1～5のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が1～5のアルコキシ基、炭素原子数が1～5のアルキルチオ基、炭素原子数が2～6のアシルオキシ基、炭素原子数が2～6のアルコシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数が2～6のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数が2～6のアシルアミノ基が含まれる。

[0042] 以下に、一般式(1)で表される重合性棒状液晶化合物の例を示すが、重合性棒状液晶化合物の例はこれらに限定されるものではない。

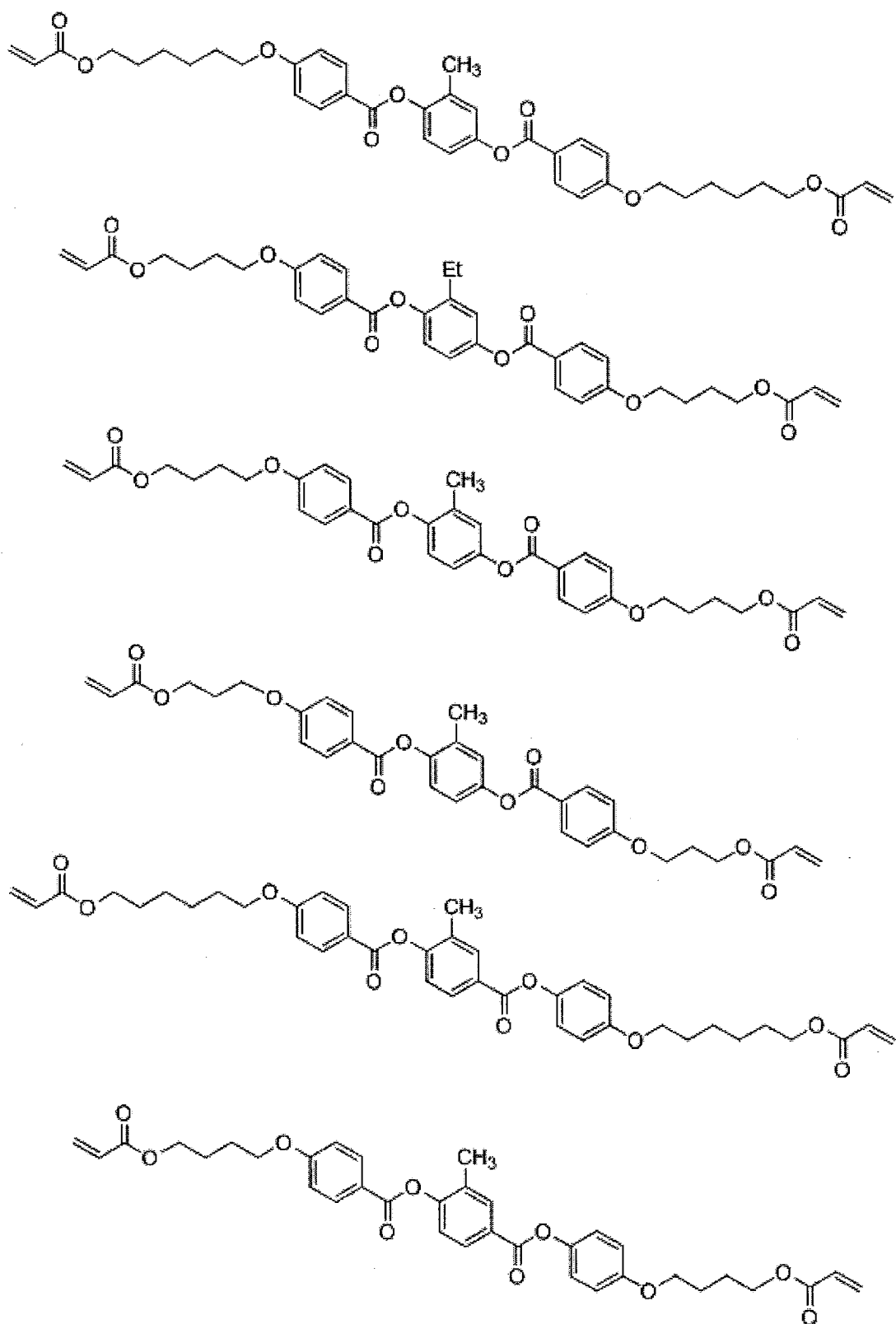
[0043]

[化2]



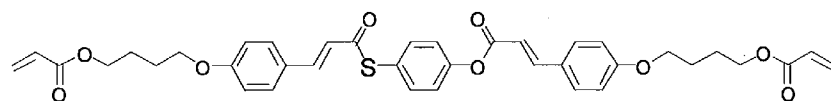
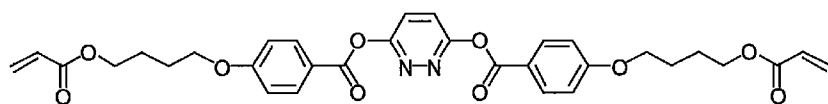
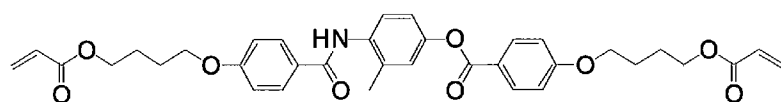
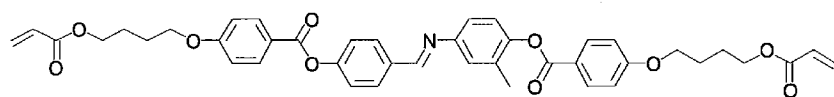
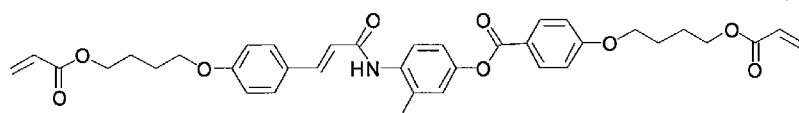
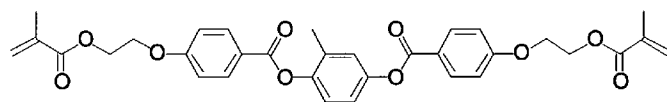
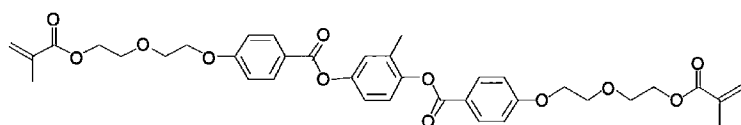
[0044]

[化3]



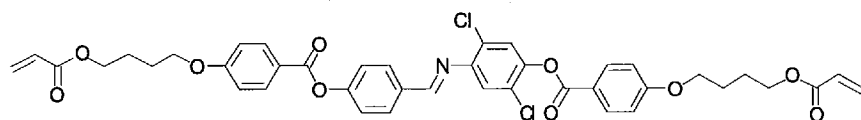
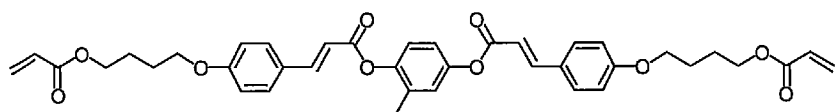
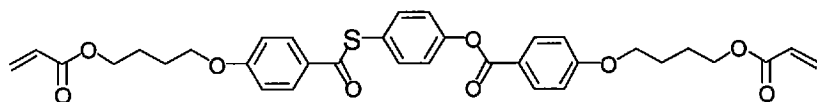
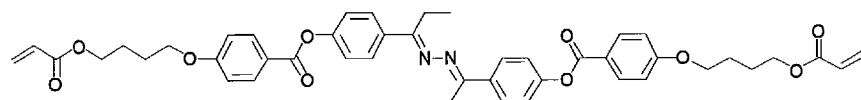
[0045]

[化4]



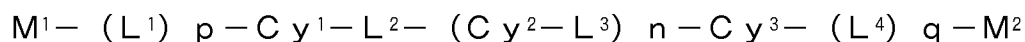
[0046]

[化5]



[0047] また、棒状液晶化合物としては、一般式（１）で表される重合性棒状液晶化合物に加え、少なくとも一種の下記一般式（２）で表される化合物を併用することが好ましい。

[0048] 一般式（２）



（一般式（２）中、 M^1 および M^2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ハロゲン、 $-SCN$ 、 $-CF_3$ 、ニトロ基、または、 Q^1 を表すが、 M^1 および M^2 の少なくとも一つは、 Q^1 以外の基を表す。

ただし、 Q^1 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 および n は一般式（１）で表される基と同義である。また、 p および q は０、または１である。）

[0049] M^1 および M^2 が Q^1 を表さない場合、 M^1 および M^2 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、シアノ基であるこ

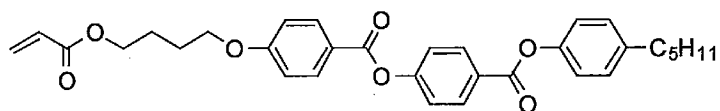
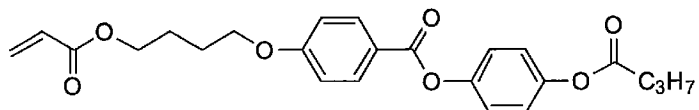
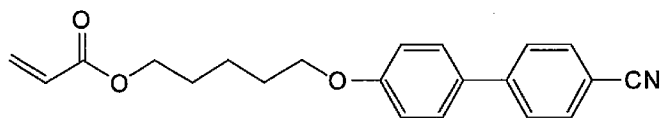
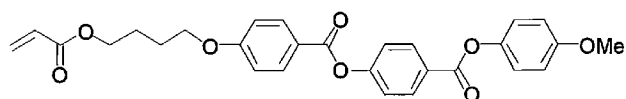
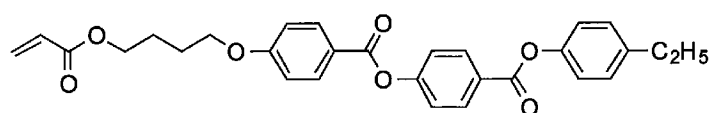
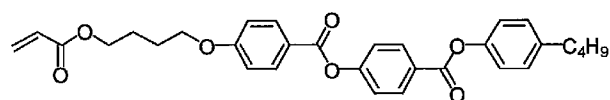
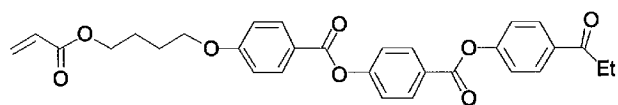
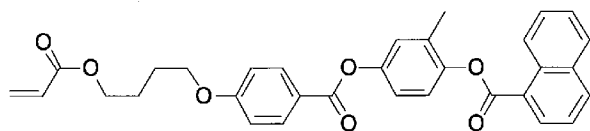
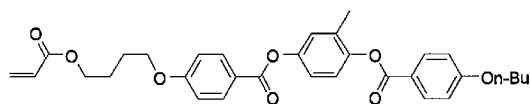
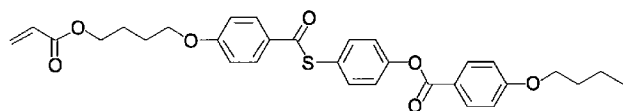
とが好ましく、より好ましくは、炭素数 1～4 のアルキル基、もしくは、フェニル基であり、p および q は 0 であることが好ましい。

[0050] また、一般式 (1) で表される重合性液晶化合物と、一般式 (2) で表される化合物の混合物中における、一般式 (2) で表される化合物の好ましい混合比率 (質量比) としては、0.1%～40% であり、より好ましくは、1%～30% であり、更に好ましくは、5%～20% である。

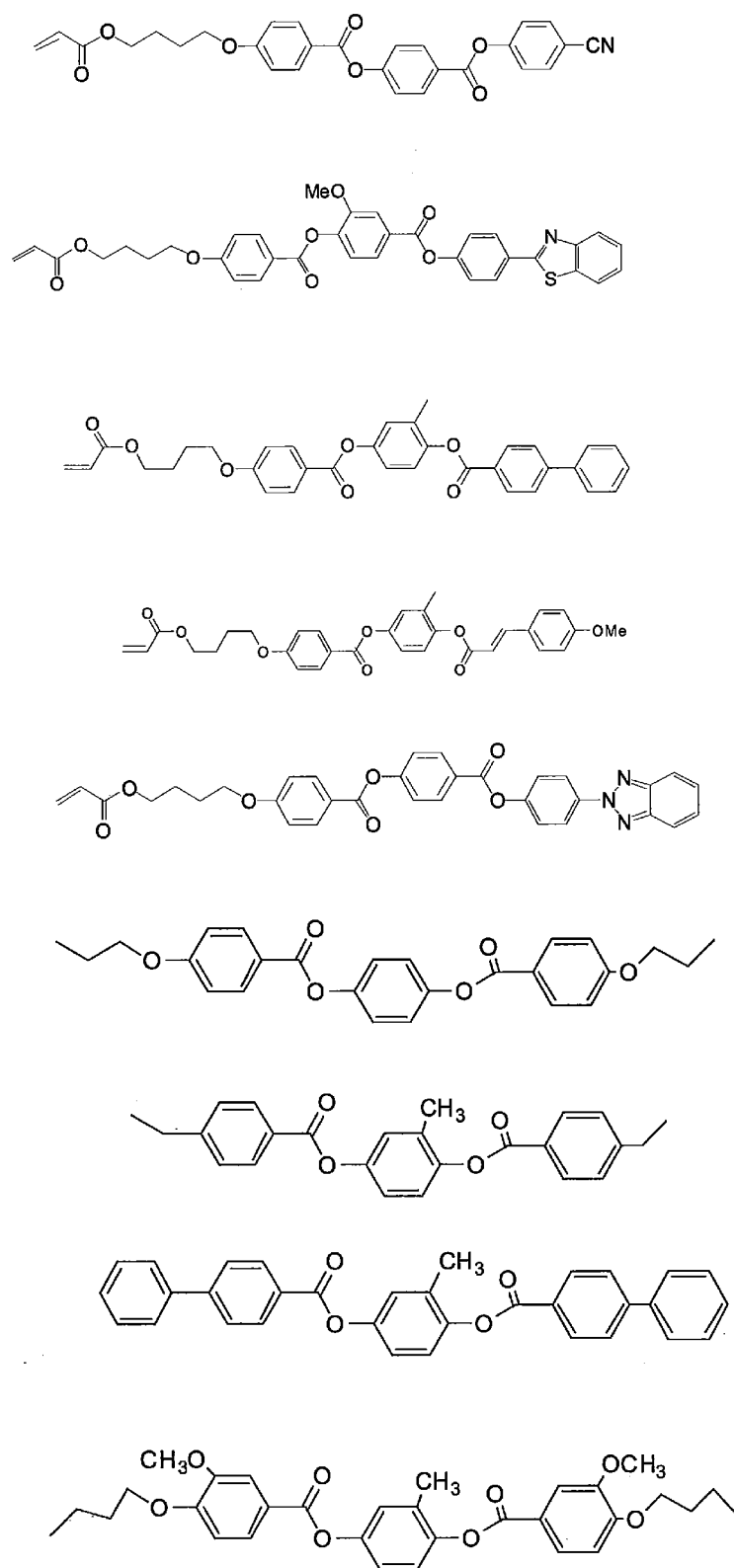
[0051] 以下に、一般式 (2) で表される化合物の好ましい例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052]

[化6]



[0053] [化7]



[0054] 円盤状液晶化合物は、様々な文献 (C. D e s t r a d e e t a l.

, Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。円盤状液晶化合物の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。円盤状配向層液晶化合物を重合により固定するためには、円盤状液晶化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。即ち、光硬化型円盤状液晶化合物は、下記式(3)で表わされる化合物であることが好ましい。

[0055] 一般式(3)



(一般式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、nは4~12の整数である。)

式(3)中の円盤状コア(D)、二価の連結基(L)および重合性基(P)の好ましい具体例は、それぞれ、特開2001-4837号公報に記載の(D1)~(D15)、(L1)~(L25)、(P1)~(P18)であり、同公報に記載の内容を好ましく用いることができる。

また、円盤状液晶化合物としては、特開2007-2220号公報に記載の一般式(D1)で表される化合物を用いることも好ましい。

[0056] 液晶化合物は重合性組成物の固形分質量(溶媒を除いた質量)に対し、80質量%以上、90質量%以上、または、95質量%以上、また、99.9質量%以下、99.98質量%以下、99.97質量%以下で含まれていればよい。特に、アクリル基、またはメタクリル基を含む化合物が、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、または、95質量%以上、ま

た、99.99質量%以下、99.98質量%以下、99.97質量%以下で含まれていることが好ましい。

[0057] 液晶化合物は、水平配向、垂直配向、傾斜配向、およびねじれ配向のいずれの配向状態で固定されていてもよい。尚、本明細書において「水平配向」とは、棒状液晶の場合、分子長軸と透明支持体の水平面が平行であることをいい、円盤状液晶の場合、円盤状液晶化合物のコアの円盤面と透明支持体の水平面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が10度未満の配向を意味するものとする。本発明で用いられる光学異方性層としては、棒状液晶化合物を水平配向させた状態で固定化されたものを含むことが好ましい。

[0058] [溶媒]

液晶化合物を含有する組成物を、塗布液として調製する場合の塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒もしくは水、またはこれらの混合溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例としては、アミド（例、N，N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン）、アルキルアルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール）が挙げられる。また、二種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。上記の中で、アルキルハライド、エステル、ケトンおよびそれらの混合溶媒が好ましい。

[0059] [配向固定化]

液晶性化合物の配向の固定化は、液晶性化合物に導入した重合性基の架橋反応により実施することが好ましく、重合性基の重合反応により実施することがさらに好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。重合反応としては、ラジカル

重合、カチオン重合のいずれでもよいが、ラジカル重合が好ましい。ラジカル光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許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2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許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4212970号明細書記載）が含まれる。カチオン光重合開始剤の例には、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系等を例示することができ、有機スルフォニウム塩系、が好ましく、トリフェニルスルフォニウム塩が特に好ましい。これら化合物の対イオンとしては、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロフォスフェートなどが好ましく用いられる。

[0060] ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ジアシルパーオキサイド（アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなど）ケトンパーオキサイド（メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなど）、ハイドロパーオキサイド（過酸化水素、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなど）、ジアルキルパーオキサイド（ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなど）パーオキシエステル類（tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレートなど）、アゾ系化合物（アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなど）、過硫酸塩類（過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなど）が挙げられる。

[0061] 重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01～20質量%であるこ

とが好ましく、0.5～5質量%であることがさらに好ましい。液晶化合物の光重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $25 \sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $10 \sim 2000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20 \sim 1500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $40 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照射波長としては $250 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $300 \sim 410\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは加熱条件下で光照射を実施してもよい。

液晶化合物の熱重合のための加熱は、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲内で10分～30時間行うことが好ましい。

[0062] [水平配向剤]

液晶化合物を含む重合性組成物中に、特開2009-69793号公報の段落「0098」～「0105」に記載の、一般式(1)～(3)で表される化合物および一般式(4)のモノマーを用いた含フッ素ホモポリマーまたはコポリマーの少なくとも一種を含有させることで、液晶化合物の分子を実質的に水平配向させることができる。液晶化合物を水平配向させる場合、その傾斜角は $0 \sim 5$ 度が好ましく、 $0 \sim 3$ 度がより好ましく、 $0 \sim 2$ 度がさらに好ましく、 $0 \sim 1$ 度が最も好ましい。

[0063] 水平配向剤の添加量としては、液晶化合物の質量の0.01～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.02～1質量%が特に好ましい。なお、特開2009-69793号公報の段落「0098」～「0105」に記載の一般式(1)～(4)にて表される化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0064] [その他の添加剤]

液晶化合物を含む重合性組成物は、特開2013-050583号公報の段落0121～0148に記載のオニウム塩、特に特開2006-1135

〇〇号公報に記載の式(1)で表されるピリジニウム化合物を含んでいてもよい。オニウム塩は配向層界面側垂直配向剤として機能することができ、例えば、ディスコティック液晶性化合物の分子を配向層近傍で実質的に垂直に配向させることができる。また、液晶化合物を含む重合性組成物は、特開2013-054201号公報に記載の一般式(1)で表されるボロン酸化合物を含んでいてもよい。

液晶化合物を含む重合性組成物はそのほか必要な添加剤を含んでいてもよいが、いわゆるカイラル剤を含んでいないことが好ましい。

[0065] [塗布方法]

光学異方性層の形成の際の組成物の塗布は、ディップコート法、エアークロート法、スピンコート法、スリットコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、行うことができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

[0066] [仮支持体]

仮支持体としては、特に限定はなく剛直なものでもフレキシブルなものでもよいが、取り扱いが容易な点でフレキシブルなものが好ましい。剛直な支持体としては特に限定はないが表面に酸化ケイ素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス、ノンアルカリガラス、石英ガラス板等の公知のガラス板、アルミ板、鉄板、SUS板などの金属板、樹脂板、セラミック板、石板などが挙げられる。フレキシブルな支持体としては特に限定はないがセルロースエステル(例、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート)、ポリオレフィン(例、ノルボルネン系ポリマー)、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(例、ポリメチルメタクリレート)、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレ

ンナフタレート)、ポリスルホン、およびシクロオレフィンポリマー(例えば、ノルボルネン系樹脂(日本ゼオン(株)製のゼオネックス、ゼオノア、J S R(株)製のアートン等)などのプラスチックフィルムや紙、アルミホイル、布などが挙げられる。この中でポリエチレンテレフタレート(P E T)がより好ましい。取扱いの容易さから、剛直な支持体の膜厚としては、100~3000 μm が好ましく、300~1500 μm がより好ましい。フレキシブルな支持体の膜厚としては、5 μm ~1000 μm 程度であればよく、好ましくは10 μm ~250 μm であり、より好ましくは15 μm ~90 μm である。

[0067] [配向層]

配向層は、仮支持体もしくは仮支持体上に塗設された下塗層の表面に設けられていればよい。配向層は、その上に設けられる重合性組成物中の液晶化合物の配向を規定するように機能する。配向層は、光学異方性層に配向性を付与できるものであれば、どのような層でもよい。垂直配向膜として公知の材料のみならず、水平配向膜として公知の材料から選択することもできる。配向層の例としては、有機化合物(好ましくはポリマー)からなる層、アゾベンゼンポリマーやポリビニルシンナメートに代表される偏光照射により液晶の配向性を発現する光配向層、無機化合物の斜方蒸着層、およびマイクログループを有する層、さらに ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライドおよびステアрил酸メチル等のラングミュア・ブロジェット法(L B膜)により形成される累積膜、あるいは電場あるいは磁場の付与により誘電体を配向させた層を挙げることができる。配向層としてはポリマー層が好ましく、変性又は未変性のポリビニルアルコールを含むポリマー層が特に好ましい。変性又は未変性ポリビニルアルコールは、水平配向膜としても用いられているが、オニウム化合物を光学異方性層形成用組成物中に添加することで、オニウム化合物と当該配向膜との作用、及びオニウム化合物と液晶性化合物との作用等により、液晶分子を配向膜界面で高い平均チルト角の傾斜配向状態、又は垂直配向状態に配向させることができる。変性ポ

リビニルアルコールは、ポリビニルアルコールの少なくとも一個のヒドロキシル基が官能基で修飾されたものであり、例えば、ポリビニルアルコールが、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等で修飾されたものを含む。配向膜としては、重合性基を有する単位を含む変性ポリビニルアルコールを含有する配向膜を用いることが好ましい。光学異方性層との密着性をさらに改善できるからである。さらにビニル部分、オキシラニル部分またはアジリジニル部分を有する基で、少なくとも一個のヒドロキシル基が置換されたポリビニルアルコールが好ましく、例えば、特許第3907735号公報の段落番号[0071]～[0095]に記載の変性ポリビニルアルコールが好ましい。

配向層の厚さは0.01～5 μmであることが好ましく、0.05～2 μmであることがさらに好ましい。

[0068] 配向層にはラビング処理が施され、ラビング処理された表面に光学異方性層が設けられることが好ましい。配向層に施されるラビング処理は、一般にはポリマーを主成分とする膜の表面を、紙や布で一定方向に擦ることにより実施することができる。ラビング処理の一般的な方法については、例えば、「液晶便覧」（丸善社発行、平成12年10月30日）に記載されている。

[0069] ラビング密度を変える方法としては、「液晶便覧」（丸善社発行）に記載されている方法を用いることができる。ラビング密度（L）は、下記式（A）で定量化されている。

$$\text{式（A）} \quad L = N l (1 + 2 \pi r n / 60 v)$$

式（A）中、Nはラビング回数、lはラビングローラーの接触長、rはローラーの半径、nはローラーの回転数（rpm）、vはステージ移動速度（秒速）である。

[0070] ラビング密度を高くするためには、ラビング回数を増やす、ラビングローラーの接触長を長く、ローラーの半径を大きく、ローラーの回転数を大きく、ステージ移動速度を遅くすればよく、一方、ラビング密度を低くするためには、この逆にすればよい。

また、ラビング処理の際の条件としては、特許4052558号の記載を参照することもできる。

[0071] [他の機能性層]

転写材料または偏光板は、上記の層のほか、低透湿層、保護層、帯電防止層、ハードコート層、接着層、離型層、剥離層等の他の機能性層を含んでいてもよい。

転写材料は他の機能性層を含んでいてもよいが、本発明の製造方法は、転写材料が、光学異方性層または液晶化合物を含む重合性組成物から形成される層の表面に直接塗布された組成物から形成されるポリマー層などを含んでいなくても、光学異方性層の偏光子への転写（転写体と偏光子を含むフィルムとの接着）が可能であることを特徴とする。例えば、光学異方性層または液晶化合物を含む重合性組成物から形成される層の表面に直接塗布された（メタ）アクリレートを含む重合性組成物を硬化させることにより形成された、光学的に等方性のアクリルポリマー層を含んでいなくても、光学異方性層を偏光子を含むフィルムへの転写することができる。

[0072] 離型層

離型層は、仮支持体と配向層との間に設けられ、本発明の製造方法において、転写材料から仮支持体とともに剥離される層である。離型層の使用により、離型層と離型層から見て仮支持体と反対側に形成される隣接層（配向層等）との間の剥離が安定し、転写時の転写性を向上させることができる。

[0073] 離型層としては、離型性樹脂、離型剤を含んだ樹脂、光照射で架橋する硬化性樹脂などが適用できる。離型性樹脂としては、例えば弗素系樹脂、シリコーン、メラミン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、繊維素系樹脂などが挙げられ、好ましくはメラミン系樹脂が挙げられる。離型剤を含んだ樹脂としては例えば、弗素系樹脂、シリコーン、各種のワックスなどの離型剤を、添加または共重合させたアクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、繊維素系樹脂などが挙げられる。

[0074] 離型層の形成は、該樹脂を溶媒へ分散又は溶解して、ロールコート、グラ

ビアコートなどの公知のコーティング方法で、塗布し乾燥すればよい。また必要に応じて、温度30℃～120℃で加熱乾燥、あるいはエージング、または電離放射線を照射して架橋させてもよい。離型層の厚さとしては、通常は0.01 μm～5.0 μm程度、好ましくは0.5 μm～3.0 μm程度である。

[0075] 剥離層

剥離層は、仮支持体と配向層との間に設けられ、本発明の製造方法において、転写材料から仮支持体を剥離して得られる転写体の最表面となる層である。剥離層の利用により、転写材料からの仮支持体の剥離が安定する。

剥離層は転写体の最表面となることから、表面保護性を有することが好ましい。

剥離層の材料としては仮支持体との剥離性、および剥離層から見て仮支持体と反対側に形成される隣接層（配向層、パターン化光学異方性層等）との密着性を有するものであれば特に限定されるものではなく、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコーン樹脂、塩化ゴム、カゼイン、金属酸化物等を用いることができる。これらは2種以上を混合して用いることもできる。またこれらに対しては弗素系樹脂、シリコーン、各種のワックスなどの離型剤や各種界面活性剤等が添加または共重合されていてもよい。

転写材料においては、配向層が剥離層を兼ねていることも好ましい。

[0076] [偏光子]

偏光子としては、ヨウ素系偏光子、二色性染料を用いる染料系偏光子やポリエン系偏光子があげられる。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造される。本発明の製造方法においては、いずれの偏光子を用いてもよい。例えば偏光子は変性又は未変性のポリビニルアルコールと二色性分子とから構成することが好ましい。変性又は未変性のポリビニルアルコールと二色性分子とから構成される偏光子

については例えば特開2009-237376号公報の記載を参照することができる。偏光子の膜厚は $50\mu\text{m}$ 以下であればよく、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、偏光子の膜厚は、通常、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上、または $10\mu\text{m}$ 以上であればよい。

[0077] [偏光板の作製方法]

本発明の製造法においては、上述の転写材料の仮支持体と配向層との間で仮支持体を剥離し、その後、転写材料から仮支持体を剥離して得られる転写体の仮支持体剥離後の面を偏光子を含むフィルムに接着させればよい。

仮支持体の剥離方法は特に限定されない。仮支持体の剥離は転写体に破損が生じない速度で行うことが好ましい。

[0078] 用意される転写材料が、作製される偏光板よりも大きい場合においては、仮支持体の剥離前に、転写材料を裁断してもよい。例えば、幅 1.5m 以上のロール状に作製された転写材料を裁断し、 0.1m^2 以下、 0.05m^2 以下、 0.03m^2 以下、 0.025m^2 以下、 0.02m^2 以下、 0.01m^2 以下、 0.005cm^2 以下、または 0.003m^2 以下程度の大きさの、正方形または長方形などの任意の形状に裁断してもよい。上記形状の下限は特に限定されず、目的に応じて取扱い可能な程度の大きさであればよいが、通常 0.0001m^2 (1cm^2) 程度以上であればよい。

[0079] 転写体の最表面は配向層であることが好ましい。転写体の最表面は偏光子を含むフィルム中の偏光子に接着されても偏光子以外の層に接着されてもよいが、偏光子に接着されることが好ましい。特に、転写体の最表面が配向層であって、かつ、配向層が、偏光子に接着されることが好ましい。この際、配向層がポリビニルアルコールを含む層であって、かつ偏光子がポリビニルアルコールを含むものである場合、特に接着性が良好である。

本明細書において、接着というときは、接着であっても粘着であってもよい。接着は接着層を介して行えばよい。接着層は接着剤または粘着剤を含む層であればよい。すなわち、転写体と偏光子を含むフィルムとは接着剤または粘着剤により接着または粘着させられていればよい。

[0080] 接着剤としては特に限定はないが、ポリビニルアルコール系接着剤、ホウ素化合物水溶液、特開 2004-245925 号公報に示されるような、分子内に芳香環を含まないエポキシ化合物の硬化性接着剤、特開 2008-174667 号公報記載の 360～450 nm の波長におけるモル吸光係数が 400 以上である光重合開始剤と紫外線硬化性化合物とを必須成分とする活性エネルギー線硬化型接着剤、特開 2008-174667 号公報記載の（メタ）アクリル系化合物の合計量 100 質量部中に（a）分子中に（メタ）アクリロイル基を 2 以上有する（メタ）アクリル系化合物と、（b）分子中に水酸基を有し、重合性二重結合をただ 1 個有する（メタ）アクリル系化合物と、（c）フェノールエチレンオキサイド変性アクリレートまたはノニルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレートとを含有する活性エネルギー線硬化型接着剤などがあげられる。

[0081] これらの中で、特にポリビニルアルコール系接着剤が好ましい。なお、ポリビニルアルコール系接着剤は変性または未変性ポリビニルアルコールを含む接着剤である。ポリビニルアルコール系接着剤は、変性または未変性ポリビニルアルコールのほか、架橋剤を含有していてもよい。接着剤の具体例としては、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアセタール（例、ポリビニルブチラール）の水溶液や、ビニル系ポリマー（例、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリブチルアクリレート）のラテックスが挙げられる。特に好ましい接着剤は、ポリビニルアルコールの水溶液である。このとき、ポリビニルアルコールは完全鹼化されたものが好ましい。

接着剤層の厚みは乾燥膜厚で 0.01～10 μm が好ましく、0.05～5 μm が特に好ましい。

[0082] [偏光子を含むフィルム]

転写体が接着される偏光子を含むフィルムは、偏光子のみからなってもよく、偏光子の他、保護フィルムなどの他の層を含んでもよい。

[0083] [保護フィルム（保護層）]

偏光板は保護フィルムを含むことが好ましい。例えば、偏光子のいずれか

一方または両方の面に保護フィルムを設けて、上記の偏光子を含むフィルムとしてもよい。また、転写材料において、予め、配向層から見て仮支持体側と反対側の、好ましくは最外面に、保護フィルムを設けておいてもよい。または、転写体と偏光子を含むフィルムとを接着させた後に、いずれか片方、または双方の面に保護フィルムを設けてもよい。

保護フィルムは、例えば、保護フィルムが設けられる表面に保護フィルム形成用組成物を直接塗布乾燥させるなどの方法によって、他の層と直接接するように設けてもよいが、通常は接着剤または粘着剤を用いて、上記表面に接着させればよい。接着剤または粘着剤としては、転写体と偏光子を含むフィルムとの接着に用いられる接着剤または粘着剤と同様のものを用いればよい。

[0084] 保護フィルムとしては、セルロースアシレート系ポリマーフィルム、アクリル系ポリマーフィルム、またはシクロオレフィン系ポリマーフィルムを用いることができる。セルロースアシレート系ポリマーに関しては特開2011-237474号公報のセルロースアシレート系樹脂に関する記載を参照できる。シクロオレフィン系ポリマーフィルムとしては、特開2009-175222号および特開2009-237376号公報の記載を参照できる。シクロオレフィン系ポリマーフィルムを含むことにより、偏光板に透湿性を付与することができる。透湿性とは水は通さないが、水蒸気は通す性質を意味する。

保護フィルムの膜厚は、100 μm 以下、50 μm 以下、30 μm 以下、20 μm 以下、10 μm 以下であればよく、1 μm 以上、5 μm 以上、10 μm 以上であればよい。

[0085] [ハードコート層]

偏光板はハードコート層を含んでいてもよい。ハードコート層は偏光板の最外層として含まれていればよく、偏光子からみて、光学異方性層側の最外層に含まれていることが好ましい。

本明細書において、ハードコート層とは、該層を形成することで透明支持

体の鉛筆硬度が上昇する層をいう。実用的には、ハードコート層積層後の鉛筆硬度（J I S K 5 4 0 0）はH以上が好ましく、更に好ましくは2 H以上であり、最も好ましくは3 H以上である。ハードコート層の厚みは、0. 4 ～3 5 μ mが好ましく、更に好ましくは1 ～3 0 μ mであり、最も好ましくは1. 5 ～2 0 μ mである。

具体的な組成については特開2 0 1 2 - 1 0 3 6 8 9号公報の記載を参照することができる。

実施例

[0086] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の実施例に限定されるものではない。

[0087] <支持体1（セルロースアセテートフィルムT 1）の作製>

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

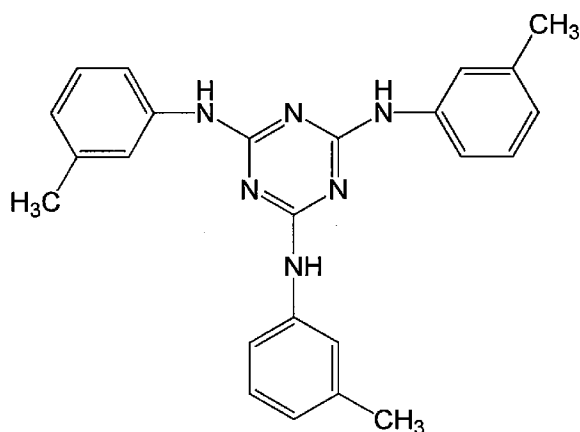
[0088] セルロースアセテート溶液の組成

酢化度6 0. 7 ～6 1. 1 %のセルロースアセテート	1 0 0質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7. 8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤	3. 9質量部
メチレンクロライド（第1 溶媒）	3 3 6質量部
メタノール（第2 溶媒）	2 9質量部
1 -ブタノール（第3 溶媒）	1 1質量部

[0089] 別のミキシングタンクに、下記の添加剤（A）1 6質量部、メチレンクロライド9 2質量部及びメタノール8質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤（A）溶液を調製した。セルロースアセテート溶液4 7 4質量部に添加剤（A）溶液2 5質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した添

加剤（Ａ）の添加量は、セルロースアセテート１００質量部に対して、６．０質量部であった。

[0090] [化8]



添加剤（Ａ）

[0091] 得られたドープを、バンド延伸機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が４０℃となつてから、７０℃の温風で１分乾燥し、バンドからフィルムを１４０℃の乾燥風で１０分乾燥し、残留溶剤量が０．３質量％のセルロースアセテートフィルムＴ１（支持体１）を作製した。

[0092] 得られた長尺状のセルロースアセテートフィルムＴ１の幅は１４９０ｍｍであり、厚さは８０μｍであった。また、面内レターデーション（Ｒ_e）は８ｎｍ、厚み方向のレターデーション（Ｒ_{t h}）は７８ｎｍであった。

[0093] <転写材料１の作製>

（配向膜１の形成）

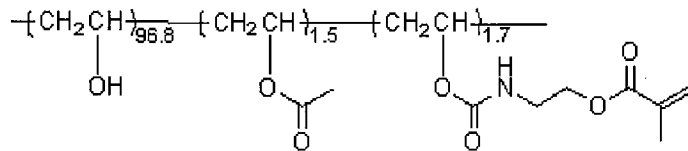
上記で作製した支持体上に、下記組成の配向層塗布液を＃１４のワイヤーバーで連続的に塗布した。６０℃の温風で６０秒、更に１００℃の温風で１２０秒乾燥した。使用した変性ポリビニルアルコールの鹸化度は９６．８％であった。得られた配向膜の膜厚は０．５μｍであった。

[0094] 配向層１の塗布液の組成

変性ポリビニルアルコール（Ａ）	１０質量部
水	３０８質量部

メタノール	70質量部
イソプロパノール	29質量部
光重合開始剤（イルガキュアー2959、BASF社製）	0.8質量部

[0095] [化9]



変性ポリビニルアルコール (A)

[0096] (配向処理)

配向層を塗設した支持体に対して、搬送方向に対して平行に配向するように配向層設置表面にラビング処理を施した。ラビングロールは450rpmで回転させた。

[0097] (光学異方性層1の塗設)

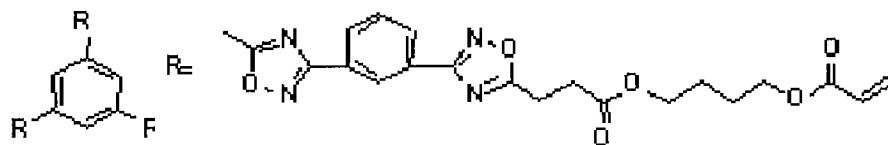
下記の組成物を、270質量部のメチルエチルケトンに溶解して塗布液を調製した。

(光学異方性層1形成用組成物)

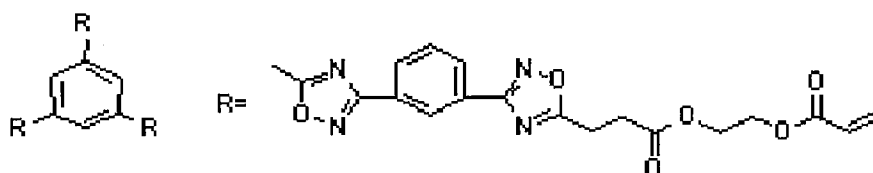
ディスコティック液晶化合物 (A)	80.0質量部
ディスコティック液晶化合物 (B)	20.0質量部
フルオロ脂肪族基含有ポリマー (1)	0.6質量部
光重合開始剤（イルガキュアー907、BASF社製）	3.0質量部
増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）	1.0質量部
化合物 A	0.25質量部
化合物 A A	1.0質量部

[0098]

[化10]

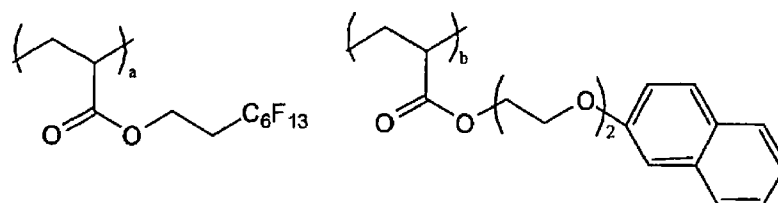


ディスコティック液晶化合物 (A)

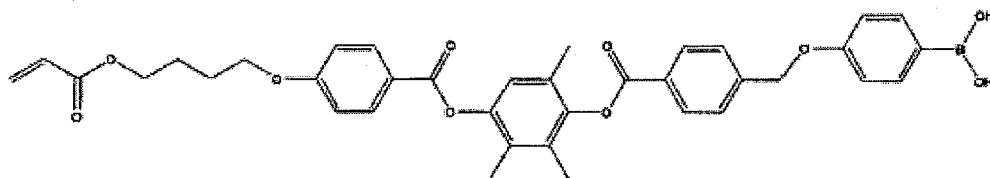


ディスコティック液晶化合物 (B)

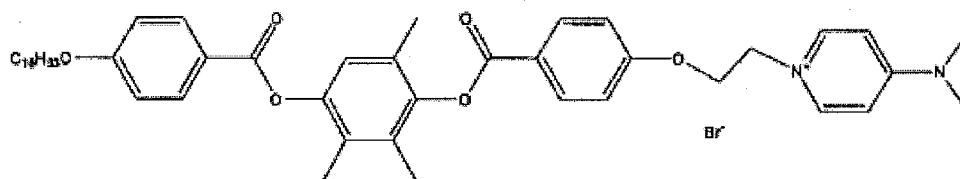
フルオロ脂肪族基含有ポリマー (1)

 $a/b=38/62$ (質量比)

化合物 A



化合物 A A



[0099] 調製した塗布液を、# 2. 8ワイヤーバーを用いて配向層2のラビング面に塗布した。塗布量は4. 8 mL/m²であった。その後、120℃の恒温槽

中で300秒間加熱し、ディスコティック液晶化合物を配向させた。次に、80℃で160W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間紫外線照射し架橋反応を進行させて、ディスコティック液晶化合物を重合させて固定化、光学異方性層を形成し、転写材料1を作製した。光学異方性層の膜厚は0.8μm、支持体側の液晶ダイレクタ角度は0°、空気界面側の液晶ダイレクタ角度は75°であった。

フィルムコントラストは10000、配向不良もなく、密着性も良好であった。フィルムコントラスト、配向不良、密着性は以下のように測定・評価した。なお、光学異方性層の液晶化合物は逆ハイブリッド配向していた。

[0100] <転写材料2の作製>

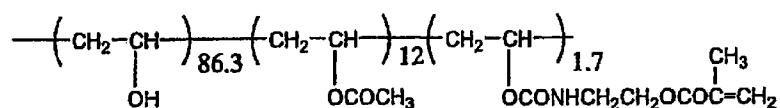
(配向層2の形成)

上記の支持体1に、下記の組成の配向層塗布液を#14のワイヤーバーで連続的に塗布した。60℃の温風で60秒、更に100℃の温風で120秒乾燥した。得られた配向膜の厚みは0.5μmであった。

配向層塗布液の組成

変性ポリビニルアルコール (B)	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド	0.5質量部
光重合開始剤 (イルガキュアー2959、BASF社製)	0.3質量部

[0101] [化11]



変性ポリビニルアルコール (B)

[0102] 上記作製した配向層に連続的にラビング処理を施した。このとき、長尺状のフィルムの長手方向と搬送方向は平行であり、フィルム長手方向に対して、ラビングローラーの回転軸は時計回りに 45° の方向とした。

[0103] (光学異方性層 2 の形成)

Re (0) を K O B R A 2 1 A D H を用いて測定した値が 125 nm になるように、下記の組成の液晶化合物を含む塗布液の塗布量を変更し、上記作製した配向層 2 のラビング面にワイヤーバーで連続的に塗布した。フィルムの搬送速度 (V) は 20 m/min とした。塗布液の溶媒の乾燥及びディスコティック液晶化合物の配向熟成のために、 130°C の温風で 90 秒間加熱した。続いて、 80°C にて UV 照射を行い、配向層付き光学異方性層 2 を形成し、転写材料 2 を得た。光学異方性層の膜厚は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

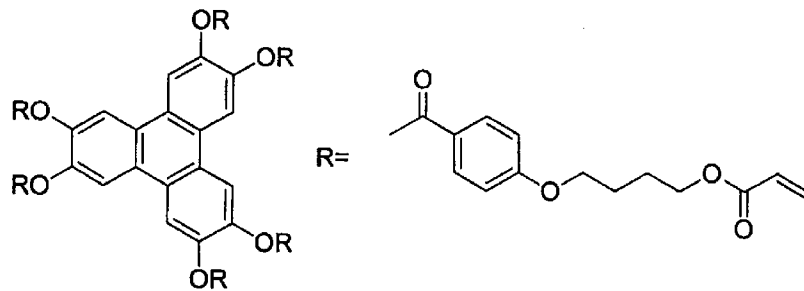
[0104] 光学異方性層 2 の塗布液の組成

ディスコティック液晶化合物 (D L C 1)	1 質量部
ディスコティック液晶化合物 (A)	9 1 質量部
エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (V # 3 6 0、大阪有機化学 (株) 製)	5 質量部
光重合開始剤 (イルガキュアー 9 0 7、B A S F 社製)	3 質量部
増感剤 (カヤキュアー D E T X、日本化薬 (株) 製)	1 質量部
ピリジニウム塩 (A)	0. 5 質量部
フッ素系ポリマー (F P 1)	0. 2 質量部
フッ素系ポリマー (F P 2)	0. 1 質量部
溶剤 (メチルエチルケトン) (M E K)	2 4 1 質量部

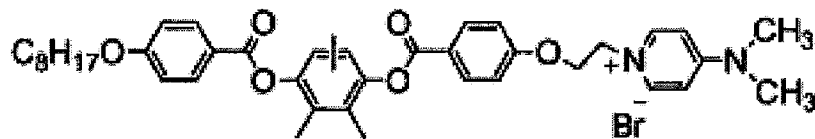
[0105]

[化12]

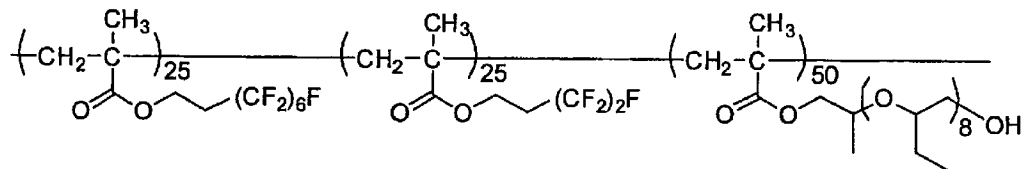
D L C 1



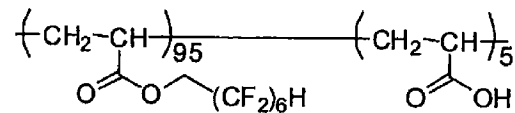
ピリジニウム塩 (A)



フッ素系ポリマー (F P 1)



フッ素系ポリマー (F P 2)



[0106] 上記フッ素系ポリマー (F P 1) の構造式中の「25」、「25」、「50」、及びフッ素系ポリマー (F P 2) の構造式中の「95」、「5」は、ポリマーの繰り返し単位のモル比を表す。

[0107] 作製した光学異方性層2の遅相軸の方向はラビングローラーの回転軸と直交していた。すなわち、支持体の長手方向に対して、遅相軸は時計回りに45°の方向であった。比較例1と同様にして、ディスコティック液晶性分子の円盤面のフィルム面に対する平均傾斜角は90°であり、ディスコティッ

ク液晶がフィルム面に対して垂直に配向していることを確認した。

[0108] <転写材料3の作製>

上記転写材料2の作製の際と同様に形成した支持体1と配向層2の積層体の配向層2の表面を上記転写材料2の作製の際と同様にラビング処理をした。このラビング処理面上に、下記に示す塗布液を、ワイヤーバーを用いて塗布し、室温にて30秒間乾燥させた後、90℃の雰囲気中で2分間加熱し、その後フュージョン製Dバルブ(ランプ90mW/cm)にて出力60%で6～12秒間UV照射し、光学異方性層3を作製した。光学異方性層の膜厚は1.2μmであった。棒状液晶化合物のフィルム面に対する平均傾斜角は0°であり、棒状液晶がフィルム面に対して水平に配向していることを確認した。

[0109] [表1]

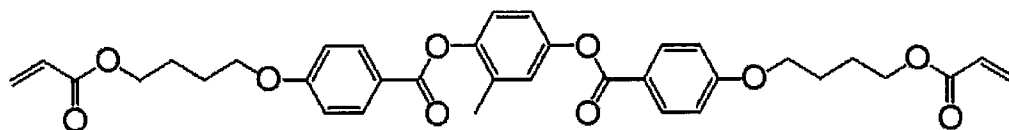
光学異方性層3の塗布液の組成

材料(種類)	材料名(メーカー)	処方量
液晶化合物	重合性液晶化合物 (LC-1-1)	10.000 質量部
重合開始剤	Irg-819(BASF社)	0.419 質量部
配向制御剤	水平配向剤 (LC-1-2)	0.016 質量部
溶剤	2-ブタノン(和光純薬)	膜厚に応じて適宜調整

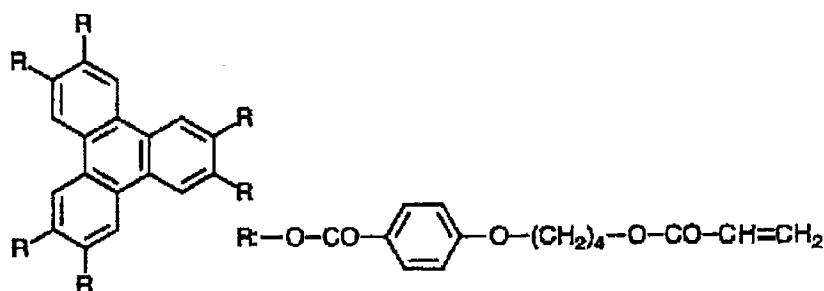
[0110]

[化13]

重合性液晶化合物 (LC-1-1)



配向制御剤 (LC-1-2)



[0111] <転写材料4の作製>

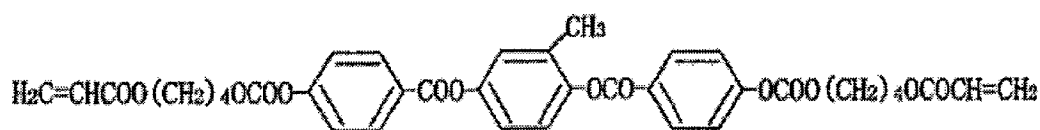
(光学異方性層4の形成)

上記転写材料2の作製の際と同様に形成した支持体1と配向層2の積層体の配向層2の表面を上記転写材料2の作製の際と同様にラビング処理をした。このラビング処理面上に、下記の棒状液晶化合物1.8g、光重合開始剤(イルガキュアー907、BASF社製)0.06g、増感剤(カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製)0.02g、下記の空気界面側垂直配向剤0.002gを9.2gのシクロヘキサン/シクロペンタノン(=65/35(質量%))に溶解した溶液を、#2のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、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。次に、100℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、30秒間UV照射し棒状液晶化合物を架橋した。その後、室温まで放冷し、光学異方性層4を形成した。光学異方性層の膜厚は1.3μmであった。

[0112]

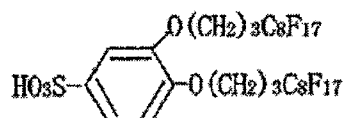
[化14]

重合性液晶化合物 (LC-2)



空気界面側垂直配向剤：

特願2003-119959号記載の例示化合物 (II-4)



[0113] <転写材料5の作製>

以下の光学異方性層5-1および光学異方性層5-2により光学異方性層5を作製した。

上記転写材料1の作製の際と同様に、支持体1および配向層1の積層体を作製し、配向層1に連続的にラビング処理を施した。このとき、長尺状のフィルムの長手方向と搬送方向は平行であり、フィルム長手方向とラビングローラーの回転軸とのなす角度が75°（時計回り）とした（フィルム長手方向を90°とすると、ラビングローラーの回転軸は15°）。

[0114] (光学異方性層5-1の形成)

下記の組成のディスコティック液晶化合物を含む光学異方性層5-1の塗布液を上記の配向層1のラビング面に#5のワイヤーバーで連続的に塗布した。塗布液の溶媒の乾燥およびディスコティック液晶化合物の配向熟成のために、115℃の温風で90秒間、続いて、80℃の温風で60秒間加熱し、80℃にてUV照射を行い、液晶化合物の配向を固定化した。得られた光学異方性層5-1の厚みは2.0μmであった。ディスコティック液晶化合物の円盤面のフィルム面に対する平均傾斜角は90°であり、ディスコティック液晶化合物がフィルム面に対して、垂直に配向していることを確認した。

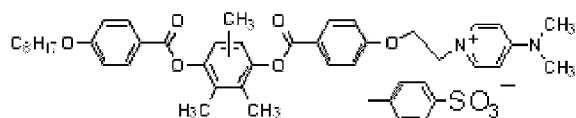
。また、遅相軸の角度はラビングローラーの回転軸と平行で、フィルム長手方向を 90° （フィルム幅方向を 0° ）とすると、 15° であった。

[0115] 光学異方性層 5-1 の塗布液の組成

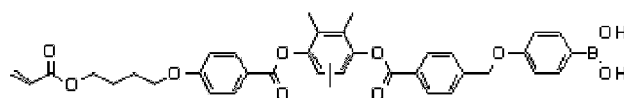
ディスコティック液晶化合物（A）	80質量部
ディスコティック液晶化合物（B）	20質量部
エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート （V # 360、大阪有機化学（株）製）	10質量部
光重合開始剤（イルガキュアー907、BASF社製）	3質量部
ピリジニウム塩（B）	0.9質量部
下記のボロン酸含有化合物	0.08質量部
ポリマー（A）	1.2質量部
フッ素系ポリマー（FP1-2）	0.3質量部
メチルエチルケトン	183質量部
シクロヘキサノン	40質量部

[0116]

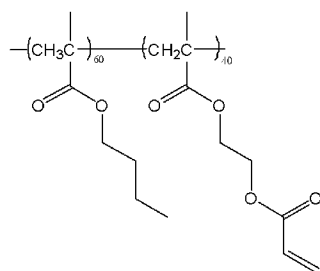
[化15]



ポリジニウム塩 (B)

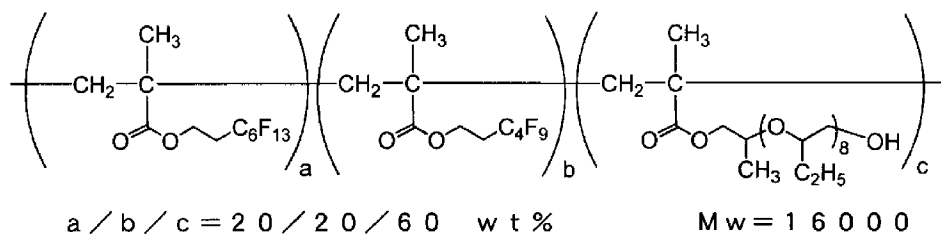


ボロン酸含有化合物



ポリマー (A)

フッ素系ポリマー (F P 1-2)



[0117] (光学異方性層5-2の形成)

作製した光学異方性層 5-1 に連続的にラビング処理を施した。このとき、長尺状のフィルムの長手方向と搬送方向は平行であり、フィルム長手方向とラビングローラーの回転軸とのなす角度が -75° （反時計回り）とした（フィルム長手方向を 90° とすると、ラビングローラーの回転軸は 165° ）。

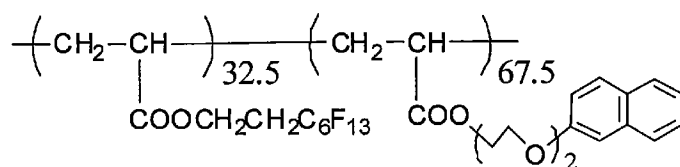
[0118] 下記の組成の塗布液を、上記ラビング処理を施した光学異方性層5-1上に#2.2のワイヤーバーで連続的に塗布した。塗布液の溶媒の乾燥および

棒状液晶化合物の配向熟成のために、60℃の温風で60秒間加熱し、60℃にてUV照射を行い、液晶化合物の配向を固定化した。得られた光学異方性層5-2の厚みは0.8μmであった。光学異方性層5-1と光学異方性層5-2との積層体を光学異方性層5とした。棒状液晶化合物の長軸のフィルム面に対する平均傾斜角は0°であり、液晶化合物がフィルム面に対して、水平に配向していることを確認した。また、遅相軸の角度はラビングローラーの回転軸と直交で、フィルム長手方向を90°（フィルム幅方向を0°）とすると、75°であった。

[0119] 光学異方性層5-2の塗布液の組成

重合性液晶化合物（LC-1-1）	80質量部
重合性液晶化合物（LC-2）	20質量部
光重合開始剤（イルガキュアー907、BASF社製）	3質量部
増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）	1質量部
フッ素系ポリマー（FP4）	0.3質量部
メチルエチルケトン	193質量部
シクロヘキサノン	50質量部

[0120] [化16]



フッ素系ポリマー（FP4）

[0121] <転写材料6の作製>

（ラビング配向層の形成）

記転写材料1の作製の際と同様に、支持体1および配向層1の積層体を作製し、この積層体の配向層1連続的にラビング処理を施した。このとき、長

尺状のフィルムの長手方向と搬送方向は平行であり、フィルム長手方向とラビングローラーの回転軸とのなす角度が 15° （時計回り）とした（フィルム長手方向を 90° とすると、ラビングローラーの回転軸は 75° ）。

その後、上記光学異方性層5-1の塗布液を下記光学異方性層6-1の塗布液に変更すること以外は転写材料5の作製と同様の方法で、光学異方性層6（光学異方性層5-1と光学異方性層6-1との積層体）を含む転写材料6を作製した。

[0122] 光学異方性層6-1の塗布液の組成

重合性液晶化合物（LC-1-1）	80質量部
重合性液晶化合物（LC-2）	20質量部
光重合開始剤（イルガキュアー907、BASF社製）	3質量部
ポリマー（A）	0.6質量部
フッ素系ポリマー（FP1）	0.3質量部
メチルエチルケトン	183質量部
シクロヘキサノン	40質量部

[0123] <転写材料7-12の作製>

支持体1を富士フィルム製PET（厚さ $75\mu\text{m}$ ）に変更する以外はそれぞれ転写材料1-6と同様に作製し、転写材料7-12を得た。

[0124] <偏光板1-12の作製>

（偏光子の作製）

厚さ $80\mu\text{m}$ のロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して厚さ $20\mu\text{m}$ の偏光膜（偏光子）を得た。

[0125] （アクリル樹脂シートT2の作製）

下記に記載のアクリル樹脂を使用した。このアクリル樹脂は市販品で入手可能である。

・ダイナールBR88（商品名）、三菱レイヨン（株）製、質量平均分子量1500000（以降アクリル樹脂AC-1とする）。

（紫外線吸収剤）

下記の紫外線吸収剤を使用した。

・UV剤1：チヌビン328（BASF社製）

[0126]（ドープB調製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、ドープBを調製した。

（ドープB組成）

アクリル樹脂AC-1 100質量部

紫外線吸収剤 UV剤1 2質量部

ジクロロメタン 300質量部

エタノール 40質量部

[0127] バンド流延装置を用い、調製したドープを2000mm幅でステンレス製のエンドレスバンド（流延支持体）に流延ダイから均一に流延した。ドープ中の残留溶媒量が40質量%になった時点で流延支持体から高分子膜として剥離し、延伸をせずに搬送し、乾燥ゾーンで130℃で乾燥を行った。得られたアクリル樹脂シートT2の膜厚は40μmであった。

[0128] このように得られた樹脂シートT2の片面にコロナ処理を行い、コロナ処理面においてPVA（（株）クラレ製、PVA-117H）3%水溶液を接着剤として用いて偏光子の片側面と貼り合わせた。

[0129]（セルロースアシレートフィルム）

市販のセルロースアシレートフィルム（フジタック ZRD40、富士フィルム（株）製）を、55℃に保った1.5mol/LのNaOH水溶液（鹼化液）に2分間浸漬した後、フィルムを水洗し、その後、25℃の0.05mol/Lの硫酸水溶液に30秒浸漬した後、更に水洗浴を30秒流水下に通して、フィルムを中性の状態にした。そして、エアナイフによる水切りを3回繰り返し、水を落とした後に70℃の乾燥ゾーンに15秒間滞留させ

て乾燥し、鹼化処理したフィルムを作製した。

[0130] このようにして得た鹼化後のセルロースアシレートフィルム Z R D 4 0 を偏光子の、アクリル樹脂シートが貼り合われた面の反対側の面に P V A ((株) クラレ製、P V A - 1 1 7 H) 3 % 水溶液を接着剤として、作製した偏光子のロールの長手方向と上記セルロースアシレートフィルム Z R D 4 0 のロールの長手方向とが、平行になるように貼り合わせた。

[0131] 転写材料 1 ~ 1 2 を 1 5 0 m m 四方にカットし、上記支持体 T 1 または上記 P E T を配向層との界面でゆっくりと剥離して転写体を得た。上記で得た偏光板 (偏光子を含むフィルム) の Z R D 4 0 面にコロナ処理を行ってから、ポリビニルアルコール (クラレ製 P V A - 1 1 7 H) 3 % 水溶液を接着剤として用いて上記転写体と配向層面と貼り合わせて光学異方性層付き偏光板を得た。いずれの転写材料を用いた例でも、転写体を問題なく、偏光子を含むフィルム貼り合わせることができた。得られた偏光板をそれぞれ偏光板 1 ~ 1 2 とした。

[0132] < 偏光板 1 3 ~ 2 4 >

上記の偏光板 1 ~ 1 2 において、それぞれ、偏光子の片側の面に Z R D 4 0 を貼り合わせる代わりに、コロナ処理を行ったアクリル樹脂シート T 2 をコロナ処理を行った面で貼り合わせる以外はそれぞれ偏光板 1 ~ 1 2 と同様の方法で作製した。

[0133] (環状オレフィン樹脂シート T 3 の作製)

市販されているシクロオレフィン系ポリマーフィルム “Z E O N O R Z F 1 4” (日本ゼオン製) を、下記表 4 に示す延伸温度 (T g は環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度) 及び延伸倍率により延伸して、環状オレフィン樹脂シート T 3 を得た。

[0134] [表2]

延伸条件[°C]	TD 延伸倍率 [%]	MD 延伸倍率 [%]	フィルム物性		
			厚み[μ m]	Re[nm]	Rth[nm]
Tg+15	40	40	45	3	132

[0135] <偏光板 25～36>

上記の偏光板 1～12 において、それぞれ ZRD40 を貼り合わせる代わりに、上記で得られた環状オレフィン樹脂シート T3 を貼り合わせる以外は偏光板 1～12 と同様の方法で偏光板 25～36 を作製した。

[0136] <偏光板 37～48>

上記の偏光板 1～12 において、ZRD40 が無いこと以外は偏光板 1～12 と同様の方法で偏光板 37～48 を得た。すなわち、偏光板 37～48 においては光学異方性層と偏光子とを上記と同様の接着剤を用いて直接接着させた。

[0137] (比較例)

<偏光板 49～60 の作製>

上記の偏光板 37～48 とそれぞれ同じ作製方法において、仮支持体（上記支持体 T1 または上記 PET）剥離前の転写材料 1～12 の光学異方性層面を偏光板（偏光子を含むフィルム）貼り合わせた。貼り合わせた後、仮支持体を剥離し、得られた偏光板をそれぞれ偏光板 49～60 とした。

[0138] <偏光板 61～66 の作製>

偏光子と樹脂シート T2 の片面にコロナ処理を行い、コロナ処理面において PVA（（株）クラレ製、PVA-117H）3%水溶液を接着剤として用いて偏光子の片側面と貼り合わせた。他方面に転写材料 1～6 作製の際と同様のラビング処理をそれぞれ行い、このラビング処理面に、前述の転写材料 1～6 の作製の際の光学異方性層の形成と同様の手順で、光学異方性層 1～6 を直接形成した。得られた偏光板をそれぞれ偏光板 61～66 とした。

[0139] (密着性評価)

上記偏光板 1～48 の配向膜を含む光学異方性層が形成された面に、カッターナイフで碁盤目状に縦 11 本、横 11 本の切り込みを入れて合計 100 個の正方形の升目を刻み、日東電工（株）製のポリエステル粘着テープ“NO. 31B”を圧着して密着試験を行い、100 個の升目中に剥がれが 20 升未満の場合は、同場所で密着試験を行った。繰り返し試験を最高 2 回行っ

た。剥がれの有無を目視で観察し、下記の５段階評価を行った。剥がれの有無を目視で観察した。結果を表３にまとめて示す。

[0140] A：密着試験２回で１００個の升目中に剥がれが全く認められなかったもの

 B：密着試験２回で１００個の升目中に剥がれが１～５升のもの

 C：密着試験２回で１００個の升目中に剥がれが６～１９升のもの

 D：密着試験２回で１００個の升目中に剥がれが２０升以上であったもの

 E：密着試験１回で１００個の升目中に剥がれが２０升以上であったもの

[0141]

[表3]

	光学異方性層	偏光板厚み(μm)	偏光板保護膜(転写体を貼る側)	密着性評価
偏光板1	1	110.3	ZRD40	A
偏光板2	2	110.5	ZRD40	A
偏光板3	3	110.7	ZRD40	A
偏光板4	4	110.8	ZRD40	A
偏光板5	5	112.5	ZRD40	A
偏光板6	6	112.5	ZRD40	A
偏光板7	1	110.3	ZRD40	A
偏光板8	2	110.5	ZRD40	A
偏光板9	3	110.7	ZRD40	A
偏光板10	4	110.8	ZRD40	A
偏光板11	5	112.5	ZRD40	A
偏光板12	6	112.5	ZRD40	A
偏光板13	1	110.3	T2	B
偏光板14	2	110.5	T2	B
偏光板15	3	110.7	T2	B
偏光板16	4	110.8	T2	B
偏光板17	5	112.5	T2	B
偏光板18	6	112.5	T2	B
偏光板19	1	110.3	T2	B
偏光板20	2	110.5	T2	B
偏光板21	3	110.7	T2	B
偏光板22	4	110.8	T2	B
偏光板23	5	112.5	T2	B
偏光板24	6	112.5	T2	B
偏光板25	1	115.3	T3	C
偏光板26	2	115.5	T3	C
偏光板27	3	115.7	T3	C
偏光板28	4	115.8	T3	C
偏光板29	5	117.5	T3	C
偏光板30	6	117.5	T3	C
偏光板31	1	115.3	T3	C
偏光板32	2	115.5	T3	C
偏光板33	3	115.7	T3	C
偏光板34	4	115.3	T3	C
偏光板35	5	117.5	T3	C
偏光板36	6	117.5	T3	C
偏光板37	1	67.3	なし	A
偏光板38	2	67.5	なし	A
偏光板39	3	67.7	なし	A
偏光板40	4	67.8	なし	A
偏光板41	5	69.5	なし	A
偏光板42	6	69.5	なし	A
偏光板43	1	67.3	なし	A
偏光板44	2	67.5	なし	A
偏光板45	3	67.7	なし	A
偏光板46	4	67.3	なし	A
偏光板47	5	69.5	なし	A
偏光板48	6	69.5	なし	A
偏光板49	1	67.3	なし	D
偏光板50	2	67.5	なし	D
偏光板51	3	67.7	なし	D
偏光板52	4	67.8	なし	D
偏光板53	5	69.5	なし	E
偏光板54	6	69.5	なし	E
偏光板55	1	67.3	なし	D
偏光板56	2	67.5	なし	D
偏光板57	3	67.7	なし	D
偏光板58	4	67.8	なし	D
偏光板59	5	69.5	なし	E
偏光板60	6	69.5	なし	E
偏光板61	1	63.8	なし	D
偏光板62	2	64.0	なし	D
偏光板63	3	64.2	なし	D
偏光板64	4	64.3	なし	D
偏光板65	5	66.0	なし	D
偏光板66	6	66.0	なし	D

符号の説明

- [0142] 1 偏光子
2 光学異方性層
4 保護フィルム 1
5 ハードコート層
6 保護フィルム 2
1 2 配向層

請求の範囲

- [請求項1] 偏光板の製造方法であって：
仮支持体と配向層と光学異方性層とをこの順に含む転写材料であって、前記光学異方性層は、前記配向層に直接塗布された液晶化合物を含む重合性組成物から形成された層である転写材料を用意すること；
前記の転写材料の前記仮支持体と前記配向層との間で前記仮支持体を剥離すること；および
前記剥離により得られる前記光学異方性層および前記配向層を含む転写体の前記剥離により得られた面を、偏光子を含むフィルムに接着させることを含む製造方法。
- [請求項2] 前記転写体の最外層が前記配向層であって、前記配向層を、偏光子を含む前記フィルムに直接接着させる請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 偏光子を含む前記フィルム中の前記偏光子を前記配向層に直接接着させる請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記配向層が変性又は未変性のポリビニルアルコールを含む請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記偏光子が変性又は未変性のポリビニルアルコールを含む請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記転写体と偏光子を含む前記フィルムとの前記接着が変性または未変性ポリビニルアルコールを含む接着剤を用いて行われる請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記転写材料を用意すること、および前記仮支持体を剥離することの間に、前記転写材料を0.025 m²以下の面積に裁断する工程を含む請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記仮支持体がポリエステルを含む請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記仮支持体がポリエチレンテレフタレートを含む請求項8に記載の製造方法。

- [請求項10] 前記配向層の表面に直接、液晶化合物を含む前記重合性組成物を塗布すること、および得られた塗布層を光照射または加熱に付すことを含む製造方法で前記転写材料を製造することをさらに含む請求項1～9のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項11] 前記光学異方性層の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ である請求項1～10のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項12] 前記光学異方性層の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である請求項1～10のいずれか一項に記載の製造方法。

[図1]

2
12
1

2
12
1
4

5
2
12
1
4

2
12
4
1

2
12
6
1
4

5
2
12
6
1
4

6
2
12
1
4

5
6
2
12
1
4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, G02F1/1335-1/13363

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-298967 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraphs [0045] to [0052], [0156] to [0160], [0198], [0206], [0211], [0222]; fig. 4 & WO 2007/122888 A1 & KR 10-2009-0004903 A & CN 101416086 A & TW 00I407212 B	1-12
A	JP 2002-156526 A (Konica Corp.), 31 May 2002 (31.05.2002), paragraphs [0026] to [0048], [0067] to [0081] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-070096 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), paragraph [0035]; fig. 2 & KR 10-2005-0022327 A & CN 1591114 A	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 October, 2014 (31.10.14)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2014 (11.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, G02F1/1335 - 1/13363

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-298967 A（住友化学株式会社）2007.11.15, 【0045】－【0052】, 【0156】－【0160】, 【0198】, 【0206】, 【0211】, 【0222】, 図4 & WO 2007/122888 A1 & KR 10-2009-0004903 A & CN 101416086 A & TW 00I407212 B	1 - 1 2
A	JP 2002-156526 A（コニカ株式会社）2002.05.31, 【0026】－【0048】, 【0067】－【0081】（ファミリーなし）	1 - 1 2

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

後藤 亮治

20

9610

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-070096 A (住友化学株式会社) 2005.03.17, 【0035】, 図2 & KR 10-2005-0022327 A & CN 1591114 A	1 - 1 2