(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
2023年7月6日(06.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/127537 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
C09K 19/18 (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01)
C09K 19/34 (2006.01)
C09K 19/38 (2006.01)
G02B 5/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/046328

(22) 国際出願日： 2022年12月16日(16.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

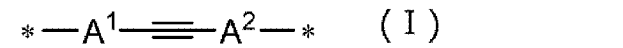
(30) 優先権データ：
特願 2021-214444 2021年12月28日(28.12.2021) JP

(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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福島 悠貴 (**FUKUSHIMA Yuki**); 〒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). 小玉 啓祐(**KODAMA 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). 加藤 峻也(**KATOH Shunya**); 〒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). 兼岩 秀樹(**KANEIWA Hideki**); 〒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).

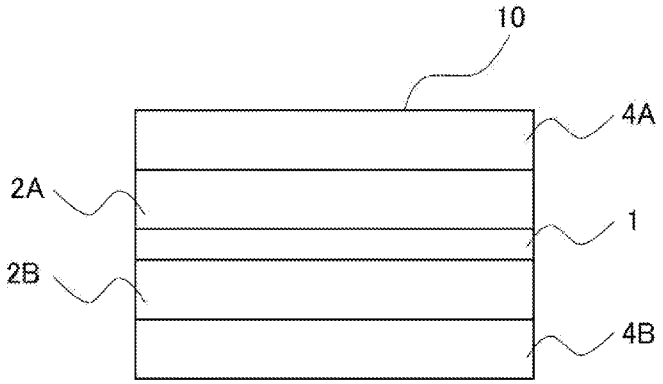
(54) **Title:** MULTILAYER BODY, OPTICAL ELEMENT AND LIGHT GUIDE ELEMENT

(54) 発明の名称： 積層体、光学素子、導光素子



(I)

[図1]



(57) **Abstract:** A first problem to be addressed by the present invention is to provide a multilayer body which has excellent light resistance. A second problem to be addressed by the present invention is to provide an optical element and a light guide element, each of which is provided with the above-described multilayer body. A multilayer body according to the present invention comprises an optically anisotropic layer that is formed of a cured product of a composition that contains a liquid crystalline compound, and a pair of oxygen barrier layers that are arranged on both sides of the optically anisotropic layer; the optically anisotropic layer has a liquid crystal alignment pattern in which the direction of the optical axis derived from the liquid crystal compound rotationally changes in a continuous manner along at least one in-plane direction; the composition contains a compound that has a partial structure represented by formula (I); the composition contains, as the liquid crystalline

WO 2023/127537 A1

[続葉有]

(74) 代理人：伊 東　秀 明，外 (**ITOH 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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, CV, 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, ME, 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)）

compound, the compound that has a partial structure represented by formula (I), or alternatively, the composition contains, as a compound other than the liquid crystalline compound, the compound that has a partial structure represented by formula (I); and the oxygen permeability coefficient of the oxygen barrier layers at 25 ° C and 50% RH is 1.0 × $10^{-11}$$cm^3$·cm/($cm^2$·s·mmHg) or less. In formula (I), each of A^1 and A^2 independently represents an optionally substituted aromatic hydrocarbon ring group or aromatic heterocyclic group; and * denotes a bonding position.

(57) 要約：本発明の第１の課題は、耐光性に優れる積層体を提供することである。また、本発明の第２の課題は、上記積層体を備えた光学素子及び導光素子を提供することである。本発明の積層体は、液晶性化合物を含む組成物の硬化層からなる光学異方性層と、上記光学異方性層の両側に配置された一対の酸素バリア層とを有する積層体であって、上記光学異方性層は、上記液晶性化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した液晶配向パターンを有し、上記組成物は、式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、上記組成物は、上記液晶性化合物として上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含むか、又は、上記組成物が、上記液晶性化合物ではない化合物として上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、上記酸素バリア層の２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数が、１．０×１０$^{-11}$ｃｍ^3・ｃｍ／（ｃｍ^2・ｓ・ｍｍＨｇ）以下である。式（Ｉ）中、Ａ^{1}及びＡ^{2}は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。＊は、結合位置を表す。

明　細　書

発明の名称 ： 積層体、光学素子、導光素子

技術分野

[0001]　本発明は、積層体、光学素子、及び導光素子に関する。

背景技術

[0002]　昨今、多くの光学デバイス又はシステムにおいて偏光が利用されており、偏光の反射、集光及び発散等の制御を行うための光学素子が求められている。

例えば、特許文献１では、回折角度が大きく、且つ、高い回折効率の回折光が得られる光学素子として、トラン化合物を液晶性化合物として含む液晶性組成物の硬化層からなり、且つ、所定の液晶配向パターンを有する光学異方性層を備えた光学素子を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２０／０２２４９６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本発明者らは、特許文献１に記載された光学素子を作製して検討したところ、トラン化合物を含む液晶性組成物は高い屈折率異方性Δｎを示し、この液晶性組成物の硬化物からなる光学異方性層を備えた光学素子は回折効率が高くなるものの、一方で、トラン化合物の光劣化によって上述の光学特性が維持されにくい（換言すると、トラン化合物の光劣化によって回折効率が大きく低下する場合がある）ことを明らかとした。つまり、光学素子の耐光性を改善する余地があることを明らかとした。

[0005]　そこで、本発明は、耐光性に優れる積層体を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記積層体を備えた光学素子及び導光素子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

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0007] 〔１〕 液晶性化合物を含む組成物の硬化層からなる光学異方性層と、

上記光学異方性層の両側に配置された一対の酸素バリア層とを有する積層体であって、

上記光学異方性層は、上記液晶性化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した液晶配向パターンを有し、

上記組成物は、後述する式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、

上記組成物は、上記液晶性化合物として上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含むか、又は、上記組成物が、上記液晶性化合物ではない化合物として上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、

上記酸素バリア層の２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数が、１．０×１０$^{-11}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下である、積層体。

〔２〕 上記組成物が、上記液晶性化合物として上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含む、〔１〕に記載の積層体。

〔３〕 上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、棒状液晶性化合物である、〔２〕に記載の積層体。

〔４〕 上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、重合性液晶性化合物である、〔２〕又は〔３〕に記載の積層体。

〔５〕 上記組成物が、上記液晶性化合物として、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物のみを含むか、又は、

上記組成物が、上記液晶性化合物として、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物をさらに含み、且つ、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物の含有量が、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び上記他の液晶性化合物の合計含有量に対して、５０質量％以上である、〔２〕～〔４〕のいずれかに記載の積層

体。

〔６〕　上記組成物が、上記液晶性化合物として、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物のみを含む場合、上記酸素バリア層が含む主成分のハンセン溶解度パラメータと、上記光学異方性層中に含まれる上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物のハンセン溶解度パラメータとの距離ΔＨＳＰが、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きく、

上記組成物が、上記液晶性化合物として、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物と上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物とを含む場合、上記酸素バリア層が含む主成分のハンセン溶解度パラメータと、上記光学異方性層中に含まれる上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び上記他の液晶性化合物の平均ハンセン溶解度パラメータとの距離ΔＨＳＰが、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きい、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載に積層体。

〔７〕　上記一対の酸素バリア層のうちの少なくとも一方が、上記光学異方性層に直接接して配置されている、〔６〕に記載の積層体。

〔８〕　上記組成物が、上記液晶性化合物ではない化合物として上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、且つ、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物をさらに含む、〔１〕に記載の積層体。

〔９〕　上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物の含有量が、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び上記他の液晶性化合物の合計含有量に対して、５０質量％以上である、〔８〕に記載の積層体。

〔１０〕　上記酸素バリア層が含む主成分のハンセン溶解度パラメータと、上記光学異方性層中に含まれる上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び上記他の液晶性化合物の平均ハンセン溶解度パラメータとの距離ΔＨＳＰが、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きい、〔８〕又は〔９〕に記載に積層体。

〔１１〕　上記一対の酸素バリア層のうちの少なくとも一方が、上記光学

異方性層に直接接して配置されている、〔１０〕に記載の積層体。

〔１２〕　上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、後述する式（ＩＩ）で表される化合物である、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の積層体。

〔１３〕　上記式（ＩＩ）中、上記P^1及び上記P^2の少なくとも１つは重合性基である、〔１２〕に記載の積層体。

〔１４〕　上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、後述する式（ＩＩＩ）又は（ＩＶ）で表される化合物である、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の積層体。

〔１５〕　波長５５０ｎｍにおける上記組成物のΔｎが０．２１以上である、〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の積層体。

〔１６〕　上記一対の酸素バリア層の両方において、２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数［cm^3・ｃｍ／（cm^2・ｓ・ｍｍＨｇ）］を膜厚［μｍ］で除した値が、１．０×10^{-13}以下である、〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の積層体。

〔１７〕　上記一対の酸素バリア層の両方において、透過率が７０％以上である、〔１〕～〔１６〕のいずれかに記載の積層体。

〔１８〕　上記一対の酸素バリア層のうちの一方がガラスであり、他方がガラスではない、〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の積層体。

〔１９〕　更に、４０℃、９０％ＲＨにおける水蒸気透過度が１００ｇ／（m^2・ｄａｙ）以下である水蒸気バリア層を有し、

上記水蒸気バリア層は、上記酸素バリア層の上記光学異方性層側とは反対側に配置される、〔１〕～〔１８〕のいずれかに記載の積層体。

〔２０〕　〔１〕～〔１９〕のいずれかに記載の積層体を有する、光学素子。

〔２１〕　〔２０〕に記載の光学素子と導光板とを含む、導光素子。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、耐光性に優れる積層体を提供できる。

また、本発明によれば、上記積層体を備えた光学素子及び導光素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の積層体の実施形態の一例を示す断面模式図である。

[図2]図１に示す積層体が有する光学異方性層の模式図である。

[図3]図１に示す積層体が有する光学異方性層の平面模式図である。

[図4]図２に示す光学異方性層の作用を示す概念図である。

[図5]図２に示す光学異方性層の作用を示す概念図である。

[図6]図１に示す積層体が有する光学異方性層の他の一例を示す模式図である。

[図7]図１に示す積層体が有する光学異方性層の他の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 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、各図面においては、視認しやすくするため、構成要素の縮尺は実際のものとは適宜異ならせてある。

また、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及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、角度について「直交」及び「平行」とは、厳密な角度±１０°の範囲を意味するものとする。

また、本明細書において、Ｒｅ（λ）は、波長λにおける面内のレターデーションを表す。特に記載がないときは、波長λは、５５０ｎｍとする。

また、本明細書において、Ｒｅ（λ）は、ＡｘｏＳｃａｎ（Ａｘｏｍｅｔｒｉｃｓ社製）において、波長λで測定した値である。ＡｘｏＳｃａｎにて平均屈折率（（ｎｘ＋ｎｙ＋ｎｚ）／３）と膜厚（ｄ（μｍ））を入力する

ことにより、

遅相軸方向（°）

Ｒｅ（λ）＝ＲＯ（λ）

が算出される。

なお、ＲＯ（λ）は、ＡｘｏＳｃａｎで算出される数値として表示されるものであるが、Ｒｅ（λ）を意味している。

[0011] また、本明細書において、「（メタ）アクリロイルオキシ基」とは、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の両方を表す表記であり、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの両方を表す表記である。

また、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

[0012] また、本明細書において、単に「置換基」という場合、置換基としては、例えば、下記置換基Ｌが挙げられる。

[0013]（置換基Ｌ）

置換基Ｌとしては、例えば、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数１～１０のアルキルアミノ基、炭素数１～１０のアルキルチオ基、炭素数１～１０のアルカノイル基、炭素数１～１０のアルカノイルオキシ基、炭素数１～１０のアルカノイルアミノ基、炭素数１～１０のアルカノイルチオ基、炭素数２～１０のアルキルオキシカルボニル基、炭素数２～１０のアルキルアミノカルボニル基、炭素数２～１０のアルキルチオカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホ基、アミド基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、及び重合性基等が挙げられる。但し、置換基Ｌとして記載した上記基が－CH_2－（メチレン基）を含む場合、上記基中に含まれる－CH_2－の少なくとも１つを、－Ｏ

－、－ＣＯ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、又は－Ｃ≡Ｃ－に置き換えてなる基も置換基Ｌに含まれる。例えば、上記基が２つ以上の－$ＣＨ_2$－を有する場合、１つの－$ＣＨ_2$－が－Ｏ－に置き換わり、それに隣り合う１つの－$ＣＨ_2$－が－ＣＯ－に置き換わって、エステル基（－Ｏ－ＣＯ－）を形成してもよい。また、置換基Ｌとして記載した上記基が水素原子を有する場合、上記基に含まれる水素原子の少なくとも１つを、フッ素原子及び重合性基からなる群より選択される少なくとも１つに置き換えてなる基も置換基Ｌに含まれる。

上記重合性基としては、例えば、エチレン不飽和基及び環重合性基等が挙げられ、なかでも、後述する重合性基Ｐから選択される置換基であるのが好ましい。

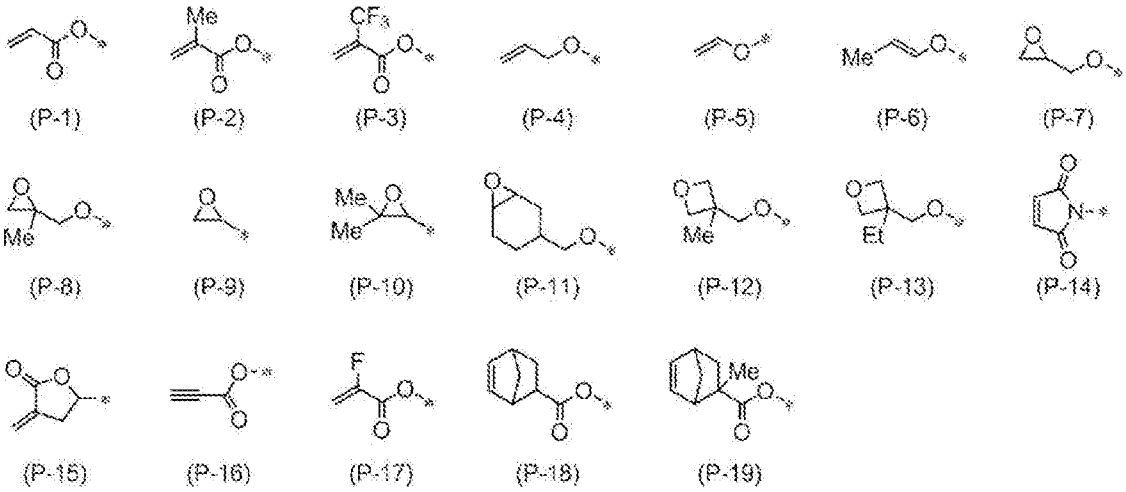
置換基Ｌとしては、なかでも、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数１～１０のアルカノイル基、炭素数１～１０のアルカノイルオキシ基、炭素数２～１０のアルキルオキシカルボニル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、又はハロゲン原子が好ましく、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数２～１０のアルカノイル基、炭素数２～１０のアルカノイルオキシ基、炭素数２～１０のアルキルオキシカルボニル基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子がより好ましく、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数２～６のアルカノイル基、炭素数２～６のアルカノイルオキシ基、炭素数２～６のアルキルオキシカルボニル基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子が更に好ましい。

[0014] また、本明細書において、単に「重合性基」という場合、重合性基としては、例えば、下記重合性基Ｐが挙げられる。

[0015] （重合性基Ｐ）

重合性基Ｐとしては、例えば、以下の式（Ｐ－１）～（Ｐ－１９）のいずれかで表される基が挙げられる。なお、下記式中の＊は結合位置を表し、Ｍｅはメチル基を表し、Ｅｔはエチル基を表す。なかでも、式（Ｐ－１）又は式（Ｐ－２）（（メタ）アクリロイルオキシ基）が好ましい。

[0016] [化1]



[0017] また、本明細書において、組成物の「固形分」とは、組成物を用いて形成される組成物層を形成する成分を意味し、組成物が溶剤（有機溶剤、水等）を含む場合、溶剤を除いたすべての成分を意味する。また、組成物層を形成する成分であれば、液体状の成分も固形分とみなす。

[0018] また、本明細書において、層の厚みは、特に断りのない限り、ミクロトームによって切断した断面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）又はＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）で観察し、１０点で計測した厚みの平均値を用いた値である。

[0019] ［積層体］

本発明の積層体は、

液晶性化合物を含む組成物の硬化層からなる光学異方性層と、

上記光学異方性層の両側に配置された一対の酸素バリア層とを有する積層体であって、

上記光学異方性層は、上記液晶性化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した液晶配向パターンを有し、

上記組成物は、後述する式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物（以下「特定トラン化合物」ともいう。）を含み、

上記組成物は、上記液晶性化合物として上述の特定トラン化合物を含むか、又は、上記組成物が、上記液晶性化合物ではない化合物として上述の特定トラン化合物を含み、

上記酸素バリア層の２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数が、１．０×１０$^{-11}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下である。

[0020] なお、組成物が液晶性化合物として上述の特定トラン化合物を含む場合とは、液晶性組成物が後述する第１態様及び第２態様のいずれかの態様の液晶性組成物である場合に該当する。また、組成物が、液晶性化合物ではない化合物として上述の特定トラン化合物を含む場合とは、液晶性組成物が後述する第３態様の液晶性組成物である場合に該当する。

[0021] 上記構成の本発明の積層体は、トラン化合物を含む液晶性組成物の硬化物からなる光学異方性層を備えるため高回折効率でありつつ、光劣化が抑制されて長期間に渡って高い回折効率を維持できる（換言すると、耐光性に優れる）。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

本発明者らは、今般、トラン化合物を含む液晶性組成物の硬化物からなる光学異方性層は、光照射により発生する一重項酸素に起因するトラン化合物の光劣化（例えば、酸化及びラジカル分解等）によって、回折効率を低下させることを知見している。本発明の積層体は、光学異方性層の両面に所定の酸素透過係数を有する酸素バリア層を備えており、このため、光学異方性層の周囲において、トラン化合物の光劣化の原因となる一重項酸素の発生が抑制されており、結果として、耐光性に優れると考えている。

また、後述するとおり、本発明の積層体において、光学異方性層の両側に配置される上記酸素バリア層の少なくとも一方を光学異方性層と直接接するように配置した場合、積層体の耐光性がより向上し得ることも明らかとしている。

また、後述するとおり、本発明の積層体において、上記酸素バリア層の主成分のハンセン溶解度パラメータ（ＨＳＰ（Hansen solubility parameter）値）と、光学異方性層を形成する液晶性組成物中に含まれる特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の平均ＨＳＰ値との距離ΔＨＳＰを大きくすること

で、光学異方性層中の特定トラン化合物や他の液晶性化合物（特に、重合により固定化されていない、特定トラン化合物や他の液晶性化合物）の酸素バリア層への移動を抑制され、結果として積層体の耐光性がより向上し得ること等も明らかとしている。

[0022] 以下において、積層体の耐光性がより優れること、及び／又は、積層体の耐久性（湿熱耐久性）がより優れることを、「本発明の効果がより優れる」という場合もある。

[0023] 以下、本発明の積層体の具体的な実施形態を一例に挙げて説明した後、各部材について詳述する。なお、本発明の積層体の構成はこれに制限されるものではない。

[0024] 図１は、本発明の積層体の実施形態の一例を示す模式断面図である。

積層体１０は、光学異方性層１と、光学異方性層１の両側（光学異方性層の主面の両側）に配置された一対の酸素バリア層２Ａ、２Ｂと、酸素バリア層２Ａの光学異方性層１側とは反対側に配置された水蒸気バリア層４Ａと、酸素バリア層２Ｂの光学異方性層１側とは反対側に配置された水蒸気バリア層４Ｂと、を有する。

また、酸素バリア層２Ａ及び酸素バリア層２Ｂの各酸素バリア層の２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数は、１．０×１０$^{-11}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下である。

また、光学異方性層１は、液晶性化合物を含む組成物の硬化層からなる光学異方性層であり、液晶性化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した液晶配向パターンを有する。

[0025] なお、積層体１０では、光学異方性層１と酸素バリア層２Ａ、及び、光学異方性層１と酸素バリア層２Ｂとが、他の層を介さずに直接接しているが、光学異方性層１と酸素バリア層２Ａ及び２Ｂの少なくとも一方との間には配向膜、粘着剤層、及び接着剤層等の中間層が介在していてもよい。配向膜としては、後段において説明する光学異方性層１の作製において、液晶性化合物を所定の配向パターンに形成する目的で使用される配向膜であってもよい

。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、光学異方性層１と酸素バリア層２Ａ、及び、光学異方性層１と酸素バリア層２Ｂとが、他の層を介さずに直接接しているのが好ましい。

[0026] 更に、積層体１０では、水蒸気バリア層４Ａが酸素バリア層２Ａの光学異方性層１とは反対側に配置され、水蒸気バリア層４Ｂが酸素バリア層２Ｂの光学異方性層１とは反対側に配置されているが、水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂは、配置されていなくてもよい。また、水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂのうちいずれか１層のみを配置する形態であってもよい。

[0027] 以下、積層体１０の各部材について説明する。

[0028] ＜＜光学異方性層＞＞

光学異方性層１は、液晶性化合物を含む組成物の硬化層からなる光学異方性層である。

図２及び図３に、光学異方性層１の断面模式図を示す。図２は、光学異方性層１を模式的に示す側面図であり、図３は図２に示す光学異方性層１の液晶配向パターンを模式的に示す平面図である。なお、図面において、シート状の光学異方性層１のシート面をｘｙ面、厚み方向をｚ方向と定義している。

[0029] 図２に示す光学異方性層１は、液晶性化合物を含む組成物の硬化層からなる。

光学異方性層１は、液晶性化合物３０に由来する光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した液晶配向パターン（１周期の長さΛ）を有する。

なお、図２～５においては、図面を簡略化して光学異方性層１の構成を明確に示すために、光学異方性層１の一方の主面側に存在する液晶分子のみを表示している。しかしながら、光学異方性層１は、通常の液晶性化合物を含む組成物を用いて形成された光学異方性層と同様に、配向された液晶性化合物３０が積み重ねられた構造を有する。

通常、光学異方性層１は、面内レターデーションの値をλ／２に設定した場合に、一般的なλ／２板としての機能、すなわち、光学異方性層に入射した光に含まれる互いに直交する２つの直線偏光成分に半波長すなわち１８０°の位相差を与える機能を奏する。

[0030] 図３に示すように、光学異方性層１は、その光学異方性層１の面内において、液晶性化合物３０に由来する光学軸３０Ａ（以下「光学軸３０Ａ」と略記する場合もある。）の向きが、一方向に連続的に回転しながら変化する液晶配向パターンを有する。ここでは、光学軸３０Ａが回転変化する一方向をｘｙ平面におけるｘ軸の方向と一致させている。以下では、光学軸３０Ａが回転変化する一方向をｘ方向として説明する。

[0031] なお、液晶性化合物３０に由来する光学軸３０Ａとは、液晶性化合物３０において屈折率が最も高くなる軸、いわゆる遅相軸である。図２に示すように、液晶性化合物３０が棒状液晶性化合物である場合には、光学軸３０Ａは、棒形状の長軸方向に沿っている。

[0032] 光学軸３０Ａの向きがｘ方向に連続的に回転しながら変化しているとは、具体的には、ｘ方向に沿って配列されている液晶性化合物３０の光学軸３０Ａと、ｘ方向とが成す角度が、ｘ方向における位置によって異なっており、ｘ方向に沿って、光学軸３０Ａとｘ方向とが成す角度がθからθ＋１８０°あるいはθ－１８０°まで、徐々に変化していることを意味する。ここで、「角度が徐々に変化する」とは、一定の角度間隔で変化するものであってもよいし、連続的に変化するものであってもよい。但し、ｘ方向に互いに隣接する液晶性化合物３０の光学軸３０Ａの角度の差は、４５°以下であるのが好ましく、１５°以下であるのがより好ましく、より小さい角度であるのがさらに好ましい。

[0033] 一方、光学異方性層１を形成する液晶性化合物３０は、面内においてｘ方向と直交するｙ方向、すなわち光学軸３０Ａが連続的に回転する一方向（ｘ方向）と直交するｙ方向では、光学軸３０Ａの向きが等しい液晶性化合物３０が等間隔で配列されている。言い換えれば、光学異方性層１を形成する液

晶性化合物３０において、ｙ方向に配列される液晶性化合物３０同士では、光学軸３０Ａの向きとｘ方向とが成す角度が等しい。光学異方性層１においては、このような液晶性化合物３０の液晶配向パターンにおいて、面内で光学軸３０Ａの向きが連続的に回転して変化するｘ方向において、液晶性化合物３０の光学軸３０Ａが１８０°回転する長さ（距離）を、液晶配向パターンにおける１周期の長さΛとする。言い換えれば、液晶配向パターンにおける１周期の長さは、液晶性化合物３０の光学軸３０Ａとｘ方向とのなす角度がθからθ＋１８０°となるまでの距離により定義される。具体的には、図３に示すように、ｘ方向と光学軸３０Ａの方向とが一致する２つの液晶性化合物３０の、ｘ方向の中心間の距離を、１周期の長さΛ（以下では「１周期Λ」又は「周期Λ」という場合もある。）とする。光学異方性層１の液晶配向パターンは、この１周期Λの液晶配向が、ｘ方向に繰り返されたパターンである。

[0034] 上述のとおり、光学異方性層１において、ｙ方向に配列される液晶性化合物３０同士は、その光学軸３０Ａと液晶性化合物３０の光学軸の向きが回転するｘ方向とが成す角度が等しい。この光学軸３０Ａとｘ方向とが成す角度が等しい液晶性化合物３０が、ｙ方向に配置された領域を、領域Ｒとする。

この場合に、それぞれの領域Ｒにおける面内レタデーション（Ｒｅ）の値は、光学異方性層によって回折させたい光（以下「対象光」という。）の半波長すなわち、対象光の波長がλであるとき、面内レターデーションＲｅはλ／２であるのが好ましい。これらの面内レターデーションは、領域Ｒの屈折率異方性Δｎと光学異方性層の厚み（膜厚）ｄとの積により算出される。ここで、光学異方性層における領域Ｒの屈折率異方性に伴う屈折率差とは、領域Ｒの面内における遅相軸の方向の屈折率と、遅相軸の方向に直交する方向の屈折率との差により定義される屈折率差である。すなわち、領域Ｒの屈折率異方性に伴う屈折率差Δｎは、光学軸３０Ａの方向の液晶性化合物３０の屈折率と、領域Ｒの面内において光学軸３０Ａに垂直な方向の液晶性化合物３０の屈折率との差に等しい。つまり、上記屈折率差Δｎは、液晶性化合

物に依存するものであり、各領域Ｒの面内レターデーションは略同等である。但し、既述の通り、各領域Ｒ間では光学軸３０Ａの方向が異なっている。

[0035] なお、光学異方性層１においては、面内において光学軸３０Ａの向きが回転しているため、その全体としての面内レターデーションの測定は困難であるものの、光学異方性層１の面内レターデーションは、周期及び回折効率から推定することが可能である。

[0036] このような光学異方性層１に円偏光が入射すると、光は、屈折され、且つ、円偏光の方向が変換される。

この作用を、図４に光学異方性層１を例示して概念的に示す。なお、光学異方性層１の面内レターデーションがλ／２であるとする。

この場合、図４に示すように、光学異方性層１に左円偏光$Ｐ_{L}$である入射光$Ｌ_{1}$が入射すると、入射光$Ｌ_{1}$は、光学異方性層１を通過することにより１８０°の位相差が与えられて、透過光$Ｌ_{2}$は、右円偏光$Ｐ_{R}$に変換される。

また、入射光$Ｌ_{1}$は、光学異方性層１を通過する際に、それぞれの液晶性化合物３０の光学軸３０Ａの向きに応じて絶対位相が変化する。このとき、光学軸３０Ａの向きは、ｘ方向に沿って回転しながら変化しているため、光学軸３０Ａの向きに応じて、入射光$Ｌ_{1}$の絶対位相の変化量が異なる。さらに、光学異方性層１に形成された液晶配向パターンは、ｘ方向に周期的なパターンであるため、光学異方性層１を通過した入射光$Ｌ_{1}$には、図４に示すように、それぞれの光学軸３０Ａの向きに対応したｘ方向に周期的な絶対位相Ｑ１が与えられる。これにより、ｘ方向に対して逆の方向に傾いた等位相面Ｅ１が形成される。

そのため、透過光$Ｌ_{2}$は、等位相面Ｅ１に対して垂直な方向に向かって傾くように屈折され、入射光$Ｌ_{1}$の進行方向とは異なる方向に進行する。このように、左円偏光$Ｐ_{L}$の入射光$Ｌ_{1}$は、入射方向に対してｘ方向に一定の角度だけ傾いた、右円偏光$Ｐ_{R}$の透過光$Ｌ_{2}$に変換される。

[0037] 一方、図５に概念的に示すように、同様の面内レターデーションを有する光学異方性層１に右円偏光$Ｐ_{R}$の入射光$Ｌ_{4}$が入射すると、入射光$Ｌ_{4}$は、光学異

方性層１を通過することにより、１８０°の位相差が与えられて、左円偏光P_Lの透過光L_5に変換される。

また、入射光L_4は、光学異方性層１を通過する際に、それぞれの液晶性化合物３０の光学軸３０Ａの向きに応じて絶対位相が変化する。このとき、光学軸３０Ａの向きは、ｘ方向に沿って回転しながら変化しているため、光学軸３０Ａの向きに応じて、入射光L_4の絶対位相の変化量が異なる。さらに、光学異方性層１に形成された液晶配向パターンは、ｘ方向に周期的なパターンであるため、光学異方性層１を通過した入射光L_4は、図５に示すように、それぞれの光学軸３０Ａの向きに対応したｘ方向に周期的な絶対位相Ｑ２が与えられる。

ここで、入射光L_4は、右円偏光P_Rであるので、光学軸３０Ａの向きに対応したｘ方向に周期的な絶対位相Ｑ２は、左円偏光でP_Lある入射光L_1とは逆になる。その結果、入射光L_4では、入射光L_1とは逆にｘ方向に傾斜した等位相面Ｅ２が形成される。

そのため、入射光L_4は、等位相面Ｅ２に対して垂直な方向に向かって傾くように屈折され、入射光L_4の進行方向とは異なる方向に進行する。このように、入射光L_4は、入射方向に対してｘ方向とは逆の方向に一定の角度だけ傾いた左円偏光の透過光L_5に変換される。

[0038] 既述の通り、光学異方性層１において、面内レターデーションの値は、対象光の波長の半波長であるのが好ましい。面内レターデーションの値が対象光の半波長に近いほど対象光の回折において高い回折効率を得ることができるからである。ｘ方向波長がλｎｍである入射光に対する光学異方性層の面内レターデーション$Re(\lambda)=\Delta n_\lambda \times d$は下記式に規定される範囲内であるのが好ましく、適宜設定することができる。

$$0.7\times(\lambda/2)\ nm \leqq \Delta n_\lambda \times d \leqq 1.3\times(\lambda/2)\ nm$$

[0039] ここで、光学異方性層１に形成された液晶配向パターンの１周期Λを変化させることにより、透過光L_2及びL_5の屈折の角度を調節できる。具体的には、液晶配向パターンの１周期Λが短いほど、互いに隣接した液晶性化合物３

０を通過した光同士が強く干渉するため、透過光L_2及びL_5を大きく屈折させることができる。さらに、ｘ方向に沿って回転する、液晶性化合物３０の光学軸３０Ａの回転方向を逆方向にすることにより、透過光の屈折の方向を、逆方向にできる。周期Λとしては、５０μｍ以下が好ましく、２５μｍ以下がより好ましく、５μｍ以下が更に好ましい。

[0040] 光学異方性層１の膜厚ｄは、所望の面内レターデーションを得るために適宜設定すればよいが、１μｍ以下であることが好ましく、０．８μｍ以下であることがより好ましく、０．５μｍ以下であることがさらに好ましい。特に、積層体を複屈折性マスクとして光配向パターンの形成に用いる場合には、膜厚ｄが小さいほど好ましい。膜厚ｄが小さいほど、光配向パターンの形成精度を向上させることができる。

なお、周期Λと光学異方性層の膜厚ｄとの比はΛ／ｄが１以上であることが好ましい。

[0041] 光学異方性層１における液晶配向パターンの周期Λは、偏光顕微鏡にて、クロスニコル条件下で明部と暗部の明暗周期パターンを観察し、明暗の周期から求められる。観察される明暗周期パターンの周期の２倍が液晶配向パターンの周期Λに相当する。

また、光学異方性層１膜厚ｄは例えば、光学異方性層の断面を走査型電子顕微鏡にて観察して測定できる。

[0042] 光学異方性層１は、波長５５０ｎｍにおける屈折率異方性Δｎが０．２１以上であるのが好ましい。上限は特に制限されないが、０．８０以下が好ましい。

[0043] ＜組成物（液晶性組成物）＞

上述のとおり、光学異方性層１は、液晶性化合物を含む組成物（液晶性組成物）の硬化層からなる。以下、光学異方性層１を形成するための液晶性組成物について詳述する。

[0044] （液晶性組成物の具体的な態様）

まず、液晶性組成物の具体的な態様としては、例えば、以下の態様が挙げ

られる。

・第１態様：液晶性組成物が、液晶性化合物として特定トラン化合物のみを含む。

・第２態様：液晶性組成物が、液晶性化合物として、特定トラン化合物及び特定トラン化合物とは異なる構造の液晶性化合物（以下「他の液晶性化合物」ともいう。）を含む。

・第３態様：液晶性組成物が、非液晶性化合物として特定トラン化合物を含み、液晶性化合物として特定トラン化合物とは異なる構造の液晶性化合物（他の液晶性化合物）を含む。

なお、第２態様及び第３態様において、特定トラン化合物とは異なる構造の液晶性化合物（他の液晶性化合物）とは、上述の式（Ｉ）で表される部分構造を含まない液晶性化合物を意味する。

また、第１態様の液晶性組成物は、特定トラン化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物を含まない。

[0045] また、以下において、特定トラン化合物のうち、液晶性を示す特定トラン化合物を「液晶性特定トラン化合物」といい、液晶性を示さない特定トラン化合物を「非液晶性特定トラン化合物」という場合もある。つまり、上述の第１態様の液晶性組成物は、液晶性化合物として液晶性特定トラン化合物のみを含む。また、上述の第２態様の液晶性組成物は、液晶性特定トラン化合物と他の液晶性化合物を含む。更に、上述の第３態様の液晶性組成物は、非液晶性特定トラン化合物と他の液晶性化合物を含む。

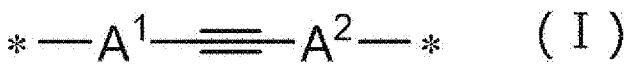
[0046] 以下、液晶性組成物における各成分について説明する。なお、液晶性組成物は、液晶性化合物以外に、更に、後述する重合開始剤等の各種成分を含んでいてもよい。

[0047]（特定トラン化合物）

液晶性組成物は、下記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物（特定トラン化合物）を含む。

[0048]

[化2]



[0049] 式（Ｉ）中、Ａ^{1}及びＡ^{2}は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。＊は、結合位置を表す。

[0050] 芳香族炭化水素環基は、単環構造であっても多環構造であってもよい。

芳香族炭化水素環基としては特に制限されないが、アリーレン基が好ましく、炭素数６～２０のアリーレン基がより好ましく、炭素数６～１０のアリーレン基が更に好ましく、フェニレン基又はナフチレン基が特に好ましい。

[0051] 芳香族複素環基は、単環構造であっても多環構造であってもよい。芳香族複素環基としては、なかでも、５員又は６員の単環の芳香族複素環基であるのが好ましい。芳香族複素環基に含まれるヘテロ原子としては特に制限されず、例えば、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。

芳香族複素環基としては特に制限されないが、ヘテロアリーレン基が好ましく、炭素数３～２０のヘテロアリーレン基がより好ましく、炭素数３～１０のヘテロアリーレン基が更に好ましい。ヘテロアリーレン基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのが好ましい。

[0052] 上述の芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基が有していてもよい置換基としては特に制限されないが、上述の置換基Ｌから選択される置換基であるのが好ましい。

[0053] 特定トラン化合物は、液晶性を示してもよいし、示さなくてもよい。

一般的に、液晶性化合物は、その形状から、棒状タイプと円盤状タイプに分類できる。更にそれぞれ低分子と高分子タイプがある。高分子とは一般に重合度が１００以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス，土井正男 著，２頁，岩波書店，１９９２）。特定トラン化合物が液晶性を示す場合、液晶性特定トラン化合物は、上記のいずれの化合物であってもよいが、なかでも、棒状液晶性化合物であるのが好ましい。

また、特定トラン化合物が液晶性を示す場合、液晶性特定トラン化合物は

、分子中に重合性基を有する液晶性化合物（以下「重合性液晶性化合物」ともいう。）であるのも好ましい。

重合性基としては、例えば、エチレン不飽和基及び環重合性基等が挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、スチリル基、アリル基、及び、上述の重合性基Ｐから選択される置換基等が挙げられる。液晶性特定トラン化合物が重合性基を有する場合、配向を固定化する上では、１分子中に重合性基を２個以上有するのが好ましい。

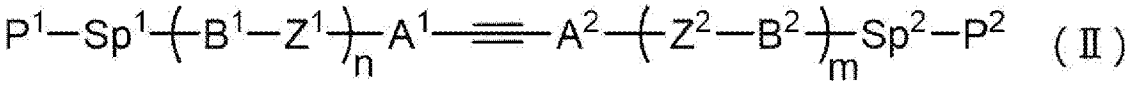
[0054] 特定トラン化合物の分子量としては、例えば、２００～１００，０００が好ましく、３００～１０，０００がより好ましく、４００～２５００が更に好ましい。なお、特定トラン化合物が高分子である場合、上記分子量は、重量平均分子量を意味する。

[0055] 特定トラン化合物としては、本発明の効果がより優れる点で、下記式（ＩＩ）で表される化合物であるのが好ましく、下記式（ＩＩＩ）又は下記式（ＩＶ）で表される化合物であるのがより好ましい。

以下、式（ＩＩ）～（ＩＶ）で表される化合物について説明する。

[0056] （式（ＩＩ）で表される化合物）

[化3]



（Ⅱ）

[0057] 式（ＩＩ）中、Ｐ[1]及びＰ[2]は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、－ＣＮ、－ＮＣＳ、又は重合性基を表す。

Ｐ[1]及びＰ[2]としては、各々独立に、重合性基が好ましい。重合性基としては特に制限されないが、例えば、エチレン不飽和基及び環重合性基等が挙げられ、上述の重合性基Ｐから選択される置換基であるのが好ましい。

[0058] 式（ＩＩ）中、Ｓｐ[1]及びＳｐ[2]は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。但し、Ｓｐ[1]及びＳｐ[2]は、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、及び脂肪族炭化水素環基からなる群より選ばれる少なくとも１つの基を含む２価の連結基を表すことはない。

Ｓｐ[1]及びＳｐ[2]で表される２価の連結基としては、特に制限されないが、アルキレン基（好ましくは炭素数１～２０のアルキレン基）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～２０のアルケニレン基）、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－Ｓ－、－Ｓ－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、又はこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が好ましい。

Ｓｐ[1]及びＳｐ[2]としては、なかでも、各々独立に、単結合、又は、炭素数１～１０のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、若しくはこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が好ましく、単結合、又は、炭素数１～６のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、若しくはこれらの複数を組み合わせた２価の連結基がより好まく、単結合、又は、炭素数１～４のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、若しくはこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が更に好ましい。

[0059] 式（ＩＩ）中、Ｚ[1]及びＺ[2]は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。なお、Ｚ[1]及びＺ[2]が複数存在する場合、複数存在するＺ[1]同士、及び、複数存在するＺ[2]同士は、各々同一であっても異なっていてもよい。但し、Ｚ[1]及びＺ[2]は、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、及び脂肪族炭化水素環基からなる群より選ばれる少なくとも１つの基を含む２価の連結基を表すことはない。

Ｚ[1]及びＺ[2]で表される２価の連結基としては、特に制限されないが、アルキレン基（好ましくは炭素数１～２０のアルキレン基）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～２０のアルケニレン基）、アルキニレン基（好ましくは炭素数２～２０のアルキニレン基）、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－Ｓ－、－Ｓ－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、又はこれらの複数を組み合わせた２価の連結基が好ましい。

Ｚ[1]及びＺ[2]で表される２価の連結基のより具体的な一例としては、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＨＲＣＨＲ－、－ＯＣＨＲ－、－ＣＨＲＯ－、－ＣＯ－、－

ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－Ｓ－、－Ｓ－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯ－ＮＲ－、－ＮＲ－ＣＯ－、－ＳＣＨＲ－、－ＣＨＲＳ－、－ＳＯ－ＣＨＲ－、－ＣＨＲ－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－ＣＨＲ－、－ＣＨＲ－ＳＯ$_2$－、－ＣＦ$_2$Ｏ－、－ＯＣＦ$_2$－、－ＣＦ$_2$Ｓ－、－ＳＣＦ$_2$－、－ＯＣＨＲＣＨＲＯ－、－ＳＣＨＲＣＨＲＳ－、－ＳＯ－ＣＨＲＣＨＲ－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－ＣＨＲＣＨＲ－ＳＯ$_2$－、－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＯＯ－、－ＣＨ＝ＣＨ－ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＯＣＯ－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＯＯ－ＣＨＲＣＨＲ－、－ＯＣＯ－ＣＨＲＣＨＲ－、－ＣＨＲＣＨＲ－ＣＯＯ－、－ＣＨＲＣＨＲ－ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－ＣＨＲ－、－ＯＣＯ－ＣＨＲ－、－ＣＨＲ－ＣＯＯ－、－ＣＨＲ－ＯＣＯ－、－ＣＲ＝ＣＲ－、－ＣＲ＝Ｎ－、－Ｎ＝ＣＲ－、－Ｎ＝Ｎ－、－ＣＲ＝Ｎ－Ｎ＝ＣＲ－、－ＣＦ＝ＣＦ－、及び、－Ｃ≡Ｃ－等が挙げられる。

Ｒは、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基を表す。Ｒとしては、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。なお、Ｒが複数存在する場合は、複数のＲは、各々同一であっても異なっていてもよい。

[0060] Ｚ^{1}及びＺ^{2}としては、なかでも、各々独立に、－ＣＨＲＣＨＲ－、－ＯＣＨＲ－、－ＣＨＲＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－ＮＨ－、－ＮＨ－ＣＯ－、又は、－Ｃ≡Ｃ－が好ましく、－ＣＨＲＣＨＲ－、－ＯＣＨＲ－、－ＣＨＲＯ－、又は－Ｃ≡Ｃ－がより好ましい。

[0061] 式（ＩＩ）中、Ａ^{1}及びＡ^{2}は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。

Ａ^{1}及びＡ^{2}としては、式（Ｉ）中のＡ^{1}及びＡ^{2}と同義であり、好適態様も同じである。

[0062] Ｂ^{1}及びＢ^{2}は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、又は脂肪族炭化水素環基を表す。なお、Ｂ^{1}及びＢ^{2}が複数存在する場合、複数存在するＢ^{1}同士、及び、複数存在するＢ^{2}同士は、各々同一であっても異なっていてもよい。

[0063] 芳香族炭化水素環基は、単環構造であっても多環構造であってもよい。

芳香族炭化水素環基としては特に制限されないが、アリーレン基が好ましく、炭素数６～２０のアリーレン基がより好ましく、炭素数６～１０のアリーレン基が更に好ましく、フェニレン基又はナフチレン基が特に好ましい。

[0064] 芳香族複素環基は、単環構造であっても多環構造であってもよい。芳香族複素環基としては、なかでも、５員又は６員の単環の芳香族複素環基であるのが好ましい。芳香族複素環基に含まれるヘテロ原子としては特に制限されず、例えば、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。

芳香族複素環基としては特に制限されないが、ヘテロアリーレン基が好ましく、炭素数３～２０のヘテロアリーレン基がより好ましく、炭素数３～１０のヘテロアリーレン基が更に好ましい。ヘテロアリーレン基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0065] 脂肪族炭化水素環基は、単環構造であっても多環構造であってもよい。

脂肪族炭化水素環基としては特に制限されず、例えば、シクロアルキレン基等が挙げられる。シクロアルキレン基としては、なかでも、炭素数３～２０のシクロアルキレン基が好ましく、炭素数３～１０のシクロアルキレン基がより好ましい。

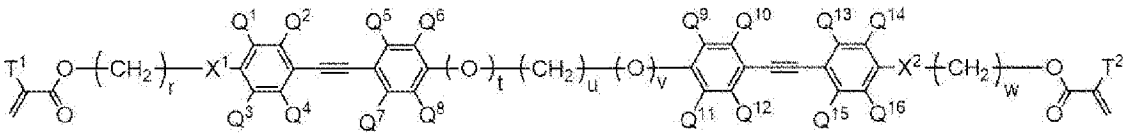
[0066] 上述の芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、及び脂肪族炭化水素環基が有していてもよい置換基としては特に制限されないが、上述の置換基Ｌから選択される置換基であるのが好ましい。

[0067] 式（ＩＩ）中、ｎ及びｍは、各々独立に、０～４の整数を表す。

ｎ及びｍとしては、なかでも、各々独立に、０～３の整数を表すのが好ましく、０～２の整数を表すのがより好ましい。

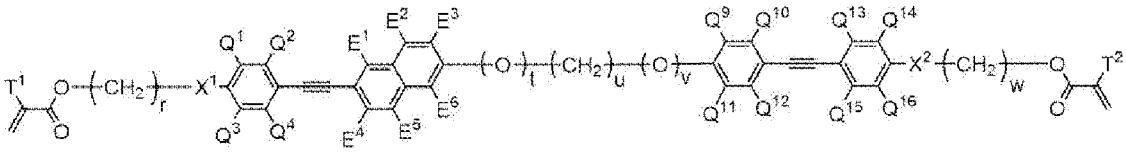
[0068] （式（ＩＩＩ）で表される化合物及び式（ＩＶ）で表される化合物）

[化4]



(III)

[0069] [化5]



(IV)

[0070] 式（ＩＩＩ）及び式（ＩＶ）中、

Ｔ^{1}及びＴ^{2}は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、各々独立に、メチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を表す。

ｒは１～５の整数を表す。

ｔ及びｖは、各々独立に、０又は１を表す。

ｕは、１又は２を表す。

ｗは、１～５の整数を表す。

Ｑ^{1}～Ｑ^{16}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

Ｅ^{1}～Ｅ^{6}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

[0071] Ｑ^{1}～Ｑ^{16}で表される置換基としては、特に制限されないが、上述の置換基Ｌから選択される置換基であるのが好ましい。

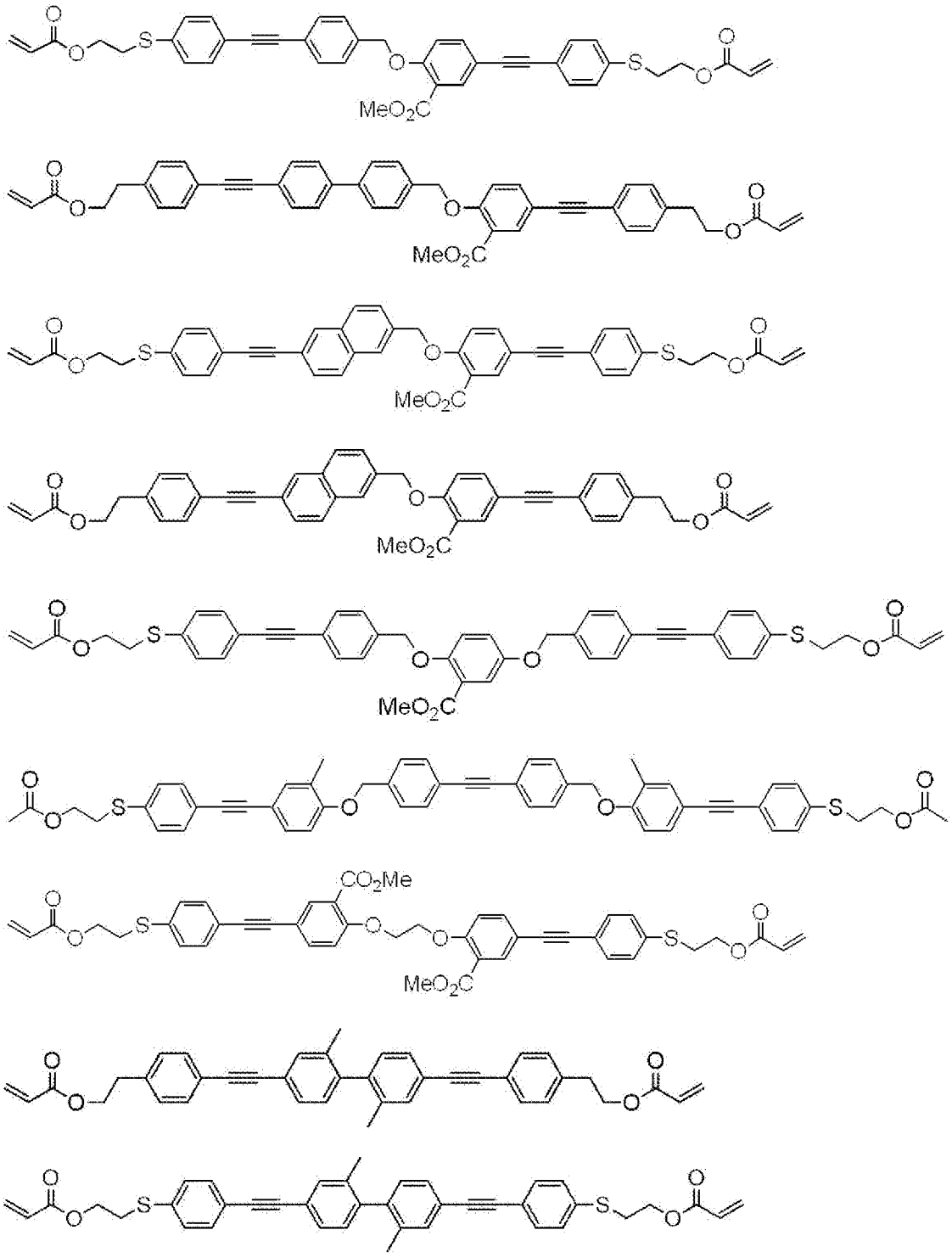
[0072] Ｅ^{1}～Ｅ^{6}で表される置換基としては、特に制限されないが、上述の置換基Ｌから選択される置換基であるのが好ましい。

[0073] 特定トラン化合物の具体例としては特に制限されず、例えば、特開２００９－１０２２４５号公報、特許４６５５３４８号公報、特許４５２４８２７、特許４７２０２００号公報、特開２００４－０９１３８０号公報、特許３９７２４３０号公報、特許４５１７４１６号公報、特開２００２－１２８７

４２号公報、特許４８１０７５０号公報、特許５８８８５４４号公報、特開２０１４－０１９６５４号公報、特許６２４１６５４号公報、特許６３７２０６０号公報、特許６３２３１４４号公報、特開２００５－０１５４０６号公報、特開２００７－２３０９６８号公報、特許６７６１４８４号公報、特許６６８１９９２号公報、国際公開第１９／１８２１２９号、ＣＮ１１３４２１７Ａ、ＫＲ１０１０６９５５５Ｂ、ＫＲ１０１６９０７６７Ｂ、ＣＮ２０１２０２２９７３０Ａ、特許４０５３７８２号公報、特開２００９－２４９４０６号公報、特許４１２１０７５号公報、特表２００５－５２８４１６号公報、ＵＳ６５１４５７８号公報、国際公開第０６／００６８１９号、特開２０１１－１８４４１７号公報、特開２０１３－０９５６８５号公報、特開２０１３－１０３８９７号公報、特開２００２－０８８００８号公報、特開２００２－２２６４１２号公報、特開２０１２－１６７２１４号公報、特開２０１２－１６７０６８号公報、特願２０１８－０８４５１１号公報、特開２００３－０５５３１７号公報、特開２００１－３２９２６４号公報、特開２００２－０３００１６号公報、特開２００３－０５５６６４号公報、特開２０１８－０７０８８９号公報、ＣＮ１０２５５７８９６号公報、ＵＳ２０１５３６９９８２号公報、特開２０２０－１０５２６４号公報、特開２０１４－２２４２３７号公報、特開２０１２－０５１８６２号公報、特開２０１０－１０６２７４号公報、特開２００５－１７９５５７号公報、特開２００５－０３５９８５号公報、特開２００２－０１２５７９号公報、特開２００２－００３８４５号公報、特開２００１－２３３８３７号公報、特表２０１９－５３２１６７号公報、特表２０１６－５０９２４７号公報、特表２０１０－５０３７３３号公報、特表２００３－５３３５５７号公報、国際公開第１９／０９８１１５号、国際公開第１８／０３４２１６号、国際公開第１８／２２１２３６号、国際公開第１８／１２３３９６号、国際公開第１８／００３４８２号、国際公開第１７／０８６１４３号、国際公開第１４／１９２６５５号、国際公開第１３／１６１６６９号、及び国際公開第０９／１０４４６８号に記載の化合物等が挙げられる。

[0074] また、特定トラン化合物としては、上記のほか、以下に示すような化合物も挙げられる。

[0075] [化6]



[0076] 特定トラン化合物は、上述のとおり、液晶性特定トラン化合物（液晶性を

示す特定トラン化合物）及び非液晶性特定トラン化合物（液晶性を示さない特定トラン化合物）を含み得る。

ここで、液晶性特定トラン化合物とは、降温時における液晶相への転移温度が１℃以上である、上記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を意図する。液晶性特定トラン化合物の屈折率異方性Δｎとしては、波長５５０ｎｍにおけるΔｎが、０．２０以上が好ましく、０．２４以上がより好ましく、０．２８以上が更に好ましい。

[0077]（他の液晶性化合物）

液晶性組成物は、特定トラン化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物（他の液晶性化合物）を含んでいてもよい。

一般的に、液晶性化合物は、その形状から、棒状タイプと円盤状タイプに分類できる。更にそれぞれ低分子と高分子タイプがある。高分子とは一般に重合度が１００以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス，土井正男 著，２頁，岩波書店，１９９２）。

他の液晶性化合物としては特に制限されず、いずれの化合物であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、棒状液晶性化合物又は円盤状液晶性化合物（ディスコティック液晶性化合物）が好ましく、棒状液晶性化合物であるのがより好ましい。

[0078] また、他の液晶性化合物としては、分子中に重合性基を有する液晶性化合物（重合性液晶性化合物）であるのもの好ましい。

重合性基としては、例えば、エチレン不飽和基及び環重合性基等が挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、スチリル基、アリル基、及び、上述の重合性基Ｐから選択される置換基等が挙げられる。

他の液晶性化合物中の重合性基を含む場合、重合性基の個数としては、特に制限されないが、例えば、１個以上であり、配向を固定化する上では、他の液晶性化合物は、１分子中に重合性基を２個以上有するのが好ましい。なお、上限値としては、例えば、６個以下が好ましく、３個以下がより好ましい。

[0079] 他の液晶性化合物は、１種単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

なお、他の液晶性化合物を２種以上併用する場合、２種以上の棒状液晶性化合物、２種以上の円盤状液晶性化合物、及び、棒状液晶性化合物と円盤状液晶性化合物との混合物の形態のいずれであってもよい。

[0080] 他の液晶性化合物としては、公知のものを使用できる。

棒状液晶性化合物としては、例えば、特表平１１－５１３０１９号公報の［請求項１］及び特開２００５－２８９９８０号公報の段落［００２６］～［００９８］に記載の化合物等を好適に使用できる。

また、円盤状液晶性化合物としては、例えば、特開２００７－１０８７３２号公報の段落［００２０］～［００６７］及び特開２０１０－２４４０３８号公報の段落［００１３］～［０１０８］に記載の化合物等を好適に使用できる。

[0081] 他の液晶性化合物としては、本発明の効果がより優れる点で、棒状液晶性化合物であるのが好ましく、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、又はアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類がより好ましい。

[0082] 他の液晶性化合物は、屈折率異方性Δｎが高い程好ましく、具体的には、波長５５０ｎｍにおけるΔｎが、０．１５以上であるのが好ましく、０．１８以上であるのがより好ましく、０．２２以上であるのが更に好ましい。上限は特に制限されないが、０．２０以下の場合が多い。

[0083] （特定トラン化合物及び液晶性化合物の含有量）

液晶性組成物中、液晶性化合物の含有量としては、液晶性組成物の固形分量に対して、５０～１００質量％が好ましく、６５～１００質量％がより好ましく、８０～１００質量％が更に好ましい。

また、液晶性組成物中、特定トラン化合物の含有量（液晶性特定トラン化合物及び非液晶性特定トラン化合物の合計含有量）としては、液晶性組成物の全固形分に対して、２０～１００質量％が好ましく、５０～１００質量％がより好ましく、７０～１００質量％が更に好ましい。

[0084] （第１～第３態様の液晶性組成物の好適態様）

液晶性組成物が第１態様の液晶性組成物である場合、液晶性特定トラン化合物は、重合性基を２個以上有する重合性液晶性化合物であるのが好ましい。

また、液晶性組成物が第１態様の液晶性組成物である場合、液晶性特定トラン化合物は、棒状液晶性化合物であるのが好ましい。

[0085] 液晶性組成物が第２態様の液晶性組成物である場合、液晶性特定トラン化合物と他の液晶性化合物の少なくとも一方が、重合性基を２個以上有する重合性液晶性化合物であるのが好ましく、いずれもが重合性基を２個以上有する重合性液晶性化合物であるのがより好ましい。

液晶性組成物が第２態様の液晶性組成物である場合、液晶性特定トラン化合物の含有量としては、液晶性特定トラン化合物と他の液晶性化合物の合計含有量に対して、５０質量％以上であるのが好ましく、７０質量％以上であるのがより好ましく、８５質量％以上であるのが更に好ましい。上限は特に制限されないが、９５質量％以下であるのが好ましい。

また、液晶性組成物が第２態様の液晶性組成物である場合、液晶性特定トラン化合物及び他の液晶性化合物は、いずれも棒状液晶性化合物であるのが好ましい。

[0086] 液晶性組成物が第３態様の液晶性組成物である場合、非液晶性特定トラン化合物と他の液晶性化合物の少なくとも一方が、重合性基を２個以上有するのが好ましく、いずれもが重合性基を２個以上有するのがより好ましい。

液晶性組成物が第３態様の液晶性組成物である場合、非特定トラン化合物の含有量としては、非液晶性特定トラン化合物と他の液晶性化合物の合計含有量に対して、２０質量％以上であるのが好ましく、３０質量％以上である

のがより好ましく、４０質量％以上であるのが更に好ましく、５０質量％以上であるのが特に好ましい。上限は特に制限されないが、８０質量％以下であるのが好ましく、６０質量％以下であるのがより好ましい。

また、液晶性組成物が第３態様の液晶性組成物である場合、他の液晶性化合物は、棒状液晶性化合物であるのが好ましい。

[0087]（重合開始剤）

液晶性組成物は、重合開始剤を含むのが好ましい。

重合開始剤としては、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）、アクリジン及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）、オキサジアゾール化合物（米国特許第４２１２９７０号明細書記載）、及び、アシルフォスフィンオキシド化合物（特公昭６３－０４０７９９号公報、特公平５－０２９２３４号公報、特開平１０－９５７８８号公報、及び特開平１０－２９９９７号公報等に記載）等が挙げられる。

液晶性組成物が重合開始剤を含む場合、液晶性組成物中の重合開始剤の含有量としては、液晶性化合物の含有量に対して、０．１～２０質量％であることが好ましく、１～１０質量％であることがより好ましい。

液晶性組成物中、重合開始剤は、１種単独で使用されてもよいし、２種以上を併用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0088]（界面活性剤）

液晶性組成物は、安定的又は迅速な液晶相の形成に寄与する界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤としては、例えば、含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマー、国際公開第２０１１／１６２２９１号に記載の一般式（Ｘ１）～（Ｘ３）で表される化合物、特開２０１４－１１９６０５の段落［００８２］～［００９０］に記載の一般式（Ｉ）で表される化合物、及び、特開２０１３－０４７２０４号の段落［００２０］～［００３１］に記載の化合物等が挙げられる。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶性化合物の分子のチルト角を低減させる、又は、液晶性化合物を実質的に水平配向させることができる。

なお、本明細書で「水平配向」とは、液晶性化合物の分子軸（液晶性化合物が棒状液晶性化合物である場合、液晶性化合物の長軸に該当。）と膜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、膜面とのなす傾斜角が２０度未満の配向を意味するものとする。液晶性化合物が空気界面付近で水平配向する場合、配向欠陥が生じ難いため、可視光領域での透明性が高くなる。一方、液晶性化合物の分子が大きなチルト角で配向すると、例えば、コレステリック相とする場合は、その螺旋軸が膜面法線からずれるため、反射率が低下したり、フィンガープリントパターンが発生し、ヘイズの増大又は回折性を示したりするため好ましくない。

[0089] 界面活性剤として利用可能な含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマーとしては、特開２００７－２７２１８５号公報の段落［００１８］～［００４３］に記載されるポリマーも挙げられる。

液晶性組成物が界面活性剤を含む場合、液晶性組成物中の界面活性剤の含有量としては、特に制限されないが、液晶性化合物の全質量に対して、０．００１～１０質量％が好ましく、０．０５～３質量％がより好ましい。

液晶性組成物は、界面活性剤を１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内である

のが好ましい。

[0090]（溶剤）

液晶性組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤としては、液晶性組成物中に配合される各成分を溶解できる溶剤であるのが好ましく、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、２－ブタノン、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、及びシクロペンタノン等）、エーテル類（例えば、ジオキサン及びテトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサン等）、脂環式炭化水素類（例えば、シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、及びトリメチルベンゼン等）、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、及びクロロトルエン等）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチル等）、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、及びシクロヘキサノール等）、セロソルブ類（例えば、メチルセロソルブ及びエチルセロソルブ等）、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等）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド等）等が挙げられる。

液晶性組成物が溶剤を含む場合、液晶性組成物中の溶剤の含有量としては、固形分濃度を０．５～３０質量％とする量が好ましく、１～２０質量％とする量がより好ましい。

液晶性組成物は、溶剤を１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0091]（キラル剤）

液晶性組成物は、キラル剤を含んでいてもよい。

キラル剤（光学活性化合物）はコレステリック液晶相の螺旋構造を誘起する機能を有する。キラル剤は、化合物によって誘起する螺旋の捩れ方向または螺旋ピッチが異なるため、目的に応じて選択すればよい。

キラル剤としては、特に制限はなく、例えば、「液晶デバイスハンドブック、第３章４－３項、ＴＮ（Twisted Nematic）、ＳＴＮ（Super Twisted Nematic）用キラル剤、１９９頁、日本学術振興会第１４２委員会編、１９８９」に記載の化合物、イソソルビド、及びイソマンニド誘導体等を使用できる。

キラル剤は、一般に不斉炭素原子を含むが、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物又は面性不斉化合物もキラル剤として使用できる。軸性不斉化合物又は面性不斉化合物の例には、ビナフチル、ヘリセン、パラシクロファン、及びこれらの誘導体が含まれる。

また、キラル剤は、重合性基を有していてもよい。キラル剤と液晶性化合物とがいずれも重合性基を有する場合は、重合性キラル剤と重合性液晶性化合物との重合反応により、重合性液晶性化合物から誘導される繰り返し単位と、キラル剤から誘導される繰り返し単位とを有するポリマーを形成することができる。この態様では、重合性キラル剤が有する重合性基は、重合性液晶性化合物が有する重合性基と同種の基であるのが好ましい。

さらに、キラル剤自体が、液晶性化合物であってもよい。

[0092] キラル剤が光異性化基を有する場合には、塗布、配向後に活性光線等のフォトマスク照射によって、発光波長に対応した所望の反射波長のパターンを形成することができるので好ましい。光異性化基としては、フォトクロッミック性を示す化合物の異性化部位、アゾ基、アゾキシ基、又はシンナモイル基が好ましい。具体的な化合物として、特開２００２－０８０４７８号公報、特開２００２－０８０８５１号公報、特開２００２－１７９６６８号公報、特開２００２－１７９６６９号公報、特開２００２－１７９６７０号公報、特開２００２－１７９６８１号公報、特開２００２－１７９６８２号公報、特開２００２－３３８５７５号公報、特開２００２－３３８６６８号公報、特開２００３－３１３１８９号公報、及び特開２００３－３１３２９２号公報等に記載の化合物を使用できる。

[0093] 液晶性組成物がキラル剤を含む場合、液晶性組成物中のキラル剤の含有量

としては、特に制限されないが、液晶性化合物の含有量に対して、０．０１質量％～１５質量％が好ましく、１．０質量％～１０質量％がより好ましい。

[0094]（他の添加剤）

液晶性組成物は、上述した成分以外の他の添加剤を含んでいてもよい。

他の添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増感剤、安定剤、可塑剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、界面活性剤、分散剤、並びに、染料及び顔料等の色材等が挙げられる。

[0095]（液晶性組成物のΔｎ）

液晶性組成物の屈折率異方性Δｎとしては、積層体の回折効率がより高くなるという点で、波長５５０ｎｍでのΔｎが０．２１以上であるのが好ましく、０．２５以上であるのがより好ましく、０．２８以上であるのが更に好ましく、０．３０以上であるのが特に好ましい。上限値としては特に制限されないが、例えば、０．８０以下が好ましい。

また、液晶性組成物の屈折率異方性Δｎは、以下の方法により測定できる。なお、以下のように、液晶性組成物が溶媒を含む場合、液晶性組成物から溶媒を除去してΔｎを測定する。

（Δｎの測定方法）

各液晶性組成物のΔｎは、液晶便覧（液晶便覧編集委員会編、丸善株式会社刊）２０２頁に記載の楔形液晶セルを用いた方法にて測定する。なお、液晶性組成物が溶剤を含む場合、あらかじめ１２０℃のホットプレート上で液晶性組成物を乾燥して、溶媒を除去して得られた組成物を用いてΔｎを測定する。

[0096] また、液晶性組成物に捩れ成分を付与することにより、また、異なる位相差層を積層することにより、入射光の波長に対して光学異方性層を実質的に広帯域にすることも好ましい。例えば、光学異方性層において、捩れ方向が異なる２層の液晶を積層することによって広帯域のパターン化されたλ／２板を実現する方法が特開２０１４－０８９４７６号公報等に示されており、

本発明の積層体において好適に使用できる。

[0097] ＜光学異方性層１の作製方法＞

光学異方性層１は、上述の液晶性組成物を硬化してなる層である。

光学異方性層１の作製方法の具体的な一例としては、例えば、所定配向パターンを有する配向膜を備えた基板と液晶性組成物とを接触させて、基板における配向膜上に組成物層を形成する工程Ｘと、組成物層に加熱処理を施して液晶性化合物を配向させた後、硬化処理を施す工程Ｙとを有する態様が挙げられる。

なお、光学異方性層１の作製後、上述の基板は、光学異方性層から除去されてもよいし、除去されなくてもよい。また、上述の配向膜も、同様に、光学異方性層１の作製後、光学異方性層から除去されてもよいし、除去されなくてもよい。

また、上述の基板は、後述する酸素バリア層（例えば、ガラス基板等）であってもよい。

上述のとおり、図１の積層体１０において、例えば、光学異方性層１と酸素バリア層２Ａの間、又は、光学異方性層１と酸素バリア層２Ｂのとの間に、配向膜を介在してもよい。上記態様の積層体１０とする場合、例えば、酸素バリア層上に配向膜を形成し、この配向膜上に光学異方性層が形成されてもよい。

[0098] 以下、工程Ｘ及び工程Ｙの具体的な手順について詳述する。

（工程Ｘ）

・基板

工程Ｘにおいて、使用される基板の種類は特に制限されず、公知の基板（例えば、樹脂基板、ガラス基板、セラミック基板、半導体基板、及び、金属基板）が挙げられる。

[0099] ・配向膜

基板上には配向膜が配置されている。配向膜の存在により、光学異方性層１の作製の際、液晶性化合物３０を所定の液晶配向パターンに配向させ易い

。既述の通り、光学異方性層１は、液晶性化合物３０に由来する光学軸３０Ａ（図３参照）の向きが、面内の一方向（ｘ方向）に沿って連続的に回転しながら変化している液晶配向パターンを有する。従って、配向膜としては、光学異方性層がこの液晶配向パターンを形成できるように、形成されたものである。

[0100] 配向膜は、公知の各種のものが利用可能である。配向膜としては、例えば、ポリマー等の有機化合物からなるラビング処理膜、無機化合物の斜方蒸着膜、マイクログルーブを有する膜、並びに、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及びステアリル酸メチル等の有機化合物のラングミュア・ブロジェット法によるＬＢ（Langmuir-Blodgett：ラングミュア・ブロジェット）膜を累積させた膜等が挙げられる。

[0101] ラビング処理による配向膜は、ポリマー層の表面を紙又は布で一定方向に数回こすることにより形成できる。

配向膜に使用する材料としては、ポリイミド、ポリビニルアルコール、特開平９－１５２５０９号公報に記載された重合性基を有するポリマー、特開２００５－０９７３７７号公報、特開２００５－０９９２２８号公報、及び特開２００５－１２８５０３号公報等に記載の配向膜の形成に用いられる材料が好適に使用できる。

[0102] また、配向膜としては、光配向性材料に偏光又は非偏光を照射して配向膜とした、いわゆる光配向膜が好適に利用できる。偏光を照射して配向膜とする場合、光配向材料に対して垂直方向又は斜め方向から照射を実施して形成し、非偏光の照射を照射して配向膜とする場合、光配向材料に対して斜め方向から照射を実施して形成できる。

光配向膜に用いられる光配向材料としては、例えば、特開２００６－２８５１９７号公報、特開２００７－７６８３９号公報、特開２００７－１３８１３８号公報、特開２００７－９４０７１号公報、特開２００７－１２１７２１号公報、特開２００７－１４０４６５号公報、特開２００７－１５６４３９号公報、特開２００７－１３３１８４号公報、特開２００９－１０９８

３１号公報、特許第３８８３８４８号公報及び特許第４１５１７４６号公報に記載のアゾ化合物、特開２００２－２２９０３９号公報に記載の芳香族エステル化合物、特開２００２－２６５５４１号公報及び特開２００２－３１７０１３号公報に記載の光配向性単位を有するマレイミド及び／又はアルケニル置換ナジイミド化合物、特許第４２０５１９５号及び特許第４２０５１９８号に記載の光架橋性シラン誘導体、特表２００３－５２０８７８号公報、特表２００４－５２９２２０号公報及び特許第４１６２８５０号に記載の光架橋性ポリイミド、光架橋性ポリアミド及び光架橋性エステル、並びに、特開平９－１１８７１７号公報、特表平１０－５０６４２０号公報、特表２００３－５０５５６１号公報、国際公開第２０１０／１５０７４８号、特開２０１３－１７７５６１号公報及び特開２０１４－１２８２３号公報に記載の光二量化可能な化合物、特にシンナメート化合物、カルコン化合物及びクマリン化合物等が挙げられる。なかでも、アゾ化合物、光架橋性ポリイミド、光架橋性ポリアミド、光架橋性エステル、シンナメート化合物、及びカルコン化合物等を好適に使用できる。

[0103] 配向膜の厚さには制限はなく、配向膜の形成材料に応じて、必要な配向機能を得られる厚さを、適宜、設定すればよい。

[0104] 配向膜の厚さは、０．０１～５μｍが好ましく、０．０５～２μｍがより好ましい。

[0105] 配向膜の形成方法としては特に制限されず、配向膜の形成材料に応じた公知の方法が、各種利用可能である。

光学異方性層１の配向パターンがより形成され易い点で、光配向性材料に偏光又は非偏光を照射して配向膜として形成した光配向膜であるのが好ましく、国際公開第２０２０／０２２４９６号公報の［００７８］～［００８０］及び［図５］等に記載の方法を好適に適用できる。

[0106] ・工程Ｘの手順

所定配向パターンを有する配向膜を備えた基板（以下「配向膜付き基板」ともいう。）と液晶性組成物とを接触させる方法は特に制限されず、例えば

、基板における配向膜上に組成物を塗布する方法、及び、組成物中に上述の配向膜付き基板を浸漬する方法が挙げられる。

なお、配向膜付き基板と組成物とを接触させた後、必要に応じて、基板における配向膜上に配置された組成物層から溶剤を除去するために、乾燥処理を実施してもよい。

[0107] （工程Ｙ）

工程Ｙは、組成物層に加熱処理を施して液晶性化合物を配向させた後、硬化処理を施す工程である。組成物層に加熱処理を施すことにより、液晶性化合物が配向して、液晶相が形成される。なお、例えば、組成物層がキラル剤を含む場合、コレステリック液晶相が形成される。

加熱処理の条件は特に制限されず、液晶性化合物の種類に応じて最適な条件が選択される。

硬化処理の方法は特に制限されず、光硬化処理及び熱硬化処理が挙げられる。なかでも、光照射処理が好ましく、紫外線照射処理がより好ましい。

紫外線照射には、紫外線ランプ等の光源が利用される。

上記処理により得られる硬化物は、液晶相を固定してなる層に該当する。特に、液晶性組成物がキラル剤を含む場合は、コレステリック液晶相を固定してなる層が形成される。

なお、これらの層は、もはや液晶性を示す必要はない。より具体的には、例えば、コレステリック液晶相を「固定化した」状態は、コレステリック液晶相となっている液晶性化合物の配向が保持された状態が最も典型的、且つ、好ましい態様である。より具体的には、通常０～５０℃、より過酷な条件下では－３０～７０℃の温度範囲において、層に流動性が無く、また、外場もしくは外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態であることが好ましい。

[0108] また、工程Ｙにおいて硬化処理により半硬化状態の光学異方性層を形成しておき、光学異方性層に酸素バリア層を配置した後、光学異方性層の追硬化を実施してもよい。酸素バリア層を配置後に光学異方性層の追硬化を実施し

た場合、重合阻害因子である一重項酸素の不存在下にて光学異方性層の硬化処理が進行するため、形成される積層体の耐光性がより向上し易い。

[0109] なお、上述した通り、上記基板は、酸素バリア層（２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数が１．０×１０$^{-11}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下の酸素バリア層）であってもよい。

[0110] ＜＜酸素バリア層＞＞

積層体１０は、光学異方性層１の両側に配置された一対の酸素バリア層（２Ａ、２Ｂ）を有する。

酸素バリア層２Ａ、２Ｂの各酸素バリア層において、２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数は、１．０×１０$^{-11}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下であり、本発明の効果がより優れる点で、１．０×１０$^{-12}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下が好ましく、１．０×１０$^{-13}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下がより好ましい。なお、下限値としては特に制限されないが、例えば、１．０×１０$^{-20}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以上が好ましい。

酸素バリア層２Ａ、２Ｂの各酸素バリア層の２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数は、ＩＳＯ　１５１０５－２に従い、等圧法により測定できる。

[0111] また、酸素バリア層２Ａ、２Ｂの各酸素バリア層において、２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］を膜厚［μｍ］で除した値としては、１．０×１０$^{-11}$以下が好ましく、１．０×１０$^{-12}$以下がより好ましく、１．０×１０$^{-13}$以下が更に好ましい。なお、下限値としては特に制限されないが、例えば、１．０×１０$^{-20}$以上が好ましい。

[0112] また、酸素バリア層２Ａ、２Ｂの各酸素バリア層において、透過率は、７０％以上であるのが好ましく、７５％以上であるのがより好ましく、８０％以上であるのが更に好ましい。上記透過率は、波長４００～７００ｎｍの可視光の平均透過率を意図する。

上記透過率は、分光光度計（例えば、株式会社島津製作所社製の分光光度計ＵＶ－３１００ＰＣ）を用いて２５℃で測定される値である。

[0113] 酸素バリア層２Ａ、２Ｂを構成する材料としては、例えば、ガラス及び樹脂等が挙げられる。

酸素バリア層２Ａ、２Ｂを構成する樹脂としては特に制限されず、例えば、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、及びポリ塩化ビニリデン等が挙げられる。

また、特開２０１４－２１８４４４号公報及び特開２０１４－２１８５４８号公報に記載の有機分子膜、特開２０２０－１８８０４７号公報に記載のバリア膜、並びに、特開２０２０－１８６２８１号公報に記載の塗膜等も酸素バリア層２Ａ、２Ｂとして適用できる。

また、酸素バリア層２Ａ、２Ｂとしては、偏光板であってもよい。

また、酸素バリア層２Ａ、２Ｂは、無機充填剤を含んでいてもよい。無機充填剤としては、後述する水蒸気バリア層が含む無機充填剤と同様である。

[0114] 積層体１０において、酸素バリア膜２Ａ及び２Ｂの一方が、ガラスであり、他方が非ガラス（例えば、樹脂等）である態様も好ましい。

[0115] 酸素バリア層の厚みの下限としては特に制限されないが、酸素バリア性がより優れる点で、０．０１μｍ以上が好ましく、０．１μｍ以上がより好ましく、１μｍ以上が更に好ましい。酸素バリア層の厚みが大きいほど酸素バリア性が高まる。このため、酸素バリア層の厚みの上限値としては特に制限されないが、例えば、酸素バリア層がガラスである場合には、積層体全体の厚みを薄くする点、及び、重さを抑制できる点で、２ｃｍ以下が好ましく、１ｃｍ以下がより好ましく、５ｍｍ以下が更に好ましい。また、例えば、酸素バリア層が樹脂である場合には、積層体全体の厚みを薄くする点、及び、生産性に優れる点で、２ｃｍ以下が好ましく、１ｃｍ以下がより好ましく、５ｍｍ以下が更に好ましく、１００μｍ以下が更により好ましく、５０μｍ以下が特に好ましく、３０μｍ以下が特により好ましく、１０μｍ以下が最も好ましい。

[0116]（酸素バリア層と光学異方性層との関係）

光学異方性層１を形成するための液晶性組成物が上述の態様１の液晶性組成物である場合、酸素バリア層２Ａ（及び／又は酸素バリア層２Ｂ）が含む主成分のＨＳＰ値と、特定トラン化合物のＨＳＰ値との距離ΔＨＳＰは、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きいことが好ましく、４．０ＭＰａ$^{0.5}$以上が好ましく、５．０ＭＰａ$^{0.5}$以上が更に好ましく、７．０ＭＰａ$^{0.5}$以上が特に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、例えば、１３．０ＭＰａ$^{0.5}$以下が好ましい。

また、光学異方性層１を形成するための液晶性組成物が上述の態様２又は態様３の液晶性組成物である場合、酸素バリア層２Ａ（及び／又は酸素バリア層２Ｂ）が含む主成分のＨＳＰ値と、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の平均ＨＳＰ値との距離ΔＨＳＰは、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きいことが好ましく、４．０ＭＰａ$^{0.5}$以上が好ましく、５．０ＭＰａ$^{0.5}$以上が更に好ましく、７．０ＭＰａ$^{0.5}$以上が特に好ましい。なお、上限値としては特に制限されないが、例えば、１３．０ＭＰａ$^{0.5}$以下が好ましい。

上記構成により、特定トラン化合物と他の液晶性化合物の分子（特に、重合により固定化されていない、特定トラン化合物や他の液晶性化合物）の酸素バリア層への移動が抑制され、結果として積層体の耐光性がより向上し得る。

[0117] 上記距離ΔＨＳＰ値は、以下の手順により求められる。

（１）まず、酸素バリア層を構成する主成分、特定トラン化合物、及び他の液晶性化合物の各々について、市販ソフトウェア「ＨＳＰｉＰ」を用いて、ハンセン溶解度パラメータ３つのベクトル（ハンセン溶解度パラメータベクトルの分散項成分：δＤ、ハンセン溶解度パラメータベクトルの極性項成分：δＰ、ハンセン溶解度パラメータベクトルの水素結合項成分：δＨ）を求める。

ここで、酸素バリア層を構成する主成分とは、例えば、酸素バリア層がガラスである場合にはSiO_2が該当する。

また、例えば、酸素バリア層を構成する主成分が樹脂である場合、後述する手順（２）と同様の方法により、樹脂を構成する各原料モノマーのδＤ、δＰ、及びδＨ並びに各原料モノマーの含有量（質量分率：各原料モノマーの合計含有量に対する、各原料モノマーの含有比）から求められる平均δＤ、平均δＰ、及び平均δＨを酸素バリア層を構成する主成分のδＤ、δＰ、δＨとみなす。

[0118] （２）液晶性組成物が、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の両方を含む場合、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の平均δD_xを以下の式に従い算出する。

平均$\delta D_x = \delta D_1 \times W_1 + \delta D_2 \times W_2 + \cdots \delta D_n \times W_n$

ここで、δD_nは、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物に該当する各化合物のδＤを表し、W_nは、上記各化合物の含有量（質量分率：各化合物の合計含有量に対する、各化合物の含有比）を表す。

例えば、光学異方性層が、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物とを１種ずつ等量で含む場合、平均$\delta D_x = \delta D_1 \times W_1 + \delta D_2 \times W_2$（$\delta D_1$及び$\delta D_2$は、各々、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物のδＤを表し、W_1及びW_2は、０．５を表す。）となる。

[0119] （３）上記（２）と同様の手順に従い、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の平均δP_xと平均δH_xを各々算出する。

[0120] （４）以下の式に従い、距離ΔＨＳＰを導出する。

$\Delta HSP値 = \{4 \times (\delta D_A - \delta D_B)^2 + (\delta P_A - \delta P_B)^2 + (\delta H_A - \delta H_B)^2\}^{0.5}$

ここで、液晶性組成物が特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の両方を含む場合、δD_A、δP_A、δH_Aは、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の、平均δD_x、平均δP_x、及び平均δH_xを各々表す。液晶性組成物が特定トラン化合物のみを含み、且つ他の液晶性化合物を含まない場合、δD_A、δP_A、δH_Aは、特定トラン化合物のδＤ、δＰ、及びδＨを各々表す。また、δD_B、δP_B、δH_Bは、酸素バリア層を構成する主成分のδＤ、δＰ、δ

Ｈを表す。

[0121] ＜＜水蒸気バリア層＞＞

積層体１０は、水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂを備えることで、耐光性がより一層優れる。

水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂを構成する樹脂としては特に制限されず、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、環状オレフィンポリマー、及び環状オレフィンコポリマー等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニリデン及びポリクロロトリフルオロエチレン等のハロゲン原子を含む樹脂等が挙げられる。

また、水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂは、無機充填剤を含んでいてもよい。水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂが無機充填剤を含む場合、水蒸気バリア性がより一層向上する。

[0122] 水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂに含まれる無機充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、カオリン、クレー、ベントナイト等の層状ケイ酸塩類、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、ガラスフィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、酸化チタン、酸化アルミニウム、鉄、亜鉛、及びアルミニウム等が挙げられる。

[0123] 水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂの各水蒸気バリア層において、４０℃、９０％ＲＨにおける水蒸気透過度としては、１００ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）以下が好ましく、４０ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）以下がより好ましく、２０ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）以下が更に好ましい。なお、下限値としては特に制限されないが、例えば、０．０１ｇ／（ｍ^2・ｄａｙ）以上が好ましい。

なお、水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂの４０℃、９０％ＲＨにおける水蒸気バリア度は、ＪＩＳ－Ｚ－０２０８（１９７６）を参考にして、カップ法により測定できる。

[0124] 水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂの厚みとしては特に制限されないが、水蒸気バリア性がより優れる点で、０．０１μｍ以上が好ましく、０．１μｍ以上がより好ましく、１μｍ以上が更に好ましい。水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂの厚

みが大きいほど水蒸気バリア性が高まる。このため、水蒸気バリア層４Ａ、４Ｂの厚みの上限値としては特に制限されないが、例えば、積層体全体の厚みを薄くする点で、１０００μｍ以下が好ましく、５００μｍ以下がより好ましく、２００μｍ以下が更に好ましい。

[0125] ＜＜光学異方性層の変形例＞＞

以下、図１に示す積層体１０に含まれる光学異方性層１の変形例を示す。

図６に示す光学異方性層２は、液晶性化合物３０が厚み方向にコレステリック配向した光学異方性層である。

[0126] コレステリック液晶相は、特定の波長において選択反射性を示すことが知られている。選択反射の中心波長（選択反射中心波長）λは、コレステリック液晶相における螺旋構造のピッチＰ（＝螺旋の周期）に依存し、コレステリック液晶相の平均屈折率ｎとλ＝ｎ×Ｐの関係に従う。そのため、この螺旋構造のピッチを調節することによって、選択反射中心波長を調節できる。

[0127] コレステリック液晶相は、特定の波長において左右いずれかの円偏光に対して選択反射性を示す。反射光が右円偏光であるか左円偏光であるかは、コレステリック液晶相の螺旋の捩れ方向（センス）による。コレステリック液晶相による円偏光の選択反射は、コレステリック液晶相の螺旋の捩れ方向が右の場合は右円偏光を反射し、螺旋の捩れ方向が左の場合は左円偏光を反射する。

[0128] また、選択反射を示す選択反射帯域（円偏光反射帯域）の半値幅Δλ（ｎｍ）は、コレステリック液晶相のΔｎと螺旋のピッチＰとに依存し、Δλ＝Δｎ×Ｐの関係に従う。そのため、選択反射帯域の幅の制御は、Δｎを調節して行うことができる。

[0129] すなわち、光学異方性層２は、特定の円偏光（右円偏光もしくは左円偏光）の所定の波長域の光を選択的に反射する機能を奏する。

[0130] 一方で、光学異方性層２の面内方向における光学軸３０Ａの配向パターンは図２に示した光学異方性層１における配向パターンと同様であるため、光学異方性層１と同様の作用を生じる。すなわち、光学異方性層２は、既述の

光学異方性層１と同様に、入射した光の絶対位相を変化させて所定の方向に屈曲させる作用を奏する。従って、光学異方性層２は、入射光を入射方向とは異なる方向に屈曲させる作用と上記コレステリック配向による作用とを併せ持ち、鏡面反射の反射方向に対して所定方向に角度を有して光を反射する。

[0131] 例えば、光学異方性層２のコレステリック液晶相が右円偏光を反射するように設計されているとする。この場合、図６に示すように、光学異方性層２の主面に垂直に、すなわち法線に沿って右円偏光P_Rである光L_6を入射させると、法線方向に対して傾きを有する方向に反射光L_7が生じる。すなわち、光学異方性層２は反射型の回折格子として機能する。

[0132] 図２～６に示す光学異方性層の液晶配向パターンにおける液晶性化合物３０の光学軸３０Ａは、面内においてｘ方向のみに沿って、連続して回転している。

しかしながら、本発明の積層体が有する光学異方性層において、液晶性化合物３０の光学軸３０Ａが一方向に沿って連続して回転するものであれば、各種の構成が利用可能である。

[0133] 図７は、設計変更例の光学異方性層３の平面模式図である。図７において、液晶配向パターンを液晶性化合物の光学軸３０Ａによって示している。光学異方性層３は、光学軸３０Ａの向きが同一である領域が同心円状に設けられ、光学軸３０Ａの向きが連続的に回転しながら変化する一方向が、光学異方性層３の中心から放射状に設けられた液晶配向パターンを有する。

光学異方性層３では、光学軸３０Ａの向きは、光学異方性層３の中心から外側に向かう多数の方向、例えば、矢印A_1で示す方向、矢印A_2で示す方向、矢印A_3で示す方向…に沿って、連続的に回転しながら変化している。

この液晶配向パターンを有する光学異方性層３に入射した円偏光は、液晶性化合物３０の光学軸の向きが異なる個々の局所的な領域において、それぞれ、絶対位相が変化する。この際に、それぞれの絶対位相の変化量は、円偏光が入射した液晶性化合物３０の光学軸の向きに応じて異なる。

[0134] このような、同心円状の液晶配向パターン、すなわち、放射状に光学軸が連続的に回転して変化する液晶配向パターンを有する光学異方性層３は、液晶性化合物３０の光学軸の回転方向および入射する円偏光の方向に応じて、入射光を、発散光または集束光として透過できる。

すなわち、光学異方性層の液晶配向パターンを同心円状とすることにより、光学異方性層は、例えば、凸レンズまたは凹レンズとして機能を発現する。

[0135] ここで、光学異方性層の液晶配向パターンを同心円状として、光学異方性層を凸レンズとして作用させる場合には、液晶配向パターンにおいて光学軸が１８０°回転する１周期Λを、光学異方性層３の中心から、光学軸が連続的に回転する１方向の外方向に向かって、漸次、短くするのが好ましい。入射方向に対する光の屈折の角度は、液晶配向パターンにおける１周期Λが短いほど大きくなる。従って、液晶配向パターンにおける１周期Λを、光学異方性層３の中心から、光学軸が連続的に回転する１方向の外方向に向かって、漸次、短くすることにより、光学異方性層３による光の集束力をより向上でき、凸レンズとしての性能を、向上できる。

[0136] また、例えば凹レンズとする場合等、積層体の用途によっては、液晶配向パターンにおいて光学軸が１８０°回転する１周期Λを、光学異方性層３の中心から、光学軸が連続的に回転する方向を逆方向に回転させ、１方向の外方向に向かって、漸次、短くするのが好ましい。入射方向に対する光の屈折の角度は、液晶配向パターンにおける１周期Λが短いほど、大きくなる。従って、液晶配向パターンにおける１周期Λを、光学異方性層３の中心から、光学軸が連続的に回転する１方向の外方向に向かって、漸次、短くすることにより、光学異方性層３による光の発散力をより向上でき、凹レンズとしての性能を、向上できる。

[0137] なお、例えば積層体を凹レンズとする場合等、入射する円偏光の旋回方向を逆にするのも好ましい。

[0138] なお、逆に、同心円状の液晶配向パターンにおける１周期Λを、光学異方

性層３の中心から、光学軸が連続的に回転する１方向の外方向に向かって、漸次、長くしてもよい。

さらに、例えば透過光に光量分布を設けたい場合など、積層体の用途によって、光学軸が連続的に回転する１方向に向かって、１周期Λを、漸次、変更するのではなく、光学軸が連続的に回転する１方向において、部分的に１周期Λが異なる領域を有する構成も利用可能である。

加えて、積層体は、１周期Λが全面的に均一な光学異方性層と、１周期Λが異なる領域を有する光学異方性層とを有してもよい。

[0139] このように、光学軸が連続的に回転する１方向において、光学軸が１８０°回転する１周期Λを変更する構成は、図２～５に示す、ｘ方向の一方向のみに液晶性化合物３０の光学軸３０Ａが連続的に回転して変化する構成でも、利用可能である。

例えば、液晶配向パターンの１周期Λを、ｘ方向に向かって、漸次、短くすることにより、集光するように光を透過する積層体を得ることができる。また、液晶配向パターンにおいて、光学軸が１８０°回転する方向を逆にすることにより、ｘ方向にのみ拡散するように光を透過する積層体を得ることができる。なお、入射する円偏光の旋回方向を逆にすることでも、矢印のＸ方向にのみ拡散するように光を透過する積層体を得ることができる。

さらに、例えば透過光に光量分布を設けたい場合など、積層体の用途によって、ｘ方向に向かって、１周期Λを漸次、変更するのではなく、ｘ方向において、部分的に１周期Λが異なる領域を有する構成も利用可能である。

[0140] ［光学素子］

本発明の光学素子は、上述の積層体を有する。

光学素子の用途としては特に制限されないが、例えば、学装置における光路変更部材、光集光素子、所定方向への光拡散素子、及び回折素子等、入射方向とは異なる方向に光を透過する、各種の用途に利用可能である。

なかでも好ましい用途として、導光素子が挙げられる。導光素子は、典型的には、導光板と導光板上に配置される（好ましくは導光板に離間して配置

される）回折素子とを含む。本発明の光学素子は、回折素子として好適に用いられる。

実施例

[0141] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0142] ［積層体の作製］

以下、積層体の各手順について説明する。

[0143] 〔配向膜の形成〕

厚さ１．１ｍｍのガラス（酸素バリア層Ｂ－１に該当する。）上に、下記の配向膜形成用塗布液を＃２のワイヤーバーで連続的に塗布した。この配向膜形成用塗布液の塗膜が形成された支持体を６０℃のホットプレート上で６０秒間乾燥し、配向膜を形成した。

[0144] －－－－

国際公開第２０２０／０２２４９６号の図５の露光装置を用いて露光膜を露光し、配向パターンを有する配向膜Ｐ－１を形成した。

露光装置において、レーザーとして波長３２５ｎｍのレーザー光を出射するものを用いた。干渉光による露光量を２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。なお、２つのレーザー光の干渉により形成される配向パターンの１周期（液晶性化合物由来の光学軸が１８０°回転する長さ）は、２つの光の交差角（交差角β）を変化させることによって制御した。

[0147] 〔光学異方性層の形成〕

（１）光学異方性層Ｈ－１の形成

光学異方性層を形成する組成物として、下記の組成物Ｅ－１を調製した。

[0148] ―――――――――――――――――――――――――――――――――

組成物Ｅ－１

―――――――――――――――――――――――――――――――――

・下記重合性液晶性化合物Ｌ－１　　９０質量部

・下記重合性液晶性化合物Ｌ－２　　１０質量部

・重合開始剤（ＢＡＳＦ製、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）８１９）

３．００質量部

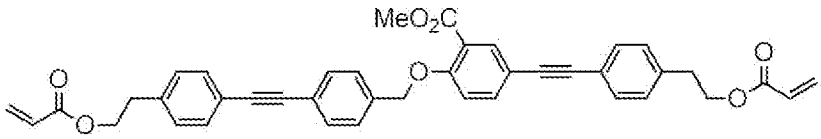
・下記レベリング剤Ｔ－１　　０．０８質量部

・メチルエチルケトン　　９２７．７質量部

―――――――――――――――――――――――――――――――――

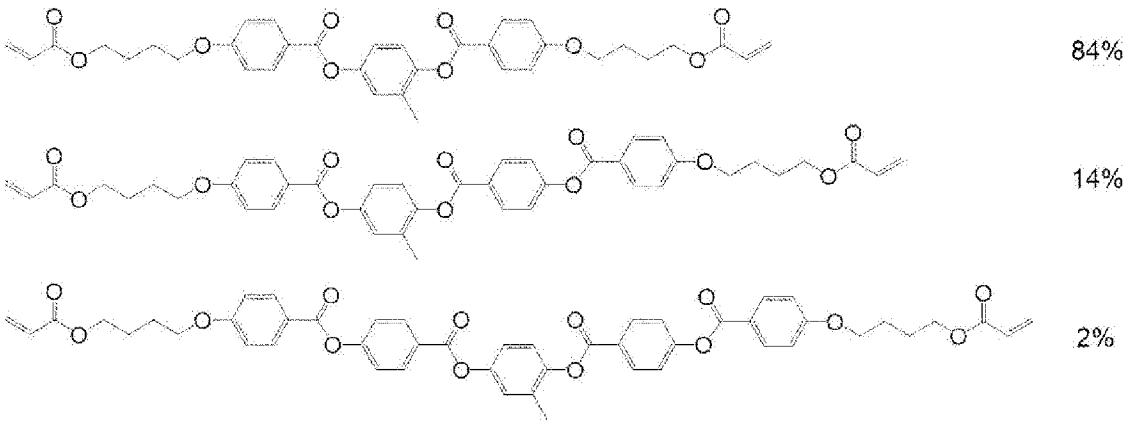
[0149] 重合性液晶性化合物Ｌ－１（液晶性特定トラン化合物に該当する。）

[化8]



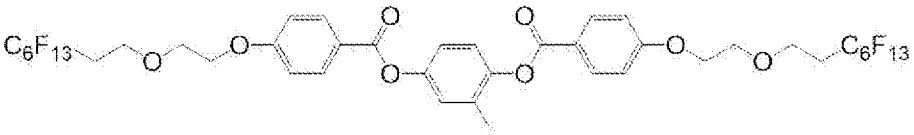
[0150] 重合性液晶性化合物Ｌ－２

[化9]



[0151] レベリング剤Ｔ－１

[化10]



[0152] 光学異方性層は、組成物Ｅ－１を配向膜Ｐ－１上に多層塗布することにより形成した。多層塗布とは、先ず配向膜の上に１層目の組成物Ｅ－１を塗布、加熱、冷却後に紫外線硬化を行って液晶固定化層を作製した後、２層目以降はその液晶固定化層に重ね塗りして塗布を行い、同様に加熱、冷却後に紫外線硬化を行うことを繰り返すことを指す。多層塗布により形成することにより、液晶層の膜厚が厚くなった時でも配向膜の配向方向が液晶層の下面（配向膜Ｐ－１側の面）より上面にわたって反映される。

[0153] 先ず１層目は、配向膜Ｐ－１上に上記の組成物Ｅ－１を塗布して、塗膜をホットプレート上で８０℃に加熱し、その後、８０℃に冷却した後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長３６５ｎｍの紫外線を３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で塗膜に照射することにより、液晶性化合物の配向を固定化した。この時の１層目の液晶層の膜厚は０．３μｍであった。

[0154] ２層目以降は、この液晶層に重ね塗りして、１層目と同じ条件で加熱、冷却後に紫外線硬化を行って液晶固定化層（硬化層）を作製した。このようにして、面内レタデーション（Ｒｅ）が３２５ｎｍになるまで重ね塗りを繰り返し、光学異方性層Ｈ－１を形成した。

[0155] 本例の光学異方性層については、上述した図２及び図３に示すような周期的な配向表面になっていることを偏光顕微鏡で確認した。なお、この光学異方性層の液晶配向パターンにおいて、液晶性化合物由来の光学軸が１８０°回転する１周期Λは、１．０μｍであった。周期Λは偏光顕微鏡を用いクロスニコル条件下で観察される明暗パターンの周期を測定して求めた。

[0156] （２）光学異方性層Ｈ－２の形成

光学異方性層Ｈ－１を形成する際に使用した組成物Ｅ－１の代わりに、下記の組成物Ｅ－２を使用した以外は、光学異方性層Ｈ－１を形成する手順と同様の手順に従い、光学異方性層Ｈ－２を形成した。

[0157] 光学異方性層Ｈ－２について、光学異方性層Ｈ－１と同様の手順で偏光顕微鏡で観察したところ、上述した図２及び図３に示すような周期的な配向表面になっていることが確認された。また、この光学異方性層の液晶配向パターンにおいて、液晶性化合物由来の光学軸が１８０°回転する１周期Λは、１．０μｍであった。

[0158] ――――――――――――――――――――――――――――――――

組成物Ｅ－２

――――――――――――――――――――――――――――――――

・下記重合性液晶性化合物Ｌ－３　１００質量部

・重合開始剤（ＢＡＳＦ製、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）８１９）　３．００質量部

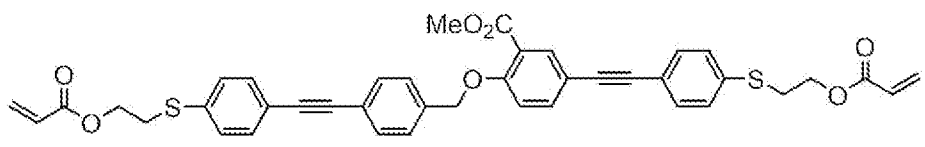
・上記レベリング剤Ｔ－１　０．０８質量部

・メチルエチルケトン　９２７．７質量部

――――――――――――――――――――――――――――――――

[0159] 重合性液晶性化合物Ｌ－３（液晶性特定トラン化合物に該当する。）

[化11]



[0160] （３）光学異方性層Ｈ－３の形成

光学異方性層Ｈ－１を形成する際に使用した組成物Ｅ－１の代わりに、下記の組成物Ｅ－３を使用した以外は、光学異方性層Ｈ－１を形成する手順と同様の手順に従い、光学異方性層Ｈ－３を形成した。

[0161] 光学異方性層Ｈ－３について、光学異方性層Ｈ－１と同様の手順で偏光顕微鏡で観察したところ、上述した図２及び図３に示すような周期的な配向表面になっていることが確認された。また、この光学異方性層の液晶配向パターンにおいて、液晶性化合物由来の光学軸が１８０°回転する１周期Λは、１．０μｍであった。

[0162] ――――――――――――――――――――――――――――――――

組成物Ｅ－３

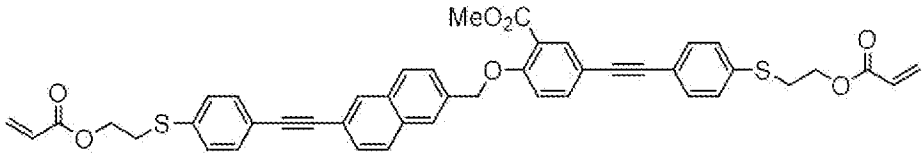
――――――――――――――――――――――――――――――――

・下記重合性液晶性化合物Ｌ－４	１００質量部
・重合開始剤（ＢＡＳＦ製、Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）８１９）	３．００質量部
・上記レベリング剤Ｔ－１	０．０８質量部
・メチルエチルケトン	９２７．７質量部

――――――――――――――――――――――――――――――――

[0163] 重合性液晶性化合物Ｌ－４（液晶性特定トラン化合物に該当する。）

[化12]



[0164] （４）組成物Ｅ－１～Ｅ－３の屈折率異方性Δｎ

組成物Ｅ－１～Ｅ－３の屈折率異方性Δｎを以下の手順にて測定したところ、いずれも、波長５５０ｎｍでのΔｎが０．２１以上であった。

《測定方法》

液晶性組成物を１２０℃のホットプレートで加熱して溶剤を除去して、測

定用試料を作製した。次いで、液晶便覧（液晶便覧編集委員会編、丸善株式会社刊）２０２頁に記載の楔形液晶セルを用いた方法にて、各測定用試料の屈折率異方性Δｎを測定した。

[0165] 〔酸素バリア層の形成〕

（１）酸素バリア層Ｂ－２の形成

下記組成の酸素バリア層用塗布液Ｏ－２を調製し、Ｈａｒｒｉｃｋ　Ｐｌａｓｍａ社製プラズマクリーナーＰＤＣ－３２Ｇにてプラズマ処理した光学異方性層上にスピンコート塗布し、１００℃のホットプレート上で６０秒間乾燥し、酸素バリア層Ｂ－２を形成した。形成した酸素バリア層Ｂ－２の厚みは０．９７μｍであった。

[0166] ――――――――――――――――――――――――――――――――

酸素バリア層用塗布液Ｏ－２

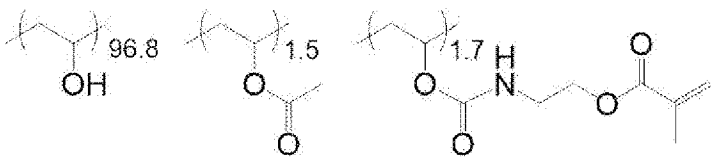
――――――――――――――――――――――――――――――――

・下記変性ポリビニルアルコールＶ－１	７．００質量部
・イソプロピルアルコール	２１．００質量部
・水	７０．００質量部
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	２．００質量部

――――――――――――――――――――――――――――――――

[0167] 変性ポリビニルアルコールＶ－１（下記構造式中の繰り返し単位の比率は質量比率である。）

[0168] [化13]



[0169] （２）酸素バリア層Ｂ－３の形成

下記組成の酸素バリア層用塗布液Ｏ－３を調製し、Ｈａｒｒｉｃｋ　Ｐｌａｓｍａ社製プラズマクリーナーＰＤＣ－３２Ｇにてプラズマ処理した光学異方性層上にスピンコート塗布し、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長

３６５ｎｍの紫外線を３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で照射することで、酸素バリア層Ｂ－３を形成した。形成した酸素バリア層Ｂ－３の厚みは０．９５μｍであった。

[0170] ――――――――――――――――――――――――――――――――

酸素バリア層用塗布液Ｏ－３

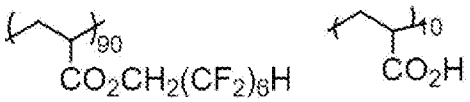
――――――――――――――――――――――――――――――――

・新中村化学製ＢＰＥ－５００	９７９．８質量部
・ＢＡＳＦ社製Ｉｒｇａｃｕｒｅ１２７	２０．０質量部
・下記界面活性剤Ｆ－１	０．２質量部

――――――――――――――――――――――――――――――――

[0171] 界面活性剤Ｆ－１（下記構造式中の繰り返し単位の比率は質量比率である。）

[化14]



[0172] （３）酸素バリア層Ｂ－４の形成

酸素バリア層Ｂ－３を形成する際に使用した酸素バリア層用塗布液Ｏ－３の代わりに、下記組成の酸素バリア層用塗布液Ｏ－４を使用した以外は、酸素バリア層Ｂ－３を形成する際と同様の手順に従い、酸素バリア層Ｂ－４を形成した。形成した酸素バリア層Ｂ－４の厚みは１．０１μｍであった。

[0173] ――――――――――――――――――――――――――――――――

酸素バリア層用塗布液Ｏ－４

――――――――――――――――――――――――――――――――

・新中村化学製Ａ－ＤＣＰ	９７９．８質量部
・ＢＡＳＦ社製Ｉｒｇａｃｕｒｅ１２７	２０．０質量部
・上記界面活性剤Ｆ－１	０．２質量部

――――――――――――――――――――――――――――――――

[0174] （４）酸素バリア層Ｂ－５の形成

下記組成の酸素バリア層用塗布液Ｏ－５を調製し、Ｈａｒｒｉｃｋ　Ｐｌａｓｍａ社製プラズマクリーナーＰＤＣ－３２Ｇにてプラズマ処理した光学異方性層上にスピンコート塗布し、１００℃のホットプレート上で６０秒間乾燥するという操作を３回繰り返すことで、酸素バリア層Ｂ－５を形成した。形成した酸素バリア層Ｂ－５の厚みは１．０３μｍであった。

[0175] ――――――――――――――――――――――――――――――――

酸素バリア層用塗布液Ｏ－５

――――――――――――――――――――――――――――――――

・クラレ社製エクエバール（登録商標）ＡＱ－４１０４	４．００質量部
・イソプロピルアルコール	７．６８質量部
・水	８８．３２質量部

――――――――――――――――――――――――――――――――

[0176] （５）酸素バリア層Ｂ－６の形成

上記酸素バリア層Ｂ－２に対して、酸素バリア層用塗布液Ｏ－２をスピンコート塗布し、１００℃のホットプレート上で６０秒間乾燥するという操作をさらに２回繰り返すことで、酸素バリア層Ｂ－６を形成した。形成した酸素バリア層Ｂ－６の厚みは３．１２μｍであった。

[0177] （６）酸素バリア層Ｂ－７の形成

市販されているトリアセチルセルロースフィルム（富士フイルム社製、Ｚ－ＴＡＣ）上に、上記酸素バリア層用塗布液Ｏ－２をスピンコート塗布し、１００℃のホットプレート上で６０秒間乾燥するという操作を３回繰り返し、Ｚ－ＴＡＣ上に酸素バリア層を作製した。綜研化学社製粘着剤ＳＫ２０５７を使用して、光学異方性層上にＺ－ＴＡＣ上の酸素バリア層を貼合し、その後トリアセチルセルロースフィルムを剥離することで、酸素バリア層Ｂ－７を形成した。形成した酸素バリア層Ｂ－７の厚みは３．０５μｍであった。

[0178] （７）酸素バリア層Ｂ－８の形成

市販されているトリアセチルセルロースフィルム（富士フイルム社製、Ｚ

－ＴＡＣ）上に、上記酸素バリア層用塗布液Ｏ－２をスピンコート塗布し、１００℃のホットプレート上で６０秒間乾燥し、Ｚ－ＴＡＣ上に酸素バリア層を作製した。光学異方性層からガラスと配向膜Ｐ－１を剥離し、光学異方性層の上記剥離面側に対して、綜研化学社製粘着剤ＳＫ２０５７を使用してＺ－ＴＡＣ上の酸素バリア層を貼合し、その後Ｚ－ＴＡＣを剥離することで、酸素バリア層Ｂ－８を形成した。形成した酸素バリア層Ｂ－８の厚みは０．９９μｍであった。

[0179] 〔水蒸気バリア層の貼合〕

形成した酸素バリア層上に、綜研化学社製粘着剤ＳＫ２０５７を使用して、水蒸気バリア層としてゼオン社製ゼオノアフィルム（登録商標）ＺＢ１２を貼合した。

＜水蒸気透過度の測定＞

水蒸気バリア層の水蒸気透過度は、透湿度測定用試料を用い、ＪＩＳ－Ｚ－０２０８（１９７６）を参考にして、カップ法による透湿度測定を実施した。以下、詳細を説明する。

まず、透湿度測定用試料から直径７０ｍｍの円形試料を切り出した。次に、測定カップ内に乾燥させた２０ｇの塩化カルシウムを入れ、次いで上記円形試料によって蓋をすることにより、蓋付き測定カップを準備した。この蓋付き測定カップを、恒温恒湿槽内にて４０℃、９０％ＲＨの条件で２４時間放置した。上記放置前後での蓋付き測定カップの質量変化から、円形試料の水蒸気透過度（単位：ｇ／（ｍ２・ｄａｙ））を算出した。上記測定を３回実施した後、３回の測定の平均値を算出し、これを水蒸気バリア層の水蒸気透過度とした。

上記測定方法により求められるゼオン社製ゼオノアフィルム（登録商標）ＺＢ１２の４０℃、９０％ＲＨにおける水蒸気透過度が２０ｇ／（m^2・ｄａｙ）以下であった。

[0180] 〔積層体の作製〕

表１に示す構成に基づいて実施例及び比較例の各積層体を作製した。

なお、実施例及び比較例の各積層体の構成は以下の通りである。

実施例１～９の積層体：

酸素バリア層（下側）／光学異方性層／酸素バリア層（上側）

実施例１０の積層体：

酸素バリア層（下側）／光学異方性層／酸素バリア層（上側）／水蒸気バリア層（上側）

比較例１～３の積層体：

酸素バリア層（下側）／光学異方性層

[0181] ［各種測定］

〔酸素バリア層の酸素透過係数等の測定〕

酸素バリア層の酸素透過係数の測定は下記の条件で行った。

酸素透過係数の測定にあたって、Ｂ－１（ガラスに該当）を除く酸素バリア層単独の酸素透過係数は、以下の手順により求めた。

「（６）酸素バリア層Ｂ－７の形成」に倣い、Ｚ－ＴＡＣ上に酸素バリア層を形成した（なお、各酸素バリア層の厚みは、上述した所定の厚みとした（例えば、酸素バリア層Ｂ－２の場合には０．９７μｍ））。次いで、得られた酸素バリア層付きＺ－ＴＡＣの酸素透過係数を以下の手順により求めた。また、別途、Ｚ－ＴＡＣの酸素透過係数についても以下の手順により求め、酸素バリア層付きＺ－ＴＡＣの酸素透過係数をＺ－ＴＡＣの酸素透過係数で除することで、酸素バリア層単独の酸素透過係数を算出した。

試験法：　ＩＳＯ　１５１０５－２（等圧法）

試験機：　ハックウルトラアナリティカル社製酸素濃度計モデル３６００を一部改造した

自作酸素透過性試験機（モコン社 酸素透過性試験機　ＯＸ－ＴＲＡＮ　２／１０型にて検量、校正）

試験温度：　２５℃

試験湿度：　相対湿度　５０％ＲＨ

試験ガス：　空気（酸素分）

[0182] 測定された酸素透過係数について、以下の評価基準に基づいて評価を実施した。

＜評価基準＞

「Ａ」：酸素透過係数が１．０×１０$^{-13}$［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］以下

「Ｂ」：酸素透過係数が１．０×１０$^{-13}$［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］超１．０×１０$^{-12}$［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］以下

「Ｃ」：酸素透過係数が１．０×１０$^{-12}$［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］超

[0183] また、測定された酸素透過係数を膜厚で除した値について、以下の評価基準に基づいて評価を実施した。

「Ａ」：酸素透過係数［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］を膜厚［μｍ］で除した値が、１．０×１０$^{-13}$以下

「Ｂ」：酸素透過係数［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］を膜厚［μｍ］で除した値が、１．０×１０$^{-13}$超１．０×１０$^{-12}$以下

「Ｃ」：酸素透過係数［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］を膜厚［μｍ］で除した値が、１．０×１０$^{-12}$超

[0184] 〔ΔＨＳＰの算出〕

距離ΔＨＳＰ値は、以下の方法で算出した。

[0185] （１）まず、酸素バリア層を構成する主成分、特定トラン化合物、及び他の液晶性化合物の各々について、市販ソフトウェア「ＨＳＰｉＰ」を用いて、ハンセン溶解度パラメータ３つのベクトル（ハンセン溶解度パラメータベクトルの分散項成分：δＤ、ハンセン溶解度パラメータベクトルの極性項成分：δＰ、ハンセン溶解度パラメータベクトルの水素結合項成分：δＨ）を求めた。

なお、酸素バリア層Ｂ－１については、酸素バリア層を構成する主成分をSiO_2としてハンセン溶解度パラメータ３つのベクトルを求めた。

また、酸素バリア層Ｂ－１以外については、樹脂を構成する原料モノマーの各δＤ、δＰ、及びδＨ並びに各原料モノマーの質量分率から求められる平均δＤ、平均δＰ、及び平均δＨを酸素バリア層を構成する主成分のδＤ、δＰ、δＨとみなした。

（２）液晶性組成物が、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の両方を含む場合、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の平均δD_xを以下の式に従い算出した。

平均$\delta D_x = \delta D_1 \times W_1 + \delta D_2 \times W_2 + \cdots \delta D_n \times W_n$

ここで、δD_nは、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物に該当する各化合物のδＤを表し、W_nは、上記各化合物の含有量（質量分率：各化合物の合計含有量に対する、各化合物の含有比）を表す。

例えば、光学異方性層が、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物とを１種ずつ等量で含む場合、平均$\delta D_x = \delta D_1 \times W_1 + \delta D_2 \times W_2$（$\delta D_1$及び$\delta D_2$は、各々、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物のδＤを表し、W_1及びW_2は、０．５を表す。）となる。

[0186] （３）上記（２）と同様の手順に従い、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の平均δP_xと平均δH_xを各々算出した。

[0187] （４）以下の式に従い、距離ΔＨＳＰを導出した。

$\Delta HSP値 = \{4 \times (\delta D_A - \delta D_B)^2 + (\delta P_A - \delta P_B)^2 + (\delta H_A - \delta H_B)^2\}^{0.5}$

ここで、液晶性組成物が特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の両方を含む場合、δD_A、δP_A、δH_Aは、特定トラン化合物及び他の液晶性化合物の、平均δD_x、平均δP_x、及び平均δH_xを各々表す。液晶性組成物が特定トラン化合物のみを含み、且つ他の液晶性化合物を含まない場合、δD_A、δP_A、δH_Aは、特定トラン化合物のδＤ、δＰ、及びδＨを各々表す。また、δD_B、δP_B、δH_Bは、酸素バリア層を構成する主成分のδＤ、δＰ、δＨを表す。

[0188] 得られたΔＨＳＰについて、以下の評価基準により評価を実施した。

＜評価基準＞

「Ａ」：　ΔＨＳＰが５．０ＭＰａ$^{0.5}$以上

「Ｂ」：　ΔＨＳＰが５．０ＭＰａ$^{0.5}$未満

[0189]〔透過率測定〕

酸素バリア層の透過率の測定は下記の条件で行った。

透過率の測定にあたって、Ｂ－１（ガラスに該当）を除く酸素バリア層単独の透過率は、以下の手順により求めた。

「（６）酸素バリア層Ｂ－７の形成」に倣い、Ｚ－ＴＡＣ上に酸素バリア層を形成した（なお、各酸素バリア層の厚みは、上述した所定の厚みとした（例えば、酸素バリア層Ｂ－２の場合には０．９７μｍ））。

次いで、株式会社島津製作所社製の分光光度計ＵＶ－３１００ＰＣを用いて、酸素バリア層付きＺ－ＴＡＣの透過率を測定した。また、その際、別途Ｚ－ＴＡＣの透過率も測定して補正することにより、酸素バリア層単独の波長４００～７００ｎｍの可視光の平均透過率を算出した。なお、測定は、２５℃の環境にて実施した。

上記測定の結果、酸素バリア層Ｂ－１～Ｂ－８の透過率は、いずれも８０％以上であった。

[0190]［評価結果］

〔回折効率の測定方法〕

評価用光源、偏光子、４分の１波長板、光学素子Ｇ（実施例及び比較例の各積層体が該当する。）、及びスクリーンをこの順に配置した評価光学系を用意した。評価用光源として波長６５０ｎｍのレーザーポインタを用い、４分の１波長板としてＴｈｏｒｌａｂ社製ＳＡＱＷＰ０５Ｍ－７００を用いた。４分の１波長板の遅相軸は、偏光子の吸収軸に対して４５°の関係に配置した。また、光学素子Ｇは、下側の酸素バリア層を光源側に向けて配置した。

評価用光源から偏光子、４分の１波長板を透過した光を光学素子Ｇへ、膜面に対し垂直に入射したところ、光学素子を透過した光の一部が回折され、

スクリーン上に複数の明点を確認できた。

スクリーン上の明点に対応する各回折光及び０次光の強度をパワーメータで測定し、下式にて回折効率を算出した。

回折効率＝（１次光強度）／（０次光強度＋１次以外の回折光強度）

[0191]〔耐光性の評価〕

作製した各光学素子（実施例及び比較例の各積層体が該当する。）に対して耐光性試験を実施した。

作製した光学素子に対し、スガ試験機（株）社製スーパーキセノンウェザーメーターＳＸ７５を用いて光照射した。ＵＶカットフィルターとして、富士フイルム社製の紫外線吸収フィルターＳＣ－４０を用い、５００万ｌｘの光を７２時間照射して、耐光性試験を行った。被検体の温度（試験装置内温度）は６３℃に設定した。試験装置内の相対湿度は５０％ＲＨとした。

耐光性試験後の光学素子の外周から中心方向に１ｃｍの点における回折効率を測定し、以下の評価基準に基づいて評価を実施した。試験後の回折効率が高いほど耐光性に優れる。つまり、試験後においても光劣化が抑制されて高い回折効率を示すことを意味する。結果を表１に示す。

「Ａ」：　回折効率が９７％以上である。

「Ｂ」：　回折効率が９５％以上９７％未満である。

「Ｃ」：　回折効率が９０％以上９５％未満である。

「Ｄ」：　回折効率が８０％以上９０％未満である。

「Ｅ」：　回折効率が８０％未満である。

[0192]〔耐久性評価〕

作製した各光学素子（実施例及び比較例の各積層体が該当する。）に対して耐久性試験を実施した。

作製した光学素子に対し、８０℃、相対湿度５０％ＲＨで５００時間経過させて、耐久性試験を行った。耐久性試験後の光学素子外周から中心方向に１ｃｍの点における回折効率を測定し、以下の評価基準に基づいて評価を実施した。試験後の回折効率が高いほど耐久性に優れる。つまり、試験後にお

いても湿熱劣化が抑制されて高い回折効率を示すことを意味する。結果を表１に示す。

「Ａ」：　回折効率が９８％以上である。

「Ｂ」：　回折効率が９５％以上９８％未満である。

「Ｃ」：　回折効率が９５％未満である。

[0193] 表１中、「光学異方性層との直接貼合」欄は、光学異方性層と上側（又は下側）の酸素バリア層との配置状態を示しており、「否」は直接貼合でない場合（換言すると他の層が介在する場合）を表し、「当」は、直接貼合である場合を表す。

表１中、「水蒸気バリア層の有無」欄において、「なし」は水蒸気バリア層を配置しないことを表し、「あり」は、上側の酸素バリア層において、光学異方性層とは反対側の面に水蒸気バリア層を配置したことを表す。

[0194]

[表1]

表1	積層体の構成													評価結果	
	光学異方性層	下側の酸素バリア層					上側の酸素バリア層					水蒸気バリア層の有無	耐光性	耐久性
		種類	酸素透過係数	酸素透過係数を膜厚で除した値	光学異方性層との直接貼合	ΔHSP	種類	酸素透過係数	酸素透過係数を膜厚で除した値	光学異方性層との直接貼合	ΔHSP			
比較例1	H−1	B−1	A	A	否	A	なし	—	—	—	—	なし	E	—
実施例1	H−1	B−1	A	A	否	A	B−2	B	B	当	A	なし	A	—
実施例2	H−1	B−8	B	B	否	A	B−2	B	B	当	A	なし	B	—
実施例3	H−1	B−8	B	B	否	A	B−6	B	A	当	A	なし	A	—
実施例4	H−1	B−8	B	B	否	A	B−7	B	A	否	A	なし	B	—
比較例2	H−2	B−1	A	A	否	—	なし	—	—	—	—	なし	E	C
実施例5	H−2	B−1	A	A	否	A	B−3	C	C	当	A	なし	D	—
実施例6	H−2	B−1	A	A	否	A	B−4	B	B	当	B	なし	C	—
実施例7	H−2	B−1	A	A	否	A	B−2	B	B	当	A	なし	B	B
実施例8	H−2	B−1	A	A	否	A	B−6	B	A	当	A	なし	A	—
実施例9	H−2	B−1	A	A	否	A	B−7	B	A	否	A	なし	B	—
実施例10	H−2	B−1	A	A	否	A	B−2	B	B	当	A	あり	B	A
実施例11	H−2	B−8	B	B	否	A	B−6	B	A	当	A	なし	B	—
実施例12	H−2	B−8	B	B	否	A	B−7	B	A	否	A	なし	C	—
比較例3	H−3	B−1	A	A	否	—	なし	—	—	—	—	なし	E	—
実施例13	H−3	B−1	A	A	否	A	B−5	A	A	当	A	なし	C	—

[0195] 表１の結果から、実施例の積層体によれば、耐光性及び耐久性のいずれに

も優れていることが確認された。

また、実施例の対比から、一対の酸素バリア層の両方において、２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数が１．０×１０$^{-12}$［ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）］以下である場合、耐光性がより向上することが確認された（実施例５等参照）。

また、実施例の対比から、所定式より求められる距離ΔＨＳＰ値を５．０ＭＰａ$^{0.5}$以上とした場合、耐光性がより向上することが確認された（実施例６等参照）。

また、実施例の対比から、積層体が所定物性の水蒸気バリア層を更に備える場合、耐光性がより向上することが確認された（実施例１０等参照）。

また、実施例の対比から、酸素バリア層の少なくとも一方と光学異方性層とを直接接するように配置した場合、耐光性がより向上することが確認された（実施例４及び実施例１２等参照）。

[0196] 一方、比較例の各積層体では、所期の効果が得られなかった。

符号の説明

[0197] １０　積層体

１、２、３　光学異方性層

２Ａ、２Ｂ　酸素バリア層

４Ａ、４Ｂ　水蒸気バリア層

ｘｙ面　シート面

ｚ方向　厚み方向

３０　液晶性化合物

Λ　１周期の長さ

３０Ａ　液晶性化合物３０に由来する光学軸

θ　角度

Ｒ　領域

ｄ　光学異方性層の厚み（膜厚）

P_L　左円偏光

P_R　右円偏光

L_1、L_4、L_6　入射光

L_2、L_5、L_7　透過光

Ｑ１、Ｑ２　絶対位相

Ｅ１、Ｅ２　等位相面

A_1、A_2、A_3　方向

請求の範囲

[請求項1] 液晶性化合物を含む組成物の硬化層からなる光学異方性層と、

前記光学異方性層の両側に配置された一対の酸素バリア層とを有する積層体であって、

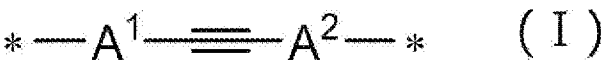
前記光学異方性層は、前記液晶性化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した液晶配向パターンを有し、

前記組成物は、式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、

前記組成物は、前記液晶性化合物として前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含むか、又は、前記組成物が、前記液晶性化合物ではない化合物として前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、

前記酸素バリア層の２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数が、１．０×１０$^{-11}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／（ｃｍ^{2}・ｓ・ｍｍＨｇ）以下である、積層体。

[化1]



（Ｉ）

式（Ｉ）中、Ａ^{1}及びＡ^{2}は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。＊は、結合位置を表す。

[請求項2] 前記組成物が、前記液晶性化合物として前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含む、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、棒状液晶性化合物である、請求項２に記載の積層体。

[請求項4] 前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、重合性液晶性化合物である、請求項２に記載の積層体。

[請求項5] 前記組成物が、前記液晶性化合物として、前記式（Ｉ）で表される

部分構造を有する化合物のみを含むか、又は、

前記組成物が、前記液晶性化合物として、前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物をさらに含み、且つ、前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物の含有量が、前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び前記他の液晶性化合物の合計含有量に対して、５０質量％以上である、請求項２に記載の積層体。

[請求項6] 前記組成物が、前記液晶性化合物として、前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物のみを含む場合、前記酸素バリア層が含む主成分のハンセン溶解度パラメータと、前記光学異方性層中に含まれる前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物のハンセン溶解度パラメータとの距離ΔＨＳＰが、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きく、

前記組成物が、前記液晶性化合物として、前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物と前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物とを含む場合、前記酸素バリア層が含む主成分のハンセン溶解度パラメータと、前記光学異方性層中に含まれる前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び前記他の液晶性化合物の平均ハンセン溶解度パラメータとの距離ΔＨＳＰが、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きい、請求項２に記載に積層体。

[請求項7] 前記一対の酸素バリア層のうちの少なくとも一方が、前記光学異方性層に直接接して配置されている、請求項６に記載の積層体。

[請求項8] 前記組成物が、前記液晶性化合物ではない化合物として前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物を含み、且つ、前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物とは異なる構造の他の液晶性化合物をさらに含む、請求項１に記載の積層体。

[請求項9] 前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物の含有量が、前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び前記他の液晶性化合物の合計含有量に対して、５０質量％以上である、請求項８に記載の

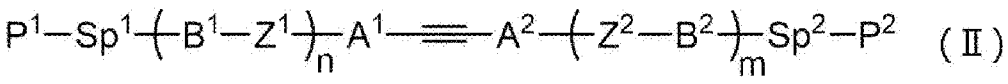
積層体。

[請求項10] 前記酸素バリア層が含む主成分のハンセン溶解度パラメータと、前記光学異方性層中に含まれる前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物及び前記他の液晶性化合物の平均ハンセン溶解度パラメータとの距離ΔＨＳＰが、３．５ＭＰａ$^{0.5}$より大きい、請求項８に記載に積層体。

[請求項11] 前記一対の酸素バリア層のうちの少なくとも一方が、前記光学異方性層に直接接して配置されている、請求項１０に記載の積層体。

[請求項12] 前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、下記式（ＩＩ）で表される化合物である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

[化2]



（Ⅱ）

式（ＩＩ）中、

Ｐ^{1}及びＰ^{2}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、－ＣＮ、－ＮＣＳ、又は重合性基を表す。

Ｓｐ^{1}及びＳｐ^{2}は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。但し、Ｓｐ^{1}及びＳｐ^{2}は、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、及び脂肪族炭化水素環基からなる群より選ばれる少なくとも１つの基を含む２価の連結基を表すことはない。

Ｚ^{1}及びＺ^{2}は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。なお、Ｚ^{1}及びＺ^{2}が複数存在する場合、複数存在するＺ^{1}同士、及び、複数存在するＺ^{2}同士は、各々同一であっても異なっていてもよい。但し、Ｚ^{1}及びＺ^{2}は、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、及び脂肪族炭化水素環基からなる群より選ばれる少なくとも１つの基を含む２価の連結基を表すことはない。

Ａ^{1}及びＡ^{2}は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。

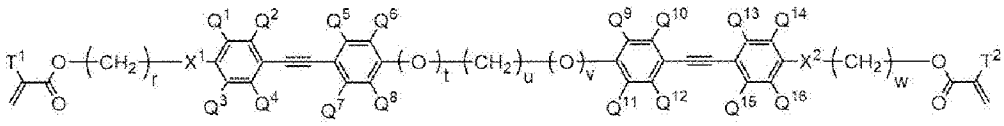
Ｂ[1]及びＢ[2]は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基、又は脂肪族炭化水素環基を表す。なお、Ｂ[1]及びＢ[2]が複数存在する場合、複数存在するＢ[1]同士、及び、複数存在するＢ[2]同士は、各々同一であっても異なっていてもよい。

ｎ及びｍは、各々独立に、０～４の整数を表す。

[請求項13] 前記式（ＩＩ）中、前記Ｐ[1]及び前記Ｐ[2]の少なくとも１つは重合性基である、請求項１２に記載の積層体。

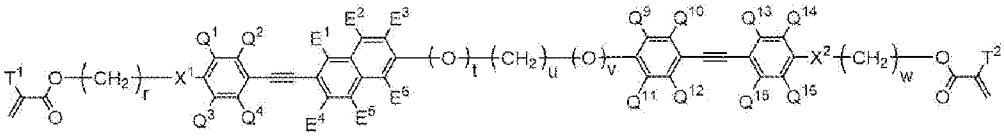
[請求項14] 前記式（Ｉ）で表される部分構造を有する化合物が、下記式（ＩＩＩ）又は（ＩＶ）で表される化合物である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

[化3]



(III)

[化4]



(IV)

式（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）中、

Ｔ[1]及びＴ[2]は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

Ｘ[1]及びＸ[2]は、各々独立に、メチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を表す。

ｒは１～５の整数を表す。

ｔ及びｖは、各々独立に、０又は１を表す。

ｕは、１又は２を表す。

ｗは、１～５の整数を表す。

Ｑ[1]～Ｑ[16]は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

E^1～E^6は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

[請求項15] 波長５５０ｎｍにおける前記組成物のΔｎが０．２１以上である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項16] 前記一対の酸素バリア層の両方において、２５℃、５０％ＲＨにおける酸素透過係数［cm^3・ｃｍ／（cm^2・ｓ・ｍｍＨｇ）］を膜厚［μｍ］で除した値が、１．０×10^{-13}以下である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項17] 前記一対の酸素バリア層の両方において、透過率が７０％以上である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項18] 前記一対の酸素バリア層のうちの一方がガラスであり、他方がガラスではない、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

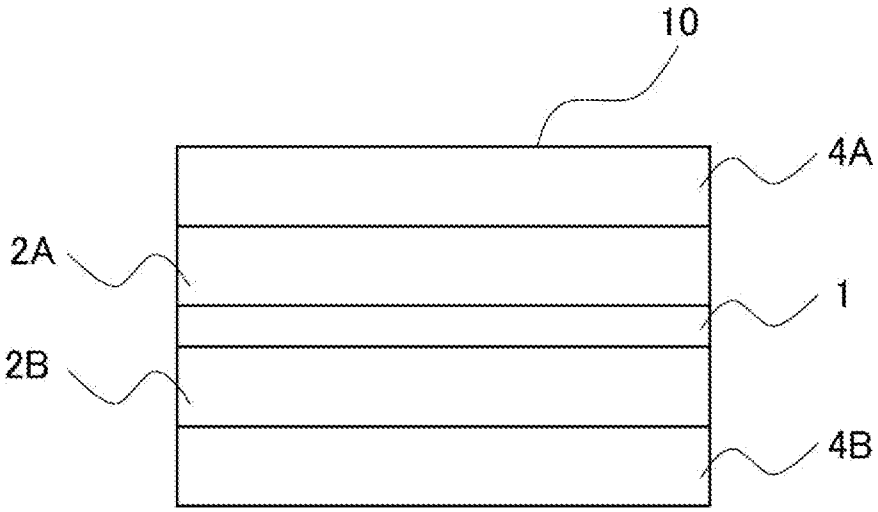
[請求項19] 更に、４０℃、９０％ＲＨにおける水蒸気透過度が１００ｇ／（m^2・ｄａｙ）以下である水蒸気バリア層を有し、

前記水蒸気バリア層は、前記酸素バリア層の前記光学異方性層側とは反対側に配置される、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

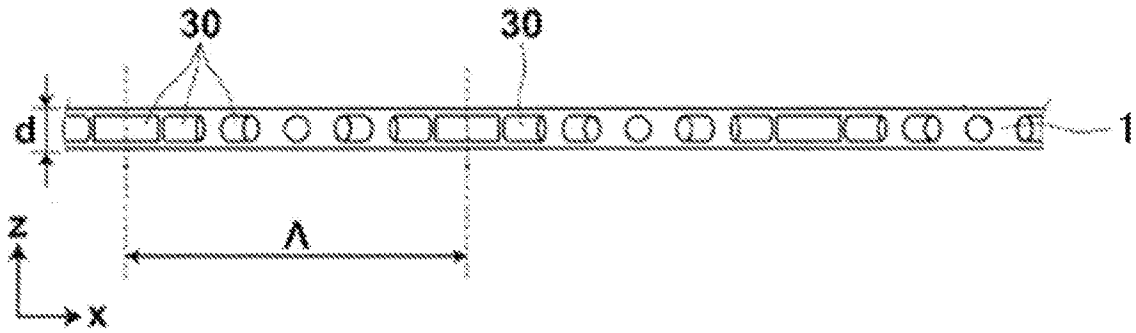
[請求項20] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体を有する、光学素子。

[請求項21] 請求項２０に記載の光学素子と導光板とを含む、導光素子。

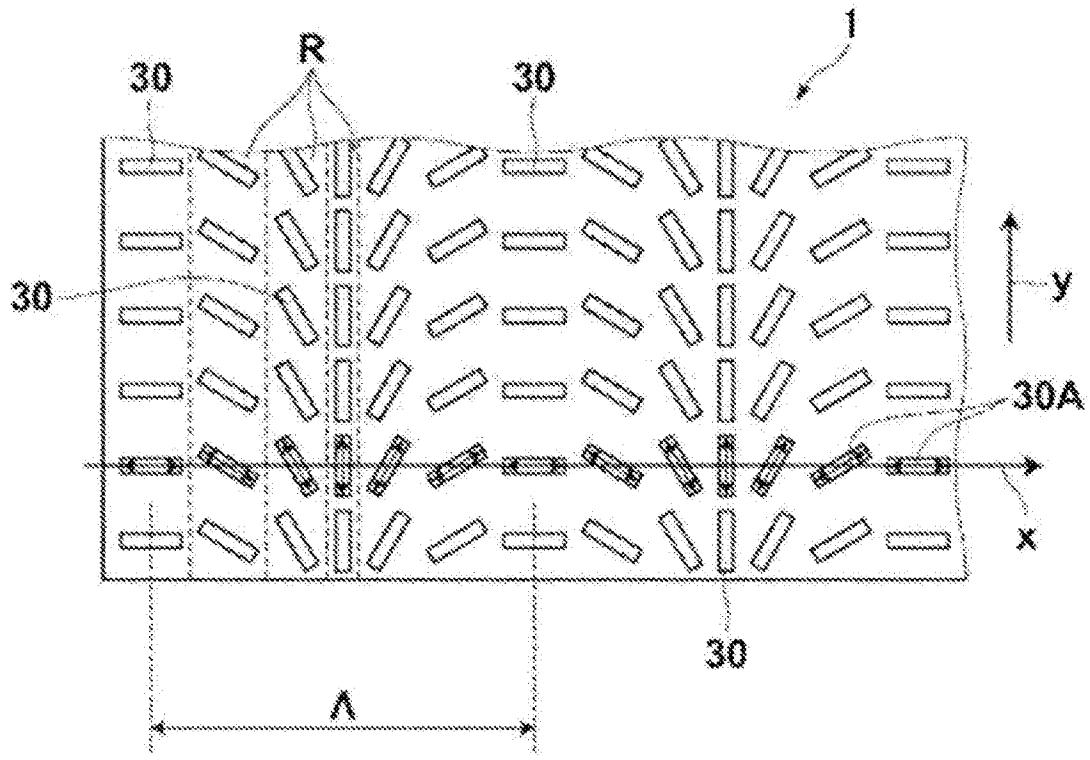
[図1]



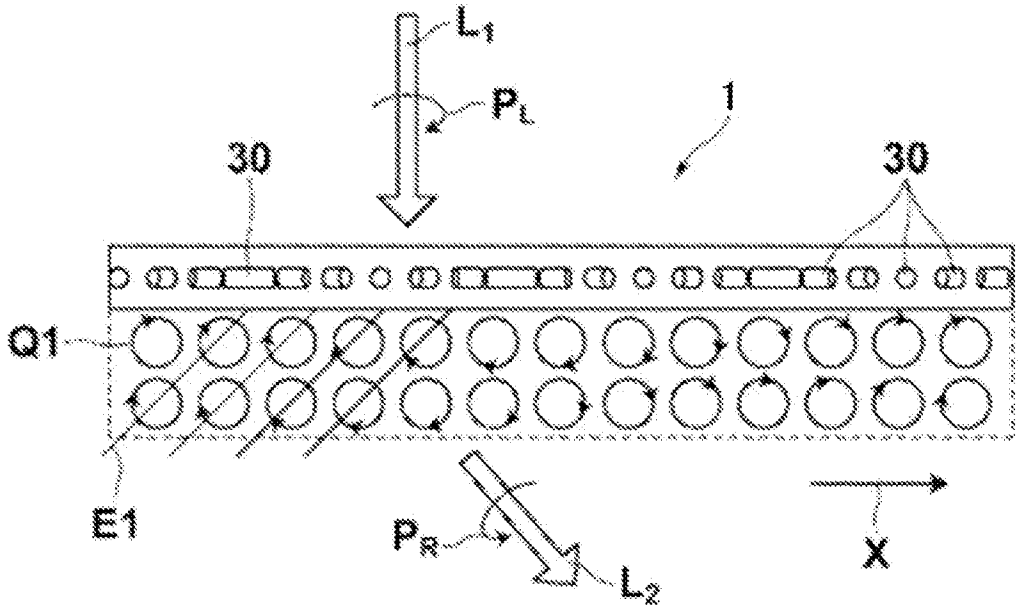
[図2]



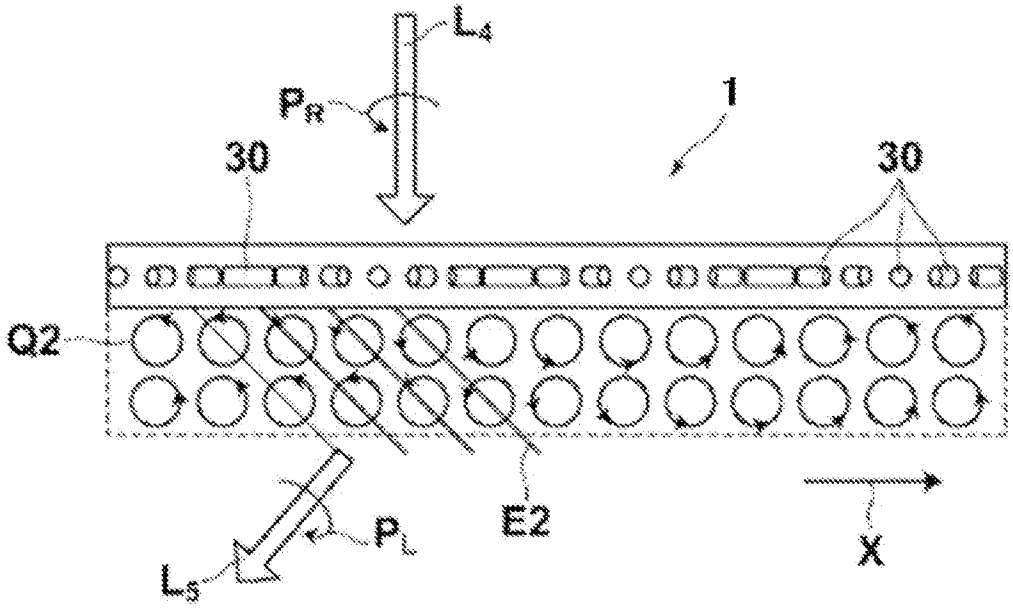
[図3]



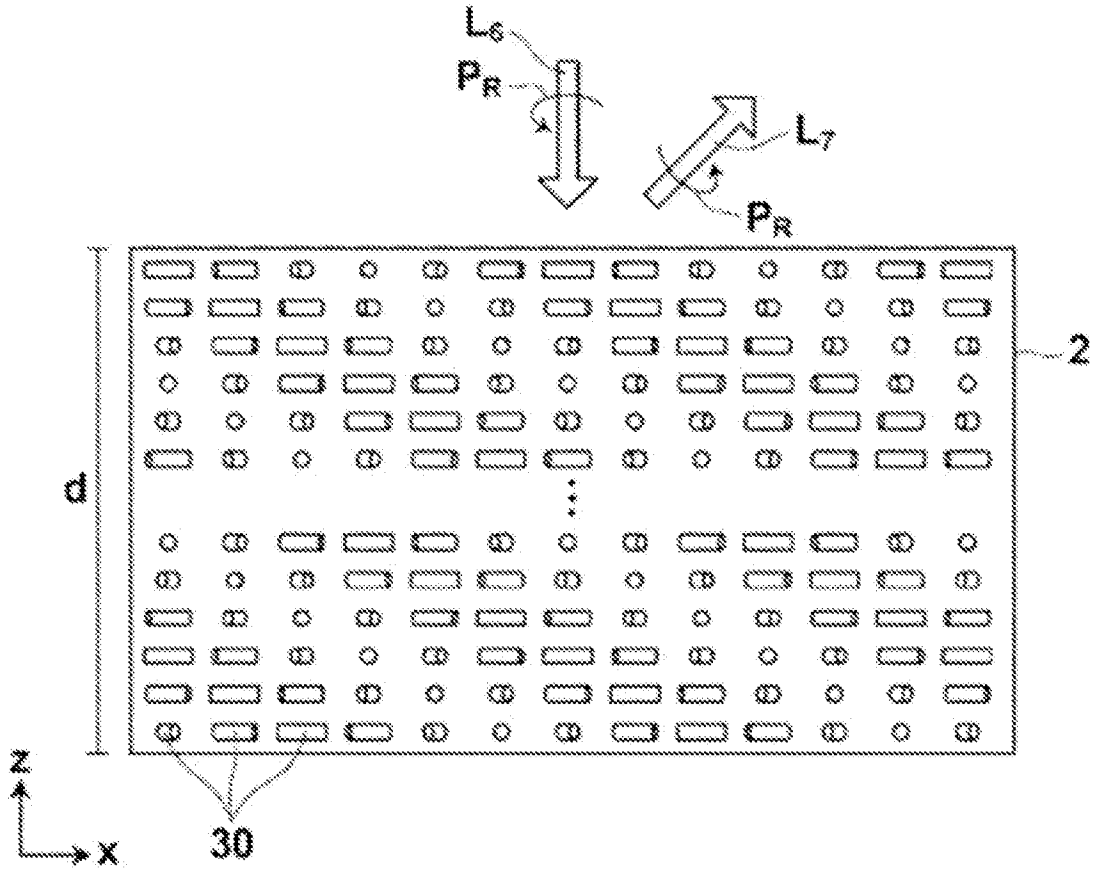
[図4]



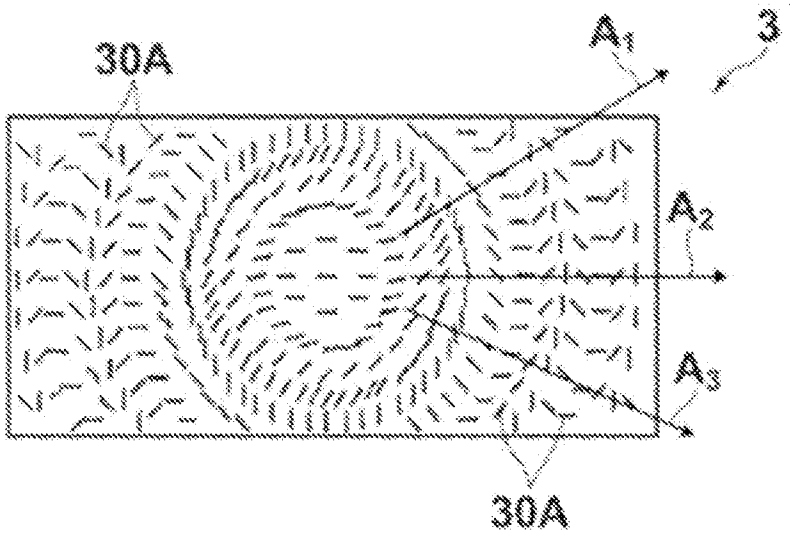
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/046328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/30(2006.01)i; ***B32B 27/00***(2006.01)i; ***C09K 19/18***(2006.01)i; ***C09K 19/30***(2006.01)i; ***C09K 19/34***(2006.01)i; ***C09K 19/38***(2006.01)i; ***G02B 5/18***(2006.01)i
FI: G02B5/30; B32B27/00 B; C09K19/18; C09K19/30; C09K19/34; C09K19/38; G02B5/18

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; B32B27/00; C09K19/18; C09K19/30; C09K19/34; C09K19/38; G02B5/18

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
Y	WO 2018/034216 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 22 February 2018 (2018-02-22) paragraphs [0007]-[0024], [0036]-[0038], [0042]-[0076], [0082], table 1	1-13, 15-21
Y	WO 2020/175448 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 September 2020 (2020-09-03) paragraph [0102]	1-21
Y	WO 2020/022496 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 30 January 2020 (2020-01-30) paragraphs [0007], [0034], [0051], A-1 to A-7, paragraphs [0061]-[0064], [0119]-[0120], [0123]-[0134], [0173], table 2	1-11, 14-21
Y	JP 2008-505235 A (MERCK PATENT GMBH) 21 February 2008 (2008-02-21) paragraphs [0022], [0025], [0112]-[0114]	8-11
Y	JP 9-59219 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 04 March 1997 (1997-03-04) paragraph [0008]	8-11
Y	JP 2019-028196 A (SANRITZ CORP) 21 February 2019 (2019-02-21) paragraph [0064]	19

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 February 2023	**21 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-249222 A (TEIJIN LTD) 14 September 2001 (2001-09-14) paragraphs [0095]-[0096]	19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/046328

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/034216 A1	22 February 2018	US 2019/0177268 A1 paragraphs [0011]-[0078], [0091]-[0099], [0108]-[0164], table 1	
WO 2020/175448 A1	03 September 2020	US 2022/0113461 A1 paragraphs [0256]	
WO 2020/022496 A1	30 January 2020	US 2021/0149098 A1 paragraphs [0010], [0021], [0107]-[0109], [0150], A-1 to A-7, paragraphs [0189]-[0197], [0290], [0293]-[0310], [0366], table 2	
JP 2008-505235 A	21 February 2008	US 2008/0308768 A1 paragraphs [0021], [0024], [0072] WO 2006/002952 A1 EP 2199363 A2 CN 1977031 A KR 10-2007-0032014 A	
JP 9-59219 A	04 March 1997	US 5656198 A column 2, lines 7-24	
JP 2019-028196 A	21 February 2019	(Family: none)	
JP 2001-249222 A	14 September 2001	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/046328

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; B32B 27/00(2006.01)i; C09K 19/18(2006.01)i; C09K 19/30(2006.01)i; C09K 19/34(2006.01)i; C09K 19/38(2006.01)i; G02B 5/18(2006.01)i
FI: G02B5/30; B32B27/00 B; C09K19/18; C09K19/30; C09K19/34; C09K19/38; G02B5/18

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））

G02B5/30; B32B27/00; C09K19/18; C09K19/30; C09K19/34; C09K19/38; G02B5/18

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
Y	WO 2018/034216 A1（富士フイルム株式会社）22.02.2018（2018-02-22） [0007]-[0024],[0036]-[0038],[0042]-[0076],[0082]表1	1-13,15-21
Y	WO 2020/175448 A1（富士フイルム株式会社）03.09.2020（2020-09-03） [0102]	1-21
Y	WO 2020/022496 A1（富士フイルム株式会社）30.01.2020（2020-01-30） [0007],[0034],[0051]A-1~A-7,[0061]-[0064],[0119]-[0120],[0123]-[0134],[0173]表2	1-11,14-21
Y	JP 2008-505235 A（メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフトング）21.02.2008（2008-02-21） [0022],[0025],[0112]-[0114]	8-11
Y	JP 9-59219 A（シチズン時計株式会社）04.03.1997（1997-03-04） [0008]	8-11
Y	JP 2019-028196 A（株式会社サンリッツ）21.02.2019（2019-02-21） [0064]	19

☑ 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	国際調査報告の発送日
07.02.2023	21.02.2023

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）
中村　和正 20 2546

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

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
Y	JP 2001-249222 A (帝人株式会社) 14.09.2001 (2001-09-14) [0095]-[0096]	19

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/JP2022/046328

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/034216 A1	22.02.2018	US 2019/0177268 A1 [0011]-[0078], [0091]-[0099],[0108]- [0164],TABLE1	
WO 2020/175448 A1	03.09.2020	US 2022/0113461 A1 [0256]	
WO 2020/022496 A1	30.01.2020	US 2021/0149098 A1 [0010],[0021],[0107]- [0109],[0150]A-1~A-7, [0189]-[0197],[0290], [0293]-[0310], [0366]TABLE2	
JP 2008-505235 A	21.02.2008	US 2008/0308768 A1 [0021],[0024],[0072] WO 2006/002952 A1 EP 2199363 A2 CN 1977031 A KR 10-2007-0032014 A	
JP 9-59219 A	04.03.1997	US 5656198 A 第2欄第7-24行	
JP 2019-028196 A	21.02.2019	（ファミリーなし）	
JP 2001-249222 A	14.09.2001	（ファミリーなし）	