



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118660811 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 17

(21) 申请号 202380020932.X

(22) 申请日 2023.02.22

(30) 优先权数据

2022-028648 2022.02.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006585 2023.02.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/163072 JA 2023.08.31

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 石井阳大 渡部淳

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 黄志坚

(51) Int.Cl.

B32B 7/022 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

G02B 5/22 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

C09K 19/38 (2006.01)

C09K 19/54 (2006.01)

权利要求书1页 说明书49页

(54) 发明名称

层叠体及其制造方法、装饰膜、物品、装饰面板以及显示装置

(57) 摘要

一种层叠体及其制造方法、以及使用了上述层叠体的装饰膜、物品、装饰面板及显示装置,该层叠体依次具有基材、粘接层及将包含胆甾醇型液晶化合物的液晶层固化而成的第一固化液晶层,上述基材的25℃下的储能模量E1、上述粘接层的25℃下的储能模量E2及上述第一固化液晶层的25℃下的储能模量E3满足 $E1 \geq E3 > E2$,上述E2为 $1.0 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 。

1. 一种层叠体,其依次具有:
基材;
粘接层;及
将包含胆甾醇型液晶化合物的液晶层固化而成的第一固化液晶层,
所述基材的25℃下的储能模量E1、所述粘接层的25℃下的储能模量E2及所述第一固化液晶层的25℃下的储能模量E3满足 $E1 \geq E3 > E2$,
所述E2为 $1.0 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 。
2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,
所述第一固化液晶层的储能模量在25℃~80℃的整个范围内为 $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 以上。
3. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,
所述粘接层的厚度为3μm以上且30μm以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的层叠体,其还具有第二固化液晶层。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的层叠体,其具有至少一个反射带,所述反射带在波长300nm以上且900nm以下的范围内具有反射率的极大值。
6. 根据权利要求5所述的层叠体,其中,
所述反射带中的反射率的极大值为40%以上。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的层叠体,其中,
所述第一固化液晶层中的基于聚合性基团的交联密度为0.8mol/L以上。
8. 一种层叠体的制造方法,其依次包括如下步骤:
准备含有具有聚合性基团的液晶化合物、光学活性化合物及光聚合引发剂的组合物;
在剥离性基材上涂布所述组合物;
使所述组合物通过光固化,形成第一固化液晶层;及
将所述第一固化液晶层经由粘接层层叠在另一基材上,
所述基材的25℃下的储能模量E1、所述粘接层的25℃下的储能模量E2及所述第一固化液晶层的25℃下的储能模量E3满足 $E1 \geq E3 > E2$,
所述E2为 $1.0 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 。
9. 一种装饰膜,其具备权利要求1至7中任一项的层叠体。
10. 一种物品,其具备权利要求1至7中任一项的层叠体。
11. 一种装饰面板,其具备权利要求9所述的装饰膜。
12. 一种显示装置,其具备权利要求11所述的装饰面板。

层叠体及其制造方法、装饰膜、物品、装饰面板以及显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体及其制造方法、装饰膜、物品、装饰面板以及显示装置。

背景技术

[0002] 作为与利用胆甾醇型液晶的层叠体相关的技术,例如,已知有如下技术。

[0003] 国际公开第2020/262474号公开了一种成型用装饰膜,其具有塑料基材及设置在上述塑料基材上且在380nm以上且780nm以下的范围内具有选择反射波长的中心波长的反射层,上述塑料基材的玻璃化转变点+10℃的温度下的上述反射层的弹性模量为0.00001GPa以上且0.5GPa以下。

[0004] 国际公开第2020/175527号公开了一种层叠体,其依次具有保护层、基材、在380nm~2,000nm的波长范围内具有极大反射波长的反射层及粘合剂层,在将上述保护层的弹性模量设为E1、将上述基材的弹性模量设为E2及将上述粘合剂层的弹性模量设为E3的情况下,满足 $E1 \geq E2 > E3$ 的关系。

[0005] 国际公开第2017/018468号公开了一种胆甾醇型树脂层叠体,其依次具备基材、中间层及胆甾醇型树脂层,其中,在将层叠体在130℃下加热8小时前后的胆甾醇型树脂层的反射带中心波长之差为50nm以下。

发明内容

[0006] 发明要解决的技术课题

[0007] 本发明的实施方式所要解决的课题在于提供一种耐弯折性优异的层叠体及其制造方法。

[0008] 本发明的另一实施方式所要解决的问题在于提供一种使用了上述层叠体的装饰膜、物品、装饰面板及显示装置。

[0009] 用于解决技术课题的手段

[0010] 用于解决上述课题的方法包括以下方式。

[0011] <1>一种层叠体,其依次具有基材、粘接层及将包含胆甾醇型液晶化合物的液晶层固化而成的第一固化液晶层,上述基材的25℃下的储能模量E1、上述粘接层的25℃下的储能模量E2及上述第一固化液晶层的25℃下的储能模量E3满足 $E1 \geq E3 > E2$,上述E2为 $1.0 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 。

[0012] <2>根据<1>所述的层叠体,其中,上述第一固化液晶层的储能模量在25℃~80℃的整个范围内为 $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 以上。

[0013] <3>根据<1>或<2>所述的层叠体,其中,上述粘接层的厚度为3μm以上且30μm以下。

[0014] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的层叠体,其还具有第二固化液晶层。<5>根据<1>至<4>中任一项所述的层叠体,其具有至少一个反射带,该反射带在波长300nm以上且900nm以下的范围内具有反射率的极大值。

[0015] <6>根据<5>所述的层叠体,其中,上述反射带中的反射率的极大值为40%以上。

[0016] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的层叠体,其中,上述第一固化液晶层中的基于聚合性基团的交联密度为0.8mol/L以上。

[0017] <8>一种层叠体的制造方法,其依次包括如下步骤:准备含有具有聚合性基团的液晶化合物、光学活性化合物及光聚合引发剂的组合物;在剥离性基材上涂布上述组合物;使上述组合物通过光固化,形成第一固化液晶层;及将上述第一固化液晶层经由粘接层层叠在另一基材上,

[0018] 上述基材的25℃下的储能模量E1、上述粘接层的25℃下的储能模量E2及上述第一固化液晶层的25℃下的储能模量E3满足 $E1 \geq E3 > E2$,上述E2为 $1.0 \times 10^5 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 。

[0019] <9>一种装饰膜,其具备<1>至<7>中任一项的层叠体。

[0020] <10>一种物品,其具备<1>至<7>中任一项的层叠体。

[0021] <11>一种装饰面板,其具备<9>所述的装饰膜。

[0022] <12>一种显示装置,其具备<11>所述的装饰面板。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明的实施方式,能够提供一种耐弯折性优异的层叠体及其制造方法。

[0025] 根据本发明的另一实施方式,能够提供一种使用了上述层叠体的装饰膜、物品、装饰面板及显示装置。

具体实施方式

[0026] 以下,对本发明所涉及的层叠体进行说明。但是,本发明并不限于以下实施方式,可以在本发明的目的范围内进行适当变更来实施。在参考附图说明本发明的实施方式的情况下,有时省略关于重复的构成要素及符号的说明。附图中由相同符号表示的构成要素意味着是相同的构成要素。附图中的尺寸比率不一定表示实际尺寸的比率。

[0027] 关于本发明中的基团(原子团)的标记,未记载有经取代及未经取代的标记包含不具有取代基的基团,并且包含具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0028] 本发明中的“光”是指光化射线或放射线。

[0029] 本发明中的“光化射线”或“放射线”例如是指,汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线及电子束(EB:Electron Beam)等。

[0030] 除非另有说明,本发明中的“曝光”是指,不仅包含基于汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV光等的曝光,还包含基于电子束及离子束等粒子束的曝光。

[0031] 在本发明中,“~”以将记载于其前后的数值作为下限值及上限值而包含的含义使用。

[0032] 在本发明中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

[0033] 在本发明中,树脂成分的重均分子量(Mw)、树脂成分的数均分子量(Mn)及树脂成

分的分散度(还称为分子量分布)(M_w/M_n)被定义为利用基于GPC(Gel Permeation Chromatography:凝胶渗透色谱法)装置(TOSOH CORPORATION制HLC-8120GPC)的GPC测定(溶剂:四氢呋喃、流量(样品注入量): $10\mu\text{L}$ 、管柱:TOSOH CORPORATION制TSK gel Multipore HXL-M、管柱温度: 40°C 、流速: 1.0mL/分钟 、检测器:示差折射率检测器(Refractive Index Detector))获得的聚苯乙烯换算值。

[0034] 在本发明中,在组合物中存在多种对应于各成分的物质(的情况下,除非另有说明,组合物中的各成分的量是指存在于组合物中的所对应的多种物质的合计量。

[0035] 在本说明书的公开中“工序”一词不仅包含独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下只要能够达成工序的所期望的目的,则也包含在本术语中。

[0036] 在本发明中,“总固体成分”是指从组合物的总组成中除去溶剂而得的成分的总质量。并且,“固体成分”是指从组合物的总组成中除去溶剂而得的成分,例如在 25°C 下可以是固体,也可以是液体。

[0037] 在本发明中,“质量%”与“重量%”含义相同,“质量份”与“重量份”含义相同。

[0038] 并且,在本发明中,2个以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0039] <层叠体>

[0040] 本发明所涉及的层叠体依次具有基材、粘接层及将包含胆甾醇型液晶化合物的液晶层固化而成的第一固化液晶层,上述基材的 25°C 下的储能模量 E_1 、上述粘接层的 25°C 下的储能模量 E_2 及上述第一固化液晶层的 25°C 下的储能模量 E_3 满足 $E_1 \geq E_3 > E_2$,上述 E_2 为 $1.0 \times 10^5\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9\text{Pa}$ 。

[0041] 现有的具有固化液晶层的层叠体对弯曲的耐性不充分,存在固化液晶层容易破裂的问题。

[0042] 本发明人等进行详细研究的结果,本发明人发现通过设为上述方式,可以得到耐弯折性优异的层叠体。

[0043] 推测如下:在层叠体中,设为基材的 25°C 下的储能模量 E_1 、粘接层的 25°C 下的储能模量 E_2 及第一固化液晶层的 25°C 下的储能模量 E_3 满足 $E_1 \geq E_3 > E_2$, E_2 为 $1.0 \times 10^5\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9\text{Pa}$,从而施加了弯折等应力时的第一固化液晶层与粘接层之间的变形差被抑制地较小,第一固化液晶层对基材的追随性提高,可以得到耐弯折性优异的层叠体。

[0044] (各层的储能模量及其关联性)

[0045] 本发明所涉及的层叠体中,上述基材的 25°C 下的储能模量 E_1 、上述粘接层的 25°C 下的储能模量 E_2 及上述第一固化液晶层的 25°C 下的储能模量 E_3 满足 $E_1 \geq E_3 > E_2$,从耐弯折性的观点出发,优选为 $E_1 > E_3 > E_2$ 。

[0046] 从耐弯折性的观点出发,上述基材的 25°C 下的储能模量 E_1 优选为 $1.0 \times 10^8\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{11}\text{Pa}$,更优选为 $1.0 \times 10^9\text{Pa} \sim 5.0 \times 10^{10}\text{Pa}$,进一步优选为 $2.0 \times 10^9\text{Pa} \sim 2.0 \times 10^{10}\text{Pa}$,尤其优选为 $3.0 \times 10^9\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{10}\text{Pa}$ 。

[0047] 上述粘接层的 25°C 下的储能模量 E_2 为 $1.0 \times 10^5\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^9\text{Pa}$,从耐弯折性及耐久性的观点出发,优选为 $2.0 \times 10^8\text{Pa} \sim 8.0 \times 10^8\text{Pa}$,更优选为 $4.0 \times 10^8\text{Pa} \sim 6.0 \times 10^8\text{Pa}$ 。

[0048] 从耐弯折性及耐久性的观点出发,上述第一固化液晶层的 25°C 下的储能模量 E_3 优选为 $1.0 \times 10^7\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{11}\text{Pa}$,更优选为 $1.0 \times 10^8\text{Pa} \sim 5.0 \times 10^{10}\text{Pa}$,进一步优选为 $5.0 \times 10^8\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{10}\text{Pa}$,尤其优选为 $1.0 \times 10^9\text{Pa} \sim 5.0 \times 10^9\text{Pa}$ 。

[0049] 并且,从耐弯折性的观点出发,上述第一固化液晶层的储能模量在 $25^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的整个范围内优选为 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 以上,进一步优选为 $1.0 \times 10^8 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{10} \text{Pa}$,尤其优选为 $2.0 \times 10^9 \text{Pa} \sim 5.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 。

[0050] 而且,从耐弯折性的观点出发,上述第一固化液晶层的 80°C 下的储能模量优选为 $1.0 \times 10^6 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{11} \text{Pa}$,更优选为 $1.0 \times 10^7 \text{Pa} \sim 5.0 \times 10^{10} \text{Pa}$,进一步优选为 $1.0 \times 10^8 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{10} \text{Pa}$ 。

[0051] 从耐弯折性的观点出发,上述第一固化液晶层的 80°C 下的储能模量优选大于上述E2。

[0052] 并且,从耐弯折性及耐久性的观点出发,E1-E3的值优选为 0Pa 以上且 $5.0 \times 10^{10} \text{Pa}$ 以下,更优选超过 0Pa 且为 $1.0 \times 10^{10} \text{Pa}$ 以下,进一步优选为 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以上且 $8.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 以下,尤其优选为 $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 以上且 $5.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 以下。

[0053] 而且,从耐弯折性及耐久性的观点出发,E3/E2的值优选为 $1.5 \sim 10^5$,更优选为 $2 \sim 10^3$,进一步优选为 $2 \sim 10^2$,尤其优选为 $2 \sim 10$ 。

[0054] 本发明中的各层的储能模量的测定中,将各试样 $5 \text{mm} \times 25 \text{mm}$ 在 25°C 、相对湿度60%下调湿2小时以上,然后使用动态粘弹性测定装置(Vibron:DVA-225(IT Keisoku Seigyo Co.,Ltd.制)),在夹持间距10mm、升温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 、测定温度范围 $-100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、频率10Hz下测定各层的储能模量。

[0055] 另外,各层的测定可以在层叠体的切断后的截面上进行测定,也可以通过切削等使所测定的层露出并进行测定,也可以在上述层叠体的表面进行测定。

[0056] (反射带)

[0057] 上述层叠体优选具有选择反射性,更优选在一部分波长范围具有反射带。

[0058] 其中,从光亮性及设计性的观点出发,上述层叠体优选具有至少一个在波长300nm以上且900nm以下的范围内具有反射率极大值的反射带,更优选具有至少一个在波长400nm以上且700nm以下的范围内具有反射率极大值的反射带,尤其优选具有至少一个在波长500nm以上且600nm以下的范围内具有反射率极大值的反射带。

[0059] 并且,从光亮性及设计性的观点出发,上述反射带中的反射率的极大值优选为20%以上,更优选为30%以上,进一步优选为40%以上,尤其优选为45%以上。

[0060] 在本发明中,如下测定层叠体的反射率(反射带、反射率的极大值)。

[0061] 使用具备大型积分球装置(例如,JASCO Corporation制的ILV-471)的分光光度计(例如,JASCO Corporation制的V-670),使波长300nm~900nm的光从垂直方向(相对于第一固化液晶层的面成为 90° 的角度)入射,根据所得到的分光光谱得到反射率。

[0062] (基材)

[0063] 本发明所涉及的层叠体具有基材。

[0064] 作为基材,例如可以举出立体成型及嵌件成型这样的成型中使用的基材。从易成型性及耐崩裂性的观点出发,基材优选为树脂基材,优选为树脂膜。

[0065] 作为树脂,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、丙烯酸树脂、氨基甲酸酯树脂、氨基甲酸酯-丙烯酸树脂、聚碳酸酯(PC)、丙烯酸-聚碳酸酯、聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、环烯烃聚合物(COP)及丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚(ABS树脂)。

[0066] 从成型加工性及强度的观点出发,基材优选为包含选自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、丙烯酸树脂、氨基甲酸酯树脂、氨基甲酸酯-丙烯酸树脂、聚碳酸酯及丙烯酸-聚碳酸酯及聚丙烯组成的组中的至少一种树脂的树脂膜,更优选为包含选自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、丙烯酸树脂、聚碳酸酯及丙烯酸-聚碳酸酯树脂组成的组中的至少一种树脂的树脂膜,最优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0067] 基材可以具有单层结构或多层结构。作为优选的层叠膜,例如可以举出丙烯酸树脂/聚碳酸酯树脂的层叠膜。

[0068] 基材可以根据需要而含有添加物。作为添加物,例如可以举出矿物油、烃、脂肪酸、醇、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、金属皂、天然蜡、硅酮等润滑剂、氢氧化镁、氢氧化铝等无机阻燃剂、卤系、磷系等有机阻燃剂、金属粉、滑石、碳酸钙、钛酸钾、玻璃纤维、碳纤维、木粉等有机或无机的填充剂、抗氧化剂、紫外线防止剂、润滑剂、分散剂、偶联剂、发泡剂、着色剂等添加剂、聚烯烃、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚苯醚树脂等除了上述的树脂以外的工程塑料等。

[0069] 基材可以是市售品。作为市售品,例如可以举出TECHNOLLOY(注册商标)系列(丙烯酸树脂膜或丙烯酸树脂/聚碳酸酯树脂层叠膜、SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,LIMITED)ABS薄膜(OKAMOTO INDUSTRIES,INC.)、ABS薄片(SEKISUI SEIKEI CO.,LTD.)、Teflex(注册商标)系列(PET薄膜,Teijin Film Solutions Limited)、LUMIRROR(注册商标)易成型型(PET薄膜,TORAY INDUSTRIES,INC.)及PURE THERMO(聚丙烯膜,Idemitsu Kosan Co.,Ltd.)、COSMOSHINE(注册商标)系列(PET薄膜,TOYOCO CO.,LTD.)。

[0070] 基材的厚度优选为1 μ m以上,更优选为10 μ m以上,进一步优选为20 μ m以上,尤其优选为50 μ m以上。基材的厚度优选为500 μ m以下,更优选为450 μ m以下,尤其优选为200 μ m以下。

[0071] 本发明中的各层的厚度及折射率例如通过使用分光光度计测定在无碱玻璃OA-10G上形成的测定对象层的单独膜的透射光谱,然后进行使用通过透射光谱的测定而得到的透射率和通过光干涉法计算出的透射率的拟合分析来测定。折射率可以使用Kalnew精密折射计(KPR-3000,SHIMADZUCORPORATION)来测定。

[0072] (粘接层)

[0073] 本发明所涉及的层叠体具有粘接层。粘接层例如能够提高基材及各层之间的密合性。

[0074] 粘接层优选包含粘接剂,并且,还可以包含除了粘接剂以外的成分。

[0075] 从耐弯折性的观点出发,粘接层优选与第一固化液晶层相邻。

[0076] 并且,从耐弯折性的观点出发,粘接层的断裂伸长率优选为第一固化液晶层的断裂伸长率以上。粘接层的破断伸长率相对于第一固化液晶层的破断伸长率之比优选为1.0~50,更优选为1.5~30,进一步优选为1.75~20。

[0077] 粘接剂的种类不受限制,粘接剂可以是用于永久性粘接的公知的粘接剂。粘接剂可以是用于临时性粘接的公知的粘接剂。粘接剂优选为在成型中追随第一固化液晶层而拉伸的成分。

[0078] 作为粘接剂,例如可以举出氨基甲酸酯树脂粘接剂、聚酯粘接剂、丙烯酸树脂粘接剂、乙烯乙酸乙烯酯树脂粘接剂、聚乙烯醇粘接剂、聚酰胺粘接剂及硅酮粘接剂。从粘接强度高的观点出发,优选氨基甲酸酯树脂粘接剂或硅酮粘接剂。粘接剂可以是热固性粘接剂。粘接剂可以是紫外线固化性粘接剂。

[0079] 作为粘接剂,例如可以举出粘合剂。即,粘接层可以含有粘合剂作为粘接剂。作为粘合剂,例如可以举出丙烯酸系粘合剂、橡胶系粘合剂及硅酮系粘合剂。作为粘合剂,例如也可以举出“剥离纸·剥离膜及粘合胶带的特性评价与其控制技术、信息机构、2004年、第2章”中记载的丙烯酸类粘合剂、紫外线(UV)固化型粘合剂及硅酮粘合剂。丙烯酸系粘合剂是指包含(甲基)丙烯酸单体的聚合物的粘合剂。含粘接剂层除了含有粘合剂以外,还可以含有增粘剂。作为粘接剂,例如可以举出UVX-6282(TOAGOSEI CO.,LTD.制)、NCF-D692(LINTEC Corporation制)、UF-3007(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.制)。

[0080] 从耐弯折性、粘接性及操作性的观点出发,粘接层的厚度优选为2 μm 以上且50 μm 以下,更优选为3 μm 以上且30 μm 以下,进一步优选为3 μm 以上且15 μm 以下,尤其优选为3 μm 以上且10 μm 以下。

[0081] 粘接层的形成方法不受限制。作为粘接层的形成方法,例如可以举出贴合具有粘接层的膜与第一固化液晶层的方法、贴合单独的粘接层与第一固化液晶层的方法及将含有粘接剂的组合物涂布在液晶层上的方法。

[0082] (第一固化液晶层)

[0083] 本发明所涉及的层叠体具有将包含胆甾醇型液晶化合物的液晶层固化而成的第一固化液晶层。

[0084] 第一固化液晶层优选为至少聚合聚合性化合物而成的层,更优选为至少聚合烯属不饱和化合物而成的层。

[0085] 并且,第一固化液晶层优选为胆甾醇型液晶层。

[0086] “胆甾醇型液晶层”是指具有胆甾醇型液晶特有的分子取向状态的层。以下,有时将“胆甾醇型液晶特有的分子取向状态”称为“胆甾醇型取向状态”或简称为“取向状态”。取向状态可以包括反射右旋圆偏振光的取向状态、反射左旋圆偏振光的取向状态或它们两者。取向状态可以通过聚合及交联这样的方法来固定。

[0087] 从耐弯折性及耐久性的观点出发,第一固化液晶层中的基于聚合性基团的交联密度优选为0.2mol/L以上,更优选为0.5mol/L以上,进一步优选为0.8mol/L以上,尤其优选为0.9mol/L~1.5mol/L。

[0088] 作为上述聚合性基团,不受特别限制,可以使用公知的聚合性基团,但优选为烯属不饱和基团。

[0089] 在聚合性基团为烯属不饱和基团的情况下,通过以下方法来测定第一固化液晶层中的基于聚合性基团的交联密度。在交联密度的测定中,使用JASCO Corporation制FT/IR-4000及以此为标准的测定装置。

[0090] (1) 使用下述计算式计算C=C双键(即,烯属不饱和键)的反应消耗率。

[0091] 式:反应消耗率={ (固化前的C=C双键来源的峰值强度) - (固化后的C=C双键来源的峰值强度) } / (固化前的C=C双键来源的峰值强度)

[0092] (2) 根据处方添加量计算液晶层中的“具有2个以上的聚合性基团的化合物的C=C双键当量(mol/L)/所有化合物的总C=C双键当量(mol/L)”。

[0093] (3) 采用通过将在上述(1)中得到的值乘以在上述(2)中得到的值而得的值作为交联密度。

[0094] 第一固化液晶层优选具有选择反射性。“选择反射性”是指在特定的波长区域存在

选择反射波长。“选择反射波长”是指在将对象物中的透射率的极小值设为 $T_{\min}(\%)$ 的情况下表示下述式所表示的半值透射率($T_{1/2}$, 单位: %)的2个波长的平均值。第一固化液晶层的选择反射波长例如可以在可见光(380nm~780nm)及近红外光(超过780nm且为2,000nm以下)的范围内设定。第一固化液晶层优选在300nm~1,200nm的至少一部分波长区域具有选择反射性,更优选在300nm~900nm的至少一部分波长区域具有选择反射性。

[0095] 式:半值透射率 $T_{1/2}=100-(100-T_{\min})\div 2$

[0096] 作为形成第一固化液晶层的固化前的液晶层的成分,例如可以举出胆甾醇型液晶化合物、光学活性化合物、聚合引发剂、聚合性单体、多官能聚合性化合物、光异构化化合物、交联剂、溶剂及其他添加剂。各成分的方式记载于后述组合物的成分的说明中。作为第一固化液晶层的优选成分,例如可以举出包括源自具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物的结构单元的聚合物、包括源自具有聚合性基团的光学活性化合物的结构单元的聚合物及包括源自具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物的结构单元和源自具有聚合性基团的光学活性化合物的结构单元的聚合物。

[0097] 第一固化液晶层优选为含有胆甾醇型液晶化合物及光学活性化合物的组合物的固化物。组合物例如通过光或热被固化。组合物的优选的固化方法记载于后述层叠体的制造方法的说明中。固化物可以不含具有液晶性的化合物。例如,固化物可以含有通过具有反应性基团的胆甾醇型液晶化合物的聚合或交联而形成的不具有液晶性的化合物。作为组合物的成分,例如可以举出胆甾醇型液晶化合物、光学活性化合物、聚合引发剂、聚合性单体、多官能聚合性化合物、光异构化化合物、交联剂、溶剂及其他添加剂。组合物优选含有胆甾醇型液晶化合物和光学活性化合物。组合物更优选含有胆甾醇型液晶化合物、光学活性化合物及聚合引发剂。以下,对各成分的具体方式进行说明。

[0098] (胆甾醇型液晶化合物)

[0099] 本发明所涉及的层叠体中的第一固化液晶层为将包含胆甾醇型液晶化合物的液晶层固化而成的层。

[0100] 组合物优选含有胆甾醇型液晶化合物。胆甾醇型液晶化合物的种类不受限制。胆甾醇型液晶化合物可以是公知的胆甾醇型液晶化合物。

[0101] 胆甾醇型液晶化合物优选具有反应性基团。反应性基团优选为聚合性基团。作为聚合性基团,例如可以举出自由基聚合性基团及阳离子聚合性基团。从反应性及螺旋间距的固定容易性的观点出发,胆甾醇型液晶化合物优选具有自由基聚合性基团。自由基聚合性基团优选为选自自由乙烯基、丙烯酰基及甲基丙烯酰基组成的组中的至少一种聚合性基团,更优选为选自自由丙烯酰基及甲基丙烯酰基组成的组中的至少一种聚合性基团。

[0102] 胆甾醇型液晶化合物也可以具有2个以上的反应性基团。胆甾醇型液晶化合物也可以具有2种以上的反应性基团。

[0103] 胆甾醇型液晶化合物可以是具有交联机理不同的2种以上的反应性基团的胆甾醇型液晶化合物。交联机理可以是缩合反应、氢键或聚合。2种以上的反应性基团的交联机理中的至少一个优选为聚合。交联机理优选包含2种以上的聚合。作为利用于上述那种交联机理的反应性基团,例如可以举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基、环氧基、氧杂环丁基、乙烯基醚基、羟基、羧基及氨基。

[0104] 具有交联机理不同的2种以上的反应性基团的胆甾醇型液晶化合物可以是能够阶

段性交联的化合物。在各阶段中,与各阶段的交联机理对应的反应性基团进行反应。

[0105] 作为用于使2种以上的反应性基团阶段性交联的方法,例如可以举出改变各阶段中的反应条件的方法。作为反应条件的变更点,例如可以举出温度、光(照射线)的波长及聚合机理。从容易分离反应的观点出发,优选利用聚合机理的差异。聚合机理例如通过聚合引发剂的种类来控制。

[0106] 作为聚合性基团的组合,优选为自由基聚合性基团与阳离子聚合性基团的组合。从反应性容易控制的观点出发,作为聚合性基团的组合,优选自由基聚合性基团为乙烯基或(甲基)丙烯酸基,并且阳离子聚合性基团为环氧基、氧杂环丁基或乙烯基醚基。

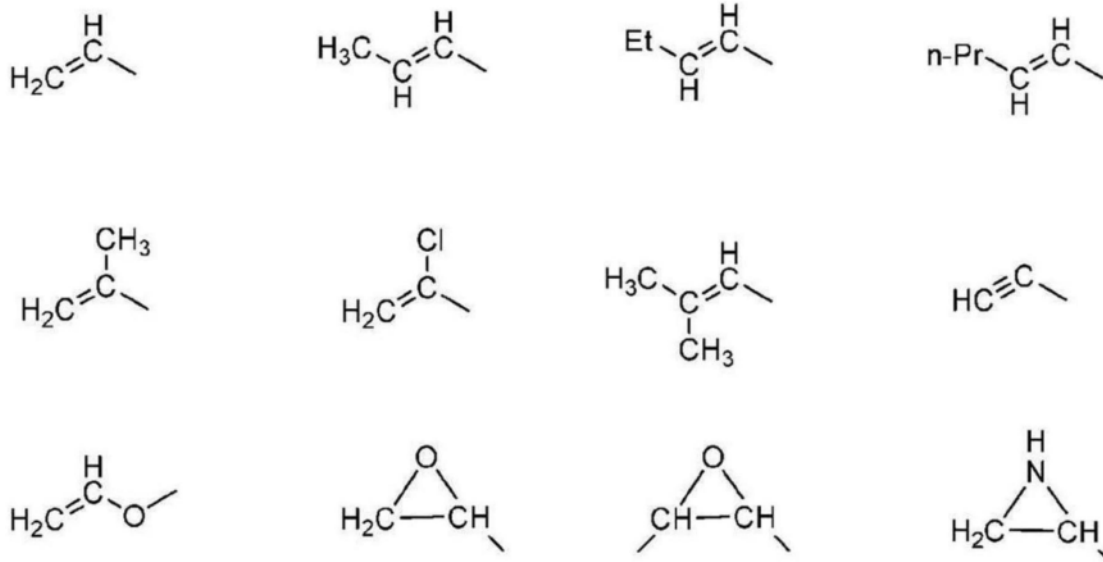
[0107] 并且,作为聚合性基团,优选烯属不饱和基团。

[0108] 从拉伸性及耐热性的观点出发,胆甾醇型液晶化合物优选含有具有1个反应性基团(优选聚合性基团)的胆甾醇型液晶化合物。从拉伸性及耐热性的观点出发,具有1个反应性基团的胆甾醇型液晶化合物的含量相对于胆甾醇型液晶化合物的含量的比例优选为96质量%~100质量%,更优选为97质量%~100质量%,优选为98质量%~100质量%。

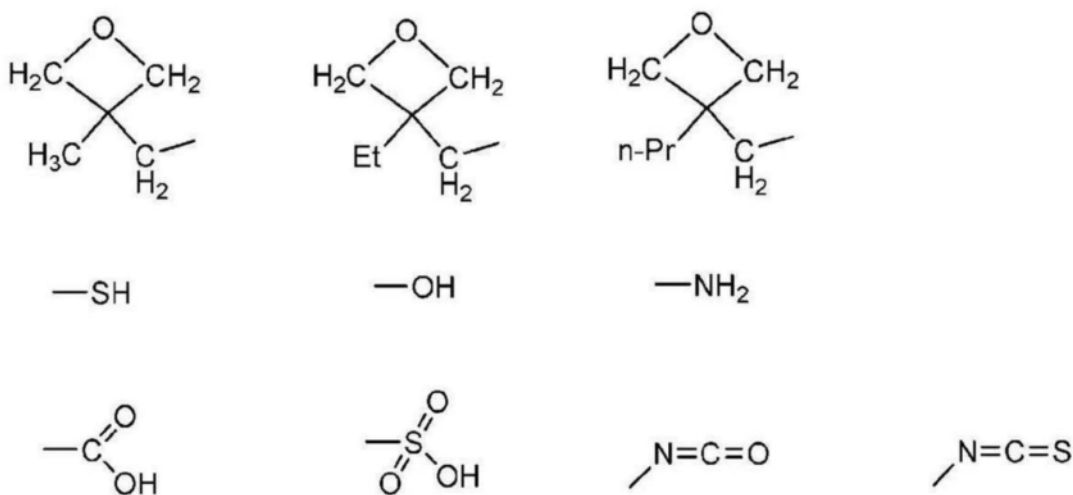
[0109] 从拉伸性及耐热性的观点出发,胆甾醇型液晶化合物优选含有具有1个反应性基团的胆甾醇型液晶化合物和具有2个以上的反应性基团的胆甾醇型液晶化合物。胆甾醇型液晶化合物更优选含有具有1个反应性基团的胆甾醇型液晶化合物和具有2个反应性基团的胆甾醇型液晶化合物。从拉伸性及耐热性的观点出发,具有2个以上的反应性基团的胆甾醇型液晶化合物的含量相对于具有1个反应性基团的胆甾醇型液晶化合物的含量之比以质量基准计优选为0~0.05,更优选为0~0.04,优选为0~0.02。

[0110] 以下示出反应性基团的具体例。其中,反应性基团不限于以下具体例。在以下的具体例中,Et表示乙基,n-Pr表示正丙基。

[0111] [化学式1]



[0112]



[0113] 作为胆甾醇型液晶化合物,例如可以举出棒状胆甾醇型液晶化合物及圆盘状胆甾醇型液晶化合物。棒状胆甾醇型液晶化合物可以是低分子型或高分子型的化合物。圆盘状胆甾醇型液晶化合物可以是低分子型或高分子型的化合物。在本发明中,关于胆甾醇型液晶化合物使用的术语“高分子”是指聚合度为100以上的化合物(高分子物理/相变动力学,土井正男著,第2页,岩波书店,1992)。可以使用2种以上的棒状胆甾醇型液晶化合物、2种以上的圆盘状液晶性化合物或棒状胆甾醇型液晶化合物与圆盘状胆甾醇型液晶化合物的混合物。在2种以上的胆甾醇型液晶化合物中,优选至少一种胆甾醇型液晶化合物具有反应性基团。

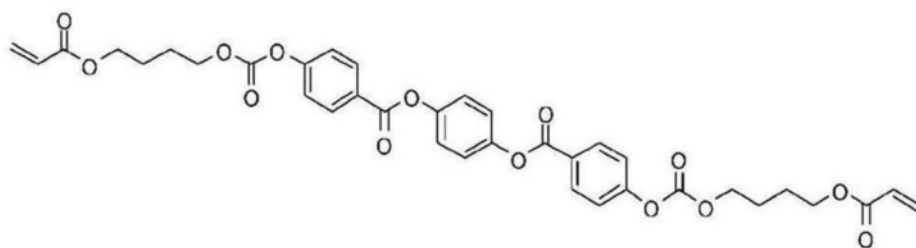
[0114] 胆甾醇型液晶化合物优选为棒状胆甾醇型液晶化合物。作为棒状胆甾醇型液晶化合物,例如可以举出偶氮甲碱类、氧化偶氮类、氰基联苯类、氰基苯酯类、苯甲酸酯类、环己烷羧酸苯酯类、氰基苯基环己烷类、氰基取代的苯基嘧啶类、烷氧基取代的苯基嘧啶类、苯基二噁烷类、二苯乙炔类及烯基环己基苄腈类。作为棒状胆甾醇型液晶化合物,例如,还可以举出具有反应性基团的棒状胆甾醇型液晶化合物的聚合物。作为棒状胆甾醇型液晶化合物,例如,也可以举出日本特开2008-281989号公报、日本特表平11-513019号公报或日本特

表2006-526165号公报中记载的化合物。

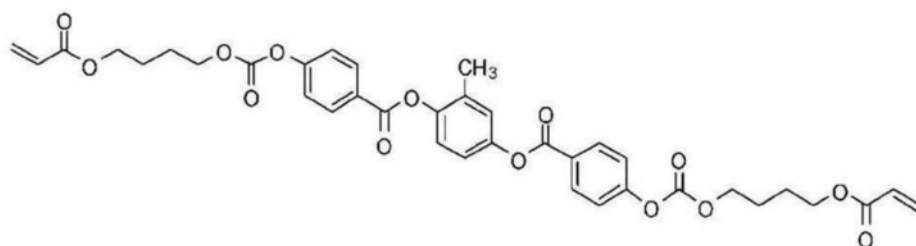
[0115] 以下示出棒状胆甾醇型液晶化合物的具体例。其中,棒状胆甾醇型液晶化合物不限于以下具体例。下述所示的化合物例如通过日本特表平11-513019号公报中记载的方法来合成。

[0116] [化学式2]

I - 1

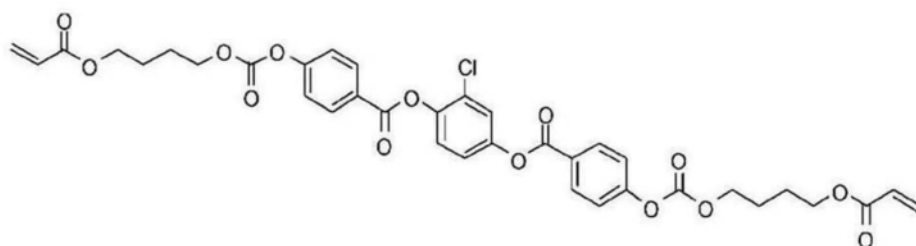


I - 2

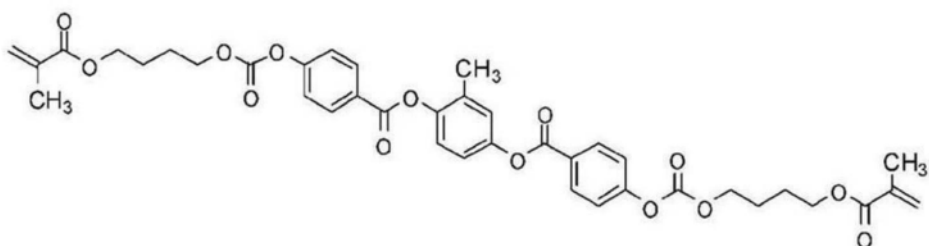


I - 3

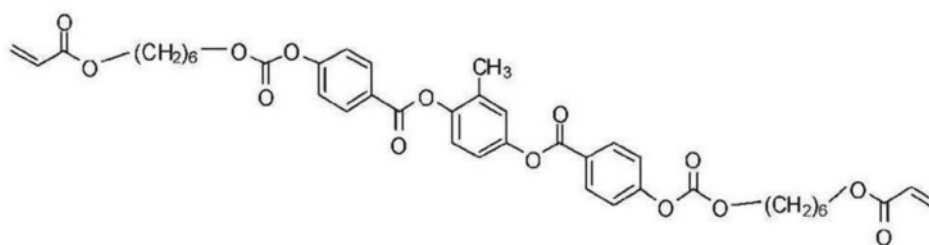
[0117]



I - 4

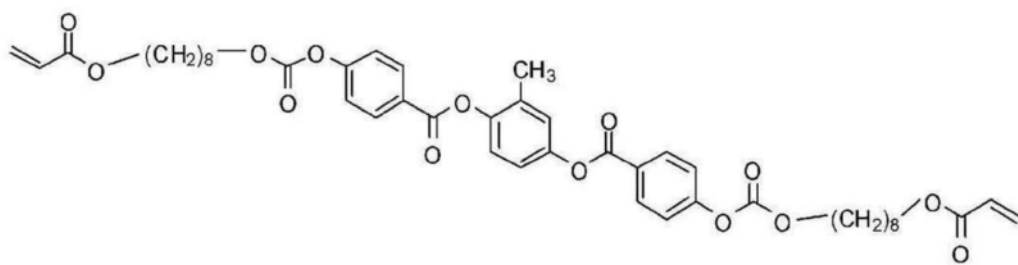


I - 5



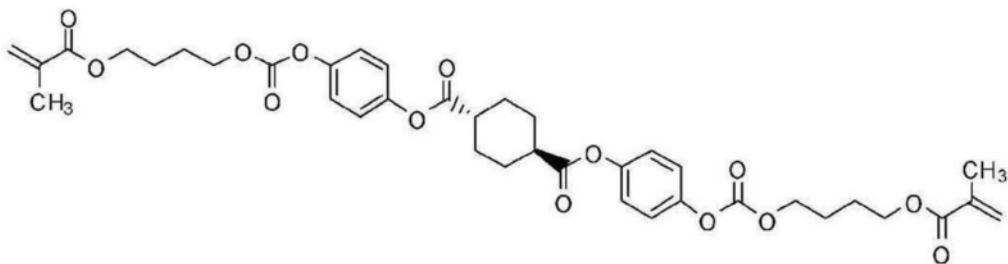
[0118] [化学式3]

I - 6



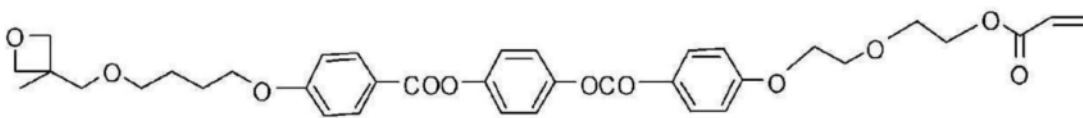
[0119]

I - 7

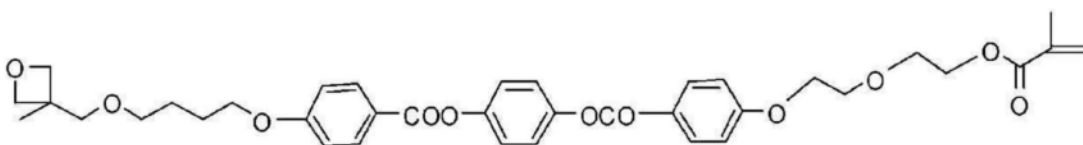


[0120] [化学式4]

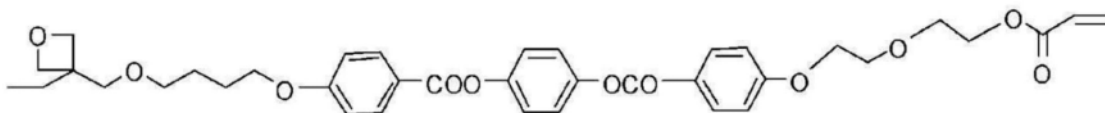
I - 8



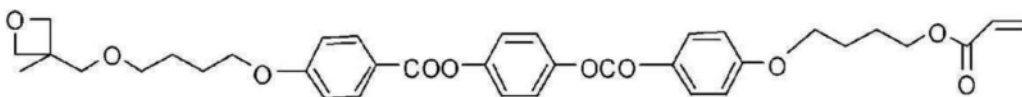
I - 9



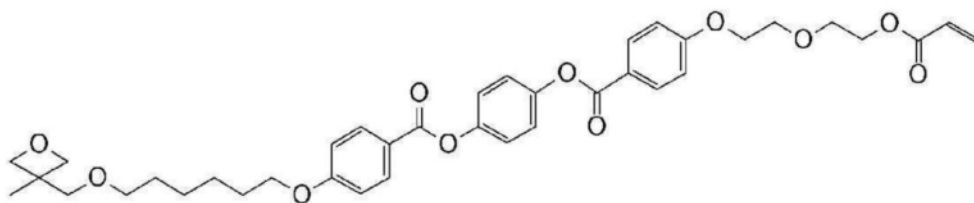
I - 10



I - 1 1



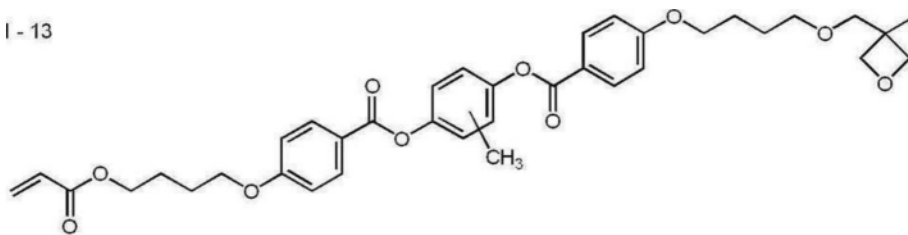
I - 1 2



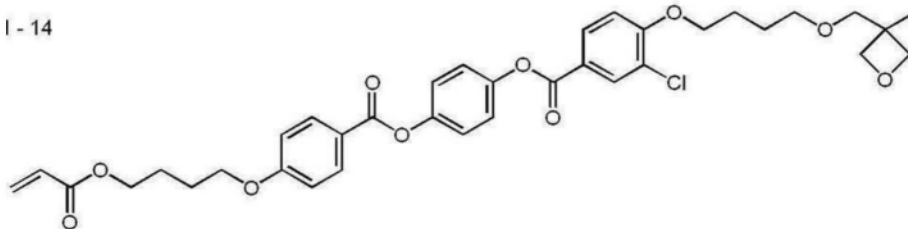
[0122]

[化学式5]

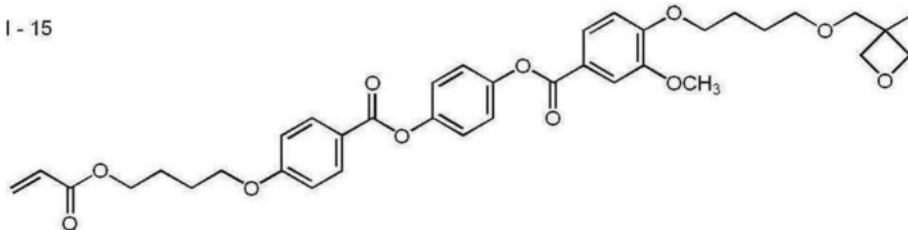
I - 13



I - 14

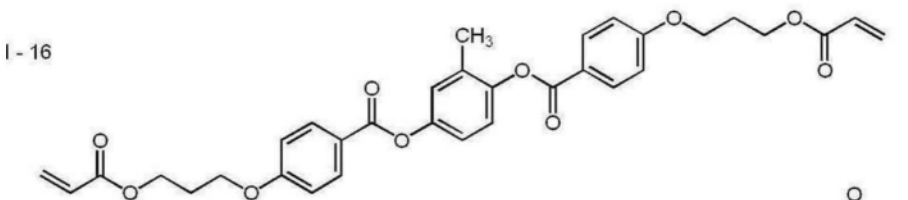


I - 15

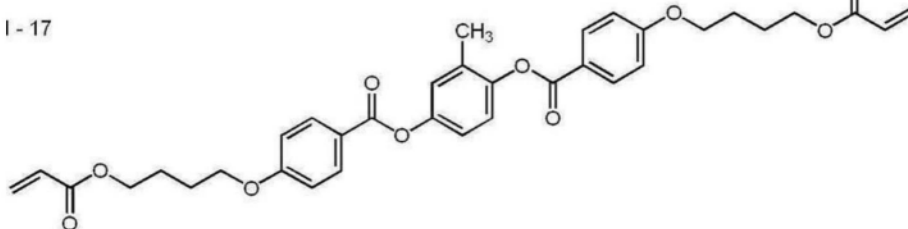


[0123]

I - 16

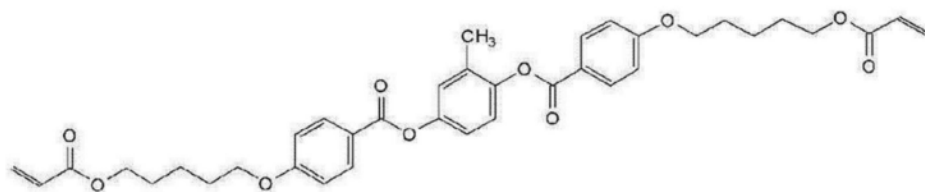


I - 17

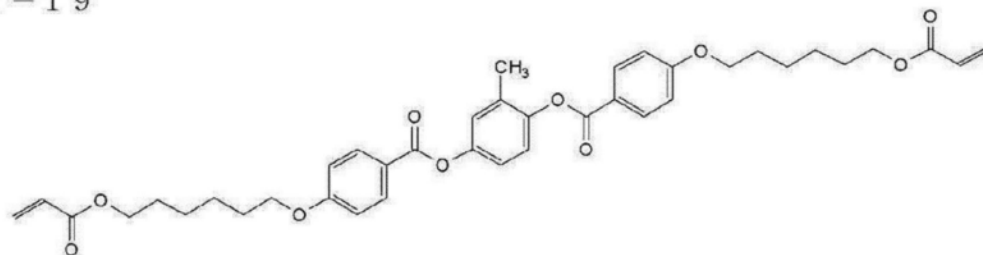


[0124] [化学式6]

I-18

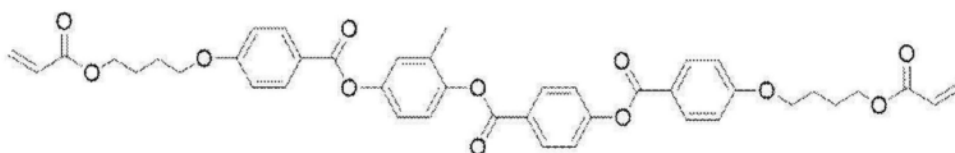


I-19

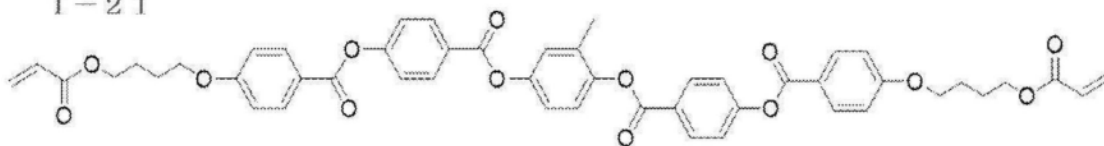


[0125]

I-20

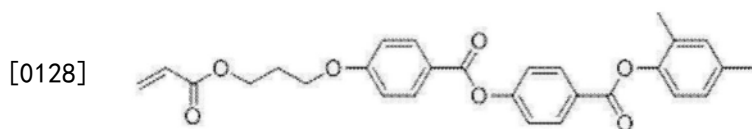


I-21

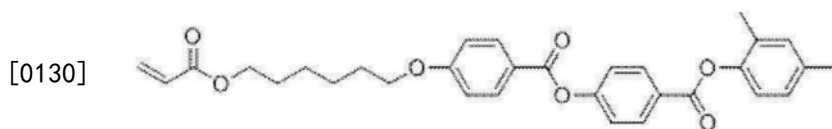


[0126] 作为具有1个聚合性基团的棒状胆甾醇型液晶化合物,例如可以举出如下化合物。以下化学式所示的“Me”是指甲基。

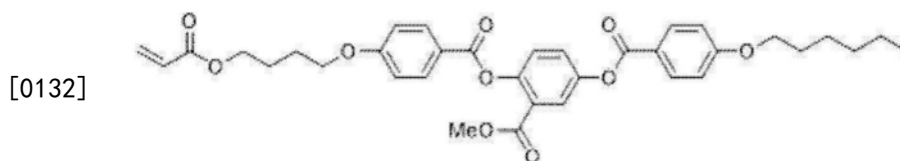
[0127] [化学式7]



[0129] [化学式8]

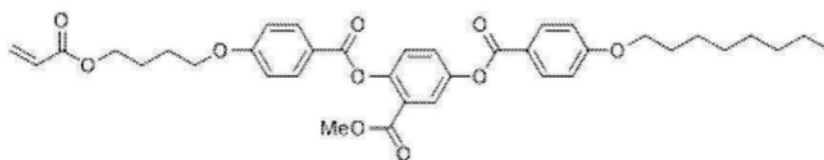


[0131] [化学式9]



[0133] [化学式10]

[0134]



[0135] 作为圆盘状胆甾醇型液晶化合物,例如可以举出如下化合物。

[0136] (1)C.Destrade等人的研究报告,例如,Mol.Cryst.71卷、111页(1981年)中记载的苯衍生物

[0137] (2)C.Destrade等人的研究报告,例如,Mol.Cryst.122卷、141页(1985年)及Physicslett,A,78卷、82页(1990)中记载的三聚茛衍生物

[0138] (3)B.Kohne等人的研究报告,例如,Angew.Chem.96卷、70页(1984年)中记载的环己烷衍生物

[0139] (4)J.M.Lehn等人的研究报告(J.Chem.Comm.,1794页(1985年)及J.Zhang等人的研究报告(J.Am.Chem.Soc.116卷、2655页(1994年))中记载的氮杂冠系或苯乙炔系大环

[0140] 圆盘状胆甾醇型液晶化合物中含有如下液晶化合物,该液晶化合物将上述各种结构设为分子中心的圆盘状的母核,具有直链烷基、烷氧基及取代苯甲酰氧基这样的基团配置成放射线状的结构,显示液晶性,通常被称为圆盘状液晶。若这种化合物的集合体均匀地取向,则出现负单轴性。

[0141] 作为圆盘状胆甾醇型液晶化合物,例如,还可以举出日本特开2008-281989号公报的段落0061~段落0075中记载的化合物。

[0142] 在液晶层中,具有反应性基团的圆盘状胆甾醇型液晶化合物可以在水平取向、垂直取向、倾斜取向及扭转取向这样的取向状态下固定。

[0143] 组合物可以含有1种或2种以上的胆甾醇型液晶化合物。

[0144] 胆甾醇型液晶化合物的含量相对于组合物的固体成分的总质量的比例优选为30质量%~99质量%,更优选为40质量%~99质量%,进一步优选为60质量%~99质量%,尤其优选为70质量%~98质量%。

[0145] (光学活性化合物)

[0146] 组合物优选含有光学活性化合物(也称为“手性试剂”)。光学活性化合物能够诱发胆甾醇型液晶的螺旋结构。例如,光学活性化合物能够调整螺旋间距。

[0147] 光学活性化合物的种类不受限制。光学活性化合物可以是公知的光学活性化合物。光学活性化合物可以根据目标螺旋结构来选择。作为光学活性化合物,例如可以举出液晶器件手册(第3章4-3项,TN,STN用手性试剂,199页,日本学术振兴会第142委员会编,1989)、日本特开2003-287623号公报、日本特开2002-302487号公报、日本特开2002-80478号公报、日本特开2002-80851号公报、日本特开2010-181852号公报及日本特开2014-034581号公报中记载的化合物。

[0148] 光学活性化合物优选具有肉桂酰基。

[0149] 光学活性化合物优选含有不对称碳原子。其中,光学活性化合物可以是不含不对称碳原子的轴不对称化合物或表面不对称化合物。作为轴不对称化合物及表面不对称化合物,例如可以举出联萘、螺烯、对环芳烷及它们的衍生物。

[0150] 光学活性化合物也可以具有反应性基团。反应性基团优选为聚合性基团。聚合性

基团优选为选自烯属不饱和基团、环氧基及氮丙啶基组成的组中的至少一种聚合性基团,更优选为烯属不饱和基团,进一步优选为选自丙烯酸基及甲基丙烯酸基组成的组中的至少一种聚合性基团。光学活性化合物也可以具有2个以上的反应性基团。光学活性化合物也可以具有2种以上的反应性基团。

[0151] 从拉伸性及耐热性的观点出发,光学活性化合物优选含有具有1个聚合性基团的光学活性化合物。在光学活性化合物含有具有1个聚合性基团的光学活性化合物的情况下,从拉伸性及耐热性的观点出发,具有1个聚合性基团的光学活性化合物的含量相对于光学活性化合物的含量的比例优选超过0质量%,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上。上限可以是100质量%。相对于光学活性化合物的含量具有1个聚合性基团的光学活性化合物的含量的比例可以是0质量%~100质量%。

[0152] 组合物优选含有具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物和具有聚合性基团的光学活性化合物。例如,具有聚合性基团的光学活性化合物与具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物的反应能够形成包含源自具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物的结构单元和源自具有聚合性基团的光学活性化合物的结构单元的聚合物。光学活性化合物中的聚合性基团的种类优选与胆甾醇型液晶化合物中的聚合性基团的种类相同。

[0153] 光学活性化合物可以是胆甾醇型液晶化合物。

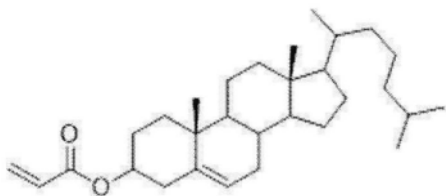
[0154] 从液晶层形成的容易性、螺旋间距的调整容易性及耐弯折性的观点出发,光学活性化合物可以是还作为光学活性化合物发挥作用的光异构化化合物。作为还作为光学活性化合物发挥作用的光异构化化合物,例如可以举出后述的式(CH1)所表示的化合物。

[0155] 作为优选的光学活性化合物,例如可以举出异山梨醇衍生物、异甘露糖醇衍生物及联萘衍生物。

[0156] 以下示出光学活性化合物的具体例。其中,光学活性化合物不限于以下具体例。

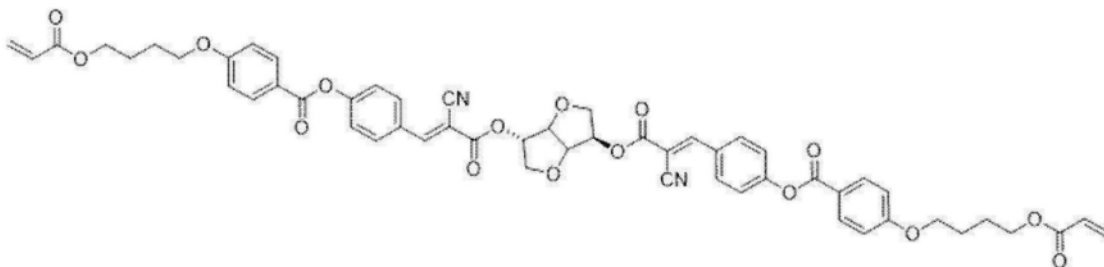
[0157] [化学式11]

[0158]



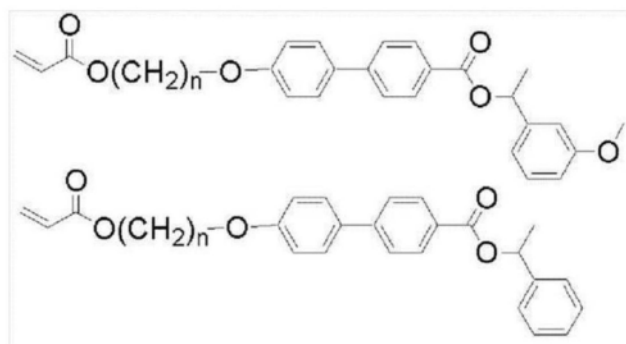
[0159] [化学式12]

[0160]



[0161] [化学式13]

[0162]



[0163] 上述化学式中的 n 表示2~12的整数。从合成成本的观点出发, n 优选为2或4。

[0164] 组合物也可以含有1种或2种以上的光学活性化合物。

[0165] 从液晶层形成的容易性、螺旋间距的调整容易性及耐弯折性的观点出发,光学活性化合物的含量相对于组合物的固体成分的总质量的比例优选为1质量%~20质量%,更优选为2质量%~10质量%,进一步优选为3质量%~9质量%,尤其优选为4质量%~8质量%。

[0166] 从耐折弯性的观点出发,具有聚合性基团的光学活性化合物的含量相对于组合物的固体成分的总质量的比例优选为0.2质量%~15质量%,更优选为0.5质量%~10质量%,进一步优选为1质量%~8质量%,尤其优选为1.5质量%~5质量%。

[0167] 从耐弯折性的观点出发,不具有聚合性基团的光学活性化合物的含量相对于组合物的固体成分的总质量的比例优选为0.2质量%~20质量%,更优选为0.5质量%~10质量%,尤其优选为2质量%~8质量%。

[0168] 螺旋间距以及后述的选择反射波长及其范围例如不仅根据胆甾醇型液晶化合物的种类来调整,还根据光学活性化合物的含量来调整。例如,若液晶层中的光学活性化合物的含量成为2倍,则螺旋间距成为1/2,选择反射波长的中心值也成为1/2。

[0169] (聚合引发剂)

[0170] 组合物优选含有聚合引发剂。

[0171] 聚合引发剂的种类不受限制。聚合引发剂可以是公知的聚合引发剂。聚合引发剂优选为光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,例如可以举出 α -羰基化合物(例如,参考美国专利第2367661号说明书及美国专利第2367670号说明书)、偶姻醚化合物(例如,参考美国专利第2448828号说明书)、 α -烃取代芳香族偶姻化合物(例如,参考美国专利第2722512号说明书)、多核醌化合物(例如,参考美国专利第3046127号说明书及美国专利第2951758号说明书)、三芳基咪唑二聚物与对氨基苯基酮的组合(例如,参考美国专利第3549367号说明书)、吡啶化合物及吩嗪化合物(例如,参考日本特开昭60-105667号公报及美国专利第4239850号说明书)、噁二唑化合物(例如,参考美国专利第4212970号说明书)。

[0172] 作为光聚合引发剂,例如可以举出光自由基聚合引发剂及光阳离子聚合引发剂。作为优选的光自由基聚合引发剂,例如可以举出 α -羟烷基苯酮化合物、 α -氨基烷基苯酮化合物、酰基氧化膦化合物、噻吨酮化合物及肟酯化合物。作为优选的光阳离子聚合引发剂,例如可以举出碘盐化合物及铈盐化合物。

[0173] 组合物也可以含有1种或2种以上的聚合引发剂。

[0174] 从螺旋间距的调整容易性、聚合速度及固化后的液晶层的强度的观点出发,聚合

引发剂的含量相对于组合物的固体成分的总质量的比例优选为0.05质量%~10质量%,更优选为0.05质量%~5质量%,进一步优选为0.1质量%~4质量%,尤其优选为0.2质量%~3质量%。

[0175] (聚合性单体)

[0176] 组合物也可以含有聚合性单体。聚合性单体能够促进胆甾醇型液晶化合物的交联。

[0177] 作为聚合性单体,例如可以举出具有2个以上的烯属不饱和基团且通过光的照射而加成聚合的单体或低聚物。

[0178] 作为聚合性单体,例如可以举出具有烯属不饱和基团的化合物。

[0179] 作为聚合性单体,可以举出单官能丙烯酸酯、单官能甲基丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯及多官能甲基丙烯酸酯。

[0180] 作为聚合性单体,例如可以举出聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。

[0181] 作为聚合性单体,具体而言,例如可以举出聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)氰脲酸酯及甘油三(甲基)丙烯酸酯。

[0182] 作为聚合性单体,例如可以举出在三羟甲基丙烷、甘油等多官能醇上加成环氧乙烷或环氧丙烷之后进行(甲基)丙烯酸酯化而形成的化合物。

[0183] 作为聚合性单体,例如可以举出日本特公昭48-41708号公报、日本特公昭50-6034号公报及日本特开昭51-37193号公报中记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类。

[0184] 并且,作为聚合性单体,例如可以举出日本特开昭48-64183号公报、日本特公昭49-43191号公报及日本特公昭52-30490号公报中记载的聚酯丙烯酸酯类。

[0185] 而且,作为聚合性单体,例如可以举出环氧树脂和(甲基)丙烯酸的反应生成物即环氧丙烯酸酯类。

[0186] 作为优选的聚合性单体,可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0187] 并且,作为优选的聚合性单体,例如可以举出日本特开平11-133600号公报中记载的“聚合性化合物B”。

[0188] 聚合性单体可以是阳离子聚合性单体。作为阳离子聚合性单体,例如可以举出日本特开平6-9714号公报、日本特开2001-31892号公报、日本特开2001-40068号公报、日本特开2001-55507号公报、日本特开2001-310938号公报、日本特开2001-310937号公报及日本特开2001-220526号公报中记载的环氧化合物、乙烯基醚化合物及氧杂环丁烷化合物。

[0189] 作为环氧化合物,例如可以举出芳香族环氧化物、脂环式环氧化物及脂肪族环氧化物。

[0190] 作为芳香族环氧化物,可以举出双酚A的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚、双酚A的环氧烷加合物的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚、氢化双酚A的二缩水甘油醚或多缩水甘油

醚、氢化双酚A的环氧烷加合物的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚及酚醛清漆型环氧树脂。作为环氧烷,例如可以举出环氧乙烷及环氧丙烷。

[0191] 作为脂环式环氧化合物,例如可以举出,通过用氧化剂(例如,过氧化氢及过酸)将具有环烷烃环(例如,环己烯及环戊烯环)的化合物环氧化而得到的含环己烯氧化物的化合物或含环戊烯氧化物的化合物。

[0192] 作为脂肪族环氧化物,例如可以举出脂肪族多元醇的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚及脂肪族多元醇的环氧烷加合物的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚。作为脂肪族环氧化物,例如可以举出亚烷基二醇的二缩水甘油醚(例如,乙二醇的二缩水甘油醚、丙二醇的二缩水甘油醚及1,6-己二醇的二缩水甘油醚)。作为脂肪族环氧化物,例如可以举出多元醇的多缩水甘油醚(例如,甘油的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚及甘油的环氧烷加合物的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚)。作为脂肪族环氧化物,例如可以举出聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚(例如,聚乙二醇或其环氧烷加合物的二缩水甘油醚及聚丙二醇或其环氧烷加合物的二缩水甘油醚)。作为环氧烷,例如可以举出环氧乙烷及环氧丙烷。

[0193] 作为阳离子聚合性单体,例如可以举出单官能或2官能的氧杂环丁烷单体。例如,优选使用3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(例如,TOAGOSEI CO.,LTD.制OXT101)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基甲基]苯(例如,TOAGOSEI CO.,LTD.制OXT121)、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷(例如,TOAGOSEI CO.,LTD.制OXT211)、二(1-乙基-3-氧杂环丁基)甲基醚(例如,TOAGOSEI CO.,LTD.制OXT221)、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷(例如,TOAGOSEI CO.,LTD.制OXT212)。尤其优选3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷及二(1-乙基-3-氧杂环丁基)甲基醚。也可以使用日本特开2001-220526号公报及日本特开2001-310937号公报中记载的单官能或多官能氧杂环丁烷化合物。

[0194] (多官能聚合性化合物)

[0195] 组合物也可以含有多官能聚合性化合物。多官能聚合性化合物可以有助于抑制成型后的反射率变化。

[0196] 作为多官能聚合性化合物,例如可以举出具有2个以上的烯属不饱和基团且不具有环状醚基的胆甾醇型液晶化合物、具有2个以上的环状醚基且不具有烯属不饱和基团的胆甾醇型液晶化合物、具有2个以上的烯属不饱和基团和2个以上的环状醚基的胆甾醇型液晶化合物、具有2个以上的聚合性基团的光学活性化合物及交联剂。

[0197] 作为优选的烯属不饱和基团,例如可以举出(甲基)丙烯酸基。作为更优选的烯属不饱和基团,例如可以举出(甲基)丙烯酰氧基。

[0198] 作为优选的环状醚基,例如可以举出环氧基及氧杂环丁基。作为更优选的环状醚基,例如可以举出氧杂环丁基。

[0199] 多官能聚合性化合物优选含有选自具有2个以上的烯属不饱和基团且不具有环状醚基的胆甾醇型液晶化合物、具有2个以上的环状醚基且不具有烯属不饱和基团的胆甾醇型液晶化合物及具有2个以上的聚合性基团的光学活性化合物组成的组中的至少一种化合物,更优选含有具有2个以上的聚合性基团的光学活性化合物。

[0200] 组合物也可以含有1种或2种以上的多官能聚合性化合物。

[0201] 从耐弯折性的观点出发,多官能聚合性化合物的含量相对于组合物的固体成分的

总质量的比例优选为0.5质量%~70质量%,更优选为1质量%~50质量%,进一步优选为1.5质量%~20质量%,尤其优选为2质量%~10质量%。

[0202] (光异构化化合物)

[0203] 组合物也可以含有光异构化化合物。

[0204] 光异构化化合物的种类不受限制。光异构化化合物可以是公知的光异构化化合物。从抑制成型后的反射率变化及异构化结构的维持性的观点出发,优选立体结构通过曝光而变化的化合物。

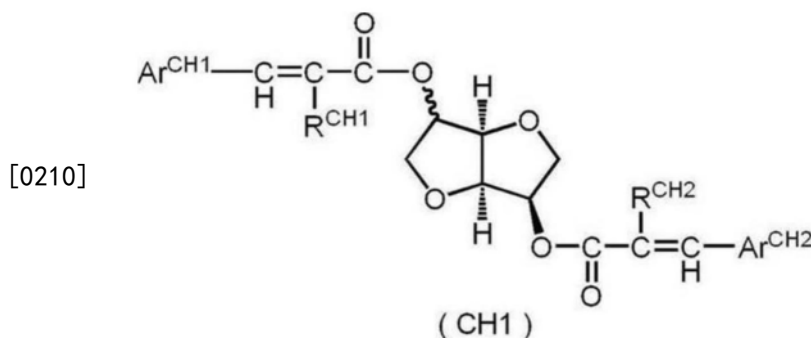
[0205] 光异构化化合物具有光异构化结构。从抑制成型后的反射率变化、光异构化容易性及异构化结构的维持性的观点出发,光异构化化合物优选具有立体结构通过曝光而变化的结构,更优选具有EZ构型通过曝光而异构化的2取代以上的烯属不饱和键,尤其优选具有EZ构型通过曝光而异构化的2取代的烯属不饱和键。EZ构型的异构化包括顺反(cis-trans)异构化。2取代的烯属不饱和键优选为被芳香族基团和酯键取代的烯属不饱和键。

[0206] 从抑制成型后的反射率变化、光异构化容易性及异构化结构的维持性的观点出发,光异构化化合物优选具有2个以上的光异构化结构。光异构化化合物中的光异构化结构的数量优选为2个~4个,更优选为2个。

[0207] 光异构化化合物优选为还作为已叙述的光学活性化合物发挥作用的光异构化化合物。还作为光学活性化合物发挥作用的光异构化化合物优选为波长313nm处的摩尔吸光系数为30,000以上的光学活性化合物。

[0208] 作为还作为光学活性化合物(也称为手性试剂)发挥作用的光异构化化合物,例如可以举出下述式(CH1)所表示的化合物。式(CH1)所表示的化合物可以根据光照射时的光量来改变螺旋间距(扭转力、螺旋的扭转角)这样的取向结构。并且,式(CH1)所表示的化合物是2个烯属不饱和键中的EZ构型能够通过曝光而异构化的化合物。

[0209] [化学式14]



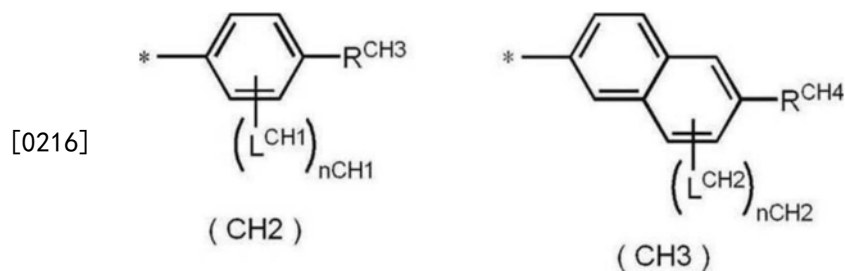
[0211] 式(CH1)中, Ar^{CH1} 及 Ar^{CH2} 分别独立地表示芳基或杂芳香环基, R^{CH1} 及 R^{CH2} 分别独立地表示氢原子或氰基。

[0212] 式(CH1)中的 Ar^{CH1} 及 Ar^{CH2} 分别独立地优选为芳基。芳基可以具有取代基。作为取代基,例如优选为卤素原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、羟基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基、羧基、氰基或杂环基,更优选为卤素原子、烷基、烯基、烷氧基、羟基、酰氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基。

[0213] 芳基的总碳原子数优选为6~40,更优选为6~30。

[0214] Ar^{CH1} 及 Ar^{CH2} 分别独立地优选为下述式(CH2)或下述式(CH3)所表示的芳基。

[0215] [化学式15]



[0217] 式(CH2)及式(CH3)中, R^{CH3} 及 R^{CH4} 分别独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、杂环基、烷氧基、羟基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基、羧基或氰基, L^{CH1} 及 L^{CH2} 分别独立地表示卤原子、烷基、烷氧基或羟基, $nCH1$ 表示0~4的整数, $nCH2$ 表示0~6的整数,*表示与式(CH1)中的烯属不饱和键的键合位置。

[0218] 式(CH2)及式(CH3)中的 R^{CH3} 及 R^{CH4} 分别独立地优选为氢原子、卤素原子、烷基、烯基、芳基、烷氧基、羟基、烷氧基羰基、芳氧基羰基或酰氧基,更优选为烷氧基、羟基或酰氧基,尤其优选为烷氧基。

[0219] 式(CH2)及式(CH3)中的 L^{CH1} 及 L^{CH2} 分别独立地优选为碳原子数1~10的烷氧基或羟基。

[0220] 式(CH2)中的 $nCH1$ 优选为0或1。

[0221] 式(CH3)中的 $nCH2$ 优选为0或1。

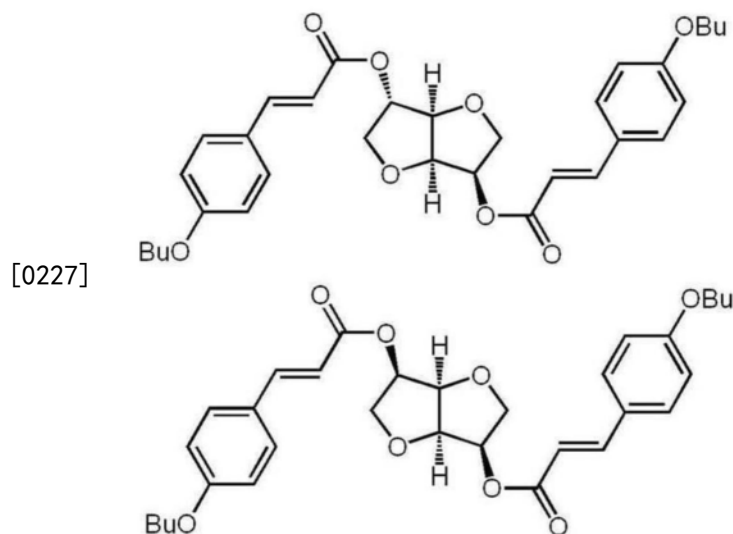
[0222] 式(CH1)的 Ar^{CH1} 及 Ar^{CH2} 中的杂芳香环基可以具有取代基。作为取代基,例如优选为卤素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、羟基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基或氰基,更优选为卤素原子、烷基、烯基、芳基、烷氧基或酰氧基。杂芳香环基的总碳原子数优选为4~40,更优选为4~30。作为杂芳香环基,优选为吡啶基、嘧啶基、呋喃基或苯并呋喃基,更优选为吡啶基或嘧啶基。

[0223] 式(CH1)中的 R^{CH1} 及 R^{CH2} 优选分别独立地优选为氢原子。

[0224] 以下示出优选的光异构化化合物的具体例。在以下的具体例中,Bu表示正丁基。

[0225] 在以下化合物中,各烯属不饱和键的立体构型为E体(反式异构(trans)体),通过曝光变为Z体(顺式异构(cis)体)。

[0226] [化学式16]



[0228] 组合物也可以含有1种或2种以上的光异构化化合物。

[0229] 从耐弯折性的观点出发,光异构化化合物的含量相对于组合物的固体成分的总质量的比例优选为1质量%~20质量%,更优选为2质量%~10质量%,进一步优选为3质量%~9质量%,尤其优选为4质量%~8质量%。

[0230] (交联剂)

[0231] 组合物也可以含有交联剂。交联剂可以提高固化后的液晶层的强度及耐久性。

[0232] 交联剂的种类不受限制。交联剂可以是公知的交联剂。交联剂优选为利用紫外线、热气或湿气固化的化合物。

[0233] 作为交联剂,例如可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等多官能丙烯酸酯化合物;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、乙二醇二缩水甘油醚、3',4'-环氧基环己基甲基3,4-环氧基环己烷羧酸酯等环氧化合物;2-乙基己基氧杂环丁烷、亚二甲苯基双氧杂环丁烷等氧杂环烷烃化合物;2,2-双羟甲基丁醇-三[3-(1-氮丙啶基)丙酸酯]、4,4'-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)二苯基甲烷等氮丙啶化合物;六亚甲基二异氰酸酯、缩二脲型异氰酸酯等异氰酸酯化合物;侧链具有噁唑啉基的聚噁唑啉化合物;乙烯基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷等烷氧基硅烷化合物。并且,也可以根据交联剂的反应性使用公知的催化剂。除了提高液晶层的强度及耐久性以外,催化剂的使用还可以提高生产率。

[0234] 组合物也可以含有1种或2种以上的交联剂。

[0235] 从液晶层的强度及耐久性的观点出发,交联剂的含量相对于组合物的固体成分的总质量的比例优选为1质量%~20质量%,更优选为3质量%~15质量%。

[0236] (溶剂)

[0237] 组合物也可以含有溶剂。

[0238] 作为溶剂,例如可以举出有机溶剂。作为有机溶剂,例如可以举出酮化合物(例如,甲基乙基酮及甲基异丁基酮)、卤代烷化合物、酰胺化合物、亚砷化合物、杂环化合物、烃化合物、酯化合物、醚化合物及醇化合物。在考虑对环境的负荷的情况下,优选酮化合物。

[0239] 作为溶剂,例如可以举出高沸点溶剂。若组合物含有高沸点溶剂,则干燥中的液晶的粘度下降,从而液晶的取向性提高。高沸点溶剂的沸点优选为150℃以上,更优选为160℃以上。作为高沸点溶剂,例如可以举出糠醇、2-噻吩甲醇、苕醇、四氢糠醇、 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙酰乙酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯及邻甲苯甲酸甲酯。

[0240] 组合物也可以含有1种或2种以上的溶剂。

[0241] 溶剂的含量相对于组合物的总质量的比例优选为50质量%~85质量%,更优选为60质量%~80质量%,进一步优选为65质量%~75质量%。从液晶的取向性的观点出发,高沸点溶剂的含量相对于溶剂的含量的比例优选为2质量%~30质量%,更优选为4质量%~25质量%,进一步优选为6质量%~20质量%。

[0242] (其他添加剂)

[0243] 组合物也可以含有其他添加剂。作为其他添加剂,例如可以举出表面活性剂、阻聚剂、抗氧化剂、水平取向剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、着色剂及金属氧化物粒子。

[0244] (第二固化液晶层)

[0245] 层叠体可以具有1个或2个以上的固化液晶层,从光亮度的观点出发,优选还具有

除了第一固化液晶层以外的第二固化液晶层。作为第一固化液晶层以外的固化液晶层,除了具有第二固化液晶层的情况以外,还可以是如具有第二固化液晶层和第三固化液晶层的情况等那样的2个以上的固化液晶层。

[0246] 在本发明中,将第一固化液晶层、第二固化液晶层等也统称为“固化液晶层”。

[0247] 在层叠体具有2个以上的固化液晶层的情况下,某个固化液晶层(例如,第一固化液晶层)可以与其他固化液晶层(例如,第二固化液晶层)直接接触,优选直接接触。在层叠体具有2个以上的固化液晶层的情况下,某个固化液晶层(例如,第一固化液晶层)可以经由其他层(例如,粘接层)与其他固化液晶层(例如,第二固化液晶层)接触。在层叠体具有2个以上的固化液晶层的情况下,某个固化液晶层(例如,第一固化液晶层)的色调可以与其他固化液晶层(例如,第二固化液晶层)的色调相同,也可以不同。若某个固化液晶层的色调与其他固化液晶层的色调不同,则通过加法混色来提高设计性。2个以上的固化液晶层的组成可以相同,也可以彼此不同。也可以是所有胆甾醇型液晶化合物均为棒状胆甾醇型液晶化合物的层的层叠体、包含圆盘状胆甾醇型液晶化合物的层与包含棒状胆甾醇型液晶化合物的层的层叠体或所有胆甾醇型液晶化合物均为圆盘状胆甾醇型液晶化合物的层的层叠体。

[0248] 在层叠体具有2个以上的固化液晶层的情况下,固化液晶层的取向状态的组合也不受限制。也可以层叠相同取向状态的固化液晶层。也可以层叠不同取向状态的固化液晶层。其中,从提高光亮度及反射率的观点出发,层叠体优选包括具有螺旋结构的第一固化液晶层和具有与上述螺旋结构相反方向的螺旋结构的第二固化液晶层。“螺旋结构”是指胆甾醇型液晶的螺旋结构。

[0249] 从耐弯折性的观点出发,固化液晶层的厚度优选为小于 $10\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$,尤其优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。

[0250] 在层叠体包括2个以上的固化液晶层的情况下,优选2个以上的固化液晶层分别独立地在上述范围内进行调整。

[0251] 例如通过选自由螺旋间距、折射率及厚度组成的组中的至少一个来调整与固化液晶层的颜色及观察角度对应的颜色变化。例如通过光学活性化合物(手性试剂)的添加量来调整螺旋间距。详细内容例如记载于“FUJIFILM研究报告No.50(2005年)p.60-63”中。也可以通过固定胆甾醇型取向状态时的温度、照度及照射时间这样的条件来调整螺旋间距。

[0252] (取向层)

[0253] 层叠体也可以在与固化液晶层相邻的位置具有取向层。取向层可以在固化液晶层的制造过程中使胆甾醇型液晶化合物的分子取向。

[0254] 例如通过有机化合物(优选为聚合物)的摩擦处理、 SiO_2 等无机化合物的倾斜蒸镀或具有微槽的层的形成这样的方法来设置取向层。作为取向层,例如还已知有通过电场的赋予、磁场的赋予或光照射而产生取向功能的取向层。

[0255] 作为取向层,例如可以举出摩擦处理取向层及光取向层。例如通过摩擦处理来形成摩擦处理取向层。例如通过光照射来形成光取向层。

[0256] 作为摩擦处理取向层中使用的聚合物,例如,可以举出日本特开平8-338913号公报的段落0022中记载的甲基丙烯酸酯系共聚物、苯乙烯系共聚物、聚烯烃、聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、聚酯、聚酰亚胺、乙酸乙烯酯共聚物、羧甲基纤维素及聚碳酸酯。作为摩擦处理取向层中使用的聚合物,例如可以举出硅烷偶联剂。作为摩擦处理取

向层中使用的聚合物,例如,优选水溶性聚合物(例如,聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、羧甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇及改性聚乙烯醇),更优选明胶、聚乙烯醇或改性聚乙烯醇,尤其优选聚乙烯醇或改性聚乙烯醇。

[0257] 例如通过用纸或布沿着一定方向摩擦以聚合物为主成分的膜的表面来实施摩擦处理。摩擦处理的一般方法例如记载于“液晶便览”(Maruzen Publishing Co., Ltd. 发行, 2000年10月30日)中。

[0258] 作为改变摩擦密度的方法,例如可以举出“液晶便览”(Maruzen Publishing Co., Ltd. 发行)中记载的方法。摩擦密度(L)通过下述式(A)量化。

[0259] 式(A): $L = Nl(1 + 2\pi rn/60v)$

[0260] 式(A)中,N表示摩擦次数,l表示摩擦辊的接触长度,r表示辊的半径,n表示辊的转速(rpm: revolutions per minute(每分钟转速)),v表示工作台移动速度(秒速)。

[0261] 作为提高摩擦密度的方法,例如可以举出增加摩擦次数的方法、增加摩擦辊的接触长度的方法、增大辊的半径的方法、增大辊的转速的方法及减慢工作台移动速度的方法。与上述方法相反的条件可以降低摩擦密度。

[0262] 作为摩擦处理的条件,可以参考日本专利第4052558号公报的记载。

[0263] 作为光取向层中使用的光取向材料,例如可以举出日本特开2006-285197号公报、日本特开2007-76839号公报、日本特开2007-138138号公报、日本特开2007-94071号公报、日本特开2007-121721号公报、日本特开2007-140465号公报、日本特开2007-156439号公报、日本特开2007-133184号公报、日本特开2009-109831号公报、日本专利第3883848号公报及日本专利第4151746号公报中记载的偶氮化合物、日本特开2002-229039号公报中记载的芳香族酯化合物、日本特开2002-265541号公报及日本特开2002-317013号公报中记载的具有光取向性单元的马来酰亚胺和/或烯基取代的萘二酰亚胺化合物、日本专利第4205195号及日本专利第4205198号公报中记载的光交联性硅烷衍生物以及日本特表2003-520878号公报、日本特表2004-529220号公报及日本专利第4162850号公报中记载的光交联性聚酰亚胺、聚酰胺或酯。优选为偶氮化合物、光交联性聚酰亚胺、聚酰胺或酯。

[0264] 例如通过对由上述那样的材料形成的层实施直线偏振光照射或非偏振光照射来形成光取向层。“直线偏振光照射”是指用于使光取向材料发生光反应的操作。

[0265] 光照射中使用的光优选峰值波长为200nm~700nm的光,更优选峰值波长为400nm以下的紫外光。

[0266] 作为光照射中使用的光源,例如可以举出灯(例如,钨灯、卤素灯、氙气灯、氙气闪光灯、汞灯、汞氙灯及碳弧灯)、激光器(例如,半导体激光器、氮氛激光器、氙离子激光器、氮镉激光器及YAG激光器)、发光二极管及阴极射线管。

[0267] 作为得到直线偏振光的方法,例如可以举出使用偏振片(例如碘偏振片、二色色素偏振片及线栅偏振片)的方法、使用利用了棱镜类元件(例如格兰-汤姆逊棱镜)或布鲁斯特角的反射型偏振器的方法以及使用从具有偏振光的激光光源射出的光的方法。并且,也可以使用滤波器或波长转换元件选择性地仅照射所需要的波长的光。

[0268] 在直线偏振光照射中,光可以相对于取向层的上表面或下表面垂直或倾斜地照射。光相对于取向层的入射角度优选为 $0^\circ \sim 90^\circ$,更优选为 $40^\circ \sim 90^\circ$ 。

[0269] 在非偏振光照射中,相对于取向层的上表面或下表面倾斜地照射非偏振光。入射

角度优选为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$,更优选为 $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$,尤其优选为 $30^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。

[0270] 照射时间优选为1分钟~60分钟,更优选为1分钟~10分钟。

[0271] 取向层的厚度优选为 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0272] 也可以在与固化液晶层相邻的位置具有除取向层以外的下层。

[0273] 通过构成取向层以外的下层的材料,即使不设置取向层,也可以通过在下层直接进行取向处理(例如,摩擦处理)而使下层作为取向层发挥作用。作为如上所述的下层,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0274] 在层叠有2个以上的固化液晶层的情况下,下层的固化液晶层作为取向层而动作,有时在与下层的固化液晶层相接的上层的固化液晶层的制造过程中胆甾醇型液晶化合物被取向。在如上所述的方式中,即使不设置取向层或不实施取向处理(例如,摩擦处理),在上层的固化液晶层的制造过程中胆甾醇型液晶化合物也会被取向。

[0275] (着色层)

[0276] 层叠体也可以具有着色层。通过具有着色层,设计性得到提高。

[0277] 层叠体中的着色层的位置不受限制。从设计性的观点出发,层叠体优选依次包括着色层、基材、粘接层及第一固化液晶层。从设计性、成型加工性及耐久性的观点出发,层叠体优选包括基材、粘接层、第一固化液晶层及着色层。

[0278] 层叠体也可以包括2个以上的着色层。层叠体中的至少一个着色层优选为隔着第一固化液晶层而视觉辨认的层。认为若至少一个着色层是隔着第一固化液晶层而视觉辨认的层,则基于与入射到第一固化液晶层的光的角度对应的各向异性,根据着色层的视觉辨认角度而发生颜色的变化,表现出特殊的设计性。在层叠体包括2个以上的着色层的情况下,优选至少一个着色层是隔着第一固化液晶层而视觉辨认的层,并且其他着色层中的至少一个是比液晶层更靠近观察者的层(也称为“滤色器层”)。滤色器层可以是对特定波长的光具有高透射性的层。滤色器层可以是单色滤色器层。滤色器层可以是具有两种颜色以上的滤色器结构及根据需要的黑色矩阵等的滤色器层。根据滤色器层,例如可以得到具有优异的设计性且在特定的波长范围内能够视觉辨认的层叠体。

[0279] 从视觉辨认度的观点出发,至少一个着色层(优选为隔着液晶层视觉辨认的着色层)的总透光率优选为10%以下。

[0280] 作为着色层的颜色,例如可以举出黑色、灰色、白色、红色、橙色、黄色、绿色、蓝色及紫色。着色层的颜色可以是金属色调的颜色。

[0281] 作为着色层的成分,例如可以举出着色剂、树脂(例如,粘合剂聚合物)、分散剂及其他添加剂。着色层可以含有聚合性化合物及聚合引发剂。

[0282] 着色层优选含有着色剂。作为着色剂,例如可以举出颜料及染料。从耐久性的观点出发,优选颜料。金属色调的着色层可以含有金属粒子及珠光颜料这样的成分。在形成金属色调的着色层中,可以适用蒸镀及镀覆这样的方法。

[0283] 作为颜料,例如可以举出无机颜料及有机颜料。

[0284] 作为无机颜料,例如可以举出白色颜料(例如,二氧化钛、氧化锌、锌钡白、轻质碳酸钙、白炭黑、氧化铝、氢氧化铝及硫酸钡)、黑色颜料(例如,炭黑、钛黑、钛碳、氧化铁及石墨)、氧化铁、钡黄、镉红及铬黄。作为无机颜料,例如可以应用日本特开2005-7765号公报的段落0015及段落0114中记载的无机颜料。

[0285] 作为有机颜料,例如可以举出酞菁蓝、酞菁绿等酞菁系颜料、偶氮红、偶氮黄、偶氮橙等偶氮系颜料、喹吖啶酮红、鲜贵色(cinquasia)红、鲜贵色品红等喹吖啶酮系颜料、茈红、茈褐紫红(Perylene Maroon)等茈系颜料、呋唑紫、葱吡啶、黄烷士酮(flavanthrone)黄、异吲哚啉黄、阴丹士林(Indanthrone)蓝、二溴蒽蒽酮(dibromoanthanthrone)红、葱醌红、二酮吡咯并吡咯等。作为有机颜料的具体例,可以举出C.I. 颜料红(Pigment Red) 177、179、224、242、254、255、264等红色颜料、C.I. 颜料黄(Pigment Yellow) 138、139、150、180、185等黄色颜料、C.I. 颜料橙(Pigment Orange) 36、38、71等橙色颜料、C.I. 颜料绿(Pigment Green) 7、36、58等绿色颜料、C.I. 颜料蓝(Pigment Blue) 15:6等蓝色颜料、C.I. 颜料紫(Pigment Violet) 23等紫色颜料。作为有机颜料,可以应用日本特开2009-256572号公报的段落0093中记载的有机颜料。

[0286] 颜料可以是具有透光性及光反射性的颜料(所谓的光亮性颜料)。作为光亮性颜料,例如可以举出铝、铜、锌、铁、镍、锡、氧化铝及它们的合金等金属制光亮性颜料、干涉云母颜料、白云母颜料、石墨颜料及玻璃片颜料。光亮性颜料可以是未着色的光亮性颜料。光亮性颜料可以是被着色的光亮性颜料。在层叠体的成型中进行曝光的情况下,优选在不妨碍由曝光引起的固化的范围内使用光亮性颜料。

[0287] 着色层也可以含有1种或2种以上的着色剂。也可以应用无机颜料与有机颜料的组合。

[0288] 从目标颜色的表达及成型加工适性的观点出发,着色剂的含量相对于着色层的总质量的比例优选为1质量%~50质量%,更优选为5质量%~50质量%,尤其优选为10质量%~40质量%。

[0289] 从成型加工适性、强度及耐划伤性的观点出发,着色层优选还含有粘合剂聚合物。粘合剂聚合物优选为透明的树脂。优选总透光率为80%以上的树脂。利用分光光度计(例如SHIMADZU CORPORATION制,分光光度计UV-2100)测定总透光率。

[0290] 作为粘合剂聚合物,例如可以举出丙烯酸树脂、硅酮树脂、聚酯、聚氨基甲酸酯及聚烯烃。粘合剂聚合物可以是均聚物或共聚物。

[0291] 着色层也可以含有1种或2种以上的粘合剂聚合物。

[0292] 从成型加工性的观点出发,粘合剂聚合物的含量相对于着色层的总质量的比例优选为5质量%~70质量%,更优选为10质量%~60质量%,尤其优选为20质量%~60质量%。

[0293] 着色层还可以包含分散剂。分散剂能够提高着色层中的着色剂(特别是颜料)的分散性,从而提高颜色的均匀性。

[0294] 分散剂优选为高分子分散剂。作为高分子分散剂,例如可以举出硅酮聚合物、丙烯酸聚合物及聚酯聚合物。从耐热性的观点出发,分散剂优选为接枝型硅酮聚合物等硅酮聚合物。

[0295] 分散剂的重均分子量优选为1,000~5,000,000,更优选为2,000~3,000,000,尤其优选为2,500~3,000,000。若重均分子量为1,000以上,则着色剂的分散性进一步提高。

[0296] 分散剂可以是市售品。作为市售品,可以举出可从BASF Japan Ltd.获得的EFKA 4300(丙烯酸系高分子分散剂),可从Kao Corporation获得的HOMOGENOL L-18、HOMOGENOL L-95及HOMOGENOL L-100,可从Lubrizol Japan Limited获得的Solsperse 20000及

Solsperse 24000, 可从BYK Japan K.K. 获得的DISPERBYK-110、DISPERBYK-164、DISPERBYK-180及DISPERBYK-182。“HOMOGENOL”、“Solsperse”及“DISPERBYK”均为注册商标。

[0297] 着色层也可以含有1种或2种以上分散剂。

[0298] 分散剂的含量相对于着色剂100质量份优选为1质量份~30质量份。

[0299] 着色层还可以包含其他添加剂。作为添加剂, 例如可以举出日本专利第4502784号公报的段落0017、日本特开2009-237362号公报的段落0060~0071中记载的表面活性剂、日本专利第4502784号公报的段落0018中记载的热聚合防止剂(也称为阻聚剂。可以优选举出吩噻嗪)以及日本特开2000-310706号公报的段落0058~0071中记载的添加剂。

[0300] 从视觉辨认度及立体成型性的观点出发, 着色层的厚度优选为0.5 μm 以上, 更优选为3 μm 以上, 进一步优选为3 μm ~50 μm , 尤其优选为3 μm ~20 μm 。在层叠体包括2个以上的着色层的情况下, 优选2个以上的着色层分别独立地在上述范围内进行调整。

[0301] 作为着色层的形成方法, 例如可以举出使用着色层形成用组合物的方法及贴合着色的薄膜的方法。作为着色层的形成方法, 优选使用着色层形成用组合物的方法。也可以使用nax REAL系列、nax Admila系列、nax Multi系列(Nippon PaintCo., Ltd.)、RETAN PG系列(KANSAIPAIN CO., LTD.)等市售的涂料来形成着色层。

[0302] 作为使用着色层形成用组合物的方法, 例如可以举出涂布着色层形成用组合物来形成着色层的方法及印刷着色层形成用组合物来形成着色层的方法。作为印刷方法, 例如可以举出丝网印刷、喷墨印刷、柔版印刷、凹版印刷及胶版印刷。

[0303] 作为着色层形成用组合物的成分, 例如可以举出已叙述的着色层的成分。着色层形成用组合物的各成分的含量例如在将与已叙述的着色层的各成分的含量相关的说明中记载的“着色层的总质量”替换为“着色层形成用组合物的固体成分的总质量”的范围内进行调整。

[0304] 着色层形成用组合物优选还含有有机溶剂。作为有机溶剂, 例如可以举出醇化合物、酯化合物、醚化合物、酮化合物及芳香族烃化合物。

[0305] 着色层形成用组合物可以含有1种或2种以上的有机溶剂。

[0306] 有机溶剂的含量相对于着色层形成用组合物的总质量的比例优选为5质量%~90质量%, 更优选为30质量%~70质量%。

[0307] 作为着色层形成用组合物的制备方法, 例如可以举出将有机溶剂和着色剂等导入到着色层的成分进行混合的方法。在着色层形成用组合物含有颜料作为着色剂的情况下, 从进一步提高颜料的均匀分散性及分散稳定性的观点出发, 优选使用含有颜料和分散剂的颜料分散液来制备着色层形成用组合物的方法。

[0308] (紫外线吸收层)

[0309] 层叠体也可以具有紫外线吸收层。紫外线吸收层可以提高耐光性。

[0310] 紫外线吸收层的位置不受限制。紫外线吸收层优选位于比第一固化液晶层更靠近观察者的位置。即, 优选在比第一固化液晶层更靠视觉辨认侧具有紫外线吸收层。即, 优选以隔着紫外线吸收层视觉辨认第一固化液晶层的方式配置紫外线吸收层。

[0311] 紫外线吸收层优选为包含紫外线吸收剂的层, 更优选为包含紫外线吸收剂及粘合剂聚合物的层。

[0312] 紫外线吸收剂可以是有机化合物或无机化合物。作为紫外线吸收剂,例如可以举出三嗪化合物、苯并三唑化合物、二苯甲酮化合物、水杨酸化合物及金属氧化物粒子。紫外线吸收剂可以是包含紫外线吸收结构的聚合物。作为包含紫外线吸收结构的聚合物,例如可以举出包含源自丙烯酸酯化合物的单体单元的丙烯酸树脂,该丙烯酸酯化合物包含三嗪化合物、苯并三唑化合物、二苯甲酮化合物及水杨酸化合物这样的化合物的至少一部分。作为金属氧化物粒子,例如可以举出氧化钛粒子、氧化锌粒子及氧化铈粒子。

[0313] 作为粘合剂聚合物,例如可以举出聚烯烃、丙烯酸树脂、聚酯、氟树脂、硅氧烷树脂及聚氨基甲酸酯。

[0314] 例如使用紫外线吸收层形成用组合物来形成紫外线吸收层。可以通过涂布紫外线吸收层形成用组合物并根据需要经过干燥而形成紫外线吸收层。紫外线吸收层形成用组合物含有已叙述的紫外线吸收层的成分以及根据需要的溶剂。

[0315] 从耐光性及立体成型性的观点出发,紫外线吸收层的厚度优选为 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,尤其优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0316] (保护层)

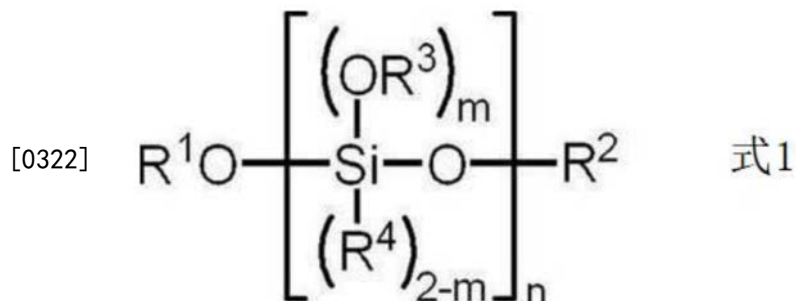
[0317] 层叠体也可以具有保护层。

[0318] 保护层优选具有足够的强度以保护第一固化液晶层这样的层,并且具有优异的耐候性。作为耐候性,例如可以举出对紫外线及湿热这样的环境因素的耐久性。从视觉辨识度及抑制光的映入(例如,荧光灯的映入)的观点出发,保护层可以具有防反射能力。

[0319] 从强度及耐候性的观点出发,保护层优选包含树脂,更优选包含选自由硅氧烷树脂、氟树脂、丙烯酸树脂、三聚氰胺树脂、聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯及氨基甲酸酯树脂组成的组中的至少一种树脂,进一步优选包含选自由具有空隙的硅氧烷树脂、氟树脂、丙烯酸树脂及氨基甲酸酯树脂组成的组中的至少一种树脂。若保护层包含硅氧烷树脂或氟树脂,则保护层的折射率容易成为1.5以下(优选1.4以下),容易得到具有优异的防反射能力的保护层。若保护层包含低折射率粒子,则即使将保护层的折射率降低到1.5以下,也可以得到相同的防反射效果。

[0320] 例如通过硅氧烷化合物的水解缩合来得到硅氧烷树脂。硅氧烷化合物优选为选自由下述式1所表示的硅氧烷化合物及下述式1所表示的硅氧烷化合物的水解缩合物组成的组中的至少一种化合物(以下,也称为特定硅氧烷化合物)。

[0321] [化学式17]



[0323] 式1中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示碳原子数1~6的烷基或烯基, R^4 为多个时分别独立地表示烷基、乙烯基或具有选自由乙烯基、环氧基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基、硫醚基、聚氧烷基、羧基及季铵基组成的

组中的基团的烷基, m 表示0~2的整数, n 表示1~20的整数。

[0324] 式1所表示的硅氧烷化合物的水解缩合物是指式1所表示的硅氧烷化合物和式1所表示的硅氧烷化合物中的硅原子上的取代基的至少一部分水解而成为硅烷醇基的化合物缩合而成的化合物。

[0325] 式1中的 R^1 、 R^2 及 R^3 中的碳原子数1~6的烷基或烯基可以是直链状,也可以具有支链,也可以具有环结构。作为碳原子数1~6的烷基或烯基,从保护层的强度、透光性及雾度的观点出发,优选为烷基。作为碳原子数1~6的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基等,优选为甲基或乙基,更优选为甲基。

[0326] 当式1中的 R^4 为多个时,从保护层的强度、透光性及雾度的观点出发,多个 R^4 分别独立地优选为烷基,更优选为碳原子数1~8的烷基。

[0327] 式1中的 R^4 的碳原子数优选为1~40,更优选为1~20,尤其优选为1~8。

[0328] 从保护层的强度、透光性及雾度的观点出发,式1中的 m 优选为1或2,更优选为2。

[0329] 从保护层的强度、透光性及雾度的观点出发,式1中的 n 优选为2~20的整数。

[0330] 作为特定硅氧烷化合物,例如可以举出Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制的KBE-04、KBE-13、KBE-22、KBE-1003、KBM-303、KBE-403、KBM-1403、KBE-503、KBM-5103、KBE-903、KBE-9103P、KBE-585、KBE-803、KBE-846、KR-500、KR-515、KR-516、KR-517、KR-518、X-12-1135、X-12-1126、X-12-1131;Evonik Japan Co., Ltd.制的Dynasylan4150;Mitsubishi Chemical Corporation制的MKC Slicate MS51、MS56、MS57、MS56S;COLCOAT CO., LTD.制的硅酸乙酯28、硅酸N-丙酯、硅酸N-丁酯、SS-101。

[0331] 在含有硅氧烷化合物的保护层形成用组合物用作保护层的原材料的情况下,保护层形成用组合物也可以含有促进硅氧烷化合物的缩合的缩合催化剂。若保护层形成用组合物含有缩合催化剂,则形成耐久性更优异的保护层。缩合催化剂可以是公知的缩合催化剂。

[0332] 作为氟树脂,例如可以举出日本特开2009-217258号公报的段落0076~段落0106及日本特开2007-229999号公报的段落0083~段落0127中记载的树脂。

[0333] 作为氟树脂,例如可以举出氟化烷基树脂。

[0334] 作为氟树脂,具体而言,例如可以举出聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、全氟烷氧基烷烃、全氟乙烯丙烯及乙烯四氟乙烯。

[0335] 作为氟树脂的供给源,例如可以举出与乳化剂或提高与水的亲和性的成分共聚而水分散化的氟树脂分散体。

[0336] 作为氟树脂的原材料,例如可以举出具有聚合性官能团及交联性官能团中的至少一个基团且含有氟原子的化合物。作为氟树脂的原材料,例如可以举出全氟烷基(甲基)丙烯酸酯、氟乙烯单体及偏二氟乙烯单体这样的自由基聚合性单体。作为氟树脂的原材料,例如可以举出全氟氧杂环丁烷这样的阳离子聚合性单体。

[0337] 作为氟树脂或氟树脂的原材料的市售品,例如可以举出AGC Inc.制LUMIFLON及Obbligato、Daikin Industries, Ltd.制ZEFFLE及Neofron、杜邦公司制Teflon(注册商标)、ARKEMA公司制Kynar、Kyoeisha Chemical Co., Ltd.制LINC3A、Daikin Industries, Ltd.制Optool、Arakawa Chemical Industries, Ltd.制Opstar及Daikin Industries, Ltd.制四氟氧杂环丁烷。

[0338] 作为低折射率粒子(优选具有1.45以下的折射率的粒子),例如可以举出日本特开

2009-217258号公报的段落0075～段落0103中记载的粒子。

[0339] 作为低折射率粒子,可以举出使用了二氧化硅这样的无机氧化物粒子的中空粒子、使用了丙烯酸树脂粒子这样的树脂粒子的中空粒子、在粒子表面具有多孔结构的多孔粒子及材料本身的折射率低的氟化物粒子。作为中空粒子的市售品,例如可以举出JGC Catalysts and Chemicals Ltd.制THRULYA、Nittetsu Mining Co.,Ltd.制SiliNax以及SEKISUICHEMICALCO.,LTD.制TECHPOLYMER MBX、SBX及NH。作为多孔粒子的市售品,例如可以举出Nissan Chemical Corporation制LIGHTSTAR。作为氟化物粒子的市售品,例如可以举出RMML Co.,Ltd.制氟化镁纳米粒子。可以使用核壳粒子在包含树脂的基质中形成封闭空隙。作为涂布包含中空粒子的组合物而形成保护层的方法,例如可以应用日本特开2009-103808号公报的段落0028～段落0029中记载的方法、日本特开2008-262187号公报的段落0030～段落0031或日本特开2017-500384号公报的段落0018中记载的方法。

[0340] 例如通过二异氰酸酯化合物与多元醇的反应或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物的聚合反应来得到氨基甲酸酯树脂。

[0341] 作为二异氰酸酯化合物,例如可以举出芳香族二异氰酸酯(例如,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、对或间亚苯基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯及间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯。作为二异氰酸酯化合物,例如可以举出脂环式二异氰酸酯(例如,异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯及氢化甲苯二异氰酸酯)。作为二异氰酸酯化合物,例如可以举出脂肪族二异氰酸酯(例如,六亚甲基二异氰酸酯)。从耐褪色性的观点出发,优选脂环式二异氰酸酯。可以使用1种或2种以上的二异氰酸酯化合物。

[0342] 作为多元醇,例如可以举出聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及聚丙烯酸酯多元醇。从耐冲击性的观点出发,优选聚酯多元醇或聚丙烯酸多元醇。

[0343] 例如通过使用多元酸及多元醇的酯化反应的公知的方法来得到聚酯多元醇。

[0344] 作为多元酸,例如可以举出多羧酸。根据需要,也可以并用一元脂肪酸。作为多羧酸,例如可以举出芳香族多羧酸(例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢间苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、偏苯三甲酸及均苯四甲酸)。作为多羧酸,例如可以举出脂肪族多羧酸(例如,己二酸、癸二酸、琥珀酸、壬二酸、富马酸、马来酸及衣康酸)。多羧酸可以是已叙述的化合物的酸酐。可以使用1种或2种以上的多元酸。

[0345] 作为多元醇,例如可以举出乙二醇及三价以上的多元醇。作为二醇,例子可以举出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、己二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、甲基丙二醇、环己烷二甲醇、3,3-二乙基-1,5-戊二醇等。作为三价以上的多元醇,例如可以举出甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇及二季戊四醇。可以使用1种或2种以上的多元醇。

[0346] 作为聚丙烯酸多元醇,例如可以举出具有能够与异氰酸酯基进行反应的羟基的公知的聚丙烯酸多元醇。作为聚丙烯酸多元醇的单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸、加成了羟基的(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酰胺及其衍生物、乙烯醇的羧酸酯、不饱和羧酸及具有链状不饱和烷基部分的烃。

[0347] 例如通过使具有羟基及(甲基)丙烯酰基的化合物与聚异氰酸酯化合物进行氨基甲酸酯化反应来得到氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0348] 作为具有羟基及(甲基)丙烯酰基的化合物,例如可以举出具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯及具有羟基的多官能(甲基)丙烯酸酯。作为具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基-正丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-正丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-正丁酯、1,4-环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、单(甲基)丙烯酸甘油酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙酯及末端具有羟基的内酯改性(甲基)丙烯酸酯。作为具有羟基的多官能(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷(E0)改性二丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。从保护层的耐擦伤性的观点出发,优选季戊四醇三丙烯酸酯或二季戊四醇五丙烯酸酯。可以使用1种或2种以上的具有羟基及(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0349] 作为聚异氰酸酯化合物,例如可以举出甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯、间亚苯基双(二甲基亚甲基)二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物。作为聚异氰酸酯化合物,例如可以举出六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、2-甲基-1,3-二异氰酸酯环己烷、2-甲基-1,5-二异氰酸酯环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂肪族或脂环式二异氰酸酯化合物。

[0350] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯例如通过光化射线的照射而固化。光化射线是指紫外线、电子束、 α 射线、 β 射线、 γ 射线等电离射线。在成型后通过紫外线的照射而固化保护层的情况下,从固化性的观点出发,保护层优选包含光聚合引发剂。从固化性的观点出发,保护层可以根据需要还包含光敏剂。

[0351] 从视觉辨识度及防反射性的观点出发,保护层的折射率优选为1.05~1.6,更优选为1.2~1.5,进一步优选为1.2~1.4。折射率是25℃下的对550nm的波长的光的折射率。在层叠体用于汽车的外装的情况下,为了防止蜡及汽油引起的污染变得明显,优选在接近蜡及汽油的折射率的范围(例如,1.4~1.5)内设定保护层的折射率。

[0352] 从耐划伤性及立体成型性的观点出发,保护层的厚度优选为2 μ m以上,更优选为4 μ m以上,进一步优选为4 μ m~50 μ m,尤其优选为4 μ m~20 μ m。

[0353] 例如通过涂布保护层形成用组合物并根据需要经过干燥而形成保护层。例如通过贴合被膜化的保护层而形成保护层。

[0354] 作为涂布方法,可以举出喷涂、刷涂、辊涂、棒涂及浸涂。

[0355] 也可以在涂布保护层形成用组合物之前,对涂布有保护层形成用组合物的对象物实施表面处理。作为表面处理,例如可以举出电晕放电处理、辉光处理、大气压等离子体处理、火焰处理及紫外线照射处理。

[0356] 可以在室温(25℃)下进行保护层形成用组合物的干燥。可以通过加热来进行保护层形成用组合物的干燥。从保护层形成用组合物中包含的溶剂的挥发性、保护层的透光性、抑制保护层着色及抑制树脂基材的分解的观点出发,优选通过40℃~200℃的加热来进行

保护层形成用组合物的干燥。从抑制树脂基材的热变形的观点出发,优选通过40℃~120℃的加热来进行保护层形成用组合物的干燥。加热时间优选为1分钟~30分钟。

[0357] 保护层形成用组合物的制造方法不受限制。保护层形成用组合物例如通过将有机溶剂、表面活性剂及水进行混合而使有机溶剂分散于水中,接着,在分散液中添加特定的硅氧烷化合物而在所分散的有机溶剂的表面上形成壳层来形成核壳粒子。例如通过混合有机溶剂、表面活性剂、树脂及单体来制造保护层形成用组合物。

[0358] 保护层形成用组合物优选含有表面活性剂。作为表面活性剂,例如可以举出非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及两性表面活性剂。

[0359] 保护层形成用组合物除了含有已叙述的成分以外,还可以根据目的而含有其他成分。作为其他成分,例如可以举出抗静电剂及防腐剂。

[0360] 保护层形成用组合物可以含有抗静电剂。抗静电剂对保护层赋予抗静电性,能够抑制污染物质的附着。

[0361] 抗静电剂优选选自金属氧化物粒子、金属纳米粒子、导电性高分子及离子液体组成的组中的至少一种抗静电剂。

[0362] 为了赋予抗静电性,有时会使用比较大量的金属氧化物粒子。当然,若保护层包含金属氧化物粒子,则能够提高保护层的防污性。

[0363] 作为金属氧化物粒子,例如可以举出氧化锡粒子、掺铟氧化锡粒子、掺锡氧化铟粒子、氧化锌粒子及二氧化硅粒子。

[0364] 从透光性的观点出发,金属氧化物粒子的平均一次粒径优选为100nm以下,更优选为50nm以下,尤其优选为30nm以下。金属氧化物粒子的平均一次粒径优选为2nm以上。

[0365] 根据使用透射型电子显微镜观察到的300个以上的粒子的图像来计算金属氧化物粒子的平均一次粒径。通过从图像求出粒子的投影面积,并根据投影面积求出圆当量直径,计算平均粒径(平均一次粒径)。另外,在金属氧化物粒子的形状不是球状的情况下,也可以通过其他方法(例如,动态光散射法)来计算平均一次粒径。

[0366] 金属氧化物粒子的形状可以是球状、板状或针状。

[0367] 保护层形成用组合物也可以含有1种或2种以上的抗静电剂。也可以使用具有彼此不同的组成的2种以上的抗静电剂。也可以使用具有彼此不同的平均一次粒径的2种以上的抗静电剂。也可以使用具有彼此不同的形状的2种以上的抗静电剂。

[0368] 从在不降低制膜性的情况下对保护层有效地赋予抗静电性的观点出发,抗静电剂的含量相对于保护层形成用组合物的固体成分的总质量的比例优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,尤其优选为20质量%以下。在使用金属氧化物粒子作为抗静电剂的情况下,金属氧化物粒子的含量相对于保护层形成用组合物的固体成分的总质量的比例优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,尤其优选为10质量%以下。

[0369] (树脂层)

[0370] 层叠体例如可以在第一固化液晶层与着色层之间具有树脂层。通过具有树脂层,能够确保第一固化液晶层的平面性。

[0371] 树脂层优选包含与保护层中包含的树脂不同种类的树脂。

[0372] 从视觉辨认度的观点出发,树脂层优选为透明树脂层,更优选为由透明膜构成的层。关于透明膜所使用的术语“透明”是指,总透光率为85%以上。通过已叙述的方法来测定

透明膜的总透光率。

[0373] 透明膜优选为将透明树脂制膜而得到的膜。作为透明膜,可以举出包含选自由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、丙烯酸树脂、聚碳酸酯(PC)、三乙酰纤维素(TAC)及环烯烃聚合物(COP)组成的组中的至少一种树脂的树脂膜。

[0374] 从对模具的形状追随性的观点出发,相对于透明膜中包含的树脂的总质量,优选包含60质量%以上(更优选为80质量%以上,进一步优选为100质量%)的丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂或聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的树脂膜。

[0375] 相对于透明膜中包含的树脂的总质量,更优选包含60质量%以上(更优选为80质量%以上,进一步优选为100质量%)的丙烯酸树脂的树脂膜。

[0376] 作为透明膜的市售品,例如可以举出ACRYPLEN(注册商标)HBS010(丙烯酸树脂膜,Mitsubishi Chemical Corporation制)、TECHNOLLOY(注册商标)S001G(丙烯酸树脂膜,SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,LIMITED制)、C000(聚碳酸酯树脂膜,SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,LIMITED制)及C001(丙烯酸树脂/聚碳酸酯树脂层叠膜,SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,LIMITED制)。

[0377] 树脂层的厚度优选为50 μm ~150 μm 。

[0378] 作为树脂层的形成方法,例如可以举出贴合透明膜与液晶层或着色层的方法。作为贴合工序的装置,例如可以举出层压机、真空层压机及自动切割层压机。层压机优选具备橡胶辊这样的能够加热的辊且具有能够加压及加热的功能。使用层压机的加热可以将透明膜及液晶层中的至少一方的一部分熔融,从而提高液晶层与透明膜之间的密合性。例如根据透明膜的材质及液晶层的熔融温度来确定加热温度。优选将透明膜的温度设为60 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 的加热温度。更优选将透明膜的温度设为65 $^{\circ}\text{C}$ ~130 $^{\circ}\text{C}$ 的加热温度。进一步优选将透明膜的温度设为70 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 的加热温度。贴合工序中的线压优选为60N/cm~200N/cm,更优选为70N/cm~160N/cm,进一步优选为80N/cm~120N/cm。

[0379] (覆盖膜)

[0380] 从防止污染的观点出发,层叠体可以包括覆盖膜作为最外层。作为覆盖膜,例如可以举出具有挠性且具有剥离性的膜。作为覆盖膜,例如可以举出聚乙烯膜这样的树脂膜。例如,通过覆盖膜与保护层的贴合,覆盖膜被引入层叠体中。

[0381] (其他层)

[0382] 层叠体也可以包括其他层。作为其他层,例如可以举出自修复层、抗静电层、防污层、防电磁波层及导电性层。作为其他层,例如可以举出公知的层叠体中包含的层。例如通过涂布包含其他层的成分的组合物及根据需要经过干燥来形成其他层。

[0383] (层结构)

[0384] 以下示出层叠体的层结构的具体例。其中,层叠体的层结构不限于以下具体例。并且,设左侧为视觉辨认侧。并且,根据层叠体的用途,各层可以分别独立地单独具有1层,也可以具有2层以上。

[0385] (1) 第一固化液晶层/粘接层/基材

[0386] (2) 第二固化液晶层/第一固化液晶层/粘接层/基材

[0387] (3) 第一固化液晶层/粘接层/基材/着色层

[0388] (4) 第二固化液晶层/第一固化液晶层/粘接层/基材/着色层

- [0389] (5) 第一固化液晶层/粘接层/基材/第二粘接层/着色层
- [0390] (6) 第二固化液晶层/第一固化液晶层/粘接层/基材/第二粘接层/着色层
- [0391] (7) 保护层/第一固化液晶层/粘接层/基材
- [0392] (8) 保护层/第二固化液晶层/第一固化液晶层/粘接层/基材
- [0393] (9) 紫外线吸收层/第一固化液晶层/粘接层/基材
- [0394] (10) 紫外线吸收层/第二固化液晶层/第一固化液晶层/粘接层/基材
- [0395] (11) 覆盖膜/第一固化液晶层/粘接层/基材
- [0396] (12) 覆盖膜/第二固化液晶层/第一固化液晶层/粘接层/基材
- [0397] 并且,将层叠体用作显示器的装饰膜等的情况下,例如可以举出以下配置。
- [0398] (13) 第一固化液晶层/粘接层/基材/相位差膜/显示器
- [0399] (14) 第二固化液晶层/第一固化液晶层/粘接层/基材/相位差膜/显示器

[0400] 作为本发明所涉及的层叠体的用途,并不受特别限制,例如能够用于装饰膜、装饰面板、电子设备(例如,可穿戴器件及智能手机)、家电产品、音频产品、计算机、显示器、车载产品等显示装置的装饰。其中,本发明所涉及的层叠体能够优选用于电子设备(例如,可穿戴器件及智能手机)的装饰。

[0401] 并且,本发明所涉及的层叠体的立体成型性也优异,因此例如适合用作如立体成型及嵌件成型那样的成型中使用的成型用装饰膜,更适合用作立体成型用装饰膜。

[0402] (层叠体的制造方法)

[0403] 本发明所涉及的层叠体的制造方法并不受特别限制,可以使用公知的方法,也可以应用公知的方法来制作。

[0404] 本发明所涉及的层叠体的制造方法优选依次包括如下工序:例如,准备含有具有聚合性基团的液晶化合物、光学活性化合物及光聚合引发剂的组合物(以下,称为“准备工序”);在剥离性基材上涂布上述组合物(以下,称为“涂布工序”);通过光固化上述组合物,形成胆甾醇型液晶层(以下,称为“固化工序”);及将上述胆甾醇型液晶层经由粘接层层叠在另一基材上(以下,称为“粘接层的形成工序”)。

[0405] (准备工序)

[0406] 在准备工序中,准备含有具有聚合性基团的液晶化合物、光学活性化合物及光聚合引发剂的组合物。而且,光学活性化合物优选含有具有聚合性基团的光学活性化合物,更优选含有具有1个聚合性基团的光学活性化合物。

[0407] 认为具有1个聚合性基团的光学活性化合物(以下,也称为“单官能光学活性化合物”)通过与具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物或其聚合物的反应导入到高分子链中。另一方面,认为单官能光学活性化合物无法使高分子彼此交联。其结果,不仅在经由固化工序形成的液晶层中的低分子化合物的含量减少,而且在经由固化工序形成具有优异的拉伸性的液晶层。

[0408] 组合物的方式及组合物中包含的各成分的方式如上所述。例如,从控制交联密度的观点出发,具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物优选含有具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物。并且,具有聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物也优选含有具有1个聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物和具有2个以上的聚合性基团的胆甾醇型液晶化合物。

[0409] (涂布工序)

[0410] 在涂布工序中,将组合物涂布到剥离性基材上。涂布工序中,也可以在剥离性基材的表面上涂布组合物。涂布工序中,也可以在其他层涂布组合物。涂布工序优选在剥离性基材的表面上涂布组合物。

[0411] 剥离性基材例如可以举出在形成层叠体之后能够从层叠体剥离的基材。作为剥离性基材,例如可以举出包括基材和易粘接层的层叠体。作为基材,例如可以举出上述“基材”一项中记载的基材。作为剥离性基材的市售品,例如可以举出COSMOSHINE A4160 (TOYOBO CO.,LTD.制)。可以对剥离性基材(优选为剥离性基材中包含的基材)实施取向处理。

[0412] 在涂布工序中,组合物的状态可以是含有溶剂的溶液。在涂布工序中,组合物的状态可以通过熔融而成的液状物。

[0413] 可以通过辊涂方式、凹版印刷方式或旋涂方式来进行组合物的涂布。可以通过绕线棒涂布法、挤压涂布法、直接凹版涂布法、逆向凹版涂布法或模涂法来进行组合物的涂布。也可以使用喷墨装置来进行组合物的涂布。在使用喷墨装置的涂布方法中,组合物可以从喷嘴喷出。

[0414] 可以通过公知的方法来干燥涂布于剥离性基材上的组合物。也可以通过放置来干燥组合物。也可以通过风干来干燥组合物。也可以通过加热来干燥组合物。在经过涂布及干燥的组合物中,优选胆甾醇型液晶化合物取向。

[0415] (固化工序)

[0416] 在固化工序中,利用光固化上述组合物来形成第一固化液晶层。固化工序能够维持在准备工序中准备的组合物中的液晶化合物的分子的取向状态并将其固定。在曝光工序中,不仅可以固化组合物,还可以固化组合物以外的构成要素。

[0417] 可以根据光聚合引发剂的种类及特性来选择光源。优选能够照射包括选自由285nm、365nm及405nm组成的组中的至少一种波长的光的光源。作为光源,例如可以举出释放紫外线的发光二极管(UV-LED)、超高压汞灯、高压汞灯及金属卤化物灯。

[0418] 曝光量优选为 $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0419] 曝光工序可以包括在加热条件下利用光固化组合物的工序。曝光工序中的加热能够容易地排列液晶化合物。可以根据组合物的组成来确定加热温度。加热温度可以是 $30^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 。

[0420] 固化工序中的氧浓度不受限制。可以在氧气氛下进行固化工序。可以在大气下进行固化工序。可以在低氧气氛下(优选为1,000ppm以下的氧浓度)下进行固化工序。氧浓度可以是0ppm。氧浓度可以超过0ppm且为1,000ppm以下。从促进固化的观点出发,优选在低氧气氛下进行固化工序,更优选在加热下且在低氧气氛下进行固化工序。

[0421] 作为曝光方法,例如可以应用日本特开2006-23696号公报的段落0035~0051中记载的方法。

[0422] (粘接层的形成工序)

[0423] 在粘接层的形成工序中,将上述第一固化液晶层经由粘接层层叠在另一基材上。粘接层的形成工序中,可以形成与第一固化液晶层相邻的粘接层。粘接层的形成工序中,可以经由其他层在第一固化液晶层上形成粘接层。粘接层的形成工序中,优选形成与第一固化液晶层相邻的粘接层。粘接层的形成方法如上所述。

[0424] (其他工序)

[0425] 层叠体的制造方法可以包括其他工序。也可以根据所期望的层结构,层叠体的制造方法包括形成第一固化液晶层及粘接层以外的层的工序。层叠体的制造方法也可以包括使未固化的液晶层(也简称为“液晶层”)光异构化的工序(以下,称为“光异构化工序”)。

[0426] 光异构化工序优选包括使液晶层中包含的光异构化化合物光异构化的工序。从设计性及光亮性的观点出发,优选在液晶层内以产生每个区域的光异构化比例的差的方式进行异构化,更优选以根据进行成型的形状产生液晶层中的每个区域的光异构化比例的差的方式进行异构化。光异构化工序中,可以使液晶层的一部分异构化,也可以根据进行成型的形状使液晶层的一部分异构化。光异构化工序中,可以根据进行成型的形状来改变光异构化化合物的异构化比例。光异构化工序中,可以在液晶层中形成异构化比例为0%的部分和异构化比例为100%的部分。光异构化工序中,可以在液晶层中形成异构化比例为10%的部分和异构化比例为80%的部分。光异构化工序中,可以在液晶层形成异构化比例从0%变到100%的部分。光异构化工序中,可以在液晶层中形成异构化比例为0%的部分和异构化比例从50%变到100%的部分。尤其优选根据进行成型的形状,成型时层叠体的拉伸率越大的部分,异构化比例越大。确认到光异构化的进行中测定异构化部的反射率的极大波长。光异构化比例表示光异构化的光异构化化合物的分子数相对于作为对象的光异构化化合物的总分子数的比例,同样地,通过测定反射率的极大波长来求出。

[0427] 在光异构化工序中,优选通过根据区域改变对液晶层的曝光强度来使其异构化。例如,也可以通过对液晶层的曝光强度设置多个阶段的差或无阶段的连续差来进行曝光而使其异构化。优选通过仅对液晶层的一部分进行曝光而使其异构化。也可以根据曝光强度来控制异构化比例。

[0428] 照射到液晶层的光的波长可以根据光异构化化合物来确定。在光异构化工序中,优选使用400nm以下的波长范围的光,更优选使用380nm以下的波长范围的光,进一步优选使用300nm以上且380nm以下的波长范围的光。

[0429] 光的波长的调整可以通过公知的手段及公知的方法来进行。作为调整光的波长的方法,例如可以举出使用滤光器的方法、使用2种以上的滤光器的方法及使用特定波长的光源的方法。

[0430] 在光异构化工序中,优选不会从光聚合引发剂产生聚合引发种的波长区域的光照射到液晶层。例如,可以优选使用如下掩模:透射产生光异构化化合物的光异构化的波长区域的光,并遮蔽从光聚合引发剂产生聚合引发种的波长区域的光。掩模可以是公知的掩模。掩模可以通过凹版印刷、丝网印刷或利用光致抗蚀剂对铬溅射膜进行图案化的方法来制作的掩模。掩模也可以是使用激光打印机或喷墨打印机制作的掩模。可以使用1种或2种以上的掩模。例如,也可以在液晶层的光异构化的部分和不光异构化的部分使用不同的掩模。在液晶层的光异构化的部分中,可以使用透射光的量不恒定而透射光的量发生变化的掩模。

[0431] 作为光源,例如可以举出超高压汞灯、高压汞灯及金属卤化物灯。作为光源,可以举出能够照射波长区域窄的光的发光二极管。在使用能够照射波长区域窄的光的光源时,可以使用掩模也可以不使用掩模。

[0432] 光异构化工序中的曝光量优选为 $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。也可以根据目标异构化比例在液晶层的各部改变曝光量。

[0433] 通过曝光的异构化优选在加热条件下实施。加热温度例如为 $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0434] 作为光异构化工序中的曝光方法,例如,可以应用日本特开2006-23696号公报的段落0035~段落0051中记载的方法。

[0435] 并且,作为其他工序,例如可以举出从以包含基材的方式制造的层叠体剥离基材的工序,能够制造不包含基材的方式的装饰膜。

[0436] 此外,作为其他工序,可以举出着色层形成工序、取向层形成工序及其他层的形成工序。着色层及取向层的详细内容及形成方法如上所述。并且,其他层的详细内容如上所述,作为其他层的形成方法,可以使用公知的方法。

[0437] <装饰膜、物品、装饰面板、显示装置>

[0438] 本发明所涉及的层叠体能够用于各种用途,例如,能够将层叠体成型而用作成型体。

[0439] 本发明所涉及的装饰膜具备本发明所涉及的层叠体,也可以通过成型本发明所涉及的层叠体而成。

[0440] 本发明所涉及的物品为具备本发明所涉及的层叠体的物品。

[0441] 这种层叠体可以具备于各种物品。

[0442] 作为这种物品,例如可以举出智能手机、移动电话及平板电脑等电子设备、汽车、电器产品、包装容器等,尤其能够优选用于电子设备。作为电子设备,更优选举出显示器、智能手机、移动电话及平板电脑等显示装置。其中,能够特别优选地用于通常的显示器或智能手机、家电产品、音频产品、计算机、车载产品等显示装置中的显示器。

[0443] 并且,在显示器、智能手机等显示装置中使用本发明所涉及的层叠体时,可以在本发明所涉及的层叠体与显示器等显示部件之间设置相位差膜。

[0444] 作为相位差膜,可以使用公知的相位差膜。

[0445] 用于成型本发明所涉及的层叠体而得到成型体的方法并不受特别限定,例如可以是立体成型、嵌件成型等公知的方法。并且,用于将本发明所涉及的层叠体应用于物品的方法也不受特别限定,可以根据物品的种类适当地使用公知的方法。

[0446] 本发明所涉及的装饰面板具备本发明所涉及的装饰膜。

[0447] 装饰面板的形状不受限制。装饰面板的形状例如可以根据用途确定。装饰面板例如可以是平板状。并且,装饰面板可以具有曲面。

[0448] 装饰面板例如可以用于各种物品的内外装。关于物品,可以举出上述物品(例如,电子设备、汽车及电气产品)。

[0449] 装饰面板例如可以通过使显现装饰膜的结构色的层侧的表面与成为装饰面板的表层部的部件的表面粘接来制造。作为成为装饰面板的表层部的部件,例如可以举出玻璃面板。在装饰膜与成为装饰面板的表层部的部件的粘接中,例如可以使用上述的粘合层。也可以不组合装饰膜与其他部件,例如将成型后的装饰膜单独用作装饰面板。

[0450] 本发明所涉及的显示装置是具备本发明所涉及的装饰面板的显示装置。

[0451] 关于显示装置,可以举出显示器、智能手机、移动电话及平板电脑等。

[0452] 实施例

[0453] 以下,基于实施例对本发明进行详细说明。但是,本发明并不限于以下实施例,以下实施例中记载的内容(例如,原材料、条件及方法)可以在本发明的目的的范围内适当地进行变更。在以下说明中,除非另有特别说明,否则“%”是指“质量%”。

[0454] <剥离性基材>

[0455] 作为剥离性基材,准备了在一面具有易粘接层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(COSMOSHINE A4160,TOYOBO CO.,LTD.制,膜厚:100 μ m;PET)。在剥离性基材的两面中未形成有易粘接层的面上实施了摩擦处理(人造纤维布,压力:0.1kgf,转速:1,000rpm(revolutions per minute:每分钟转速),传送速度:10m/分钟,次数:1次)。

[0456] <液晶层形成用涂布液1的制备方法>

[0457] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液1。

[0458] 液晶化合物1:31.39质量份

[0459] 手性试剂1:1.77质量份

[0460] 光聚合引发剂(二乙基噻吨酮,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制):0.31质量份

[0461] 表面活性剂1:0.016质量份

[0462] 表面活性剂2:0.017质量份

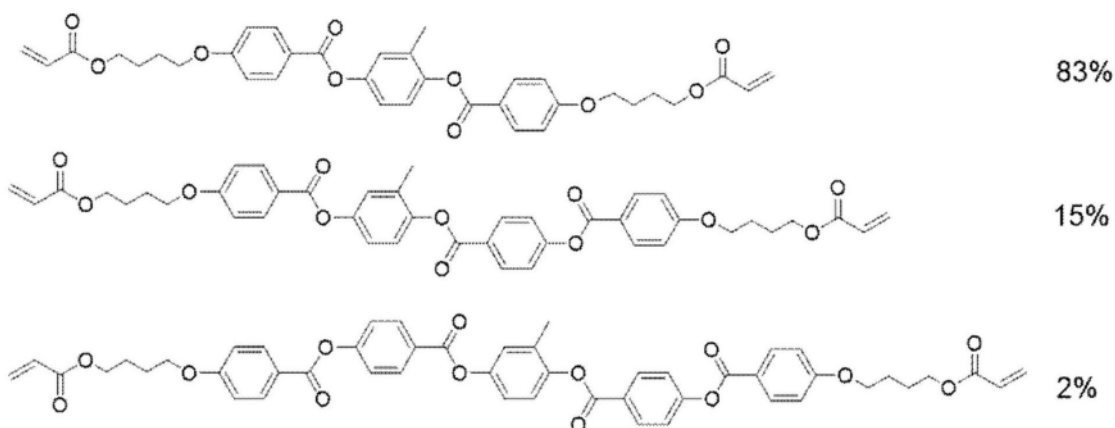
[0463] 甲基乙基酮(溶剂):55.86质量份

[0464] 糠醇(溶剂):10.64质量份

[0465] 以下示出上述以外的成分的详细内容。

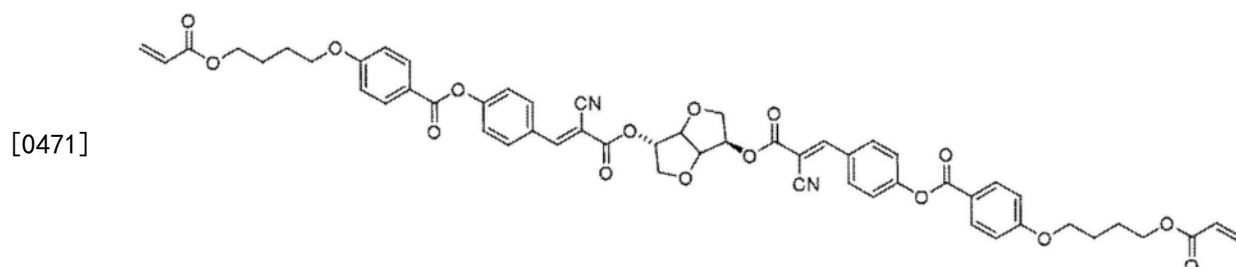
[0466] 液晶化合物1:下述化合物

[0467] [化学式18]



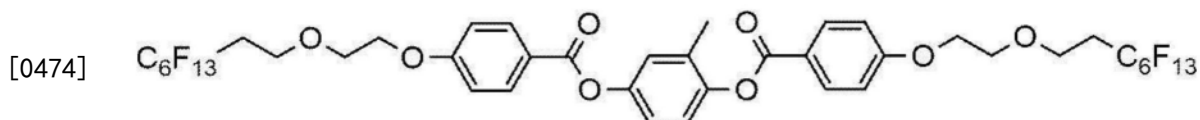
[0469] 手性试剂1:下述化合物

[0470] [化学式19]



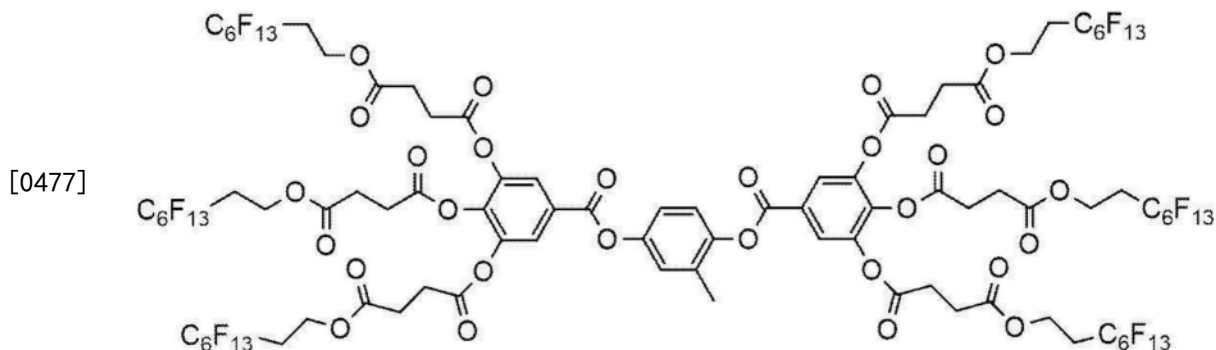
[0472] 表面活性剂1:下述化合物

[0473] [化学式20]



[0475] 表面活性剂2:下述化合物

[0476] [化学式21]



[0478] <液晶层形成用涂布液2的制备方法>

[0479] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液2。

[0480] 液晶化合物1:29.69质量份

[0481] 手性试剂2:2.59质量份

[0482] 光聚合引发剂(二乙基噻吨酮,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制):
1.19质量份

[0483] 表面活性剂1:0.015质量份

[0484] 表面活性剂2:0.016质量份

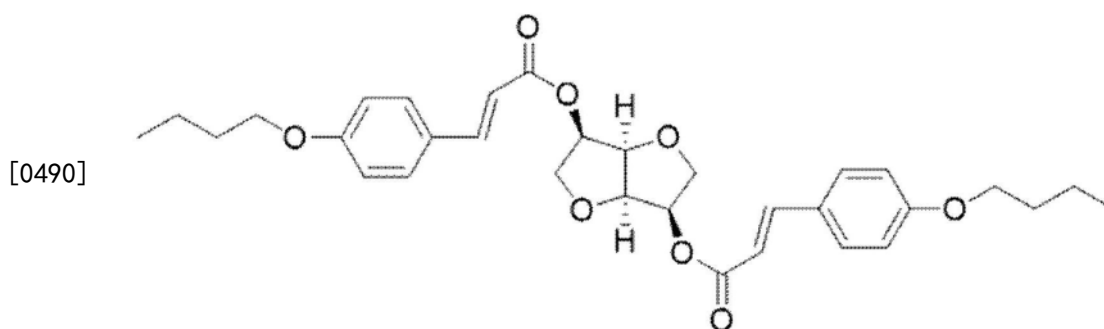
[0485] 甲基乙基酮(溶剂):60.52质量份

[0486] 糠醇(溶剂):5.99质量份

[0487] 以下示出上述以外的成分的细节内容。

[0488] 手性试剂2:下述化合物

[0489] [化学式22]



[0491] <液晶层形成用涂布液3的制备方法>

[0492] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液3。

[0493] 液晶化合物1:22.91质量份

[0494] 液晶化合物2:8.47质量份

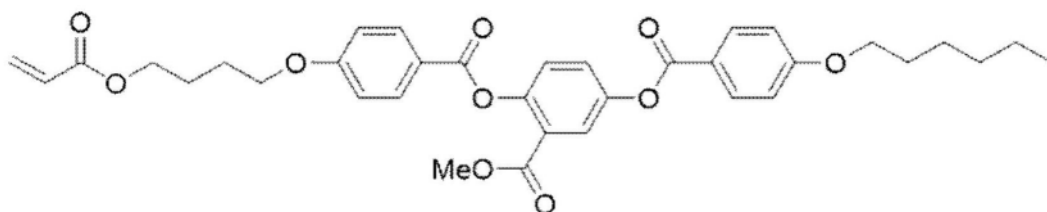
[0495] 手性试剂1:1.77质量份

[0496] 光聚合引发剂(二乙基噻吨酮,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制):

0.31质量份

- [0497] 表面活性剂1:0.016质量份
[0498] 表面活性剂2:0.017质量份
[0499] 甲基乙基酮(溶剂):55.86质量份
[0500] 糠醇(溶剂):10.64质量份
[0501] 以下示出上述以外的成分的细节内容。
[0502] 液晶化合物2:下述化合物,Me表示甲基。
[0503] [化学式23]

[0504]



- [0505] <液晶层形成用涂布液4的制备方法>
[0506] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液4。
[0507] 液晶化合物1:21.97质量份
[0508] 液晶化合物2:7.72质量份
[0509] 手性试剂2:2.59质量份
[0510] 光聚合引发剂(二乙基噻吨酮,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制):

1.19质量份

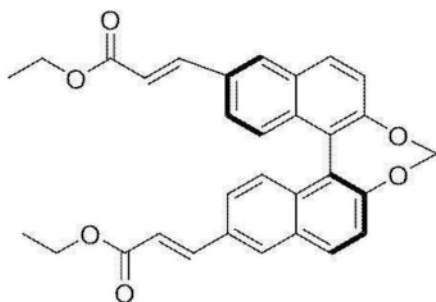
- [0511] 表面活性剂1:0.015质量份
[0512] 表面活性剂2:0.016质量份
[0513] 甲基乙基酮(溶剂):60.52质量份
[0514] 糠醇(溶剂):5.99质量份
[0515] <液晶层形成用涂布液5的制备方法>
[0516] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液5。
[0517] 液晶化合物1:6.28质量份
[0518] 液晶化合物2:25.11质量份
[0519] 手性试剂1:1.77质量份
[0520] 光聚合引发剂(二乙基噻吨酮,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制):

0.31质量份

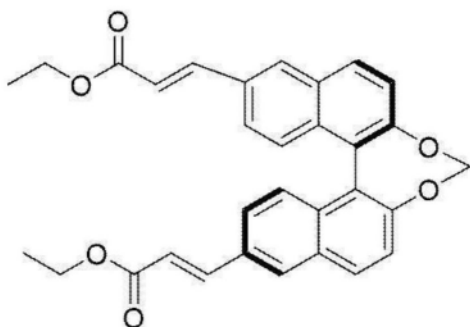
- [0521] 表面活性剂1:0.016质量份
[0522] 表面活性剂2:0.017质量份
[0523] 甲基乙基酮(溶剂):55.86质量份
[0524] 糠醇(溶剂):10.64质量份
[0525] <液晶层形成用涂布液6的制备方法>
[0526] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液6。
[0527] 液晶化合物1:6.83质量份
[0528] 液晶化合物2:22.87质量份

- [0529] 手性试剂2:2.59质量份
- [0530] 光聚合引发剂(二乙基噻吨酮,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制):1.19质量份
- [0531] 表面活性剂1:0.015质量份
- [0532] 表面活性剂2:0.016质量份
- [0533] 甲基乙基酮(溶剂):60.52质量份
- [0534] 糠醇(溶剂):5.99质量份
- [0535] • 液晶层形成用涂布液7的制备方法
- [0536] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液7。
- [0537] 液晶化合物1:31.00质量份
- [0538] 手性试剂1:2.16质量份
- [0539] 光聚合引发剂:0.31质量份
- [0540] 二乙基噻吨酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)
- [0541] 表面活性剂1:0.016质量份
- [0542] 表面活性剂2:0.017质量份
- [0543] 甲基乙基酮(溶剂):55.86质量份
- [0544] 糠醇(溶剂):10.64质量份
- [0545] • 液晶层形成用涂布液8的制备方法
- [0546] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液8。
- [0547] 液晶化合物1:30.12质量份
- [0548] 手性试剂2:2.15质量份
- [0549] 光聚合引发剂:1.21质量份
- [0550] 二乙基噻吨酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)
- [0551] 表面活性剂1:0.015质量份
- [0552] 表面活性剂2:0.017质量份
- [0553] 甲基乙基酮(溶剂):60.52质量份
- [0554] 糠醇(溶剂):5.99质量份
- [0555] • 液晶层形成用涂布液9的制备方法
- [0556] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液9。
- [0557] 液晶化合物1:31.60质量份
- [0558] 手性试剂3:1.55质量份
- [0559] [化学式24]

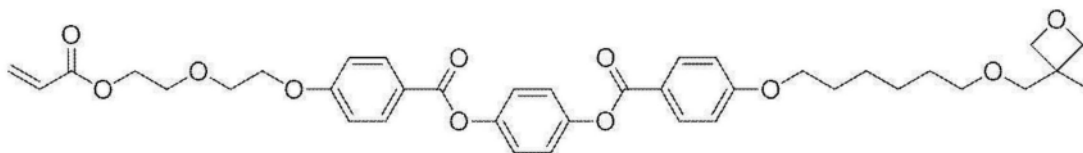
[0560]



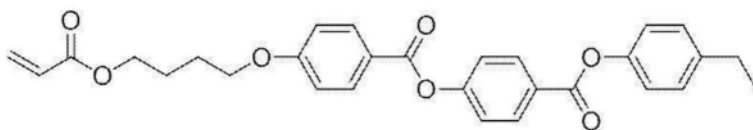
- [0561] 光聚合引发剂:0.32质量份
 [0562] 二乙基噻吨酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)
 [0563] 表面活性剂1:0.016质量份
 [0564] 表面活性剂2:0.017质量份
 [0565] 甲基乙基酮(溶剂):56.53质量份
 [0566] 糠醇(溶剂):10.00质量份
 [0567] • 液晶层形成用涂布液10的制备方法
 [0568] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液10。
 [0569] 液晶化合物1:31.75质量份
 [0570] 手性试剂4:1.40质量份
 [0571] [化学式25]



- [0573] 光聚合引发剂:0.32质量份
 [0574] 二乙基噻吨酮(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)
 [0575] 表面活性剂1:0.016质量份
 [0576] 表面活性剂2:0.017质量份
 [0577] 甲基乙基酮(溶剂):56.53质量份
 [0578] 糠醇(溶剂):10.00质量份
 [0579] • 液晶层形成用涂布液11的制备方法
 [0580] 制备出具有下述所记载的组成的液晶层形成用涂布液11。
 [0581] 液晶化合物3:20.84质量份
 [0582] [化学式26]

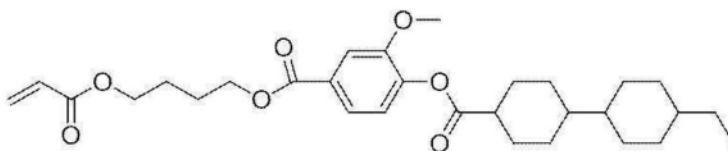


- [0584] 液晶化合物4:5.21质量份
 [0585] [化学式27]



- [0587] 液晶化合物5:5.21质量份
 [0588] [化学式28]

[0589]



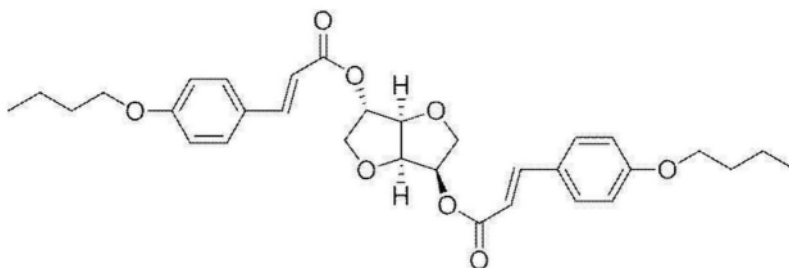
[0590] 手性试剂5:0.65质量份

[0591] LC-756 (BASF公司制)

[0592] 手性试剂6:1.30质量份

[0593] [化学式29]

[0594]



[0595] 光聚合引发剂:0.26质量份

[0596] 二乙基噻吨酮 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)

[0597] 表面活性剂1:0.013质量份

[0598] 表面活性剂2:0.014质量份

[0599] 甲基乙基酮 (溶剂):60.52质量份

[0600] 糠醇 (溶剂):5.99质量份

[0601] <实施例1>

[0602] 如上所述,准备了经过摩擦处理的剥离性基材。接着,用线棒#8涂布液晶层形成用涂布液1而形成了液晶层1。

[0603] 接着,通过对液晶层1进行固化处理使液晶层1固化。具体而言,在低氧气氛下(氧浓度1,000ppm以下)、85℃的热板上,通过将金属卤化物灯(GS Yuasa Corporation制MAL625NAL)的光照射到液晶层1,使液晶层1固化,从而形成了固化液晶层1。此时,切断了340nm以下的光。光的照射量为1,000mJ/cm²。

[0604] 接着,用线棒#8在固化液晶层1上涂布液晶层形成用涂布液2,形成了液晶层2。

[0605] 接着,不切断340nm以下的光,除此以外,与液晶层1同样地进行固化处理,使液晶层2固化,从而得到了固化液晶层2。固化液晶层1和2的肉眼观察下的反射波长色调为绿色。

[0606] 接着,在固化液晶层2上涂布粘接剂(TOAGOSEI CO., LTD. 制,UVX-6282),进而放置基材(TOAGOSEI CO., LTD. 制,COSMOSHINE A4360(厚度50μm)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜),通过了层压机。

[0607] 接着在25℃下照射金属卤化物灯的光(1,000mJ/cm²),从而使粘接层固化。

[0608] 最后,剥离经过摩擦处理的剥离性基材,从而得到层叠体1A。粘接层的厚度为5μm。

[0609] 通过以上步骤得到的层叠体1A依次具有基材、粘接层、固化液晶层2(胆甾醇型液晶层)及固化液晶层1(胆甾醇型液晶层)。

[0610] <实施例2>

[0611] 除了下述以外,通过与实施例1相同的步骤形成了至固化液晶层2。

[0612] 接着,使用粘接剂(LINTEC Corporation制,NCF-D692)在固化液晶层2上形成了粘接层。

[0613] 接着,在粘接剂上贴合了基材(TOYOBO CO.,LTD.制,COSMOSHINE A4360(厚度50 μ m),PET薄膜)。

[0614] 最后,剥离经过摩擦处理的剥离性基材,从而得到层叠体2A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0615] <实施例3>

[0616] 将粘接剂变更为Kyoisha Chemical Co.,Ltd.制UF-3007,除此以外,通过与实施例1相同的步骤得到了层叠体3A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0617] <实施例4>

[0618] 将基材变更为SUMIKA ACRYL CO.,LTD.制TECHNOLLOY C000(聚碳酸酯(PC)树脂单层薄片),除此以外,通过与实施例1相同的步骤得到了层叠体4A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0619] <实施例5>

[0620] 变更了粘接层的厚度,除此以外,通过与实施例3相同的步骤得到了层叠体5A。粘接层的厚度为31 μ m。

[0621] <实施例6>

[0622] 通过与实施例1相同的步骤在剥离性基材上形成了液晶层1。

[0623] 接着,通过对液晶层1进行固化处理使液晶层固化。具体而言,在低氧气氛下(氧浓度1,000ppm以下)、85℃的热板上,通过将金属卤化物灯(GS Yuasa Corporation制,MAL625NAL)的光照射到液晶层上,得到了固化液晶层。光的照射量为1,000mJ/cm²。固化液晶层的肉眼观察的反射波长色调为绿色。

[0624] 接着,在固化液晶层上涂布粘接剂(Kyoisha Chemical Co.,Ltd.制UF-3007),进而放置基材(TOYOBO CO.,LTD.制,COSMOSHINE A4360(50 μ m)),通过了层压机。

[0625] 接着在25℃下照射金属卤化物灯的光(1,000mJ/cm²),从而使粘接层固化。

[0626] 最后,剥离经过摩擦处理的剥离性基材,从而得到层叠体6A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0627] <实施例7>

[0628] 将液晶层形成用涂布液1变更为液晶层形成用涂布液3,将液晶层形成用涂布液2变更为液晶层形成用涂布液4,除此以外,通过与实施例3相同的步骤得到了层叠体7A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0629] <实施例8>

[0630] 将液晶层形成用涂布液1变更为液晶层形成用涂布液5,将液晶层形成用涂布液2变更为液晶层形成用涂布液6,除此以外,通过与实施例3相同的步骤得到了层叠体8A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0631] <实施例9>

[0632] 将液晶层形成用涂布液1变更为液晶层形成用涂布液7,将液晶层形成用涂布液2变更为液晶层形成用涂布液8,除此以外,通过与实施例3相同的步骤得到了层叠体9A。层叠体的反射波长色调为品红色。粘接层的厚度为5 μ m。

[0633] <实施例10>

[0634] 将液晶层形成用涂布液1变更为液晶层形成用涂布液9,将液晶层形成用涂布液2变更为液晶层形成用涂布液10,除此以外,通过与实施例3相同的步骤得到了层叠体10A。层

叠体的反射波长色调为蓝绿色。粘接层的厚度为5 μ m。

[0635] <实施例11>

[0636] 将涂布时的线棒变更为#4,除此以外,通过与实施例3相同的步骤得到了层叠体11A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0637] <实施例12>

[0638] 将基材的厚度变更为100 μ m,除此以外,通过与实施例3相同的步骤得到了层叠体12A。粘接层的厚度为5 μ m。

[0639] <实施例13>

[0640] 通过实施例3的步骤得到了层叠体3A。然后,使用线棒#20在基材面上涂布Nippon Paint Co.,Ltd.制nax REAL Super Black涂料,在100 $^{\circ}$ C下使其干燥2分钟,从而得到了带厚度10 μ m的着色层的层叠体13A。

[0641] <比较例1>

[0642] 通过与实施例1相同的步骤在剥离性基材上形成了液晶层1。

[0643] 接着,通过对液晶层1进行固化处理使液晶层固化。具体而言,在低氧气氛下(氧浓度1,000ppm以下)、85 $^{\circ}$ C的热板上,通过将金属卤化物灯(GS Yuasa Corporation制,MAL625NAL)的光照射到液晶层上,得到了固化液晶层。光的照射量为1,000mJ/cm²。固化液晶层的肉眼观察的反射波长色调为绿色。

[0644] 接着,使用粘接剂(GUNZE LIMITED制,NNE75)在固化液晶层上形成了粘接层。

[0645] 接着,在粘接剂上贴合了基材(TOYOCO CO.,LTD.制,COSMOSHINE A4360(50 μ m))。

[0646] 最后,剥离经过摩擦处理的剥离性基材,从而得到层叠体1B。粘接层的厚度为75 μ m。

[0647] <比较例2>

[0648] 通过与比较例1相同的步骤形成至固化液晶层。

[0649] 接着,将粘接剂变更为CEMEDINE CO.,LTD.制EP171,通过与实施例1相同的步骤通过了层压机。

[0650] 接着,在烘箱中在80 $^{\circ}$ C下加热固化30分钟,接着在120 $^{\circ}$ C下加热固化10分钟,剥离经过摩擦处理的剥离性基材,从而得到层叠体2B。粘接层的厚度为1 μ m。

[0651] <比较例3>

[0652] 将粘接剂变更为NEION Film Coatings Corp.制G25,除此以外,通过与比较例1相同的步骤得到了层叠体3B。粘接层的厚度为25 μ m。

[0653] <比较例4>

[0654] 将液晶层形成用涂布液1变更为液晶层形成用涂布液11,将光的照射量变更为60mJ/cm²,除此以外,通过与实施例6相同的步骤得到了层叠体4B。

[0655] <比较例5>

[0656] 将基材变更为TORAY INDUSTRIES,INC.制TORAYFAN NO ZK500(50 μ m;CPP),除此以外,通过与实施例6相同的步骤得到了层叠体5B。

[0657] <各层的储能模量的测定>

[0658] 关于储能模量,将各试样5mm $\times$ 25mm在25 $^{\circ}$ C、相对湿度60%下调湿2小时以上之后,用动态粘弹性测定装置(Vibron;DVA-225(IT Keisoku Seigyo Co.,Ltd.制))在夹持间距

10mm、升温速度5℃/分钟、测定温度范围-100℃~200℃、频率10Hz下测定了各层的储能模量。

[0659] <耐弯折性评价>

[0660] 使用芯轴试验机,以与基材相反方向的固化液晶层被拉伸的方式实施了层叠体的弯折。评价了弯折后不会出现裂纹的最小直径。

[0661] (评价基准)

[0662] A:最小直径小于5mm。

[0663] B:最小直径为5mm以上且小于10mm。

[0664] C:最小直径为10mm以上。

[0665] <光亮性评价>

[0666] 测定在实施例及比较例中制造的层叠体的面内平均反射率,并根据下述评价基准,评价了光亮性。

[0667] 另外,如下测定了面内平均反射率。

[0668] 对于各层叠体,使用具备大型积分球装置(JASCO Corporation制,ILV-471)的分光光度计(JASCO Corporation制,V-670),从垂直方向(相对于固化液晶层的面为90°的角度)入射波长300nm~900nm的光,从所得到的分光光谱中读取峰值波长,得到了峰值波长处的反射率。

[0669] 在上述最表面的固化液晶层的整个面上测定峰值波长处的反射率,并将该平均作为面内平均反射率。

[0670] (评价基准)

[0671] A:面内平均反射率为50%以上。

[0672] B:面内平均反射率为30%以上且小于50%。

[0673] C:面内平均反射率小于30%。

[0674] <耐久性评价>

[0675] 使用分光光度计(JASCO Corporation制,分光光度计V670。以下,在本段落中相同。),测定了对象层叠体的透射率。接着,使层叠体在80℃的烘箱中静置240小时,使用分光光度计测定了经过240小时后的层叠体的透射率。

[0676] 求出了根据加热前测定的透过率计算出的可见光反射带中心波长与根据加热后测定的透射率计算出的可见光反射带中心波长之差 $\Delta\lambda_s$ 。关于反射带中心波长,使利用分光光度计得到的透射率图表反转,根据在单层的情况下表示反射率R的30%的反射率和在层叠的情况下表示反射率R的60%的反射率这2个波长中短波长侧的波长 λ_1 及长波长侧的波长 λ_2 ,通过 $\lambda_s = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2$ 所表示的式来求出。根据以下基准评价了耐久性。 $\Delta\lambda_s$ 越小,在热环境下的色调变化越小。

[0677] (评价基准)

[0678] A: $\Delta\lambda_s \leq 10\text{nm}$

[0679] B: $10\text{nm} < \Delta\lambda_s < 20\text{nm}$

[0680] C: $20\text{nm} \leq \Delta\lambda_s$

[0681]

[表1]

	基 材	第一固化液晶层						粘 接 层		E1、E2、E3的关系	E1-E3	E3/E2	其他层	层叠体		耐弯折性	光亮性	耐久性 (Δλ)
		厚度 (μm)	储能模量E1(25℃)(Pa)	处 方	层数	膜厚 (μm)	反射色调	储能模量E2(5℃)(Pa)	储能模量E3(80℃)(Pa)	交联密度(mol/L)	厚度d(μm)	储能模量E2(5℃)(Pa)		具有反射率的极大值的反射带(nm)	反射的极大值(%)			
比较例 1	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1	1	4	550	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	75	2.5×10 ⁹	E1>E3>E2	550	48	C	B	A
比较例 2	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1	1	4	550	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	1	1.4×10 ⁹	E1>E3>E2	550	48	C	B	A
比较例 3	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1	1	4	550	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	25	7.0×10 ⁹	E1>E3>E2	550	48	C	B	A
比较例 4	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层11	1	4	550	4.0×10 ⁹	5.0×10 ⁹	0.02	5	4.9×10 ⁹	E1>E2>E3	550	48	C	B	C
比较例 5	CPP	50	3.0×10 ⁹	固化液晶层1	1	4	550	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E3>E2>E1	550	48	C	B	A
实施例 1	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1/	2	4/4	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	9.0×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	A
实施例 2	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1/	2	4/4	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	1.0×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	A
实施例 3	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1/	2	4/4	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	A
实施例 4	PC	50	2.0×10 ⁹	固化液晶层1/	2	4/4	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	A
实施例 5	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层2	2	4/4	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	31	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	B	A	A
实施例 6	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1	1	4	550	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	48	A	B	A
实施例 7	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层3/	2	4/4	550/	2.3×10 ⁹	6.4×10 ⁹	0.8	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	B
实施例 8	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层5/	2	4/4	550/	1.0×10 ⁹	4.5×10 ⁹	0.3	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	C
实施例 9	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层7/	2	4/4	450/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	450/650	48/43	A	B	A
实施例 10	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层8/	2	4/4	450/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	475	74	A	A	A
实施例 11	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1/	2	2/2	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	76	A	A	A
实施例 12	PET	100	5.0×10 ⁹	固化液晶层1/	2	4/4	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	A
实施例 13	PET	50	5.0×10 ⁹	固化液晶层1/	2	4/4	550/	1.9×10 ⁹	9.0×10 ⁹	1	5	4.9×10 ⁹	E1>E3>E2	550	96	A	A	A

[0682] 另外,表1中的反射色调在波长300nm以上且900nm以下的范围内表示反射率的极大值。

[0683] 如表1所示,与比较例的层叠体相比,实施例的层叠体是耐弯折性优异的层叠体。

[0684] 并且,如表1所示,实施例1~13的层叠体的光亮性优异,实施例1~7及9~13的层叠体的耐久性优异。

[0685] 2022年2月25日申请的日本专利申请2022-028648号的公开,其全部内容通过参考纳入本说明书中。本说明书中记载的所有文献、专利申请以及技术标准,以与具体且个别记载了通过参考纳入个别文献、专利申请以及技术标准的情况相同程度地,通过参考纳入本说明书中。