



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I852954 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：108140402 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/023 (2019.01)** **B32B27/20 (2006.01)**
C09K19/38 (2006.01) **C09K19/60 (2006.01)**
G02B5/30 (2006.01) **H05B33/02 (2006.01)**
H10K50/00 (2023.01)

(30)優先權：2018/11/09 日本 2018-211557

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：葛西辰昌 KASAI, TATSUAKI (JP)；幡中伸行 HATANAKA, NOBUYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP	2005-215435A	JP	2015-200861A
US	2015/0079380A1	WO	2018/016360A1

審查人員：賴佩琪

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 119 頁

(54)名稱

垂直配向液晶硬化膜及包含其之積層體

(57)摘要

本發明之積層體包含垂直配向液晶硬化膜及水平配向相位差膜，上述垂直配向液晶硬化膜係包含聚合性液晶化合物及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物，且包含於波長 400 ~ 750 nm 之間具有極大吸收之至少 1 種二色性色素作為上述二色性色素，上述垂直配向液晶硬化膜係聚合性液晶化合物於相對於該液晶硬化膜平面沿垂直方向配向之狀態下硬化而成的聚合性液晶組合物之硬化物，且滿足下述式(1)及下述式(2)：

$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3$ (1)

$A_{xC}(z = 60)/A_{xC} > 2$ (2)

[式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z = 60)$ 均為垂直配向液晶硬化膜於波長 400 ~ 750 nm 之吸收極大波長下之吸光度，

A_{xC} 表示沿 x 軸方向振動之直線偏光之吸光度， $A_{xC}(z = 60)$ 表示於以 y 軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉 60°時之沿 x 軸方向振動之直線偏光的吸光度，

此處，x 軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y 軸係指於膜面內垂直於 x 軸之方向，z 軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向]。

I852954

【發明摘要】

【中文發明名稱】

垂直配向液晶硬化膜及包含其之積層體

【中文】

本發明之積層體包含垂直配向液晶硬化膜及水平配向相位差膜，上述垂直配向液晶硬化膜係包含聚合性液晶化合物及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物，且

包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素作為上述二色性色素，

上述垂直配向液晶硬化膜係聚合性液晶化合物於相對於該液晶硬化膜平面沿垂直方向配向之狀態下硬化而成的聚合性液晶組合物之硬化物，且滿足下述式(1)及下述式(2)：

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

[式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均為垂直配向液晶硬化膜於波長400～750 nm之吸收極大波長下之吸光度，

A_{xC} 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度， $A_{xC}(z=60)$ 表示於以y軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度，

此處，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向]。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

垂直配向液晶硬化膜及包含其之積層體

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種垂直配向液晶硬化膜及包含其之積層體。

【先前技術】

【0002】

於通常廣泛地使用之有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示裝置中，因微腔構造於白顯示時自正面視認之情形時之色相與自斜向視認之情形時之色相不同，故而有根據視認圖像之角度色調發生變化之問題，且業界正嘗試藉由改良平板顯示器之構造本身而解決該問題(專利文獻1)。

又，近年來，為了改善於組裝至有機EL顯示裝置中時之黑顯示時之斜向反射色相變化，業界開發出如下橢圓偏光板，其包含使聚合性液晶化合物於相對於相位差板之平面沿垂直方向配向之狀態下聚合並硬化所得之垂直配向液晶硬化膜。例如，於專利文獻2中，提出有組合垂直配向液晶硬化膜與水平配向液晶硬化膜所得之橢圓偏光板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際申請第2011/125363號

[專利文獻2]日本專利特開2015-163935號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】

然而，存在針對有機EL顯示裝置於白顯示時之斜向色相之進一步之提高、或黑顯示時之斜向反射色相變化之改善的較強之要求。

本發明鑒於上述要求，其目的在於提供一種可同時達成與水平配向相位差膜組合而組裝至有機EL顯示裝置中時之黑顯示時之正面反射色相及斜向反射色相的提高、以及白顯示時之正面色相與斜向色相之色相差的減少，而表現出良好之圖像顯示特性之垂直配向液晶硬化膜及包含其之積層體。

[解決問題之技術手段]

【0005】

本發明者等為了解決上述課題而進行努力研究，結果完成本發明。即，本發明包含以下之態樣。

[1]一種積層體，其係包含垂直配向液晶硬化膜及水平配向相位差膜者，上述垂直配向液晶硬化膜係包含聚合性液晶化合物及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物，且

包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素作為上述二色性色素，

上述垂直配向液晶硬化膜係聚合性液晶化合物於相對於該液晶硬化膜平面沿垂直方向配向之狀態下硬化而成的聚合性液晶組合物之硬化物，且滿足下述式(1)及下述式(2)。

$$0.001 \leq A \times C \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

[式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均為垂直配向液晶硬化膜於波長400~750 nm之吸收極大波長下之吸光度，

A_{xC} 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度， $A_{xC}(z=60)$ 表示於以y軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度，

此處，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向]

[2]如上述[1]中所記載之積層體，其中水平配向相位差膜滿足下述式(3)。

$$ReA(450)/ReA(550) < 1.00 \quad (3)$$

[式(3)中， $ReA(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之水平配向相位差膜之面內相位差值，且 $ReA(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中， $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平配向相位差膜面內之波長 λ nm下之主折射率， $n_{yA}(\lambda)$ 表示於與 n_{xA} 相同面內相對於 n_{xA} 之方向正交之方向的波長 λ nm下之折射率， dA 表示水平配向相位差膜之膜厚)]

[3]如上述[1]或[2]中所記載之積層體，其中水平配向相位差膜滿足式(4)。

$$120 \text{ nm} \leq ReA(550) \leq 170 \text{ nm} \quad (4)$$

[式(4)中， $ReA(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之水平配向相位差膜之面內相位差值，且 $ReA(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中， $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平配向相位差膜面內之波長 λ nm下之主折射率， $n_{yA}(\lambda)$ 表示於與 n_{xA} 相同面內相對於 n_{xA} 之方向正交之方向的波長 λ nm下之折射率， dA 表示水平配向相位

差膜之膜厚)]

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之積層體，其中水平配向相位差膜係包含聚合性液晶化合物(a)之聚合性液晶組合物之硬化物，且聚合性液晶化合物係於相對於該相位差膜平面沿水平方向配向之狀態下硬化而成之硬化物。

[5]如上述[1]至[4]中任一項所記載之積層體，其中垂直配向液晶硬化膜之膜厚為0.2～3 μm。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所記載之積層體，其中垂直配向液晶硬化膜滿足下述式(5)。

$$\text{RthC}(450)/\text{RthC}(550) < 1.00 \quad (5)$$

[式(5)中， $\text{RthC}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值，係藉由 $\text{RthC}(\lambda) = ((n_x C(\lambda) + n_y C(\lambda))/2 - n_z C(\lambda)) \times dC$ 求出之值(式中， $\text{RthC}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值；又， $n_x C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之面內主折射率， $n_y C(\lambda)$ 係波長 λ nm下之相對於 $n_x C(\lambda)$ 於面內正交之方向的折射率， $n_z C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之厚度方向的折射率， dC 表示垂直配向液晶硬化膜之膜厚)]

[7]如上述[1]至[6]中任一項所記載之積層體，其中形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含至少1種偶氮色素作為二色性色素。

[8]如上述[1]至[7]中任一項所記載之積層體，其中形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含至少1種偶氮色素作為二色性色素，且該垂直配向液晶硬化膜滿足下述(6)及下述(7)中之任一者。

於波長400 nm以上且未達550 nm之間具有極大吸收，於波長550 nm

以上且700 nm以下之間並無極大吸收 (6)

於波長550 nm以上且700 nm以下之間具有極大吸收，於波長400 nm以上且未達550 nm之間並無極大吸收 (7)

[9]如上述[1]至[8]中任一項所記載之積層體，其係用作有機EL顯示裝置用途。

[10]一種垂直配向液晶硬化膜，其係包含聚合性液晶化合物及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物，且

其係上述聚合性液晶化合物於相對於該液晶硬化膜平面沿垂直方向配向之狀態下硬化而成者，

包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素作為上述二色性色素，

滿足下述式(1)及下述式(2)。

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

[式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均為垂直配向液晶硬化膜於波長400～750 nm之吸收極大波長下之吸光度，

A_{xC} 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度，

$A_{xC}(z=60)$ 表示於以y軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度，

此處，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向]

[11]如上述[10]中所記載之垂直配向液晶硬化膜，其中垂直配向液晶硬化膜包含配向促進劑。

[12]如上述[11]中所記載之垂直配向液晶硬化膜，其包含含有非金屬原子之離子性化合物作為垂直配向促進劑。

[13]如上述[11]或[12]中所記載之垂直配向液晶硬化膜，其包含含有非金屬原子之離子性化合物作為垂直配向促進劑，且該離子性化合物之分子量為100以上且10,000以下。

[14]如上述[11]至[13]中任一項所記載之垂直配向液晶硬化膜，其包含非離子性矽烷化合物作為垂直配向促進劑。

[15]如上述[11]至[14]中任一項所記載之垂直配向液晶硬化膜，其包含非離子性矽烷化合物作為垂直配向促進劑，且該非離子性矽烷化合物為矽烷偶合劑。

[16]如上述[11]至[15]中任一項所記載之垂直配向液晶硬化膜，其包含非離子性矽烷化合物與離子性化合物作為垂直配向促進劑。

[17]如上述[9]至[16]中任一項所記載之垂直配向液晶硬化膜，其滿足下述式(5)。

$$\text{RthC}(450)/\text{RthC}(550) < 1.00 \quad (5)$$

[式(5)中， $\text{RthC}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值，係藉由 $\text{RthC}(\lambda) = ((n_x C(\lambda) + n_y C(\lambda))/2 - n_z C(\lambda)) \times dC$ 求出之值(式中， $\text{RthC}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值；又， $n_x C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之面內主折射率， $n_y C(\lambda)$ 係波長 λ nm下之相對於 $n_x C(\lambda)$ 於面內正交之方向的折射率， $n_z C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之厚度方向的折射率， dC 表示垂直配向液晶硬化膜之膜厚)]

[18]如上述[9]至[17]中任一項所記載之垂直配向液晶硬化膜，其包

含至少1種偶氮色素作為二色性色素。

[19]如上述[9]至[18]中任一項所記載之垂直配向液晶硬化膜，其包含至少1種偶氮色素作為二色性色素，且滿足下述(6)及下述(7)中之任一者。

於波長400 nm以上且未達550 nm之間具有極大吸收，於波長550 nm以上且700 nm以下之間並無極大吸收 (6)

於波長550 nm以上且700 nm以下之間具有極大吸收，於波長400 nm以上且未達550 nm之間並無極大吸收 (7)

[20]如上述[9]至[19]中任一項所記載之垂直配向液晶硬化膜，其係用作有機EL顯示裝置用途。

[21]一種橢圓偏光板，其包含如上述[1]至[9]中任一項所記載之積層體與偏光膜。

[22]如上述[21]中所記載之橢圓偏光板，其中積層體中之水平配向相位差膜之遲相軸與偏光膜之吸收軸所成的角為 $45\pm 5^\circ$ 。

[23]一種有機EL顯示裝置，其包含如上述[22]中所記載之橢圓偏光板。

[發明之效果]

【0006】

根據本發明，可提供一種可同時達成與水平配向相位差膜組合而組裝至有機EL顯示裝置中時之黑顯示時之正面反射色相及斜向反射色相的提高、以及白顯示時之正面色相與斜向色相之色相差的減少，而表現出良好之圖像顯示特性之垂直配向液晶硬化膜及包含其之積層體。

【實施方式】

【0007】

本發明之積層體包含垂直配向液晶硬化膜、及水平配向相位差膜，上述垂直配向液晶硬化膜係包含聚合性液晶化合物及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物。

【0008】

<垂直配向液晶硬化膜>

構成本發明之積層體之垂直配向液晶硬化膜係上述聚合性液晶組合物中所含之聚合性液晶化合物與二色性色素硬化而成的聚合性液晶組合物之硬化物，且滿足下述式(1)及(2)。

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均表示垂直配向液晶硬化膜於波長400～750 nm之吸收極大波長下之吸光度。又， A_{xC} 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度， $A_{xC}(z=60)$ 表示於以y軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度。再者，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向。又，本說明書中之吸光度均表示於去除測定時之界面反射之影響的狀態下測定時之吸光度。作為去除界面反射之影響之方法，例如可列舉如下等方法：將使用分光光度計於波長800 nm等長波長下可忽視化合物之吸收之波長下的吸光度設為0，並於該狀態下測定存在化合物之吸收之區域之波長的吸光度。

【0009】

上述 A_{xC} 可自z軸方向朝向液晶硬化膜之膜面入射沿x軸方向振動之

直線偏光而進行測定。上述式(1)係指垂直配向液晶硬化膜面內之正面方向之吸光度為0.001以上且0.3以下，可認為 A_{xC} 之值越小則二色性色素越精度良好地相對於所獲得之液晶硬化膜之平面沿垂直方向配向。

於 A_{xC} 之值超過0.3之情形時，垂直配向液晶硬化膜之正面方向之著色增強，故而有與水平配向相位差膜組合而應用於有機EL顯示裝置時之正面色相較差之傾向，故而 A_{xC} 之值較佳為0.1以下，更佳為0.05以下。又， A_{xC} 之值之下限值通常為0.001以上，較佳為0.003以上，進而較佳為0.005以上。

於上液晶硬化膜中，聚合性液晶化合物與二色性色素通常係於相對於該液晶硬化膜之平面沿垂直方向配向之狀態下進行硬化。

再者，本說明書中之與「正面色相」之提高(變化)相關之效果係指於將使垂直配向液晶硬化膜與水平配向相位差膜組合而包含之積層體(橢圓偏光板)應用於顯示裝置時之白顯示時之正面色相的提高效果，與「斜向色相」之提高(變化)相關之效果係指於將使垂直配向液晶硬化膜與水平配向相位差膜組合而包含之積層體(橢圓偏光板)應用於顯示裝置時之白顯示時之斜向色相的提高效果。尤其是於白顯示時之斜向色相之提高效果較高之情形時，有白顯示時之正面色相與斜向色相之色相差減小的傾向，故而較佳。

【0010】

上述 $A_{xC}(z=60)$ 可於以y軸為旋轉軸使垂直配向液晶硬化膜旋轉 60° 之狀態下，入射與測定了 A_x 之直線偏光相同之直線偏轉而進行測定。

此處，膜之旋轉係以y軸為旋轉軸使測定了 A_x 之狀態之膜沿直線偏光之入射方向旋轉 60° 而進行。關於上述 $A_{xC}(z=60)/A_x$ 之值，若其數值為

2以下，則不易獲得良好之光吸收各向異性，不易發揮減少應用於有機EL顯示裝置之時白顯示時之正面色相與斜向色相之色相差的效果，故而 $A_{xC}(z=60)/A_{xC}$ 之值較佳為2.5以上，更佳為3以上。另一方面，若 $A_{xC}(z=60)/A_{xC}$ 之值過大，則存在僅於斜向之色相中色相大幅變化，正面色相與斜向色相之差增大之情形，故而 $A_{xC}(z=60)/A_{xC}$ 之值較佳為50以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下。又， $A_{xC}(z=60)$ 較佳為0.01以上，更佳為0.03以上，進而較佳為0.05以上，又，較佳為1.0以下，更佳為0.5以下，進而較佳為0.3以下。

再者，沿y軸方向振動之直線偏光之吸光度係表示為 A_{yC} ，於本發明中所記載之垂直配向液晶硬化膜中，通常 A_{xC} 與 A_{yC} 成為大致相等之值。於 A_{xC} 與 A_{yC} 不同之情形時，於面內具有二色性，於該情形時有向該垂直配向液晶硬化膜之正面色相之著色增大之傾向。

【0011】

於垂直液晶硬化膜滿足上述式(1)及(2)之情形時，可認為垂直液晶配向膜具有優異之偏光性能(吸收各向異性)，藉此可有效地使源自正面方向之光透過，且有效地吸收源自斜方向之光。藉由將包含此種垂直液晶硬化膜與水平配向相位差膜之積層體組裝至有機EL顯示裝置中，於白顯示時可縮小正面色相與斜向色相之色相差。

【0012】

於本發明中，垂直配向液晶硬化膜中之 A_{xC} 及 $A_{xC}(Z=60)$ 例如可藉由調整膜厚、製造步驟之條件、構成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶化合物及二色性色素之種類或調配量等而進行控制。又，通常 $A_{xC}(z=60)/A_{xC}$ 之值於聚合性液晶化合物為向列型液晶之情形時成為2~10左

右，於層列型液晶之情形時成為5～30左右，可根據目標之光學特性而適當加以選擇。

【0013】

垂直配向液晶硬化膜較佳為滿足下述式(5)。

$$\text{RthC}(450)/\text{RthC}(550) < 1.00 \quad (5)$$

[式(5)中， $\text{RthC}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值]

藉由滿足上述式(5)，於包含該垂直配向液晶硬化膜之積層體中可於短波長側抑制橢圓率之降低，可提高黑顯示時之斜向反射色相。垂直配向液晶硬化膜中之 $\text{RthC}(450)/\text{RthC}(550)$ 之值更佳為0.95以下，進而較佳為0.92以下，尤佳為0.9以下，又，較佳為0.7以上，更佳為0.75以上，進而較佳為0.8以上。再者， $\text{RthC}(450)$ 與下述 $\text{RthC}(550)$ 同樣地，可藉由3維折射率及膜厚dC而進行控制。

【0014】

於垂直配向液晶硬化膜中，較佳為二色性色素係包含於聚合性液晶化合物中而存在，聚合性液晶化合物與二色性色素沿液晶硬化膜之垂直方向以較高之秩序度進行配向。於垂直配向液晶硬化膜中，聚合性液晶化合物與二色性色素以較高之秩序度進行配向，藉此於將包含該垂直液晶硬化膜之積層體組裝至有機EL顯示裝置中之情形時，有黑顯示時之斜向反射色相變化之抑制效果優異之傾向。作為表示垂直配向液晶硬化膜中之聚合性液晶化合物與二色性色素之較高之配向狀態，表示黑顯示時之斜向光學補償效果之程度的一指標，較佳為垂直配向液晶硬化膜於波長550 nm下之膜厚方向之相位差值($\text{RthC}(550)$)成為-120 nm以上且-30 nm以下之範

圍。

就可進而提高黑顯示時之斜向反射色相之觀點而言，垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向之相位差值 $R_{th}C(550)$ 更佳為-100 nm以上，進而較佳為-90 nm以上，尤佳為-80 nm以上，又，更佳為-40 nm以下，進而較佳為-50 nm以下。

【0015】

垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向之相位差值 $R_{th}C(550)$ 可藉由垂直配向液晶硬化膜之厚度 dC 而進行調整。面內相位差值係藉由下述式決定：

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

(此處，式中 $n_x C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之面內主折射率， $n_y C(\lambda)$ 係波長 λ nm下之相對於 $n_x C(\lambda)$ 於面內正交之方向的折射率， $n_z C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之厚度方向的折射率，於 $n_x C(\lambda) = n_y C(\lambda)$ 之情形時， $n_x C(\lambda)$ 於膜面內可設為任意方向之折射率， dC 表示垂直配向液晶硬化膜之膜厚)。

因此，為了獲得所需之膜厚方向之相位差值 $R_{th}C(550)$ ，只要調整3維折射率與膜厚 dC 即可。再者，3維折射率取決於下述聚合性液晶化合物之分子結構以及配向狀態。

若聚合性液晶化合物與二色性色素沿液晶硬化膜之垂直方向以較高之秩序度進行配向，則有 $A_x C$ 及 $A_x C(z = 60)$ 滿足上述範圍，並且 $R_{th}C(550)$ 同時滿足上述範圍之傾向，此種垂直配向液晶硬化膜有抑制配置於有機EL顯示器上之時之白顯示時之正面色相與斜向色相之差的效果、及提高黑顯示時之正面反射色相與斜向反射色相的效果更優異之傾向。

【0016】

由於本發明中之垂直配向液晶硬化膜滿足上述式(1)及上述式(2)，故而垂直配向液晶硬化膜具有可消除自斜方向視認構成有機EL顯示裝置之顯示器時之著色之光吸收特性。因此，根據本發明，可有效地抑制有機EL顯示裝置於白顯示時之斜向色相變化。

再者，於本發明中，為了相對於傾斜 45° 下之有機EL顯示器於白發光時(白顯示時)之色相垂直配向液晶硬化膜成為補色之關係，較佳為包含於 $400\sim 750\text{ nm}$ 下具有極大吸收波長之二色性色素。

於含有如上所述之二色性色素之情形時，藉由以成為上述式(1)及上述式(2)之方式進行調整，可抵消自斜方向視認上述有機EL顯示裝置時之顯示器之色相，故而可不對白顯示時之正面方向之色相帶來影響而抑制斜向色相之變化。

【0017】

先前，廣泛地使用之有機EL顯示裝置用之顯示器通常於自斜方向視認時看上去帶有藍色者與看上去帶有黃色者較多。就於使用此種顯示器之有機EL顯示裝置中抑制斜向色相變化之效果優異之方面而言，較佳為垂直配向液晶硬化膜滿足下述(6)及下述(7)中之任一者。

於波長 400 nm 以上且未達 550 nm 之間具有極大吸收，於波長 550 nm 以上且 700 nm 以下之間並無極大吸收 (6)

於波長 550 nm 以上且 700 nm 以下之間具有極大吸收，於波長 400 nm 以上且未達 550 nm 之間並無極大吸收 (7)

【0018】

於垂直配向液晶硬化膜滿足式(6)之情形時，藉由在與傾斜 45° 之白顯

示時於波長400~550 nm之間具有極大發光之顯示器(例如代表性地為斜向色相帶有藍色之顯示器)之組合中使用該垂直配向液晶硬化膜，可提高白顯示時之斜向色相。

又，於垂直配向液晶硬化膜滿足式(7)之情形時，藉由在與傾斜45°之白顯示時於波長550~700 nm之間具有極大發光之顯示器(例如代表性地為斜向色相帶有黃色之顯示器)之組合中使用該垂直配向液晶硬化膜，可提高白顯示時之斜向色相。

垂直配向液晶硬化膜中之上述光吸收特性可藉由具有所需之極大吸收之二色性色素之選擇、或液晶與二色性色素之主體客體相互作用而進行控制。

【0019】

上述垂直配向液晶硬化膜係包含至少1種聚合性液晶化合物及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物。於本發明中，形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物中所含之聚合性液晶化合物係指具有聚合性基、尤其是光聚合性基之液晶化合物。作為聚合性液晶化合物，只要係可形成滿足上述式(1)及(2)之液晶硬化膜者，則並無特別限定，例如可使用於相位差膜之領域中先前公知之聚合性液晶化合物。

【0020】

所謂聚合性基係指可參與聚合反應之基。所謂光聚合性基係指其為聚合性基，且可利用由光聚合起始劑產生之反應活性種(例如活性自由基或酸等)參與聚合反應之基。作為光聚合性基，例如可列舉：乙烯基、烯氧基、1-氯乙烯基、異丙烯基、4-乙烯苯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、環氧乙烷基、氧雜環丁基等。其中，較佳為丙烯醯氧基、甲基丙烯

醯氧基、乙烯氧基、環氧乙烷基及氧雜環丁基，更佳為丙烯醯氧基。聚合性液晶化合物所表示之液晶性可為向熱性液晶，亦可為向液性液晶，就可控制緻密之膜厚之方面而言，較佳為向熱性液晶。又，作為向熱性液晶之相秩序結構，可為向列型液晶亦可為層列型液晶。就 AxC 之值減小，且 $AxC(z=60)/AxC$ 之值增大之觀點而言，較佳為層列型液晶。若 AxC 之值較小，則對於正面白顯示色相之影響減小，若 $AxC(z=60)/AxC$ 之值增大，則可抑制對白顯示時之正面色相之影響，且更有效地僅改善斜向色相。聚合性液晶化合物可單獨使用或組合使用兩種以上。

【0021】

作為聚合性液晶化合物，可列舉通常顯示出正波長色散性之聚合性液晶化合物與顯示出反波長色散性之聚合性液晶化合物，可僅使用任一種聚合性液晶化合物，亦可將兩種聚合性液晶化合物混合使用。

於黑顯示時之斜向反射色相之抑制效果較大之觀點而言，較佳為包含顯示出反波長色散性之聚合性液晶化合物。

【0022】

作為顯示出反波長色散性之聚合性液晶化合物，較佳為具有下述(A)～(D)之特徵之化合物。

(A)其係可形成向列相或層列相之化合物。

(B)於該聚合性液晶化合物之長軸方向(a)上具有 π 電子。

(C)於與長軸方向(a)交叉之方向[交叉方向(b)]上具有 π 電子。

(D)將存在於長軸方向(a)上之 π 電子之合計設為 $N(\pi a)$ ，將存在於長軸方向上之分子量之合計設為 $N(Aa)$ 並以下述式(i)所定義之聚合性液晶化合物之長軸方向(a)的 π 電子密度：

$$D(\pi a) = N(\pi a)/N(Aa) \quad (\text{i})、\text{及}$$

將存在於交叉方向(b)上之 π 電子之合計設為 $N(\pi b)$ ，將存在於交叉方向(b)上之分子量之合計設為 $N(Ab)$ 並以下述式(ii)所定義之聚合性液晶化合物之交叉方向(b)的 π 電子密度：

$$D(\pi b) = N(\pi b)/N(Ab) \quad (\text{ii})$$

存在式(iii)之關係：

$$0 \leq [D(\pi a)/D(\pi b)] < 1 \quad (\text{iii})$$

[即，交叉方向(b)之 π 電子密度大於長軸方向(a)之 π 電子密度]。又，如上述所記載那樣，於長軸及與其交叉之方向上具有 π 電子之聚合性液晶化合物例如呈現T字結構。

【0023】

於上述(A)～(D)之特徵中，長軸方向(a)及 π 電子數N如下所示地進行定義。

- 關於長軸方向(a)，例如若為具有棒狀結構之化合物，則為其棒狀之長軸方向。
- 存在於長軸方向(a)上之 π 電子數 $N(\pi a)$ 不含因聚合反應而消失之 π 電子。
- 存在於長軸方向(a)上之 π 電子數 $N(\pi a)$ 為長軸上之 π 電子及與其共軛之 π 電子之合計數，包含例如存在於長軸方向(a)上且滿足休克耳定則之環中所存在之 π 電子之數。
- 存在於交叉方向(b)上之 π 電子數 $N(\pi b)$ 不含因聚合反應而消失之 π 電子。

滿足上述之聚合性液晶化合物於長軸方向具有液晶原基結構。根據

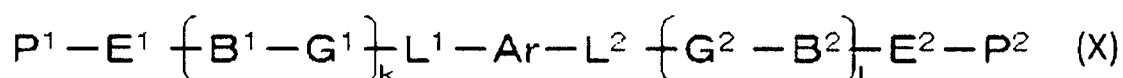
該液晶原基結構，表現出液晶相(向列相、層列相)。

【0024】

滿足上述(A)～(D)之聚合性液晶化合物藉由塗佈於基材或配向膜上，並加熱至相轉移溫度以上，可形成向列相或層列相。於該聚合性液晶化合物進行配向而形成之向列相或層列相中，通常以聚合性液晶化合物之長軸方向相互平行之方式進行配向，且該長軸方向成為向列相之配向方向。若使此種聚合性液晶化合物成為膜狀，並於向列相或層列相之狀態下聚合，則可形成包含於沿長軸方向(a)配向之狀態下進行聚合而成之聚合物之聚合物膜。該聚合物膜係利用長軸方向(a)上之 π 電子與交叉方向(b)上之 π 電子吸收紫外線。此處，將利用交叉方向(b)上之 π 電子吸收之紫外線之吸收極大波長設為 λ_{bmax} 。 λ_{bmax} 通常為300 nm～400 nm。由於 π 電子之密度滿足上述式(iii)，且交叉方向(b)之 π 電子密度大於長軸方向(a)之 π 電子密度，故而成為沿交叉方向(b)具有振動面之直線偏光紫外線(波長為 λ_{bmax})之吸收大於沿長軸方向(a)具有振動面之直線偏光紫外線(波長為 λ_{bmax})之吸收的聚合物膜。其比(直線偏光紫外線之交叉方向(b)之吸光度/長軸方向(a)之吸光度的比)例如超過1.0，較佳為1.2以上，通常為30以下，例如10以下。

【0025】

具有上述特性之聚合性液晶化合物多數情況下通常係顯示出反波長色散性者。具體而言，例如可列舉下述式(X)所表示之化合物。



【0026】

式(X)中，Ar表示具有可具有取代基之芳香族基之二價基。此處所指

之所謂芳香族基係指該環結構所具有之 π 電子數依據休克耳定則為 $[4n + 2]$ 個者，例如可經由二價連結基具有2個以上之如下述(Ar-1)～(Ar-23)中所例示之Ar基。此處， n 表示整數。於包含-N=或-S-等雜原子而形成環結構之情形時，亦包含包括該等雜原子上之非共價鍵電子對在內滿足休克耳定則，具有芳香族性之情形。較佳為於該芳香族基中包含氮原子、氧原子、硫原子中之至少1個以上。二價基Ar中所含之芳香族基可為1個，亦可為2個以上。於芳香族基為1個之情形時，二價基Ar可為可具有取代基之二價芳香族基。於二價基Ar中所含之芳香族基為2個以上之情形時，2個以上之芳香族基可相互利用單鍵、-CO-O-、-O-等二價鍵結基進行鍵結。

G^1 及 G^2 分別獨立地表示二價芳香族基或二價脂環式烴基。此處，該二價芳香族基或二價脂環式烴基中所含之氫原子可被取代為鹵素原子、碳數1～4之烷基、碳數1～4之氟烷基、碳數1～4之烷氧基、氰基或硝基，構成該二價芳香族基或二價脂環式烴基之碳原子可被取代為氧原子、硫原子或氮原子。

L^1 、 L^2 、 B^1 及 B^2 分別獨立地為單鍵或二價連結基。

k 、 l 分別獨立地表示0～3之整數，且滿足 $1 \leq k+l$ 之關係。此處，於 $2 \leq k+l$ 之情形時， B^1 及 B^2 、 G^1 及 G^2 分別相互可相同亦可不同。

E^1 及 E^2 分別獨立地表示碳數1～17之烷二基，此處，更佳為碳數4～12之烷二基。又，烷二基中所含之氫原子可經鹵素原子取代，該烷二基中所含之-CH₂-可被取代為-O-、-S-、-SiH₂-、-C(=O)-。

P^1 及 P^2 相互獨立地表示聚合性基或氫原子，至少1個為聚合性基。

【0027】

G^1 及 G^2 分別獨立地較佳為可經選自由鹵素原子及碳數1～4之烷基所

組成之群中之至少1個取代基取代的1,4-伸苯基二基、可經選自由鹵素原子及碳數1~4之烷基所組成之群中之至少1個取代基取代的1,4-環己烷二基，更佳為經甲基取代之1,4-伸苯基二基、未經取代之1,4-伸苯基二基、或未經取代之1,4-反式-環己烷二基，尤佳為未經取代之1,4-伸苯基二基、或未經取代之1,4-反式-環己烷二基。

又，存在複數個之 G^1 及 G^2 中之至少1個較佳為二價脂環式烴基，又，與 L^1 或 L^2 鍵結之 G^1 及 G^2 中之至少1個更佳為二價脂環式烴基。

【0028】

L^1 及 L^2 分別獨立地較佳為單鍵、碳數1~4之伸烷基、-O-、-S-、- $R^{a1}OR^{a2}$ -、- $R^{a3}COOR^{a4}$ -、- $R^{a5}OCOR^{a6}$ -、 $R^{a7}OC=OOR^{a8}$ -、-N=N-、- $CR^c=CR^d$ -、或 $C\equiv C$ -。此處， $R^{a1}\sim R^{a8}$ 分別獨立地表示單鍵、或碳數1~4之伸烷基， R^c 及 R^d 表示碳數1~4之烷基或氫原子。 L^1 及 L^2 分別獨立地更佳為單鍵、- OR^{a2-1} -、- CH_2 -、- CH_2CH_2 -、- $COOR^{a4-1}$ -、或 $OCOR^{a6-1}$ -。此處， R^{a2-1} 、 R^{a4-1} 、 R^{a6-1} 分別獨立地表示單鍵、- CH_2 -、- CH_2CH_2 -中之任一個。 L^1 及 L^2 分別獨立地進而較佳為單鍵、-O-、- CH_2CH_2 -、-COO-、-COO CH_2CH_2 -、或OCO-。

【0029】

B^1 及 B^2 分別獨立地較佳為單鍵、碳數1~4之伸烷基、-O-、-S-、- $R^{a9}OR^{a10}$ -、- $R^{a11}COOR^{a12}$ -、- $R^{a13}OCOR^{a14}$ -、或 $R^{a15}OC=OOR^{a16}$ -。此處， $R^{a9}\sim R^{a16}$ 分別獨立地表示單鍵、或碳數1~4之伸烷基。 B^1 及 B^2 分別獨立地更佳為單鍵、- OR^{a10-1} -、- CH_2 -、- CH_2CH_2 -、- $COOR^{a12-1}$ -、或 $OCOR^{a14-1}$ -。此處， R^{a10-1} 、 R^{a12-1} 、 R^{a14-1} 分別獨立地表示單鍵、- CH_2 -、- CH_2CH_2 -中之任一個。 B^1 及 B^2 分別獨立地進而較佳為單鍵、-O-、-

CH_2CH_2- 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 。

【0030】

關於 k 及 l ，就反波長色散性表現之觀點而言，較佳為 $2 \leq k+l \leq 6$ 之範圍，較佳為 $k+l=4$ ，更佳為 $k=2$ 且 $l=2$ 。若 $k=2$ 且 $l=2$ ，則呈現對稱結構，故而較佳。

【0031】

作為 P^1 或 P^2 所表示之聚合性基，可列舉：環氧基、乙烯基、烯氧基、1-氯乙烯基、異丙烯基、4-乙烯苯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、環氧乙烷基、及氧雜環丁基等。

其中，較佳為丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、烯氧基、環氧乙烷基及氧雜環丁基，更佳為丙烯醯氧基。

【0032】

Ar 較佳為具有選自可具有取代基之芳香族烴環、可具有取代基之芳香族雜環、及拉電子基中之至少一個。作為該芳香族烴環，例如可列舉：苯環、萘環、蒽環等，較佳為苯環、萘環。作為該芳香族雜環，可列舉：呋喃環、苯并呋喃環、吡咯環、吡啶環、噻吩環、苯并噻吩環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、三嗪環、三吡啶環、吡咯啉環、咪唑環、吡唑環、噻唑環、苯并噻唑環、噻吩并噻唑環、喹啉環、苯并喹啉環、及啡啉環等。其中，較佳為具有噻唑環、苯并噻唑環、或苯并呋喃環，進而較佳為具有苯并噻唑基。又，於在 Ar 中包含氮原子之情形時，該氮原子較佳為具有 π 電子。

【0033】

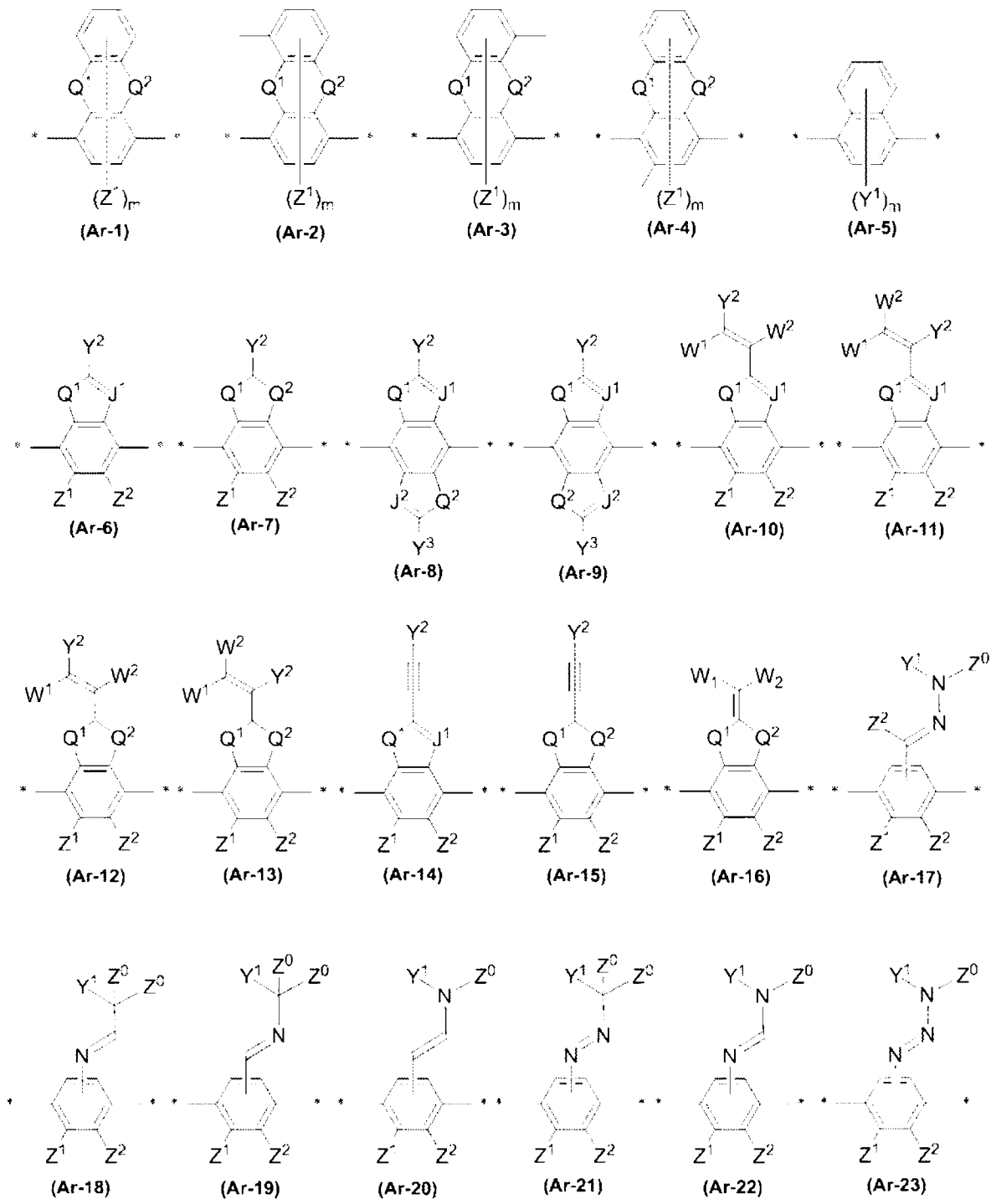
式(X)中， Ar 所表示之二價芳香族基中所含之 π 電子之合計數 N_π 較佳

為8以上，更佳為10以上，進而較佳為14以上，尤佳為16以上。又，較佳為30以下，更佳為26以下，進而較佳為24以下。

【0034】

作為Ar所表示之芳香族基，例如可列舉以下之基。

【0035】



【0036】

式(Ar-1)～式(Ar-23)中，*符號表示連結部， Z^0 、 Z^1 及 Z^2 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1～12之烷基、氰基、硝基、碳數1～12之烷基亞磺醯基、碳數1～12之烷基磺醯基、羧基、碳數1～12之氟烷基、碳數1～12之烷氧基、碳數1～12之烷硫基、碳數1～12之N-烷基胺基、碳數2～12之N,N-二烷基胺基、碳數1～12之N-烷基胺磺醯基或碳數2～12之N,N-二烷基胺磺醯基。又， Z^0 、 Z^1 及 Z^2 亦可含有聚合性基。

【0037】

Q^1 及 Q^2 分別獨立地表示 $-CR^{2'}R^{3'}$ -、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2'}$ -、 $-CO-$ 或 $O-$ ， $R^{2'}$ 及 $R^{3'}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數1～4之烷基。

【0038】

J^1 、及 J^2 分別獨立地表示碳原子、或氮原子。

【0039】

Y^1 、 Y^2 及 Y^3 分別獨立地表示可經取代之芳香族烴基或芳香族雜環基。

【0040】

W^1 及 W^2 分別獨立地表示氫原子、氰基、甲基或鹵素原子， m 表示0～6之整數。

【0041】

作為 Y^1 、 Y^2 及 Y^3 中之芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、菲基、聯苯基等碳數6～20之芳香族烴基，較佳為苯基、萘基，更佳為苯基。作為芳香族雜環基，較佳為呋喃基、吡咯基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基等包含至少1個氮原子、氧原子、硫原子等雜原子之碳數4

～20之芳香族雜環基，呋喃基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基。

【0042】

Y^1 、 Y^2 及 Y^3 可分別獨立地為可經取代之多環系芳香族烴基或多環系芳香族雜環基。多環系芳香族烴基係指縮合多環系芳香族烴基、或源自芳香集合環之基。多環系芳香族雜環基係指縮合多環系芳香族雜環基、或源自芳香集合環之基。

【0043】

Z^0 、 Z^1 及 Z^2 分別獨立地較佳為氫原子、鹵素原子、碳數1～12之烷基、氰基、硝基、碳數1～12之烷氧基， Z^0 進而較佳為氫原子、碳數1～12之烷基、氰基， Z^1 及 Z^2 進而較佳為氫原子、氟原子、氯原子、甲基、氰基。又， Z^0 、 Z^1 及 Z^2 亦可含有聚合性基。

【0044】

Q^1 及 Q^2 較佳為-NH-、-S-、-NR^{2'}-、-O-， $R^{2'}$ 較佳為氫原子。其中，尤佳為-S-、-O-、-NH-。

【0045】

式(Ar-1)～(Ar-23)之中，就分子之穩定性之觀點而言，較佳為式(Ar-6)及式(Ar-7)。

【0046】

於式(Ar-16)～(Ar-23)中， Y^1 可與其所鍵結之氮原子及 Z^0 一併形成芳香族雜環基。作為芳香族雜環基，可列舉作為Ar可具有之芳香族雜環而於上文中所說明者，例如可列舉：吡咯環、咪唑環、吡咯啉環、吡啶環、吡啞環、嘧啶環、吲哚環、喹啉環、異喹啉環、嘌呤環、吡咯啶環等。該芳香族雜環基可具有取代基。又， Y^1 亦可為可與其所鍵結之氮原子及 Z^0 一併

進行上述取代之多環系芳香族烴基或多環系芳香族雜環基。例如可列舉：苯并呋喃環、苯并噻唑環、苯并呋唑環等。

【0047】

又，作為於本發明中形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶化合物，例如可使用包含下述式(Y)所表示之基之化合物(以下，亦稱為「聚合性液晶化合物(Y)」)。聚合性液晶化合物(Y)通常有顯示出正波長色散性之傾向。聚合性液晶化合物可單獨使用或組合使用兩種以上。

【0048】

P11-B11-E11-B12-A11-B13- (Y)

[式(Y)中，P11表示聚合性基；

A11表示二價脂環式烴基或二價芳香族烴基；該二價脂環式烴基及二價芳香族烴基中所含之氫原子可經鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6烷氧基、氰基或硝基取代，該碳數1~6之烷基及該碳數1~6烷氧基中所含之氫原子可經氟原子取代；

B11表示-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CO-NR¹⁶-、-NR¹⁶-CO-、-CO-、-CS-或單鍵；R¹⁶表示氫原子或碳數1~6之烷基；

B12及B13分別獨立地表示-C≡C-、-CH=CH-、-CH₂-CH₂-、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-C(=O)-NR¹⁶-、-NR¹⁶-C(=O)-、-OCH₂-、-OCF₂-、-CH₂O-、-CF₂O-、-CH=CH-C(=O)-O-、-O-C(=O)-CH=CH-或單鍵；

E11表示碳數1~12之烷二基，該烷二基中所含之氫原子可經碳數1~5之烷氧基取代，該烷氧基中所含之氫原子可經鹵素原子取代；又，構成該烷二基之-CH₂-可被取代為-O-或-CO-]

【0049】

A11之芳香族烴基及脂環式烴基之碳數較佳為3～18之範圍，更佳為5～12之範圍，尤佳為5或6。作為A11，較佳為環己烷-1,4-二基、1,4-伸苯基。

【0050】

作為E11，較佳為直鏈狀之碳數1～12之烷二基。構成該烷二基之-CH₂-可被取代為-O-。

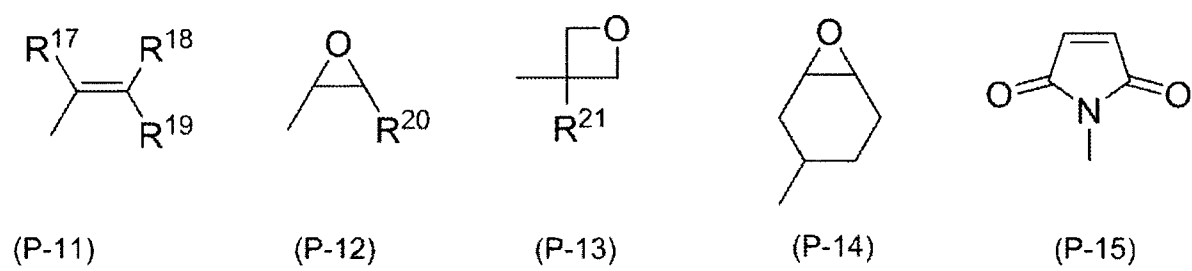
具體而言，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基及十二烷-1,12-二基等碳數1～12之直鏈狀烷二基；-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-及-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-等。

作為B11，較佳為-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-，其中，更佳為-CO-O-。

作為B12及B13，分別獨立地較佳為-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-，其中，更佳為-O-或-O-C(=O)-O-。

【0051】

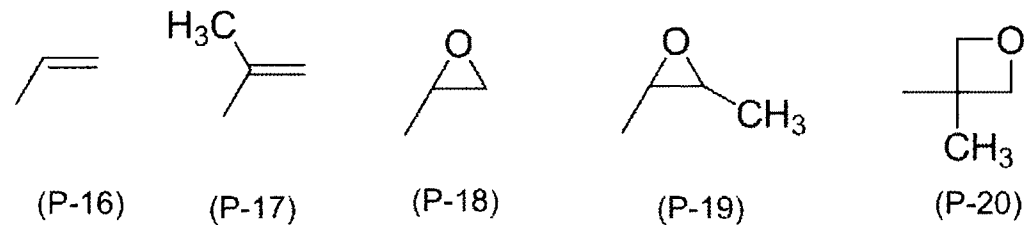
作為P11所表示之聚合性基，就聚合反應性、尤其是光聚合反應性較高之觀點而言，較佳為自由基聚合性基或陽離子聚合性基，就操作容易之方面、液晶化合物之製造本身亦較容易之方面而言，聚合性基較佳為下述式(P-11)～式(P-15)所表示之基。



[式(P-11)~(P-15)中，
R¹⁷~R²¹分別獨立地表示碳數1~6之烷基或氫原子]

【0052】

作為式(P-11)~式(P-15)所表示之基之具體例，可列舉下述式(P-16)~式(P-20)所表示之基。



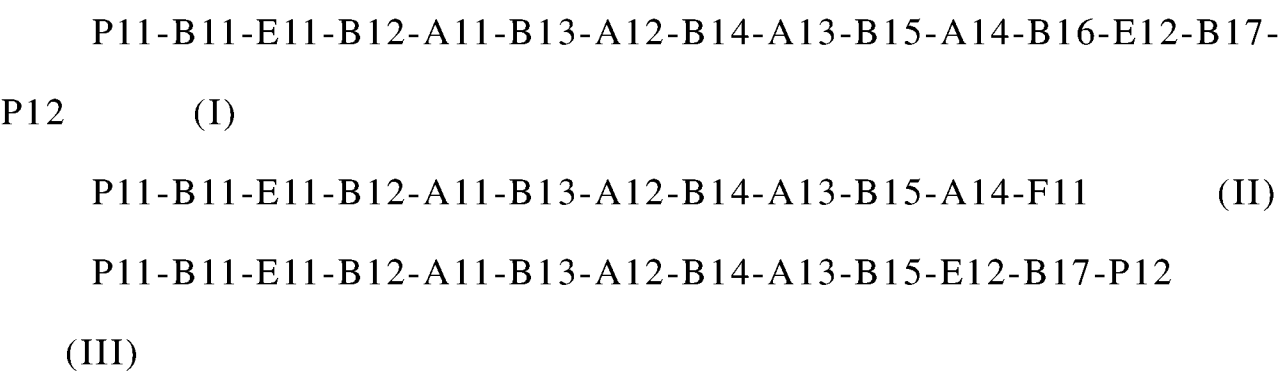
【0053】

P11較佳為式(P-14)~式(P-20)所表示之基，更佳為乙烯基、對萘基、環氧基或氧雜環丁基。

P11-B11-所表示之基進而較佳為丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。

【0054】

作為聚合性液晶化合物(Y)，可列舉式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)、式(V)或式(VI)所表示之化合物。



P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-A13-F11 (IV)

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-B14-E12-B17-P12 (V)

P11-B11-E11-B12-A11-B13-A12-F11 (VI)

(式中，

A12～A14分別獨立地與A11含義相同，B14～B16分別獨立地與B12含義相同，B17與B11含義相同，E12與E11含義相同；

F11表示氫原子、碳數1～13之烷基、碳數1～13之烷氧基、氰基、硝基、三氟甲基、二甲基胺基、羥基、羥甲基、甲醯基、磺基(-SO₃H)、羧基、碳數1～10之烷氧基羰基或鹵素原子，構成該烷基及烷氧基之-CH₂-可被取代為-O-)

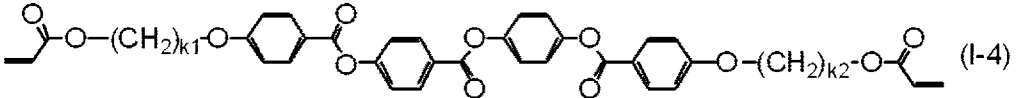
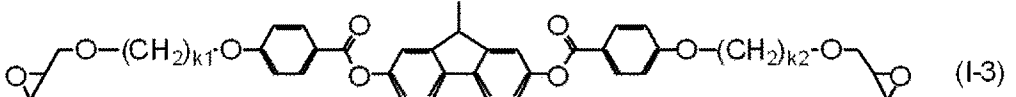
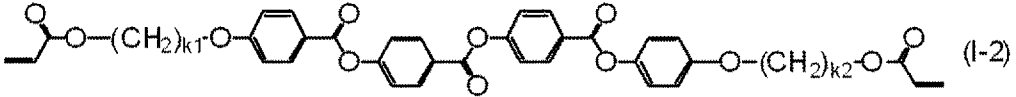
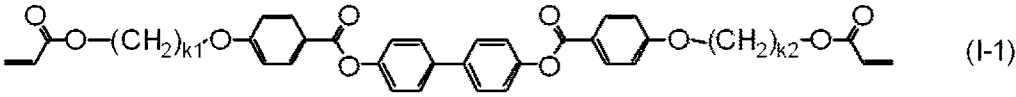
【0055】

作為聚合性液晶化合物(Y)之具體例，可列舉：液晶便覽(液晶便覽編輯委員會編、丸善股份有限公司2000年10月30日發行)之「3.8.6 網狀結構(完全交聯型)」、「6.5.1 液晶材料 b.聚合性向列型液晶材料」中所記載之化合物之中具有聚合性基之化合物、日本專利特開2010-31223號公報、日本專利特開2010-270108號公報、日本專利特開2011-6360號公報及日本專利特開2011-207765號公報所記載之聚合性液晶。

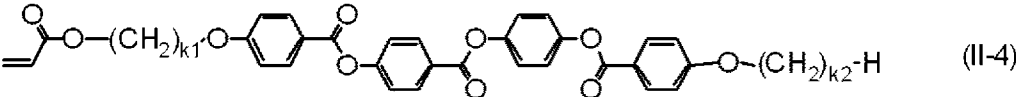
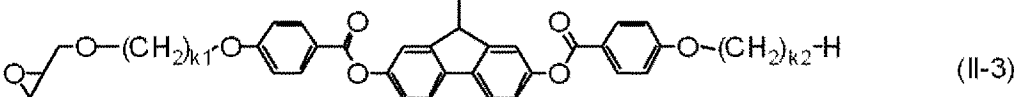
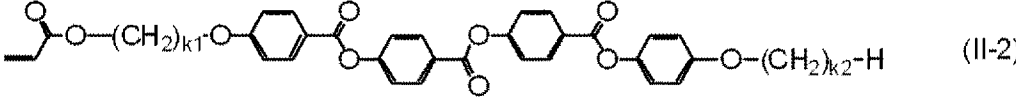
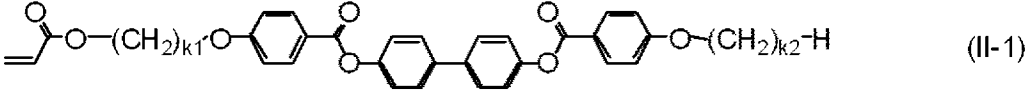
【0056】

作為聚合性液晶化合物(Y)之具體例，可列舉：下述式(I-1)～式(I-4)、式(II-1)～式(II-4)、式(III-1)～式(III-26)、式(IV-1)～式(IV-26)、式(V-1)～式(V-2)及式(VI-1)～式(VI-6)所表示之化合物。再者，下述式中，k1及k2分別獨立地表示2～12之整數。該等聚合性液晶化合物(Y)就其合成之容易性、或獲取之容易性之方面而言較佳。

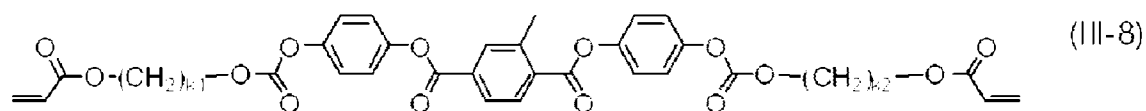
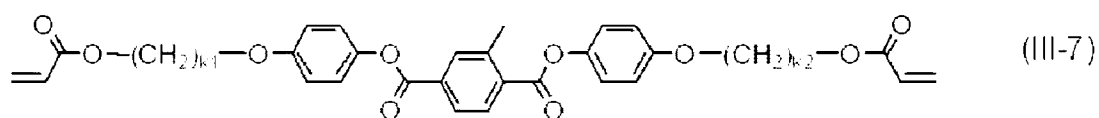
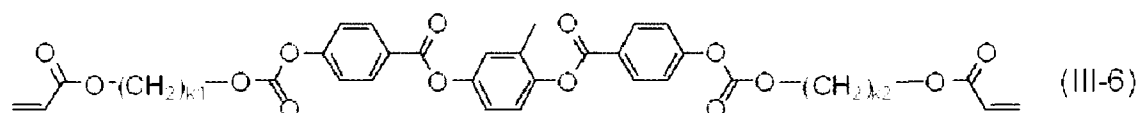
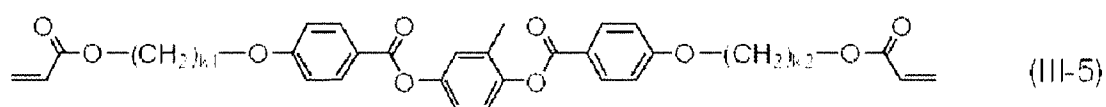
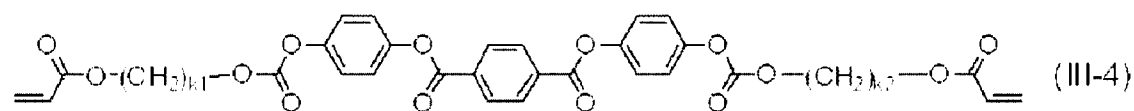
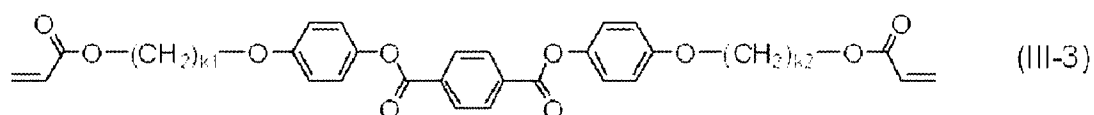
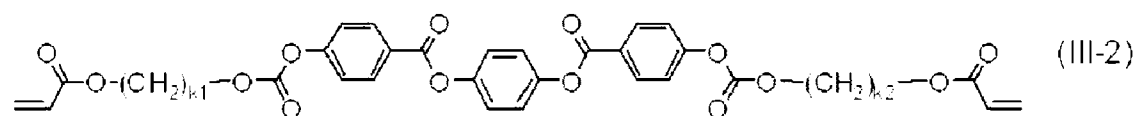
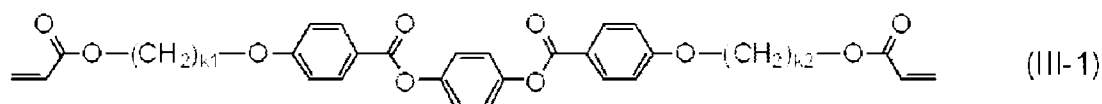
【0057】



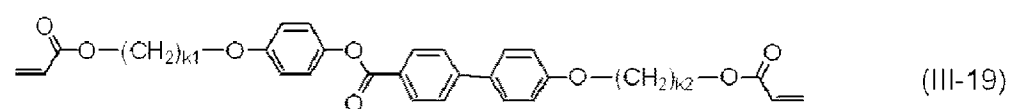
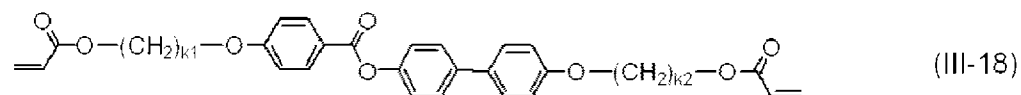
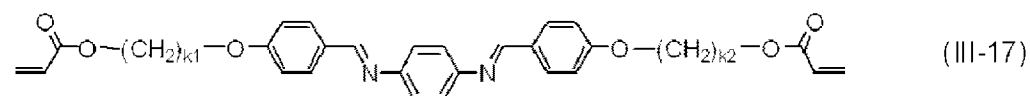
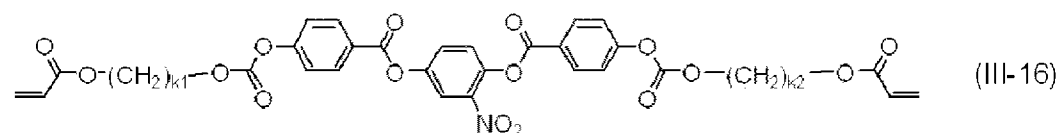
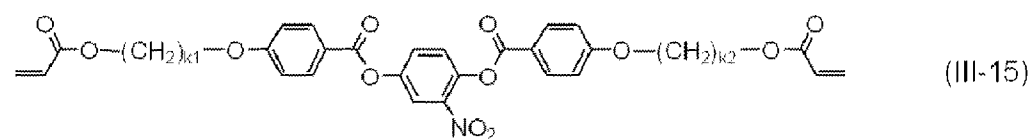
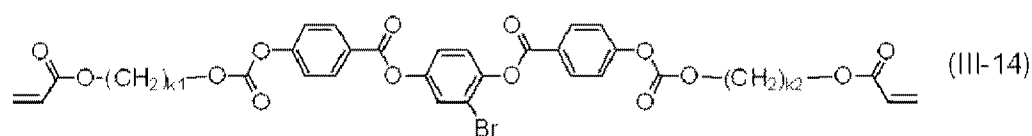
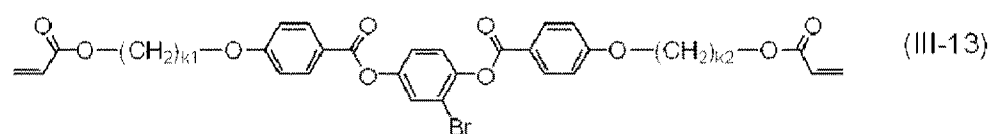
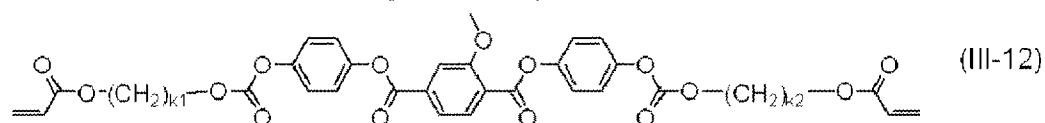
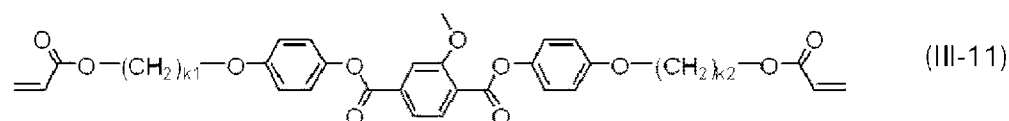
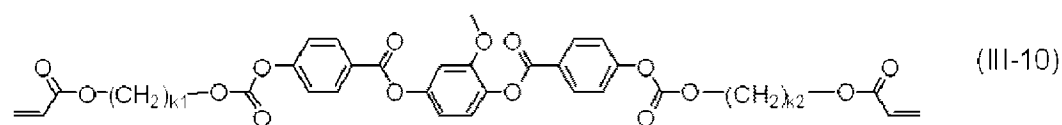
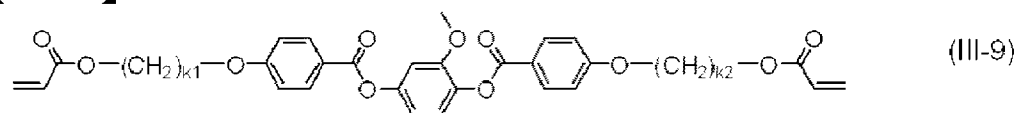
【0058】



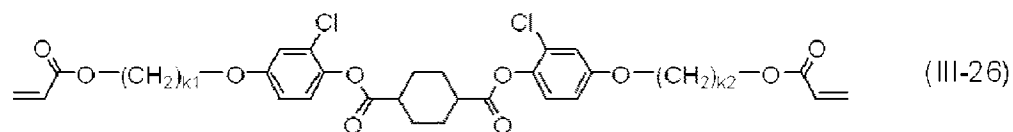
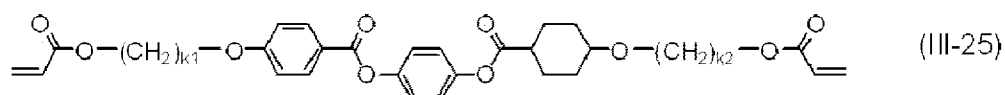
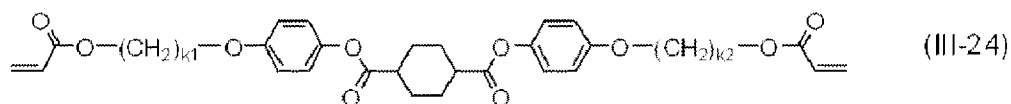
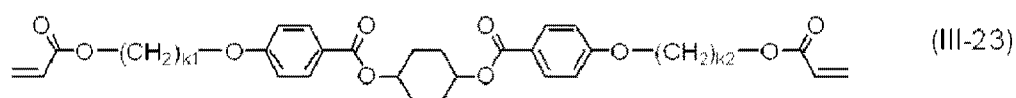
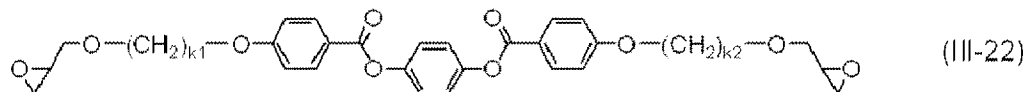
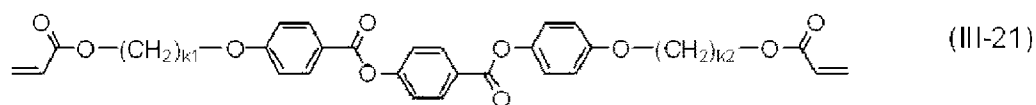
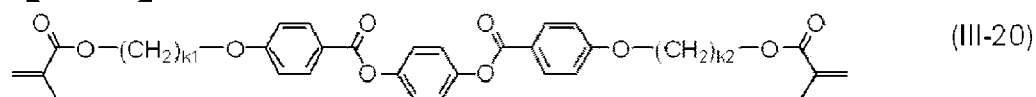
【0059】



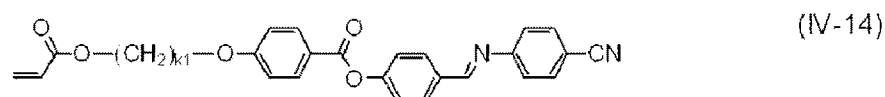
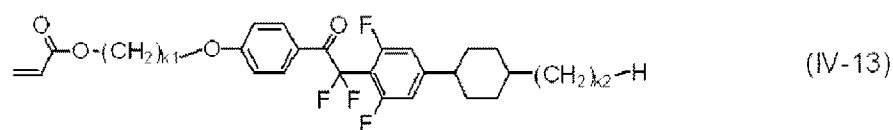
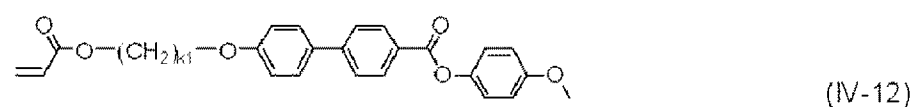
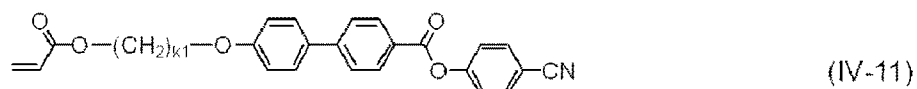
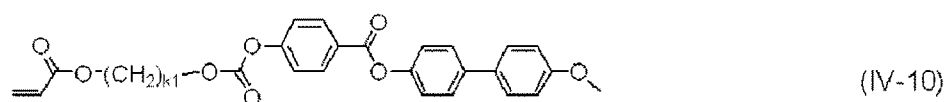
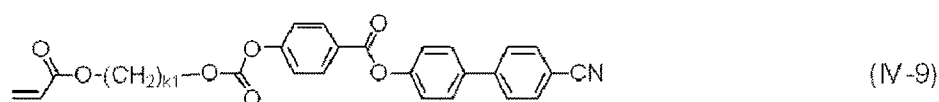
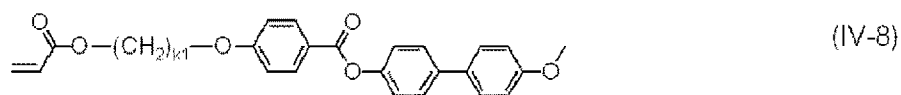
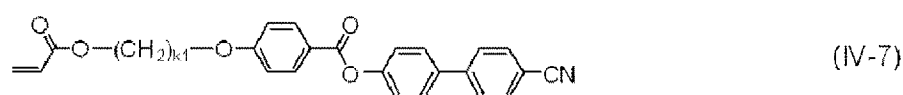
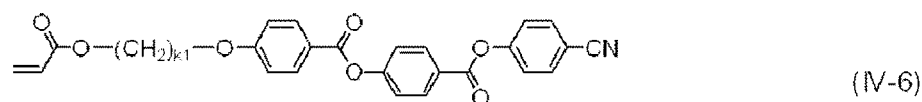
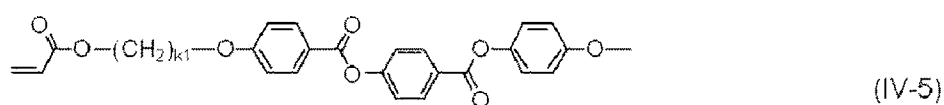
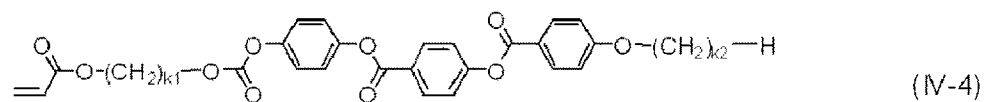
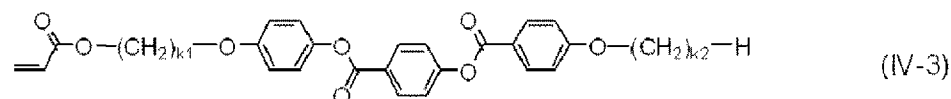
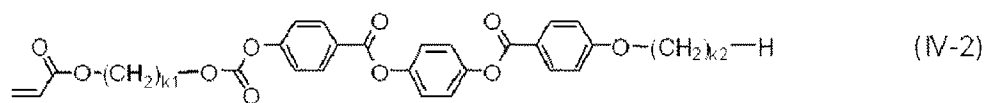
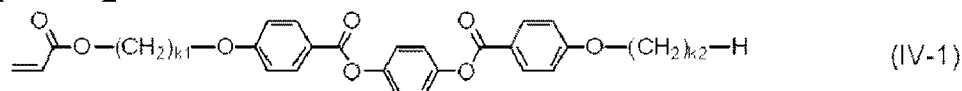
【0060】



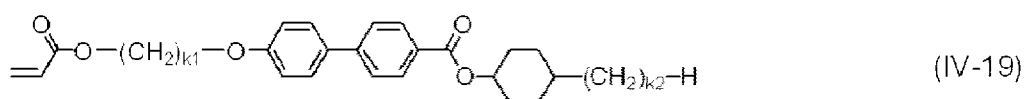
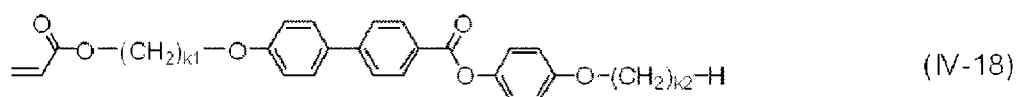
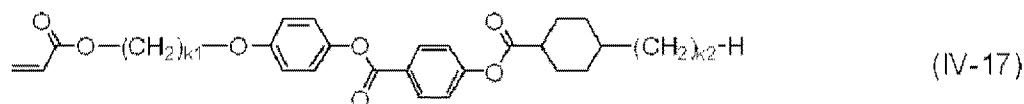
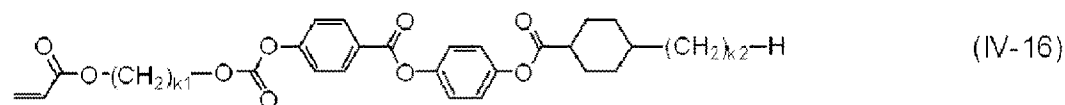
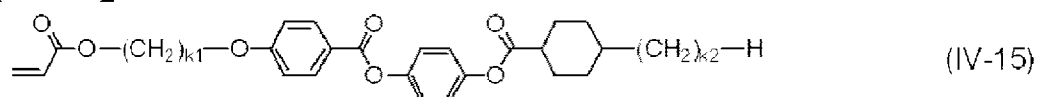
【0061】



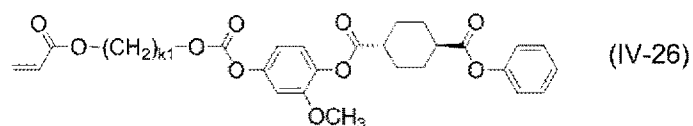
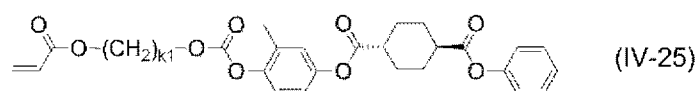
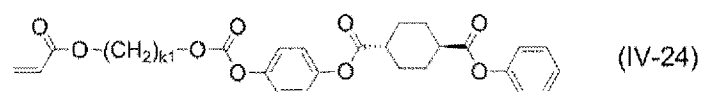
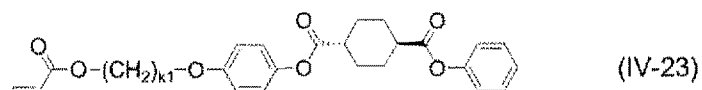
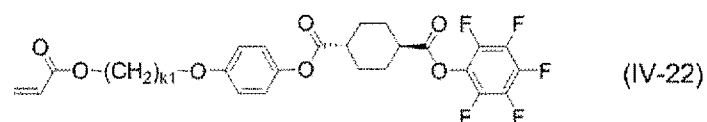
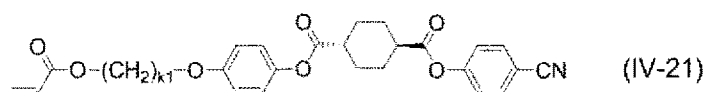
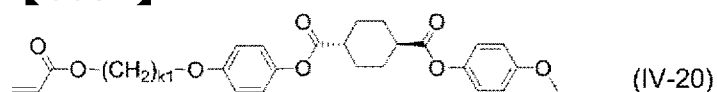
【0062】



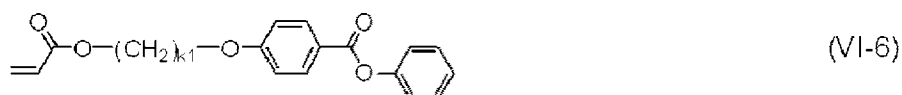
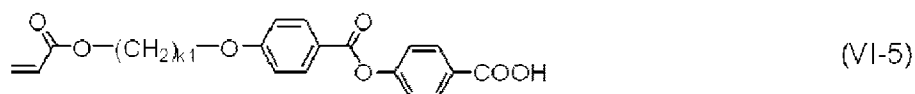
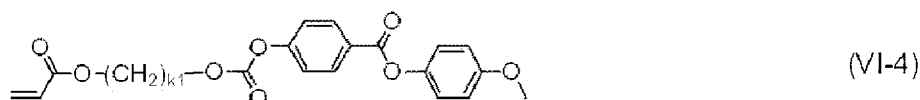
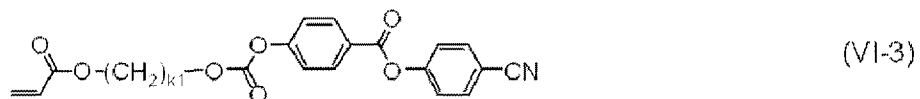
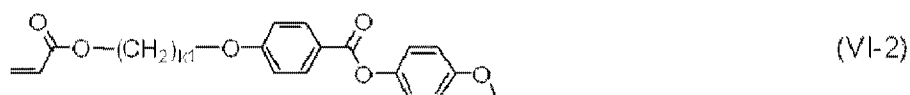
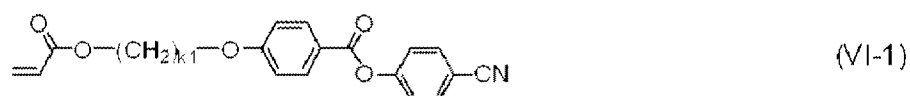
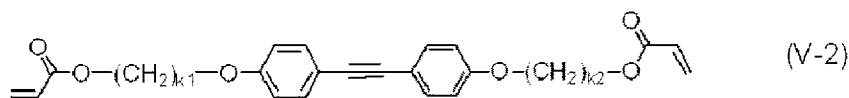
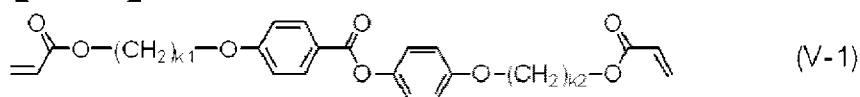
【0063】



【0064】



【0065】



【0066】

藉由使用顯示出層列型液晶性之聚合性液晶化合物，可形成配向秩序度較高之垂直配向液晶硬化膜，若配向秩序度較高，則 A_{xC} 之值較小，又， $A_{xC}(z=60)/A_{xC}$ 之值增大。於本發明中，於使用顯示出層列型液晶性之聚合性液晶化合物作為形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶化合物之情形時，就可實現更高之配向秩序度之觀點而言，該聚合性液晶化合物更佳為高次層列相(高次層列型液晶狀態)。此處，所謂高次層列相係指層列型B相、層列型D相、層列型E相、層列型F相、層列型G相、層列型H相、層列型I相、層列型J相、層列型K相及層列型L相，該等之中，更佳

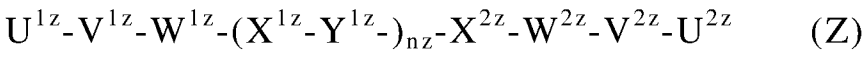
為層列型B相、層列型F相及層列型I相。液晶性可為向熱性液晶亦可為向液性液晶，就可控制緻密之膜厚之方面而言，較佳為向熱性液晶。又，顯示出層列型液晶性之聚合性液晶化合物可為單體，可為聚合性基進行聚合所得之低聚物，亦可為聚合物。

【0067】

顯示出層列型液晶性之聚合性液晶化合物係具有至少1個聚合性基之液晶化合物，就提高垂直配向液晶硬化膜之耐熱性之觀點而言，較佳為具有2個以上之聚合性基之液晶化合物。作為聚合性基，例如可列舉：(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基、乙烯氧基、1-氯乙烯基、異丙烯基、4-乙烯苯基、環氧乙烷基、氧雜環丁基等，其中就容易製造、容易提高垂直配向液晶硬化膜之耐熱性、容易調整垂直配向液晶硬化膜與基材之密接性之方面而言，較佳為包含(甲基)丙烯醯氧基。

【0068】

作為顯示出層列型液晶性之聚合性液晶化合物，例如可列舉下述式(Z)所表示之化合物(以下，有時稱為「聚合性液晶化合物(Z)」)。



[式(Z)中， X^{1z} 及 X^{2z} 相互獨立地表示二價芳香族基或二價脂環式烴基，此處，該二價芳香族基或二價脂環式烴基中所含之氫原子可被取代為鹵素原子、碳數1~4之烷基、碳數1~4之氟烷基、碳數1~4之烷氧基、氰基或硝基，構成該二價芳香族基或二價脂環式烴基之碳原子可被取代為氧原子或硫原子或氮原子。其中， X^{1z} 及 X^{2z} 中之至少1個為可具有取代基之1,4-伸苯基或可具有取代基之環己烷-1,4-二基；

Y^{1z} 為單鍵或二價連結基；

nz 為 1 ~ 3，於 nz 為 2 以上之情形時，複數個 X^{1z} 相互可相同亦可不同； X^{2z} 可與複數個 X^{1z} 中之任一者或全部相同亦可不同；又，於 nz 為 2 以上之情形時，複數個 Y^{1z} 相互可相同亦可不同；就液晶性之觀點而言， nz 較佳為 2 以上；

U^{1z} 表示氫原子或(甲基)丙烯醯氧基；

U^{2z} 表示聚合性基；

W^{1z} 及 W^{2z} 相互獨立地為單鍵或二價連結基；

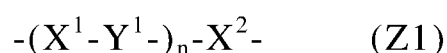
V^{1z} 及 V^{2z} 相互獨立地表示可具有取代基之碳數 1 ~ 20 之烷二基，構成該烷二基之 $-CH_2-$ 可被取代為 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $NH-$]

【0069】

於聚合性液晶化合物(Z)中， X^{1z} 及 X^{2z} 相互獨立地較佳為可具有取代基之 1,4-伸苯基、或可具有取代基之環己烷-1,4-二基， X^{1z} 及 X^{2z} 中之至少 1 個為可具有取代基之 1,4-伸苯基、或可具有取代基之環己烷-1,4-二基，較佳為反式-環己烷-1,4-二基。作為可具有取代基之 1,4-伸苯基、或可具有取代基之環己烷-1,4-二基任意地具有之取代基，可列舉：甲基、乙基及丁基等碳數 1 ~ 4 之烷基、氰基及氯原子、氟原子等鹵素原子。較佳為未經取代。

【0070】

又，關於聚合性液晶化合物(Z)，就容易表現出層列型液晶性之方面而言，較佳為式(Z)中，式(Z1)：



[式中， X^{1z} 、 Y^{1z} 、 X^{2z} 及 nz 分別表示與上述相同之含義]

所表示之部分[以下，稱為部分結構(Z1)]為非對稱結構。

作為部分結構(Z1)為非對稱結構之聚合性液晶化合物(Z)，例如可列舉 n_z 為1，且1個 X^{1z} 與 X^{2z} 為相互不同之結構之聚合性液晶化合物(Z)。又，亦可列舉： n_z 為2，2個 Y^{1z} 為相互相同之結構之化合物，且2個 X^{1z} 為相互相同之結構，1個 X^{2z} 為不同於該等2個 X^{1z} 之結構之聚合性液晶化合物(Z)；2個 X^{1z} 中之與 W^{1z} 鍵結之 X^{1z} 為不同於另一 X^{1z} 及 X^{2z} 之結構，且另一 X^{1z} 與 X^{2z} 為相互相同之結構之聚合性液晶化合物(Z)。進而，可列舉係 n_z 為3，3個 Y^{1z} 為相互相同之結構之化合物，且為3個 X^{1z} 及1個 X^{2z} 中之任一個與其他3個均不同之結構之聚合性液晶化合物(Z)。

【0071】

Y^{1z} 較佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、單鍵、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CR}^{\text{az}}=\text{CR}^{\text{bz}}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CR}^{\text{az}}=\text{N}-$ 或 $\text{CO}-\text{NR}^{\text{az}}-$ 。 R^{az} 及 R^{bz} 相互獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基。 Y^{1z} 更佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 或單鍵，於存在複數個 Y^{1z} 之情形時，與 X^{2z} 鍵結之 Y^{1z} 更佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $\text{CH}_2\text{O}-$ 。於 X^{1z} 及 X^{2z} 均為相同結構之情形時，較佳為存在為相互不同之鍵結方式之2個以上之 Y^{1z} 。於存在為相互不同之鍵結方式之複數個 Y^{1z} 之情形時，呈現非對稱結構，故而有容易表現出層列型液晶性之傾向。

【0072】

U^{2z} 為上述聚合性基。 U^{1z} 為氫原子或聚合性基。就容易製造、容易提高垂直配向液晶硬化膜之耐熱性、容易調整垂直配向液晶硬化膜與基材之密接性之方面而言，聚合性基較佳為(甲基)丙烯醯氧基。聚合性基可為聚合之狀態，亦可為未聚合之狀態，較佳為未聚合之狀態。

【0073】

作為 V^{1z} 及 V^{2z} 所表示之烷二基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-

1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、癸烷-1,10-二基、十四烷-1,14-二基及二十烷-1,20-二基等。 V^{1z} 及 V^{2z} 較佳為碳數2~12之烷二基，更佳為碳數6~12之烷二基。

【0074】

作為該烷二基任意地具有之取代基，可列舉氰基及鹵素原子等，該烷二基較佳為未經取代，更佳為未經取代之直鏈狀烷二基。

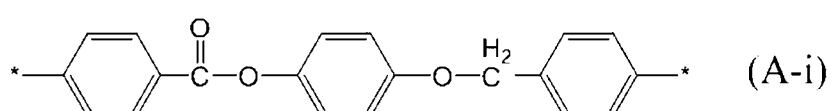
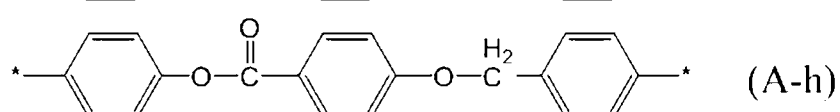
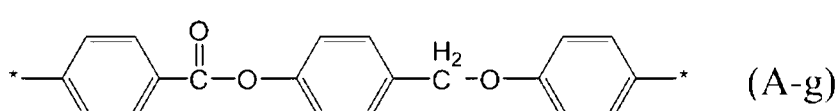
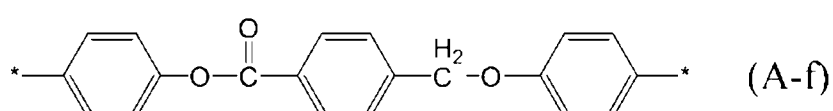
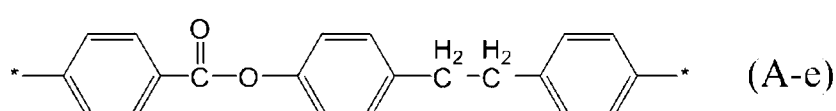
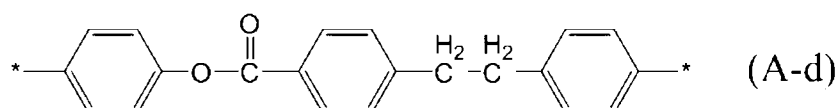
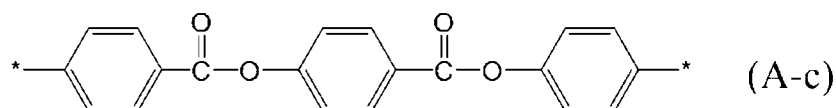
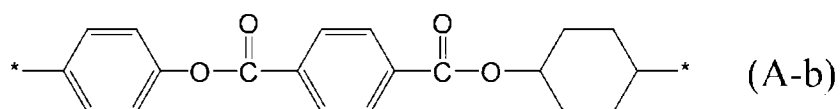
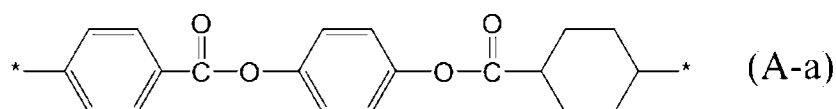
【0075】

W^{1z} 及 W^{2z} 相互獨立地較佳為單鍵、-O-、-S-、-COO-或-OCOO-，更佳為單鍵或-O-。

【0076】

聚合性液晶化合物(Z)較佳為於分子結構中具有非對稱性之分子結構，具體而言，更佳為具有以下(A-a)~(A-i)之部分結構之聚合性液晶化合物。就容易顯示出高次層列型液晶性之觀點而言，更佳為具有(A-a)、(A-b)或(A-c)之部分結構。再者，於下述(A-a)~(A-i)中，*表示鍵結鍵(單鍵)。

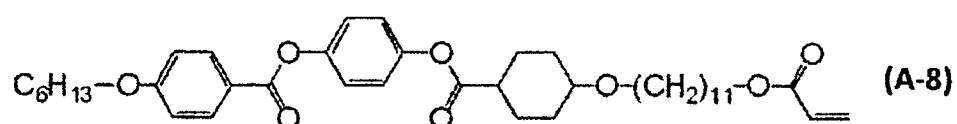
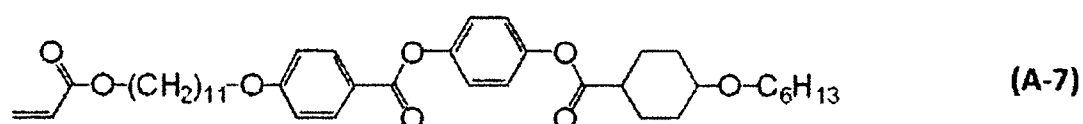
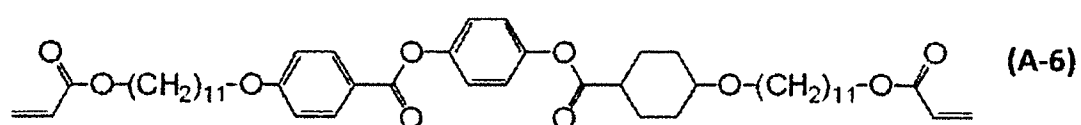
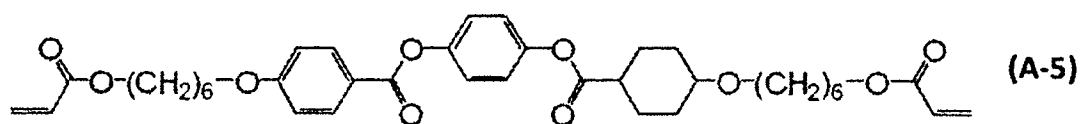
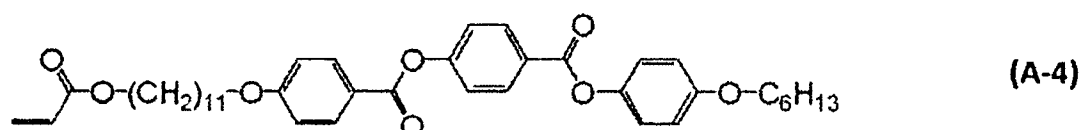
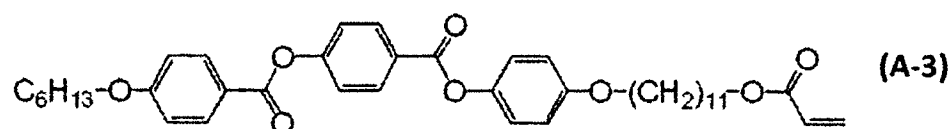
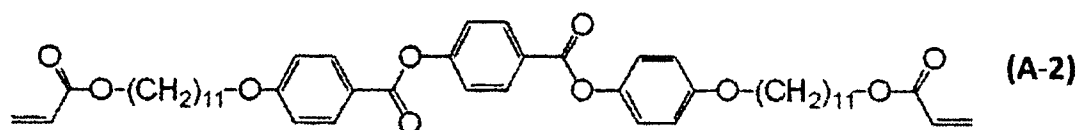
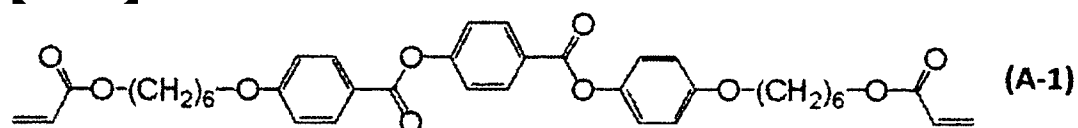
【0077】



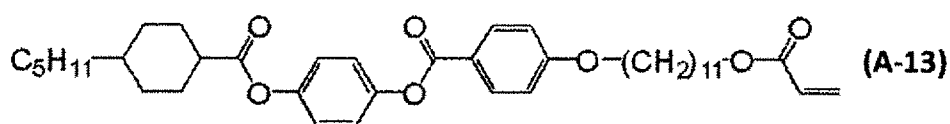
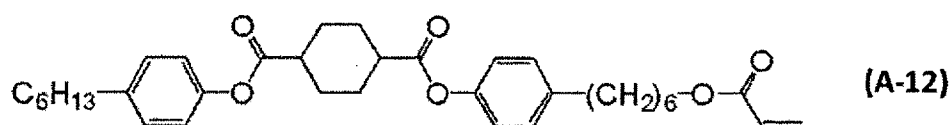
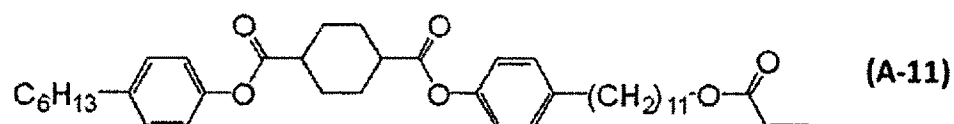
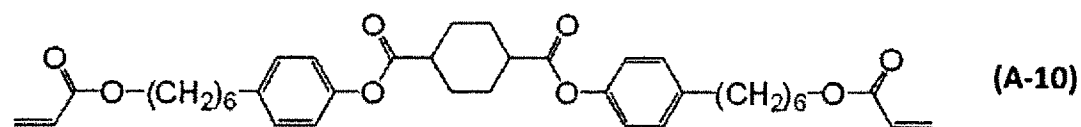
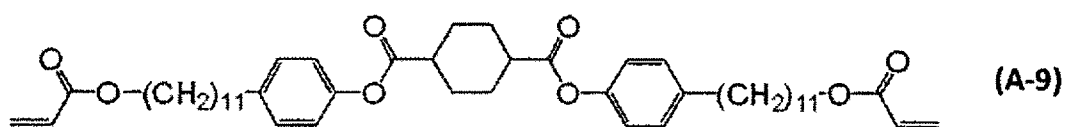
【0078】

作為聚合性液晶化合物(Z)，例如可列舉式(A-1)～式(A-25)所表示之化合物。於聚合性液晶化合物(Z)具有環己烷-1,4-二基之情形時，該環己烷-1,4-二基較佳為反式體。

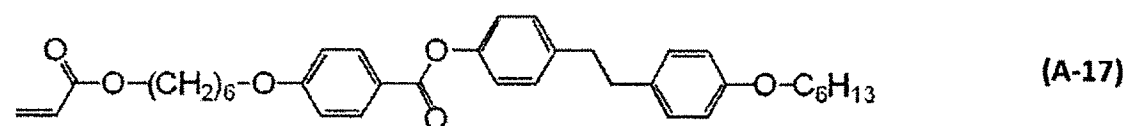
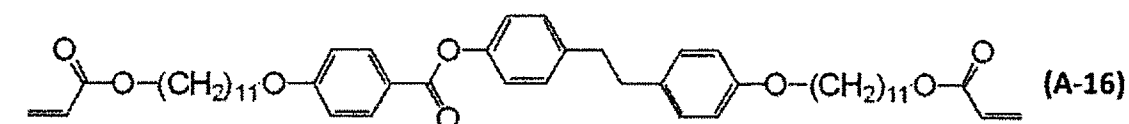
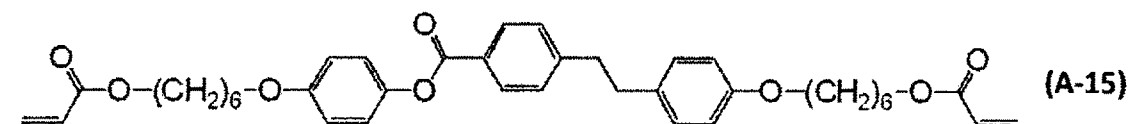
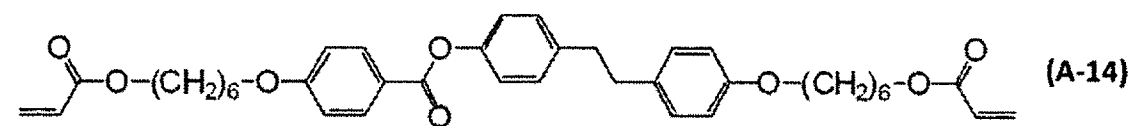
【0079】



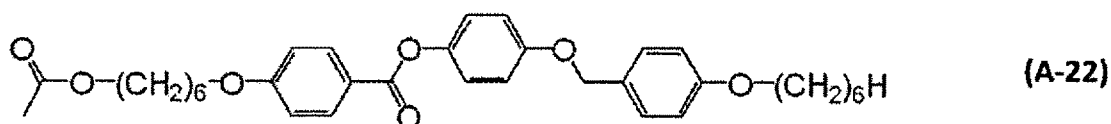
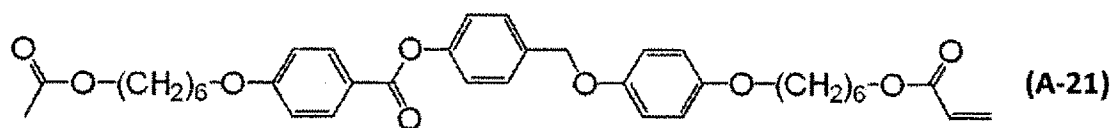
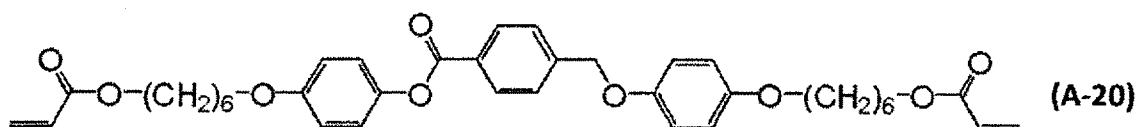
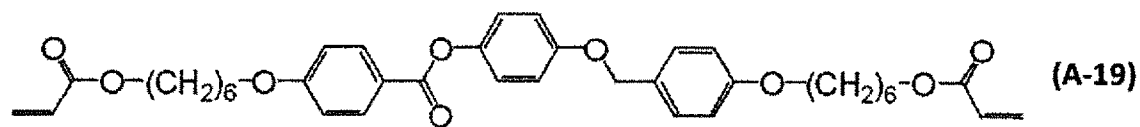
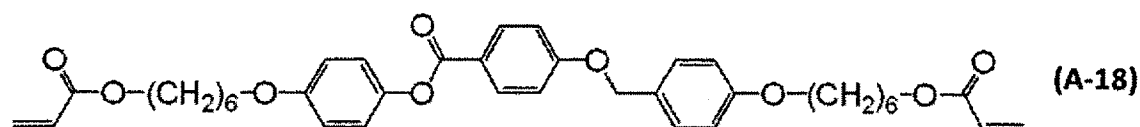
【0080】



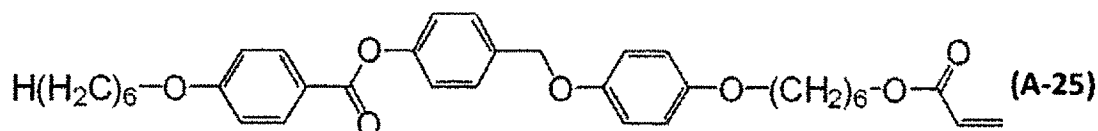
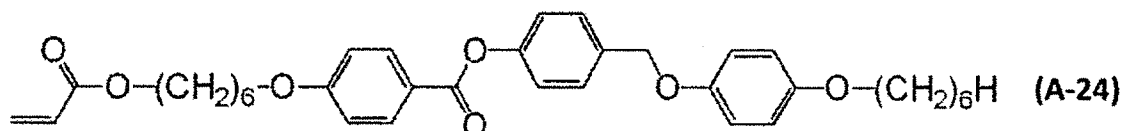
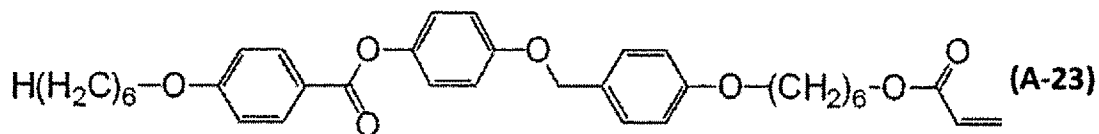
【0081】



【0082】



【0083】



【0084】

該等之中，較佳為選自由式(A-2)、式(A-3)、式(A-4)、式(A-5)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-8)、式(A-13)、式(A-14)、式(A-15)、式(A-16)及式(A-17)所表示之化合物所組成之群中之至少1種。作為聚合性液晶化合物(Z)，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0085】

聚合性液晶化合物(Z)例如可藉由Lub等、Recl. Trav. Chim. Pays-

Bas、115、321-328 (1996)、或日本專利第4719156號等中所記載之公知之方法而製造。

【0086】

形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶化合物較佳為於波長300～400 nm之間具有極大吸收波長之聚合性液晶化合物。於在聚合性液晶組合物中包含光聚合起始劑之情形時，有於長期保管時進行聚合性液晶化合物之聚合反應及凝膠化之虞。然而，若聚合性液晶化合物之極大吸收波長為300～400 nm，則即便於保管中紫外光暴露，亦可有效地抑制源自光聚合起始劑之反應活性種之產生及由該反應活性種所引起之聚合性液晶化合物之聚合反應及凝膠化的進行。因此，就聚合性液晶組合物之長期穩定性之方面而言變得較有利，可提高所獲得之液晶硬化膜之配向性及膜厚均一性。再者，聚合性液晶化合物之極大吸收波長可於溶劑中使用紫外可見分光光度計而加以測定。該溶劑係可溶解聚合性液晶化合物之溶劑，例如可列舉氯仿等。

【0087】

關於形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物中之聚合性液晶化合物之含量，相對於聚合性液晶組合物之固形物成分100質量份，例如為70～99.5質量份，較佳為80～99質量份，更佳為85～98質量份，進而較佳為90～95質量份。若聚合性液晶化合物之含量為上述範圍內，則就所獲得之液晶硬化膜之配向性之觀點而言較有利。再者，於本說明書中，所謂聚合性液晶組合物之固形物成分係指自聚合性液晶組合物中去除有機溶劑等揮發性成分所得之全部成分。

【0088】

垂直配向液晶硬化膜包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素。所謂二色性色素係指分子之長軸方向之吸光度與短軸方向之吸光度具有不同性質的色素。只要係具有此種性質者，則二色性色素可為染料，亦可為顏料，可組合兩種以上之染料而使用，可組合兩種以上之顏料而使用，亦可組合染料與顏料而使用。

【0089】

藉由垂直配向液晶硬化膜包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素，於將該垂直配向液晶硬化膜應用於有機EL顯示裝置之情形時，可產生白顯示時之斜向色相變化之抑制效果。即，藉由垂直配向液晶硬化膜包含具有可消除自斜方向視認有機EL顯示裝置時之著色之光吸收之至少1種二色性色素，可有效地抑制斜向色相變化。

例如，以相對於傾斜45°下之有機EL顯示器於白發光時(白顯示時)之色相，自垂直配向液晶硬化膜之相同方向觀察時之透過色相成為補色之關係的方式調整400～750 nm下之極大吸收波長，藉此可抵消自斜方向視認上述有機EL顯示裝置時之顯示器之色相，可不對白顯示時之正面方向之色相帶來影響而抑制斜向色相之變化。

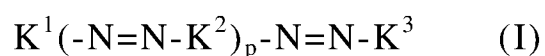
【0090】

作為於波長400～750 nm之範圍內具有極大吸收波長(λ_{MAX})之二色性色素，例如可列舉：吡啶色素、嘔啡色素、花青色素、蒽色素、偶氮色素及蔥醌色素等。其中，較佳為偶氮色素。又，二色性色素亦可顯示出液晶性。

【0091】

作為偶氮色素，可列舉：單偶氮色素、雙偶氮色素、三偶氮色素、

四偶氮色素及芪偶氮色素等，較佳為雙偶氮色素及三偶氮色素，例如可列舉式(I)所表示之化合物(以下，亦稱為「化合物(I)」)。



[式(I)中， K^1 及 K^3 相互獨立地表示可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基或可具有取代基之一價雜環基； K^2 表示可具有取代基之對伸苯基、可具有取代基之萘-1,4-二基或可具有取代基之二價雜環基；

p 表示1~4之整數；於 p 為2以上之整數之情形時，複數個 K^2 相互可相同亦可不同；於在可見光範圍內顯示出吸收之範圍內-N=N-鍵可被取代為-C=C-、-COO-、-NHCO-、-N=CH-鍵]

【0092】

作為一價雜環基，例如可列舉自喹啉、噻唑、苯并噻唑、噻吩并噻唑、咪唑、苯并咪唑、嘔唑、苯并嘔唑等雜環化合物中去除1個氫原子所得之基。作為二價雜環基，可列舉自上述雜環化合物中去除2個氫原子所得之基。

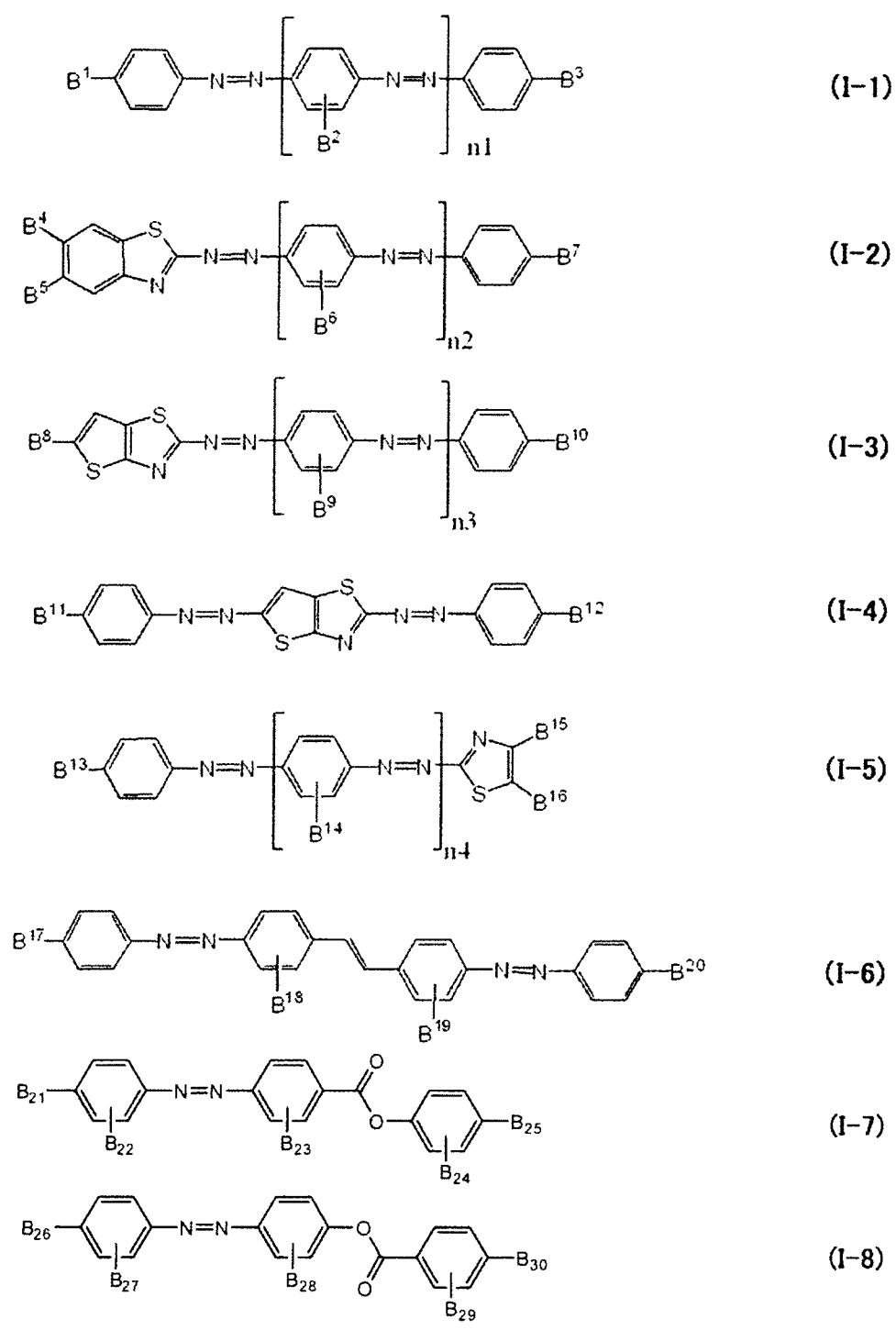
【0093】

作為 K^1 及 K^3 中之苯基、萘基及一價雜環基、以及 K^2 中之對伸苯基、萘-1,4-二基及二價雜環基任意地具有之取代基，可列舉：碳數1~20之烷基、具有聚合性基之碳數1~20之烷基、碳數1~4之烯基；甲氧基、乙氧基、丁氧基等碳數1~20之烷氧基；具有聚合性基之碳數1~20之烷氧基；三氟甲基等碳數1~4之氟化烷基；氰基；硝基；鹵素原子；胺基、二乙基胺基、吡咯烷基等經取代或未經取代之胺基(所謂取代胺基係指具有1個或2個碳數1~6之烷基之胺基、具有1個或2個具有聚合性基之碳數1~6之烷基之胺基、或2個取代烷基相互鍵結而形成碳數2~8之烷二基之胺

基；未經取代之胺基為 $-\text{NH}_2$)等。再者，此處，作為上述聚合性基，可列舉：丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基等。

【0094】

化合物(I)之中，較佳為以下之式(I-1)～式(I-8)中之任一者所表示之化合物，更佳為式(I-2)、式(I-3)、式(I-7)及式(I-8)中之任一者所表示之化合物，進而較佳為式(I-3)、式(I-7)及式(I-8)中之任一者所表示之化合物。



[式(I-1)~(I-8)中，

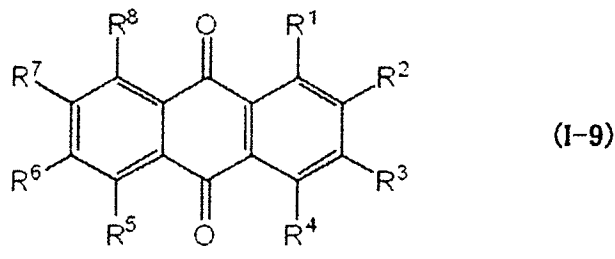
B¹~B³⁰相互獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烯基、碳數1~4之烷氧基、氰基、硝基、經取代或未經取代之胺基(經取代之胺基及未經取代之胺基之定義如上所述)、氯原子或三氟甲基；

n1~n4相互獨立地表示0~3之整數；

於n1為2以上之情形時，複數個B²相互可相同亦可不同，
於n2為2以上之情形時，複數個B⁶相互可相同亦可不同，
於n3為2以上之情形時，複數個B⁹相互可相同亦可不同，
於n4為2以上之情形時，複數個B¹⁴相互可相同亦可不同]

【0095】

作為上述蒽醌色素，較佳為式(I-9)所表示之化合物。



[式(I-9)中，

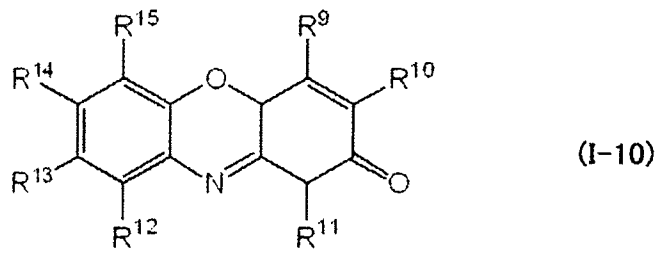
R¹～R⁸相互獨立地表示氫原子、-R^x、-NH₂、-NHR^x、-NR^x₂、-SR^x

或鹵素原子；

R^x表示碳數1～4之烷基或碳數6～12之芳基]

【0096】

作為上述喹酮色素，較佳為式(I-10)所表示之化合物。



[式(I-10)中，

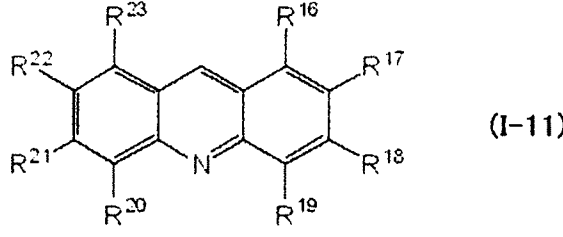
R⁹～R¹⁵相互獨立地表示氫原子、-R^x、-NH₂、-NHR^x、-NR^x₂、-SR^x

或鹵素原子；

R^x表示碳數1～4之烷基或碳數6～12之芳基]

【0097】

作為上述吡啶色素，較佳為式(I-11)所表示之化合物。



[式(I-11)中，

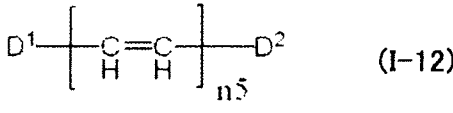
$R^{16} \sim R^{23}$ 相互獨立地表示氫原子、 $-R^x$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^x$ 、 $-NR^x_2$ 、 $-SR^x$ 或鹵素原子；

R^x 表示碳數1~4之烷基或碳數6~12之芳基]

【0098】

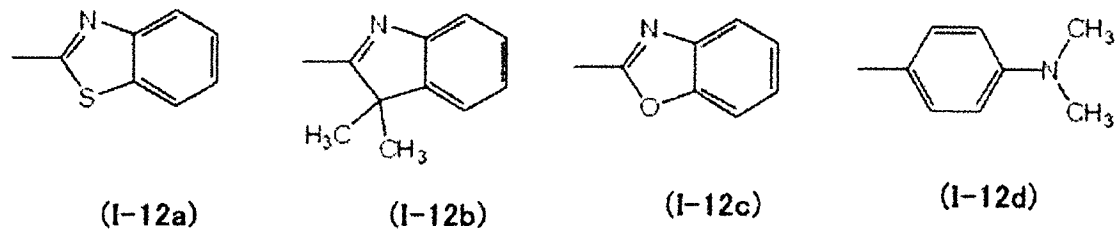
於式(I-9)、式(I-10)及式(I-11)中，作為 R^x 之碳數1~6之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基等，作為碳數6~12之芳基，可列舉：苯基、甲苯甲醯基、二甲苯基及萘基等。

作為上述花青色素，較佳為式(I-12)所表示之化合物及式(I-13)所表示之化合物。

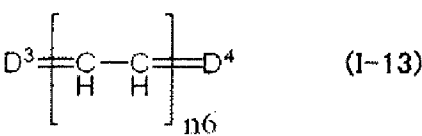


[式(I-12)中，

D^1 及 D^2 相互獨立地表示式(I-12a)~式(I-12d)中之任一者所表示之基；

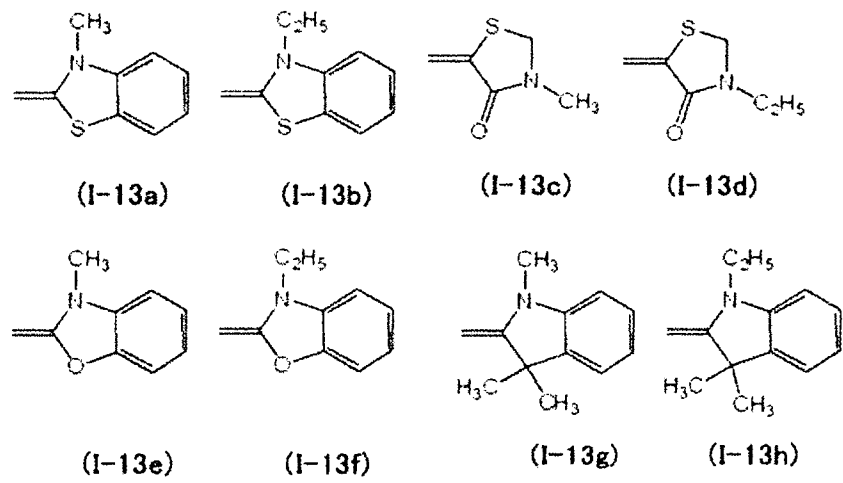


n_5 表示1~3之整數]



[式(I-13)中，

D³及D⁴相互獨立地表示式(I-13a)～式(1-13h)中之任一者所表示之基；



n6表示1～3之整數]

【0099】

該等二色性色素之中，就配向性之觀點而言，較佳為垂直配向液晶硬化膜包含至少1種偶氮色素作為二色性色素。

於本發明中，二色性色素之重量平均分子量通常為300～2000，較佳為400～1000。

【0100】

如上文中所說明般，就於有機EL顯示裝置中抑制白顯示時之正面色相與斜向色相之差的效果優異之方面而言，較佳為垂直配向液晶硬化膜滿足下述(6)及(7)中之任一者：

於波長400 nm以上且未達550 nm之間具有極大吸收，於波長550 nm以上且700 nm以下之間並無極大吸收 (6)

於波長550 nm以上且700 nm以下之間具有極大吸收，於波長400 nm

以上且未達550 nm之間並無極大吸收 (7)，

作為所添加之二色性色素，如上所述，可列舉：吡啶色素、嘔啡色素、花青色素、蔡色素、偶氮色素及蔥醌色素等，其中，就配向性之觀點而言較佳為選擇偶氮色素。

【0101】

形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物中之二色性色素之含量可根據所使用之二色性色素之種類等而適當決定，相對於聚合性液晶化合物100質量份，較佳為0.1～20質量份，更佳為0.1～10質量份，進而較佳為0.1～5質量份。若二色性色素之含量為上述範圍內，則容易恰好地發揮白顯示時之斜向色相變化之抑制效果，且可進行如可抑制黑顯示時之色相變化之三維折射率控制。又，可不獲得易打亂聚合性液晶化合物之配向，具有較高之配向秩序度之液晶硬化膜。

【0102】

垂直配向液晶硬化膜之形成中所使用之聚合性液晶組合物除聚合性液晶化合物及二色性色素以外，可進而含有溶劑、光聚合起始劑、調平劑、抗氧化劑、光敏劑等添加劑。該等成分分別可僅使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0103】

垂直配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物通常係於溶解於溶劑中之狀態下塗佈於基材等，故而較佳為包含溶劑。作為溶劑，較佳為可溶解聚合性液晶化合物之溶劑，又，較佳為對聚合性液晶化合物之聚合反應惰性之溶劑。作為溶劑，例如可列舉：水、甲醇、乙醇、乙二醇、異丙醇、丙二醇、乙二醇甲醚、乙二醇丁醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-丁氧基乙醇

及丙二醇單甲醚等醇溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲醚乙酸酯、 γ -丁內酯、丙二醇甲醚乙酸酯及乳酸乙酯等酯溶劑；丙酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-庚酮及甲基異丁基酮等酮溶劑；戊烷、己烷及庚烷等脂肪族烴溶劑；乙基環己烷等脂環式烴溶劑；甲苯及二甲苯等芳香族烴溶劑；乙腈等腈溶劑；四氫呋喃及二甲氧基乙烷等醚溶劑；氯仿及氯苯等含氯之溶劑；二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等醯胺系溶劑等。

該等溶劑可單獨使用或組合使用兩種以上。該等之中，較佳為醇溶劑、酯溶劑、酮溶劑、含氯之溶劑、醯胺系溶劑及芳香族烴溶劑。

【0104】

關於聚合性液晶組合物中之溶劑之含量，相對於聚合性液晶組合物100質量份，較佳為50～98質量份，更佳為70～95重量份。因此，於聚合性液晶組合物100質量份中所占之固形物成分較佳為2～50質量份。若固形物成分為50質量份以下，則聚合性液晶組合物之黏度降低，故而有膜之厚度變得大致均勻，不易產生不均之傾向。上述固形物成分可考慮欲製造之液晶硬化膜之厚度而適當決定。

【0105】

聚合起始劑係可藉由熱或光之幫助而生成反應活性種，開始聚合性液晶化合物等之聚合反應之化合物。作為反應活性種，可列舉自由基或陽離子或陰離子等活性種。其中，就容易控制反應之觀點而言，較佳為藉由光照射而產生自由基之光聚合起始劑。

【0106】

作為光聚合起始劑，例如可列舉：安息香化合物、二苯甲酮化合

物、苯偶醯縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、脞化合物、三吡化合物、鋇鹽及鎂鹽。具體而言，可列舉：Irgacure(註冊商標)907、Irgacure 184、Irgacure 651、Irgacure 819、Irgacure 250、Irgacure 369、Irgacure 379、Irgacure 127、Irgacure 2959、Irgacure 754、Irgacure 379EG(以上由BASF Japan股份有限公司製造)、Seikuol BZ、Seikuol Z、Seikuol BEE(以上由精工化學股份有限公司製造)、Kayacure BP100(日本化藥股份有限公司製造)、Kayacure UVI-6992(陶氏化學公司製造)、Adeka Optomer SP-152、Adeka Optomer SP-170、Adeka Optomer N-1717、Adeka Optomer N-1919、Adekaarc Luz NCI-831、Adekaarc Luz NCI-930(以上由ADEKA股份有限公司製造)、TAZ-A、TAZ-PP(以上由Nihon SiberHegner公司製造)及TAZ-104(三和化學公司製造)。

【0107】

光聚合起始劑可充分地活用自光源發出之能量，生產性優異，故而若極大吸收波長為300 nm～400 nm則較佳，若為300 nm～380 nm則更佳，其中，較佳為 α -苯乙酮系聚合起始劑、脞系光聚合起始劑。

【0108】

作為 α -苯乙酮化合物，可列舉：2-甲基-2-嗎啉基-1-(4-甲基硫基苯基)丙烷-1-酮、2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-2-苄基丁烷-1-酮及2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-2-(4-甲基苯基甲基)丁烷-1-酮等，更佳為可列舉：2-甲基-2-嗎啉基-1-(4-甲基硫基苯基)丙烷-1-酮及2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-2-苄基丁烷-1-酮。作為 α -苯乙酮化合物之市售品，可列舉：Irgacure 369、379EG、907(以上由BASF Japan股份有限公司製造)及

Seikuol BEE(精工化學公司製造)等。

【0109】

脞系光聚合起始劑藉由照射光而生成苯基自由基或甲基自由基等自由基。藉由該自由基而適宜地進行聚合性液晶化合物之聚合，其中，就聚合反應之起始效率較高之方面而言較佳為產生甲基自由基之脞系光聚合起始劑。又，就更有效率地進行聚合反應之觀點而言，較佳為使用可有效率地利用波長350 nm以上之紫外線之光聚合起始劑。作為可有效率地利用波長350 nm以上之紫外線之光聚合起始劑，較佳為包含脞結構之三吡化合物或吡啶化合物；就感度之觀點而言，更佳為包含脞酯結構之吡啶化合物。作為包含脞結構之吡啶化合物，可列舉：1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基脞)]、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯脞)等。作為脞酯系光聚合起始劑之市售品，可列舉：Irgacure OXE-01、Irgacure OXE-02、Irgacure OXE-03(以上由BASF Japan股份有限公司製造)、Adeka Optomer N-1919、Adekaarc Luz NCI-831(以上由ADEKA股份有限公司製造)等。

【0110】

關於光聚合起始劑之含量，相對於聚合性液晶化合物100質量份而言，通常為0.1～30質量份，較佳為1～20質量份，更佳為1～15質量份。若為上述範圍內，則充分地進行聚合性基之反應，且不易打亂聚合性液晶化合物之配向。

【0111】

所謂調平劑係具有調整聚合性液晶組合物之流動性，使塗佈組合物而獲得之塗膜更平坦之功能的添加劑，例如可列舉：聚矽氧系、聚丙烯酸

酯系及全氟烷基系之調平劑。調平劑可使用市售品，具體而言可列舉：DC3PA、SH7PA、DC11PA、SH28PA、SH29PA、SH30PA、ST80PA、ST86PA、SH8400、SH8700、FZ2123(以上均為Dow Corning Toray股份有限公司製造)、KP321、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341、X22-161A、KF6001(以上均為信越化學工業股份有限公司製造)、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF-4446、TSF4452、TSF4460(以上均為邁圖高新材料日本有限公司製造)、Fluorinert(註冊商標)FC-72、同系列FC-40、同系列FC-43、同系列FC-3283(以上均為Sumitomo 3M股份有限公司製造)、MEGAFAC(註冊商標)R-08、同系列R-30、同系列R-90、同系列F-410、同系列F-411、同系列F-443、同系列F-445、同系列F-470、同系列F-477、同系列F-479、同系列F-482、同系列F-483、同系列F-556(以上均為DIC股份有限公司製造)、Eftop(商品名)EF301、同系列EF303、同系列EF351、同系列EF352(以上均為三菱綜合材料電子化成股份有限公司製造)、Surflon(註冊商標)S-381、同系列S-382、同系列S-383、同系列S-393、同系列SC-101、同系列SC-105、KH-40、SA-100(以上均為AGC Seimi Chemical股份有限公司製造)、商品名E1830、同系列E5844(大金精密化學研究所股份有限公司製造)、BM-1000、BM-1100、BYK-352、BYK-353及BYK-361N(均為商品名：BM Chemie公司製造)等。調平劑可單獨使用或組合使用兩種以上。

【0112】

關於調平劑之含量，相對於聚合性液晶化合物100質量份，較佳為0.01～5質量份，進而較佳為0.05～3質量份。若調平劑之含量為上述範圍

內，則有容易使聚合性液晶化合物配向，且所獲得之液晶硬化膜變得更平滑之傾向，故而較佳。

【0113】

藉由調配抗氧化劑，可控制聚合性液晶化合物之聚合反應。作為抗氧化劑，可為選自酚系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、醌系抗氧化劑、亞硝基系抗氧化劑中之一次抗氧化劑，亦可為選自磷系抗氧化劑及硫系抗氧化劑中之二次抗氧化劑。

為了不打亂聚合性液晶化合物之配向而使聚合性液晶化合物聚合，關於抗氧化劑之含量，相對於聚合性液晶化合物100質量份，通常為0.01～10質量份，較佳為0.1～5質量份，進而較佳為0.1～3質量份。

抗氧化劑可單獨使用或組合使用兩種以上。

【0114】

又，藉由使用光敏劑，可使光聚合起始劑高感度化。作為光敏劑，例如可列舉：氧雜蒽酮、9-氧硫吡啶等氧雜蒽酮類；蒽及烷基醚等具有取代基之蒽類；啡噻吡；紅螢烯。光敏劑可單獨使用或組合使用兩種以上。關於光敏劑之含量，相對於聚合性液晶化合物100質量份，通常為0.01～10質量份，較佳為0.05～5質量份，進而較佳為0.1～3質量份。

【0115】

聚合性液晶組合物可藉由在特定溫度下攪拌聚合性液晶化合物及二色性色素、與溶劑或光聚合起始劑等聚合性液晶化合物及二色性色素以外之成分等而獲得。

【0116】

垂直配向液晶硬化膜例如可藉由包括如下步驟之方法而製造：

形成垂直配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物之塗膜之步驟；

使上述塗膜乾燥而形成乾燥塗膜之步驟；及

對乾燥塗膜照射活性能量線，形成垂直配向液晶硬化膜之步驟。

【0117】

聚合性液晶組合物之塗膜之形成例如可藉由向基材、配向膜或下述水平配向液晶硬化膜上等塗佈垂直配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物而進行。

作為基材，例如可列舉玻璃基材或膜基材等，就加工性之觀點而言，較佳為樹脂膜基材。作為構成膜基材之樹脂，例如可列舉：如聚乙烯、聚丙烯、及降苡烯系聚合物之聚烯烴；環狀烯烴系樹脂；聚乙烯醇；聚對苯二甲酸乙二酯；聚甲基丙烯酸酯；聚丙烯酸酯；如三乙醯纖維素、二乙醯纖維素、及乙酸纖維素丙酸酯之纖維素酯；聚萘二甲酸乙二酯；聚碳酸酯；聚砒；聚醚砒；聚醚酮；如聚苯硫醚及聚苯醚之塑膠。可藉由溶劑澆鑄法、熔融擠出法等公知之方法將此種樹脂製膜而製成基材。於基材表面可具有由丙烯酸系樹脂、甲基丙烯酸系樹脂、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、胺基甲酸酯樹脂、三聚氰胺樹脂等形成之保護層，亦可實施如聚矽氧處理之脫模處理、電暈處理、電漿處理等表面處理。

【0118】

亦可使用市售之製品作為基材。作為市售之纖維素酯基材，例如可列舉：如Fujitac Film之富士軟片股份有限公司製造之纖維素酯基材；如「KC8UX2M」、「KC8UY」、及「KC4UY」之Konica Minolta Opto股份有限公司製造之纖維素酯基材等。作為市售之環狀烯烴系樹脂，例如可列

舉：如「Topas(註冊商標)」之Ticona公司(德國)製造之環狀烯烴系樹脂；如「ARTON(註冊商標)」之JSR股份有限公司製造之環狀烯烴系樹脂；如「ZEONOR(註冊商標)」及「ZEONEX(註冊商標)」之日本Zeon股份有限公司製造之環狀烯烴系樹脂；如「APEL」(註冊商標)之三井化學股份有限公司製造之環狀烯烴系樹脂。亦可使用市售之環狀烯烴系樹脂基材。作為市售之環狀烯烴系樹脂基材，可列舉：如「S-SINA(註冊商標)」及「SCA40(註冊商標)」之積水化學工業股份有限公司製造之環狀烯烴系樹脂基材；如「ZEONOR FILM(註冊商標)」之Optes股份有限公司製造之環狀烯烴系樹脂基材；如「ARTON FILM(註冊商標)」之JSR股份有限公司製造之環狀烯烴系樹脂基材。

【0119】

就積層體之薄型化、基材之剝離容易性、基材之處理性等觀點而言，基材之厚度通常為5～300 μm ，較佳為10～150 μm 。

【0120】

作為將聚合性液晶組合物塗佈於基材等之方法，可列舉：旋轉塗佈法、擠壓塗佈法、凹版塗佈法、模塗法、棒式塗佈法、敷抹法等塗佈法、軟版法等印刷法等公知之方法。

【0121】

繼而，藉由乾燥等去除溶劑，藉此形成乾燥塗膜。作為乾燥方法，可列舉：自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥及減壓乾燥法等。此時，藉由對利用聚合性液晶組合物獲得之塗膜進行加熱，自塗膜將溶劑乾燥去除，並且可使聚合性液晶化合物相對於塗膜平面沿垂直方向配向。

塗膜之加熱溫度可考慮所使用之聚合性液晶化合物及形成塗膜之基

材等之材質等而適當決定，為了使聚合性液晶化合物相轉移為液晶層狀態，需要為液晶相轉移溫度以上之溫度。為了去除聚合性液晶組合物中所含之溶劑，並且使聚合性液晶化合物成為垂直配向狀態，例如可加熱至上述聚合性液晶組合物中所含之聚合性液晶化合物之液晶相轉移溫度(層列相轉移溫度或向列相轉移溫度)程度以上的溫度。

再者，液晶相轉移溫度例如可使用具備溫度調節台之偏光顯微鏡、或示差掃描熱量計(DSC)、熱重量示差熱分析裝置(TG-DTA)等而加以測定。又，於組合使用2種以上作為聚合性液晶化合物之情形時，上述相轉移溫度係指使用以與聚合性液晶組合物中之組成相同之比率混合構成聚合性液晶組合物之全部聚合性液晶化合物而成之聚合性液晶化合物的混合物，以與使用1種聚合性液晶化合物之情形同樣之方式測定之溫度。再者，已知通常亦存在上述聚合性液晶組合物中之聚合性液晶化合物之液晶相轉移溫度低於作為聚合性液晶化合物單體之液晶相轉移溫度之情形。

【0122】

加熱時間可根據加熱溫度、所使用之聚合性液晶化合物之種類、溶劑之種類或其沸點及其量等而適當決定，通常為15秒～10分鐘，較佳為0.5～5分鐘。

【0123】

自塗膜去除溶劑可與聚合性液晶化合物之向液晶相轉移溫度以上之加熱同時進行，亦可另外進行，就生產性提高之觀點而言，較佳為同時進行。於進行聚合性液晶化合物之向液晶相轉移溫度以上之加熱之前，可設置預乾燥步驟，其係用以於利用聚合性液晶組合物獲得之塗膜中所含之聚合性液晶化合物不進行聚合的條件下適度地去除底塗膜中之溶劑。作為該

預乾燥步驟中之乾燥方法，可列舉：自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥及減壓乾燥法等，該乾燥步驟中之乾燥溫度(加熱溫度)可根據所使用之聚合性液晶化合物之種類、溶劑之種類或其沸點及其量等而適當決定。

【0124】

繼而，於所獲得之乾燥塗膜中，保持聚合性液晶化合物之垂直配向狀態不變，使聚合性液晶化合物聚合，藉此形成垂直配向液晶硬化膜。作為聚合方法，可列舉熱聚合法或光聚合法，就容易控制聚合反應之觀點而言，較佳為光聚合法。於光聚合中，作為向乾燥塗膜照射之光，係根據該乾燥塗膜中所含之光聚合起始劑之種類、聚合性液晶化合物之種類(尤其是該聚合性液晶化合物所具有之聚合性基之種類)及其量而適當選擇。作為其具體例，可列舉選自由可見光、紫外光、紅外光、X射線、 α 射線、 β 射線及 γ 射線所組成之群中之1種以上之光或活性電子束。其中，就容易控制聚合反應之進行之方面、或可使用於該領域中廣泛地使用作為光聚合裝置之方面而言，較佳為紫外光，較佳為以可利用紫外光進行光聚合之方式，預先選擇聚合性液晶組合物中所含之聚合性液晶化合物或光聚合起始劑之種類。又，於聚合時，藉由一面藉由適當之冷卻方法使乾燥塗膜冷卻，一面進行光照射，亦可控制聚合溫度。藉由採用此種冷卻方法，若於更低溫下實施聚合性液晶化合物之聚合，則即便基材使用相對耐熱性較低者，亦可適當地形成垂直配向液晶硬化膜。又，藉由在不產生由光照射時之熱所引起之不良情況(由基材之熱所引起之變形等)之範圍內提高聚合溫度，亦可促進聚合反應。於光聚合時，藉由進行遮蔽或顯影等，亦可獲得經圖案化之硬化膜。

【0125】

作為上述活性能量線之光源，例如可列舉：低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙燈、鹵素燈、碳弧燈、鎢燈、鎵燈、準分子雷射、發出波長範圍380～440 nm之光之LED(Light Emitting Diode，發光二極體)光源、化學燈、黑光燈、微波激發水銀燈、金屬鹵化物燈等。

【0126】

紫外線照射強度通常為10～3,000 mW/cm²。紫外線照射強度較佳為對光聚合起始劑之活化較有效之波長範圍之強度。照射光之時間通常為0.1秒～10分鐘，較佳為0.1秒～5分鐘，更佳為0.1秒～3分鐘，進而較佳為0.1秒～1分鐘。若以此種紫外線照射強度照射1次或複數次，則其累計光量為10～3,000 mJ/cm²，較佳為50～2,000 mJ/cm²，更佳為100～1,000 mJ/cm²。

【0127】

垂直配向液晶硬化膜之厚度可根據所應用之顯示裝置而適當選擇，較佳為0.2～3 μm，更佳為0.2～2 μm。於垂直配向液晶硬化膜為正波長色散性之情形時，進而較佳為0.2～1 μm，於反波長色散性之情形時，進而較佳為0.4～2 μm。於垂直配向液晶硬化膜為反波長色散性之情形時，與垂直配向液晶硬化膜為正波長色散性之情形相比，對於相同之色素濃度斜方向之光吸收增加，故而更佳。

【0128】

於本發明之一態樣中，聚合性液晶組合物之塗膜係形成於配向膜上。配向膜係具有使聚合性液晶化合物沿所需之方向進行液晶配向之配向限制力者。其中，有時將具有使聚合性液晶化合物沿水平方向進行配向之

配向限制力之配向膜稱為水平配向膜，將具有使之沿垂直方向配向之配向限制力之配向膜稱為垂直配向膜。

配向限制力可藉由配向膜之種類、表面狀態或摩擦條件等任意地進行調整，於配向膜由光配向性聚合物形成之情形時，可藉由偏光照射條件等任意地進行調整。

【0129】

作為配向膜，較佳為具有不會因聚合性液晶組合物之塗佈等而溶解之耐溶劑性，又，具有用於溶劑之去除或下述聚合性液晶化合物之配向的加熱處理之耐熱性者。作為配向膜，包含配向性聚合物之配向膜、光配向膜及於表面具有凹凸圖案或複數個槽之溝槽配向膜、預先沿配向方向延伸之延伸膜等，就配向角之精度及品質之觀點而言，較佳為光配向膜。

【0130】

作為配向性聚合物，例如可列舉：分子內具有醯胺鍵之聚醯胺或明膠類、分子內具有醯亞胺鍵之聚醯亞胺及作為其水解物之聚醯胺酸、聚乙烯醇、烷基改性聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚吡唑、聚乙烯亞胺、聚苯乙烯、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯酸及聚丙烯酸酯類。其中，較佳為聚乙烯醇。配向性聚合物可單獨使用或組合使用兩種以上。

【0131】

包含配向性聚合物之配向膜通常可藉由將配向性聚合物溶解於溶劑中所得之組合物(以下，有時稱為「配向性聚合物組合物」)塗佈於基材，並去除溶劑；或將配向性聚合物組合物塗佈於基材，去除溶劑，並進行摩擦(摩擦法)而獲得。作為溶劑，可列舉與作為於聚合性液晶組合物中可使用之溶劑而於上文中所例示之溶劑同樣者。

【0132】

配向性聚合物組合物中之配向性聚合物之濃度只要為配向性聚合物材料可完全溶解於溶劑中之範圍即可，相對於溶液以固形物成分換算計較佳為0.1～20%，進而較佳為0.1～10%左右。

【0133】

作為配向性聚合物組合物，可直接使用市售之配向膜材料。作為市售之配向膜材料，可列舉：Sunever(註冊商標、日產化學工業股份有限公司製造)、Optomer(註冊商標、JSR股份有限公司製造)等。

【0134】

作為將配向性聚合物組合物塗佈於基材之方法，可列舉與作為將聚合性液晶組合物塗佈於基材之方法所例示者同樣者。

【0135】

作為去除配向性聚合物組合物中所含之溶劑之方法，可列舉：自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥及減壓乾燥法等。

【0136】

為了對配向膜賦予配向限制力，視需要可進行摩擦處理(摩擦法)。作為藉由摩擦法賦予配向限制力之方法，可列舉如下方法：使藉由將配向性聚合物組合物塗佈於基材並退火而形成於基材表面之配向性聚合物的膜與捲繞摩擦布且旋轉之摩擦輥接觸。於進行摩擦處理時，若進行遮蔽，則亦可於配向膜上形成配向方向不同之複數個區域(圖案)。

【0137】

光配向膜通常可藉由將包含具有光反應性基之聚合物或單體與溶劑之組合物(以下，亦稱為「光配向膜形成用組合物」)塗佈於基材，於去除

溶劑後照射偏光(較佳為偏光UV(Ultra Violet, 紫外線))而獲得。光配向膜就藉由選擇照射之偏光之偏光方向,可任意地控制配向限制力之方向之方面而言亦有利。

【0138】

所謂光反應性基係指藉由進行光照射而產生液晶配向能力之基。具體而言,可列舉參與藉由光照射而產生之分子之配向誘導或異構化反應、二聚化反應、光交聯反應或者光分解反應等成為液晶配向能力之起源之光反應的基。其中,就配向性優異之方面而言,較佳為參與二聚化反應或光交聯反應之基。作為光反應性基,較佳為不飽和鍵、尤其是具有雙鍵之基,尤佳為具有選自由碳-碳雙鍵(C=C鍵)、碳-氮雙鍵(C=N鍵)、氮-氮雙鍵(N=N鍵)及碳-氧雙鍵(C=O鍵)所組成之群中之至少1種之基。

【0139】

作為具有C=C鍵之光反應性基,可列舉:乙烯基、多烯基、芪基、苯乙炔基吡啶基、氮雜芪(stilbazolium)基、查耳酮基及肉桂醯基等。

作為具有C=N鍵之光反應性基,可列舉具有芳香族希夫鹼、芳香族腙等結構之基。作為具有N=N鍵之光反應性基,可列舉:偶氮苯基、偶氮萘基、芳香族雜環偶氮基、雙偶氮基、甲臍基、及具有氧化偶氮苯結構之基等。作為具有C=O鍵之光反應性基,可列舉:二苯甲酮基、香豆素基、蔥醌基及順丁烯二醯亞胺基等。該等基可具有烷基、烷氧基、芳基、烯丙氧基、氰基、烷氧基羰基、羥基、磺酸基、鹵化烷基等取代基。

【0140】

其中,較佳為參與光二聚化反應之光反應性基,就光配向所需之偏光照射量相對較少,且容易獲得熱穩定性或經時穩定性優異之光配向膜之

方面而言，較佳為肉桂醯基及查耳酮基。作為具有光反應性基之聚合物，尤佳為具有如該聚合物側鏈之末端部成為桂皮酸結構之肉桂醯基者。

【0141】

藉由將光配向膜形成用組合物塗佈於基材上，可於基材上形成光配向誘層。作為該組合物中所含之溶劑，可列舉與作為聚合性液晶組合物中可使用之溶劑而於上文中所例示之溶劑同樣者，可根據具有光反應性基之聚合物或單體之溶解性而適當選擇。

【0142】

光配向膜形成用組合物中之具有光反應性基之聚合物或單體的含量可根據聚合物或單體之種類或目標之光配向膜之厚度而適當調節，相對於光配向膜形成用組合物之質量，較佳為設為至少0.2質量%，更佳為0.3～10質量%之範圍。於不會明顯損及光配向膜之特性之範圍內，光配向膜形成用組合物可含有聚乙烯醇或聚醯亞胺等高分子材料或光敏劑。

【0143】

作為將光配向膜形成用組合物塗佈於基材之方法，可列舉與將配向性聚合物組合物塗佈於基材之方法同樣之方法。作為自所塗佈之光配向膜形成用組合物中去除溶劑之方法，例如可列舉：自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥及減壓乾燥法等。

【0144】

於照射偏光時，可為直接對自塗佈於基板上之光配向膜形成用組合物中去除溶劑所得者照射偏光UV之形式，亦可為自基材側照射偏光，使偏光透過而照射之形式。又，該偏光尤佳為實質上為平行光。所照射之偏光之波長較良好為具有光反應性基之聚合物或單體之光反應性基可吸收光

能之波長範圍者。具體而言，尤佳為波長250～400 nm之範圍之UV(紫外線)。作為該偏光照射中所使用之光源，可列舉：氙燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、KrF、ArF等紫外光雷射等，更佳為高壓水銀燈、超高壓水銀燈及金屬鹵化物燈。該等之中，高壓水銀燈、超高壓水銀燈及金屬鹵化物燈由於波長313 nm之紫外線之發光強度較大，故而較佳。藉由使源自上述光源之光通過適當之偏光元件而進行照射，可照射偏光UV。作為該偏光元件，可使用偏光濾光片或葛蘭-湯普生、葛蘭-泰勒等偏光稜鏡或線柵型之偏光元件。

【0145】

再者，於進行摩擦或偏光照射時，若進行遮蔽，則亦可形成液晶配向之方向不同之複數個區域(圖案)。

【0146】

溝槽(groove)配向膜係於膜表面具有凹凸圖案或複數個溝槽(槽)之膜。於在具有等間隔地排列之複數個直線狀之溝槽之膜上塗佈聚合性液晶化合物之情形時，液晶分子於沿著該槽之方向上進行配向。

【0147】

作為獲得溝槽配向膜之方法，可列舉：於介隔具有圖案形狀之狹縫之曝光用遮罩對感光性聚醯亞胺膜表面進行曝光後，進行顯影及沖洗處理而形成凹凸圖案之方法；於在表面具有槽之板狀之母盤上形成硬化前之UV硬化樹脂之層，使所形成之樹脂層移至基材後進行硬化之方法；及將具有複數個槽之卷狀之母盤抵壓於形成於基材之硬化前之UV硬化樹脂之膜而形成凹凸，其後進行硬化之方法等。

【0148】

作為顯示使聚合性液晶化合物相對於塗膜平面沿垂直方向配向之配向限制力之材料，除上述配向性聚合物等以外，亦可使用全氟烷基等氟系聚合物及矽烷化合物以及藉由該等之縮合反應而獲得之聚矽氧烷化合物等。

【0149】

於使用矽烷化合物作為形成配向膜之材料之情形時，就容易降低表面張力，容易提高與配向膜鄰接之層之密接性之觀點而言，較佳為於構成元素中包含Si元素與C元素之化合物，可適宜地使用矽烷化合物。作為矽烷化合物，可使用下述非離子性矽烷化合物、或如離子性化合物之項中所例示之含矽烷之離子性化合物等，藉由使用該等矽烷化合物，可提高垂直配向限制力。該等矽烷化合物可單獨使用一種，可組合使用兩種以上，亦可與其他材料混合而使用。於矽烷化合物為非離子性矽烷化合物之情形時，就容易提高垂直配向限制力之觀點而言，較佳為於分子末端具有烷基之矽烷化合物，更佳為具有碳數3～30之烷基之矽烷化合物。

【0150】

配向膜(包含配向性聚合物之配向膜或光配向膜)之厚度通常為10～10000 nm之範圍，較佳為10～1000 nm之範圍，更佳為10～500 nm以下，進而較佳為10～300 nm，尤佳為50～250 nm之範圍。

【0151】

於本發明之另一態樣中，聚合性液晶組合物之塗膜無需配向膜，可直接形成於基材上。於該態樣中，垂直配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物通常包含配向促進劑。於本發明中，所謂配向促進劑係指向所需之方向促進聚合性液晶化合物之液晶配向的材料。作為促進聚合性液晶化

合物向垂直方向之配向之配向促進劑，可列舉包含非金屬原子之離子性化合物及非離子性矽烷化合物等。形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物較佳為包含含有非金屬原子之離子性化合物及非離子性矽烷化合物中之至少1種，更佳為包含含有非金屬原子之離子性化合物及非離子性矽烷化合物之全部。

【0152】

於形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含含有非金屬原子之離子性化合物之情形時，於在基材上由垂直配向液晶硬化膜形成用組合物形成之乾燥塗膜中，藉由靜電相互作用表現出對於聚合性液晶化合物之垂直配向限制力，有於乾燥塗膜內於聚合性液晶化合物相對於基材表面沿垂直方向配向之傾向。藉此，聚合性液晶化合物可保持垂直配向之狀態而形成液晶硬化膜。

【0153】

作為包含非金屬原子之離子性化合物，例如可列舉鎘鹽(更具體而言，氮原子具有正電荷之四級銨鹽、三級銨鹽、及磷原子具有正電荷之四級鎘鹽等)。該等鎘鹽之中，就可進一步提高聚合性液晶化合物之垂直配向性之觀點而言，較佳為四級鎘鹽，就提高獲取性及量產性之觀點而言，更佳為四級鎘鹽或四級銨鹽。鎘鹽可於分子內具有2個以上之四級鎘鹽部位，亦可為低聚物或聚合物。四級鎘鹽或四級銨鹽較佳為具有三烷氧基矽烷基等烷氧基矽烷基。

【0154】

離子性化合物之分子量較佳為100以上且10,000以下。若分子量為上述範圍內，則容易於確保聚合性組合物之塗佈性之狀態下提高聚合性液晶

化合物之垂直配向性。離子性化合物之分子量更佳為5000以下，進而較佳為3000以下。

【0155】

作為離子性化合物之陽離子成分，例如可列舉無機之陽離子及有機之陽離子。其中，就不易產生聚合性液晶化合物之配向缺陷之方面而言，較佳為有機之陽離子。作為有機之陽離子，例如可列舉：咪唑鎗陽離子、吡啶鎗陽離子、銨陽離子、銻陽離子及鎂陽離子等。

【0156】

離子性化合物通常具有抗衡陰離子。作為成為上述陽離子成分之抗衡離子之陰離子成分，例如可列舉無機之陰離子及有機之陰離子。其中，就不易產生聚合性液晶化合物之配向缺陷之方面而言，較佳為有機之陰離子。再者，陽離子與陰離子未必需要成為一對一之對應。

【0157】

作為陰離子成分，例如可列舉如下所述者。

氯陰離子[Cl⁻]、

溴陰離子[Br⁻]、

碘陰離子[I⁻]、

四氯鋁酸鹽陰離子[AlCl₄⁻]、

七氯二鋁酸鹽陰離子[Al₂Cl₇⁻]、

四氟硼酸鹽陰離子[BF₄⁻]、

六氟磷酸鹽陰離子[PF₆⁻]、

過氯酸鹽陰離子[ClO₄⁻]、

硝酸鹽陰離子[NO₃⁻]、

乙酸鹽陰離子[CH₃COO⁻]、

三氟乙酸鹽陰離子[CF₃COO⁻]、

氟磺酸鹽陰離子[FSO₃⁻]、

甲磺酸鹽陰離子[CH₃SO₃⁻]、

三氟甲磺酸鹽陰離子[CF₃SO₃⁻]、

對甲苯磺酸鹽陰離子[p-CH₃C₆H₄SO₃⁻]、

雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子[(FSO₂)₂N⁻]、

雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺陰離子[(CF₃SO₂)₂N⁻]、

三(三氟甲磺醯基)甲烷陰離子[(CF₃SO₂)₃C⁻]、

六氟砷酸鹽陰離子[AsF₆⁻]、

六氟銻酸鹽陰離子[SbF₆⁻]、

六氟鉬酸鹽陰離子[NbF₆⁻]、

六氟鉭酸鹽陰離子[TaF₆⁻]、

二甲基亞膦酸鹽陰離子[(CH₃)₂POO⁻]、

(聚)氫氟氟化物陰離子[F(HF)_n⁻](例如n表示1~3之整數)、

二氰胺陰離子[(CN)₂N⁻]、

硫氰陰離子[SCN⁻]、

全氟丁磺酸鹽陰離子[C₄F₉SO₃⁻]、

雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺陰離子[(C₂F₅SO₂)₂N⁻]、

全氟丁酸鹽陰離子[C₃F₇COO⁻]、及

(三氟甲磺醯基)(三氟甲烷羰基)醯亞胺陰離子[(CF₃SO₂)(CF₃CO)N⁻]
]。

作為陰離子成分，較佳為雙(氟磺醯基)醯亞胺陰離子[(FSO₂)₂N⁻]、

雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺陰離子 $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ 、雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺陰離子 $[(C_2F_5SO_2)_2N^-]$ 等。

【0158】

離子性化合物之具體例可自上述陽離子成分與陰離子成分之組合中適當選擇。作為具體之陽離子成分與陰離子成分之組合之化合物，可列舉如下所述者。

【0159】

(吡啶鎊鹽)

N-己基吡啶鎊六氟磷酸鹽、
 N-辛基吡啶鎊六氟磷酸鹽、
 N-甲基-4-己基吡啶鎊六氟磷酸鹽、
 N-丁基-4-甲基吡啶鎊六氟磷酸鹽、
 N-辛基-4-甲基吡啶鎊六氟磷酸鹽、
 N-己基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、
 N-辛基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、
 N-甲基-4-己基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、
 N-丁基-4-甲基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、
 N-辛基-4-甲基吡啶鎊雙(氟磺醯基)醯亞胺、
 N-己基吡啶鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、
 N-辛基吡啶鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、
 N-甲基-4-己基吡啶鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、
 N-丁基-4-甲基吡啶鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、
 N-辛基-4-甲基吡啶鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

N-己基吡啶鎬對甲苯磺酸鹽、
N-辛基吡啶鎬對甲苯磺酸鹽、
N-甲基-4-己基吡啶鎬對甲苯磺酸鹽、
N-丁基-4-甲基吡啶鎬對甲苯磺酸鹽、及
N-辛基-4-甲基吡啶鎬對甲苯磺酸鹽。

【0160】

(咪唑鎬鹽)

1-乙基-3-甲基咪唑鎬六氟磷酸鹽、
1-乙基-3-甲基咪唑鎬雙(氟磺醯基)醯亞胺、
1-乙基-3-甲基咪唑鎬雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、
1-乙基-3-甲基咪唑鎬對甲苯磺酸鹽、
1-丁基-3-甲基咪唑鎬甲磺酸鹽等。

【0161】

(吡咯烷鎬鹽)

N-丁基-N-甲基吡咯烷鎬六氟磷酸鹽、
N-丁基-N-甲基吡咯烷鎬雙(氟磺醯基)醯亞胺、
N-丁基-N-甲基吡咯烷鎬雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、
N-丁基-N-甲基吡咯烷鎬對甲苯磺酸鹽等。

【0162】

(銨鹽)

四丁基銨六氟磷酸鹽、
四丁基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、
四己基銨雙(氟磺醯基)醯亞胺、

三辛基甲基鉍雙(氟磺醯基)醯亞胺、

(2-羥基乙基)三甲基鉍雙(氟磺醯基)醯亞胺、

四丁基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

四己基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

三辛基甲基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

(2-羥基乙基)三甲基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

四丁基鉍對甲苯磺酸鹽、

四己基鉍對甲苯磺酸鹽、

三辛基甲基鉍對甲苯磺酸鹽、

(2-羥基乙基)三甲基鉍對甲苯磺酸鹽、

(2-羥基乙基)三甲基鉍二甲基亞膦酸鹽

1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,1,1-三丁基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,1,1-三甲基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1-(3-三甲氧基矽烷基丁基)-1,1,1-三丁基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1-(3-三甲氧基矽烷基丁基)-1,1,1-三甲基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

N-[(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺甲醯氧基乙基]-N,N,N-三甲基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、及

N-[2-{3-(3-三甲氧基矽烷基丙基胺基)-1-氧代丙氧基}乙基]-N,N,N-三甲基鉍雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺。

【0163】

(鎘鹽)

三丁基(2-甲氧基乙基)鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

三丁基甲基鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1,1,1-三甲基-1-[(三甲氧基矽烷基)甲基]鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1,1,1-三甲基-1-[2-(三甲氧基矽烷基)乙基]鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1,1,1-三甲基-1-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1,1,1-三甲基-1-[4-(三甲氧基矽烷基)丁基]鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1,1,1-三丁基-1-[(三甲氧基矽烷基)甲基]鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、

1,1,1-三丁基-1-[2-(三甲氧基矽烷基)乙基]鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、及

1,1,1-三丁基-1-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]鎘雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺。

該等離子性化合物可分別單獨使用，亦可組合使用兩種以上。

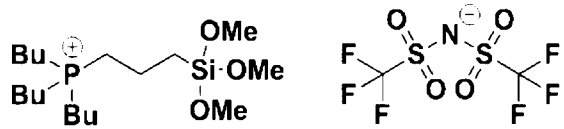
【0164】

就可進一步提高聚合性液晶化合物之垂直配向性之觀點而言，離子性化合物較佳為於陽離子部位之分子結構中具有Si元素及/或F元素。若離子性化合物於陽離子部位之分子結構中具有Si元素及/或F元素，則容易使

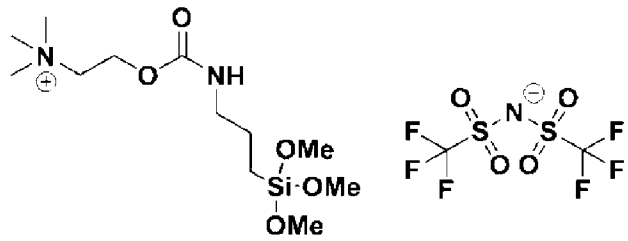
離子性化合物偏析於垂直配向液晶硬化膜之表面。其中，作為所構成之元素均為非金屬元素之離子性化合物，較佳為下述離子性化合物(i)～(iii)等。

【0165】

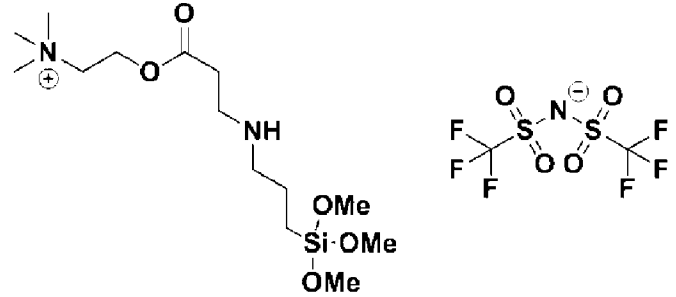
(離子性化合物(i))



(離子性化合物(ii))



(離子性化合物(iii))



【0166】

於垂直配向液晶硬化膜包含具有鏈長某程度長之烷基之離子性化合物之情形時，可有效地提高聚合性液晶化合物之垂直配向性。

【0167】

具體而言，離子性化合物較佳為滿足下述式(8)。

$$5 < M < 16 \quad (8)$$

式(8)中，M係由下述式(9)所表示。

M = (直接鍵結於具有正電荷之原子上之取代基之中，至分子鏈末端

為止之共價鍵數最多之取代基之自具有正電荷之原子至分子鏈末端為止的共價鍵數) $\div$ (具有正電荷之原子之數) (9)

藉由離子性化合物滿足上述(8)，可有效地提高聚合性液晶化合物之垂直配向性。

【0168】

再者，於在離子性化合物之分子中存在2個以上具有正電荷之原子之情形時，關於具有2個以上具有正電荷之原子之取代基，將自考慮為基點之具有正電荷之原子數最接近之另一具有正電荷之原子為止之共價鍵數設為上述M之定義中所記載的「自具有正電荷之原子至分子鏈末端為止之共價鍵數」。又，於離子性化合物係具有2個以上重複單元之低聚物或聚合物之情形時，將結構單元考慮為一分子，而算出上述M。於具有正電荷之原子組入至環結構中之情形時，將經由環結構而至相同之具有正電荷之原子為止之共價鍵數、或至鍵結於環結構之取代基之末端為止之共價鍵數之中共價鍵數較多者設為上述M之定義中所記載的「自具有正電荷之原子至分子鏈末端為止之共價鍵數」。

【0169】

於形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含離子性化合物之情形時，其含量通常相對於聚合性液晶組合物之固形物成分較佳為0.01～5質量%，更佳為0.05～4質量%，進而較佳為0.1～3質量%。若離子性化合物之含量為上述範圍內，則可維持聚合性液晶組合物之良好之塗佈性，且有效地促進聚合性液晶化合物之垂直配向性。

【0170】

於形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含非離子性矽烷

化合物之情形時，有非離子性矽烷化合物降低聚合性液晶組合物之表面張力，於在基材上由垂直配向液晶硬化膜形成用組合物形成之乾燥塗膜中，於乾燥塗膜之與基材相反之側之面存在非離子性矽烷化合物，提高對於聚合性液晶化合物之垂直配向限制力，於乾燥塗膜內聚合性液晶化合物相對於基材表面沿垂直方向配向之傾向。藉此，聚合性液晶化合物可在保持垂直配向之狀態形成液晶硬化膜。

【0171】

非離子性矽烷化合物係為非離子性且包含Si元素之化合物。作為非離子性矽烷化合物，例如可列舉：聚矽烷之類的矽聚合物、聚矽氧油及聚矽氧樹脂之類的聚矽氧樹脂、以及聚矽氧低聚物、倍半矽氧烷及烷氧基矽烷之類的有機無機矽烷化合物(更具體而言，矽烷偶合劑等)、調平劑之項中所記載之含矽烷之化合物等。

【0172】

非離子性矽烷化合物可為聚矽氧單體型者，亦可為聚矽氧低聚物(聚合物)型者。若以(單體)-(單體)共聚物之形式表示聚矽氧低聚物，則可列舉：3-巰基丙基三甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-巰基丙基三甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-巰基丙基三乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物及3-巰基丙基三乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物之類的含巰基丙基之共聚物；巰基甲基三甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、巰基甲基三甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、巰基甲基三乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物及巰基甲基三乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物之類的含巰基甲基之共聚物；3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-甲基丙烯醯氧丙

基三乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-甲基丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物及3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物之類的含甲基丙烯醯氧丙基之共聚物；3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物及3-丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物之類的含丙烯醯氧基丙基之共聚物；乙烯基三甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、乙烯基三甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、乙烯基三乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、乙烯基三乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、乙烯基甲基二甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、乙烯基甲基二甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、乙烯基甲基二乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物及乙烯基甲基二乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物之類的含乙烯基之共聚物；3-胺基丙基三甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-胺基丙基三甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-胺基丙基三乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-胺基丙基三乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷-四甲氧基矽烷共聚物及3-胺基丙基甲

基二乙氧基矽烷-四乙氧基矽烷共聚物之類的含胺基之共聚物等。該等非離子性矽烷化合物可單獨使用一種，或亦可組合使用兩種以上。其中，就進一步提高與鄰接之層之密接性之觀點而言，較佳為矽烷偶合劑。

【0173】

矽烷偶合劑於末端具有如選自由乙烯基、環氧基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基、丙稀醯基、胺基、異氰尿酸酯基、脲基、巰基、異氰酸酯基、羧基、及羥基所組成之群中之至少1種官能基、與至少1個烷氧基矽烷基或矽烷醇基之包含Si元素之化合物。藉由適當選定該等官能基，可賦予垂直配向液晶硬化膜之機械強度之提高、垂直配向液晶硬化膜之表面改質、與和垂直配向液晶硬化膜鄰接之層(例如基材)之密接性提高等特異之效果。就密接性之觀點而言，矽烷偶合劑較佳為具有烷氧基矽烷基與另1個不同之反應基(例如上述官能基)之矽烷偶合劑。進而，矽烷偶合劑較佳為具有烷氧基矽烷基與極性基之矽烷偶合劑。若矽烷偶合劑於其分子內具有至少1個烷氧基矽烷基與至少1個極性基，則有更容易提高聚合性液晶化合物之垂直配向性，顯著地獲得垂直配向促進效果之傾向。作為極性基，例如可列舉：環氧基、胺基、異氰尿酸酯基、巰基、羧基及羥基。再者，極性基為了控制矽烷偶合劑之反應性，可適當具有取代基或保護基。

【0174】

作為矽烷偶合劑，具體而言，例如可列舉：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲

基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、及3-縮水甘油氧基丙基乙氧基二甲基矽烷。

【0175】

又，作為市售之矽烷偶合劑，例如可列舉：KP321、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341、X22-161A、KF6001、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-9659、KBE-585、KBM-802、KBM-803、KBE-846、及KBE-9007之類的信越化學工業股份有限公司製造之矽烷偶合劑。

【0176】

於形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含非離子性矽烷化合物之情形時，其含量通常相對於聚合性液晶組合物之固形物成分而言較佳為0.01質量%～5質量%，更佳為0.05質量%～4質量%，進而較佳為0.1質量%～3質量%。若非離子性矽烷化合物之含量為上述範圍內，則可維持聚合性液晶組合物之良好之塗佈性，且有效地促進聚合性液晶化合物之垂直配向性。

【0177】

藉由使形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含離子性化

合物及非離子性矽烷化合物之兩者，於在基材上由垂直配向液晶硬化膜形成用組合物形成之乾燥塗膜中，由於源自離子性化合物之靜電相互作用與源自非離子性矽烷化合物之表面張力降低效果，變得更容易促進聚合性液晶化合物之垂直配向。因此，聚合性液晶化合物可精度更良好地保持垂直配向之狀態而形成液晶硬化膜。

【0178】

<水平配向相位差膜>

構成本發明之積層體之水平配向相位差膜係指相對於垂直配向液晶硬化膜之面內方向沿水平方向配向之相位差膜，例如可為延伸膜、或如下之硬化物，該硬化物係包含聚合性液晶化合物(a)之聚合性液晶組合物之硬化物，且其係聚合性液晶化合物(a)於相對於該相位差膜平面沿水平方向配向之狀態下硬化而成之硬化物(以下，亦稱為「水平配向液晶硬化膜」)等。

【0179】

於本發明中，較佳為水平配向相位差膜滿足下述式(3)。

$$\text{ReA}(450)/\text{ReA}(550) < 1.00 \quad (3)$$

[式(3)中， $\text{ReA}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之水平配向相位差膜之面內相位差值，且 $\text{ReA}(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中， $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平配向相位差膜面內之波長 λ nm下之主折射率， $n_{yA}(\lambda)$ 表示於與 n_{xA} 相同面內相對於 n_{xA} 之方向正交之方向的波長 λ nm下之折射率， dA 表示水平配向相位差膜之膜厚)]

【0180】

於水平配向相位差膜滿足式(3)之情形時，該水平配向相位差膜顯示

出短波長下之面內相位差值小於長波長下之面內相位差值的所謂反波長色散性。藉由將此種水平配向相位差膜與上述垂直配向液晶硬化膜組合，可獲得在組裝至有機EL顯示裝置中之情形時，不僅抑制白顯示時之正面及斜向色相之差的效果優異，而且黑顯示時之正面及斜向反射色相的提高效果亦優異之積層體。由於反波長色散性提高，可進一步提高水平配向相位差膜之正面方向之反射色相的提高效果，故而 $\text{ReA}(450)/\text{ReA}(550)$ 較佳為0.70以上，更佳為0.78以上，且較佳為0.95以下，更佳為0.92以下。

【0181】

上述面內相位差值可藉由水平配向相位差膜之厚度 d_A 進行調整。面內相位差值係由上述式 $\text{ReA}(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times d_A$ 決定，故而為了獲得所需之面內相位差值($\text{ReA}(\lambda)$ ：波長 $\lambda(\text{nm})$ 下之水平配向相位差膜之面內相位差值)，只要調整3維折射率與膜厚 d_A 即可。

【0182】

又，較佳為水平配向相位差膜滿足下述式(4)。

$$120 \text{ nm} \leq \text{ReA}(550) \leq 170 \text{ nm} \quad (4)$$

[式(4)中， $\text{ReA}(\lambda)$ 係與上述相同之含義]

若水平配向相位差膜之面內相位差 $\text{ReA}(550)$ 為式(4)之範圍內，則於將包含該水平配向相位差膜之積層體(橢圓偏光板)應用於有機EL顯示裝置之情形時，提高黑顯示時之正面反射色相的效果(抑制著色之效果)變得顯著。

面內相位差值之進而較佳之範圍為 $130 \text{ nm} \leq \text{ReA}(550) \leq 150 \text{ nm}$ 。

【0183】

就可容易地控制相位差膜所需之相位差之方面、可進行薄膜化之方

面而言，水平配向相位差膜較佳為水平配向液晶硬化膜。作為用以形成水平配向液晶硬化膜之聚合性液晶化合物，可使用於相位差膜之領域中先前公知之聚合性液晶化合物。其中，較佳為顯示出所謂反波長色散性之聚合性液晶化合物(a)，作為此種聚合性液晶化合物(a)，例如可適宜地使用上述式(X)所表示之化合物。聚合性液晶化合物(a)可與垂直配向液晶硬化膜中所可使用之聚合性液晶化合物相同，亦可不同。聚合性液晶化合物(a)可單獨使用或組合使用兩種以上。

【0184】

關於水平配向液晶硬化膜之形成中所使用之聚合性液晶組合物中之聚合性液晶化合物(a)的含量，相對於聚合性液晶組合物之固形物成分100質量份，例如為70～99.5質量份，較佳為80～99質量份，更佳為85～98質量份，進而較佳為90～95質量份。若聚合性液晶化合物(a)之含量為上述範圍內，則就所獲得之液晶硬化膜之配向性之觀點而言較有利。

【0185】

水平配向液晶硬化膜之形成中所使用之聚合性液晶組合物除聚合性液晶化合物(a)以外，可進而含有溶劑、光聚合起始劑、調平劑、抗氧化劑、光敏劑等添加劑。作為該等成分，可列舉與作為於垂直配向液晶硬化膜中可使用之成分而於上文中所例示者同樣者，分別可僅使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0186】

水平配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物可藉由將聚合性液晶化合物(a)與溶劑或光聚合起始劑等聚合性液晶化合物(a)以外之成分於特定溫度下攪拌等而獲得。

【0187】

水平配向液晶硬化膜例如可藉由包括如下步驟之方法而製造：

將水平配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物塗佈於基材或配向膜上而獲得塗膜之步驟；

使上述塗膜乾燥而形成乾燥塗膜之步驟；及

對乾燥塗膜照射活性能量線，形成水平配向液晶硬化膜之步驟。

【0188】

聚合性液晶組合物之塗膜之形成例如可藉由向基材上或配向膜上等塗佈水平配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物而進行。作為此處可使用之基材，可使用與作為於垂直配向液晶硬化膜之製造中可使用之基材而於上文中所例示者同樣者。

【0189】

配向膜可自具有使聚合性液晶化合物(a)相對於塗膜平面沿水平方向配向之水平配向限制力之材料中適當選擇。配向限制力可藉由配向層之種類、表面狀態或摩擦條件等任意地進行調整，於由光配向性聚合物形成之情形時，可藉由偏光照射條件等任意地進行調整。作為此種材料，例如可列舉作為於垂直配向液晶硬化膜之製造中可使用之配向膜而於上文中所說明之上述配向性聚合物等。水平配向膜可藉由將包含此種材料與溶劑例如垂直配向液晶硬化膜中所例示之溶劑之組合物塗佈於基材，去除溶劑後，對塗佈膜實施加熱等而獲得。作為水平配向膜，就品質之觀點而言較佳為使用光配向膜。

【0190】

繼而，藉由乾燥等去除溶劑，藉此形成乾燥塗膜。作為乾燥方法，

可列舉：自然乾燥法、通風乾燥法、加熱乾燥及減壓乾燥法等。就生產性之方面而言，較佳為加熱乾燥，該情形時之加熱溫度較佳為可去除溶劑，且為聚合性液晶化合物(a)之相轉移溫度以上。該步驟中之順序或條件可列舉與垂直配向液晶硬化膜之製造方法中所採用者同樣者。

【0191】

藉由對所獲得之乾燥塗膜照射活性能量線(更具體而言，紫外線等)，保持聚合性液晶化合物(a)相對於塗膜平面沿水平方向配向之狀態不變，使聚合性液晶化合物(a)聚合，而形成水平配向液晶硬化膜。作為聚合方法，可列舉與於垂直配向液晶硬化膜之製造方法中所採用之方法同樣之方法。

【0192】

於本發明之積層體中，垂直配向液晶硬化膜與水平配向相位差膜例如可經由黏著劑層或接著劑層而進行積層。作為黏著劑或接著劑，可使用於該領域中先前公知者。又，於水平配向相位差膜上，視需要可介隔配向膜直接塗佈垂直配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物，或亦可於構成本發明之積層體之其他層上塗佈垂直配向液晶硬化膜形成用之聚合性液晶組合物。

【0193】

於本發明之積層體之一態樣中，基材與垂直配向液晶硬化膜係鄰接而存在。

即，此種積層體由於無需形成垂直配向膜之步驟，故而於生產效率或生產成本之方面亦較有利。於該態樣中，垂直配向液晶硬化膜較佳為包含上述垂直配向促進劑。

【0194】

本發明之積層體於應用於有機EL顯示裝置之情形時，黑顯示時之正面及斜向反射色相變化之抑制效果優異，並且白顯示時之正面及斜向色相變化之抑制效果優異，故而可適宜地用作有機EL顯示裝置用之積層體。藉由使用本發明之積層體，可獲得具有良好之圖像顯示特性之有機EL顯示裝置。

【0195】

如上所述，滿足式(1)及式(2)：

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

[式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均為垂直配向液晶硬化膜於波長400～750 nm之吸收極大波長下之吸光度，

A_{xC} 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度， $A_{xC}(z=60)$ 表示於以y軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度，

此處，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向]

之垂直配向液晶硬化膜於應用包含其之積層體(橢圓偏光板)之有機EL顯示裝置中黑顯示時及白顯示時之正面(反射)色相及斜向(反射)色相優異，尤其是與先前廣泛地使用之有機EL顯示器組合之情形時，降低有機EL顯示器之白顯示時正面色相與斜向色相之差的效果優異。

因此，本發明亦關於一種垂直配向液晶硬化膜，其係包含聚合性液晶化合物及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物，且其係上述聚合性

液晶化合物於相對於該液晶硬化膜平面沿垂直方向配向之狀態下硬化而成者，包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素作為上述二色性色素，且滿足式(1)及式(2)。

【0196】

本發明之垂直配向液晶硬化膜較佳為滿足構成本發明之積層體之垂直配向液晶硬化膜所具有之光學特性例如上述式(5)及(6)或(7)所表示之各光學特性。關於構成本發明之垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶化合物、二色性色素、及聚合性液晶組合物中所含之各種成分等，可列舉與作為構成本發明之積層體之構成垂直配向液晶硬化膜者而於上文中所例示者同樣者。又，本發明之垂直配向液晶硬化膜可藉由作為構成本發明之積層體之垂直配向液晶硬化膜之製造方法所記載者同樣之方法而製造。

【0197】

於本發明之垂直平衡液晶硬化膜之尤佳之一態樣中，垂直配向液晶硬化膜係由包含垂直配向促進劑之聚合性液晶組合物形成，藉此，即便不使用配向膜亦可獲得無配向缺陷或配向缺陷較少之垂直液晶硬化膜。此種垂直配向液晶硬化膜由於無需形成配向膜之步驟，故而於生產效率或生產成本之方面亦較有利。作為垂直配向促進劑，可列舉與作為構成本發明之積層體之垂直配向液晶硬化膜者而於上文中所例示者同樣者。

【0198】

< 橢圓偏光板 >

本發明包含含有本發明之積層體與偏光膜之橢圓偏光板。

偏光膜係具有偏光功能之膜，可列舉包含吸附有具有吸收各向異性之色素之延伸膜或塗佈有具有吸收各向異性之色素之膜作為偏光元件的膜

等。作為具有吸收各向異性之色素，例如可列舉二色性色素。

【0199】

包含吸附有具有吸收各向異性之色素之延伸膜作為偏光元件的膜通常係藉由在偏光元件之至少一面經由接著劑利用透明保護膜夾住而製作，該偏光元件係經過如下步驟而製造：使聚乙烯醇系樹脂膜單軸延伸之步驟；藉由利用二色性色素將聚乙烯醇系樹脂膜染色，而吸附該二色性色素之步驟；利用硼酸水溶液對吸附有二色性色素之聚乙烯醇系樹脂膜進行處理之步驟；及於利用硼酸水溶液之處理後進行水洗之步驟。

【0200】

聚乙烯醇系樹脂可藉由使聚乙酸乙烯酯系樹脂皂化而獲得。作為聚乙酸乙烯酯系樹脂，除作為乙酸乙烯酯之均聚物之聚乙酸乙烯酯以外，可使用乙酸乙烯酯與可和其進行共聚之其他單體之共聚物。作為可與乙酸乙烯酯進行共聚之其他單體，例如可列舉：不飽和羧酸類、烯烴類、乙烯醚類、不飽和磺酸類、具有銨基之丙烯醯胺類等。

【0201】

聚乙烯醇系樹脂之皂化度通常為85～100莫耳%左右，較佳為98莫耳%以上。聚乙烯醇系樹脂可進行改性，例如亦可使用利用醛類進行改性而成之聚乙烯縮甲醛或聚乙烯醇縮醛。聚乙烯醇系樹脂之聚合度通常為1,000～10,000左右，較佳為1,500～5,000之範圍。

【0202】

將此種聚乙烯醇系樹脂製膜所得者可用作偏光膜之坯膜。聚乙烯醇系樹脂製膜之方法並無特別限定，可藉由公知之方法製膜。聚乙烯醇系坯膜之膜厚例如可設為10～150 μm 左右。

【0203】

聚乙烯醇系樹脂膜之單軸延伸可於利用二色性色素之染色前、與染色同時、或於染色之後進行。於染色後進行單軸延伸之情形時，該單軸延伸可於硼酸處理之前進行，亦可於硼酸處理中進行。又，亦可於該等複數個階段中進行單軸延伸。於單軸延伸時，可於周速不同之輥間以單軸進行延伸，亦可使用熱輥以單軸進行延伸。又，單軸延伸可為於大氣中進行延伸之乾式延伸，亦可為使用溶劑，於使聚乙烯醇系樹脂膜膨潤之狀態下進行延伸之濕式延伸。延伸倍率通常為3～8倍左右。

【0204】

聚乙烯醇系樹脂膜之利用二色性色素之染色例如係藉由使聚乙烯醇系樹脂膜浸漬於含有二色性色素之水溶液中之方法而進行。

【0205】

作為二色性色素，具體而言，可使用碘或二色性之有機染料。作為二色性之有機染料，可列舉C.I. DIRECT RED 39等包含雙偶氮化合物之二色性直接染料及包含三偶氮、四偶氮等化合物之二色性直接染料等。聚乙烯醇系樹脂膜較佳為於染色處理前，預先實施向水中之浸漬處理。

於使用碘作為二色性色素之情形時，通常採用使聚乙烯醇系樹脂膜浸漬於含有碘及碘化鉀之水溶液中而進行染色之方法。

【0206】

關於該水溶液中之碘之含量，水每100質量份通常為0.01～1質量份左右。又，關於碘化鉀之含量，水每100質量份通常為0.5～20質量份左右。染色中所使用之水溶液之溫度通常為20～40℃左右。又，向該水溶液中之浸漬時間(染色時間)通常為20～1,800秒左右。

【0207】

另一方面，於使用二色性之有機染料作為二色性色素之情形時，通常採用使聚乙烯醇系樹脂膜浸漬於包含水溶性二色性染料之水溶液中而進行染色之方法。

關於該水溶液中之二色性有機染料之含量，水每100質量份通常為 $1 \times 10^{-4} \sim 10$ 質量份左右，較佳為 $1 \times 10^{-3} \sim 1$ 質量份，進而較佳為 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ 質量份。該水溶液亦可含有硫酸鈉等無機鹽作為染色助劑。染色中所使用之二色性染料水溶液之溫度通常為 $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 左右。又，向該水溶液中之浸漬時間(染色時間)通常為 $10 \sim 1,800$ 秒左右。

【0208】

利用二色性色素之染色後之硼酸處理通常可藉由使經染色之聚乙烯醇系樹脂膜浸漬於硼酸水溶液中之方法而進行。關於該硼酸水溶液中之硼酸之含量，水每100質量份通常為 $2 \sim 15$ 質量份左右，較佳為 $5 \sim 12$ 質量份。於使用碘作為二色性色素之情形時，該硼酸水溶液較佳為含有碘化鉀，關於該情形時之碘化鉀之含量，水每100質量份通常為 $0.1 \sim 15$ 質量份左右，較佳為 $5 \sim 12$ 質量份。向硼酸水溶液中之浸漬時間通常為 $60 \sim 1,200$ 秒左右，較佳為 $150 \sim 600$ 秒，進而較佳為 $200 \sim 400$ 秒。硼酸處理之溫度通常為 50°C 以上，較佳為 $50 \sim 85^{\circ}\text{C}$ ，進而較佳為 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

【0209】

硼酸處理後之聚乙烯醇系樹脂膜通常進行水洗處理。水洗處理例如可藉由使經硼酸處理之聚乙烯醇系樹脂膜浸漬於水中之方法而進行。水洗處理中之水之溫度通常為 $5 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 左右。

又，浸漬時間通常為 $1 \sim 120$ 秒左右。

【0210】

於水洗後實施乾燥處理，可獲得偏光元件。乾燥處理例如可使用熱風乾燥機或遠紅外線加熱器而進行。乾燥處理之溫度通常為30～100℃左右，較佳為50～80℃。乾燥處理之時間通常為60～600秒左右，較佳為120～600秒。藉由乾燥處理，偏光元件之水分率減少至實用程度。其水分率通常為5～20重量%左右，較佳為8～15重量%。若水分率低於5重量%，則失去偏光元件之可撓性，偏光元件存在於其乾燥後損傷或斷裂之情形。又，若水分率超過20重量%，則偏光元件之熱穩定性有可能變差。

【0211】

如此對聚乙烯醇系樹脂膜進行單軸延伸、利用二色性色素之染色、硼酸處理、水洗及乾燥而獲得之偏光元件之厚度較佳為5～40 μm。

【0212】

作為塗佈有具有吸收各向異性之色素之膜，可列舉塗佈包含具有液晶性之二色性色素之組合物或包含二色性色素與聚合性液晶之組合物而獲得之膜等。該膜較佳為於其單面或雙面具有保護膜。作為該保護膜，可列舉與作為於水平配向液晶硬化膜之製造中可使用之基材而於上文中所例示之樹脂膜相同者。

【0213】

塗佈有具有吸收各向異性之色素之膜較佳為較薄，若過薄，則有強度降低，加工性較差之傾向。該膜之厚度通常為20 μm以下，較佳為5 μm以下，更佳為0.5～3 μm。

【0214】

作為上述塗佈有具有吸收各向異性之色素之膜，具體而言，可列舉

日本專利特開2012-33249號公報等中所記載之膜。

【0215】

藉由在以上述方式所獲得之偏光元件之至少一面上，經由接著劑積層透明保護膜，可獲得偏光膜。作為透明保護膜，可較佳地使用與作為於水平配向液晶硬化膜之製造中可使用之基材而於上文中所例示之樹脂膜同樣之透明膜。

【0216】

本發明之橢圓偏光板係包含本發明之積層體與偏光膜而構成者，例如，藉由經由接著劑層等積層本發明之積層體與偏光膜，可獲得本發明之橢圓偏光板。

【0217】

於本發明之一實施態樣中，於積層本發明之積層體與偏光膜之情形時，較佳為以構成積層體之水平配向相位差膜之遲相軸(光軸)與偏光膜之吸收軸所成的角成為 $45\pm 5^\circ$ 之方式積層。

【0218】

本發明之橢圓偏光板除偏光膜及相位差膜，可進而具有其他膜或層。作為此種其他膜或層，例如可列舉：用以將橢圓偏光板貼合於有機EL等顯示元件之黏著劑層(片材)、為了保護偏光膜或相位差膜之表面不受傷或不被弄髒而使用之保護膜等。

【0219】

本發明之積層體及橢圓偏光板可用於各種顯示裝置。

所謂顯示裝置係具有顯示元件之裝置，且包含發光元件或發光裝置作為發光源。作為顯示裝置，可列舉：液晶顯示裝置、有機電致發光(EL)

顯示裝置、無機電致發光(EL)顯示裝置、觸控面板顯示裝置、電子發射顯示裝置(例如電場發射顯示裝置(FED)、表面場發射顯示裝置(SED))、電子紙(使用電子墨水或電泳元件之顯示裝置、電漿顯示裝置、投射型顯示裝置(例如柵狀光閥(GLV)顯示裝置、具有數位微鏡裝置(DMD)之顯示裝置)及壓電陶瓷顯示器等。液晶顯示裝置亦包含穿透式液晶顯示裝置、半穿透式液晶顯示裝置、反射型液晶顯示裝置、直視型液晶顯示裝置及投影型液晶顯示裝置等中之任一者。該等顯示裝置可為顯示2維圖像之顯示裝置，亦可為顯示3維圖像之立體顯示裝置。尤其是本發明之橢圓偏光板就容易顯著地發揮其效果之方面而言，可適宜地使用有機電致發光(EL)顯示裝置，本發明之積層體可適宜地用於液晶顯示裝置及觸控面板顯示裝置。

該等顯示裝置之黑顯示時之正面反射色相及斜向反射色相優異，並且白顯示時之正面色相及斜向色相亦優異，可表現出良好之圖像顯示特性。

[實施例]

【0220】

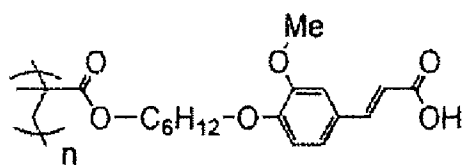
以下，藉由實施例更具體地說明本發明。再者，例中之「%」及「份」只要無特別說明，則分別係指質量%及質量份。

【0221】

1.實施例1

(1)水平配向膜形成用組合物之製備

混合下述結構之光配向性材料5份(重量平均分子量：30000)與環戊酮(溶劑)95份作為成分，將所獲得之混合物於80℃下攪拌1小時，藉此獲得水平配向膜形成用組合物。



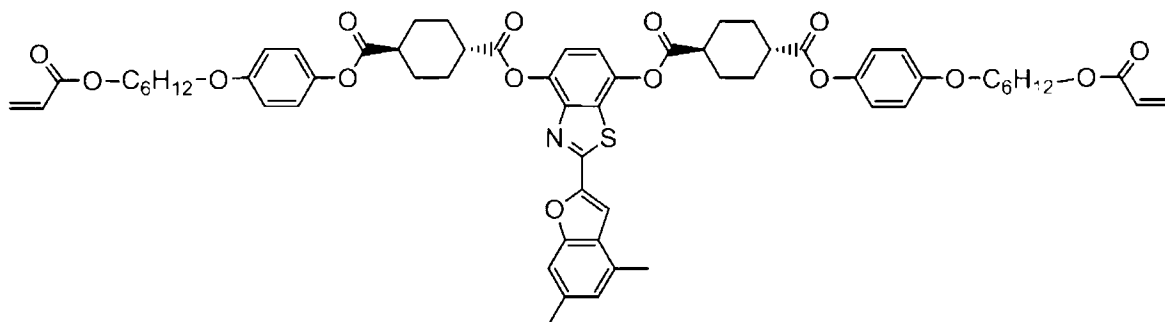
【0222】

(2)聚合性液晶化合物之製備

分別製備具有下述分子結構之聚合性液晶化合物(X1)及聚合性液晶化合物(X2)。聚合性液晶化合物(X1)係依據日本專利特開2010-31223號公報中所記載之方法而進行製造。又，聚合性液晶化合物(X2)係依據日本專利特開2009-173893號公報中所記載之方法而進行製造。

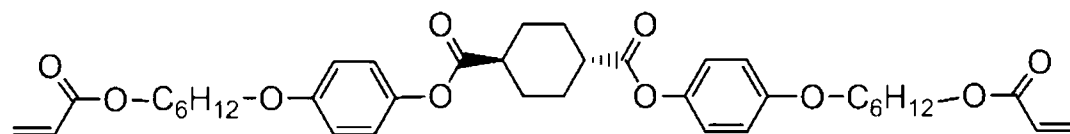
【0223】

聚合性液晶化合物(X1)



【0224】

聚合性液晶化合物(X2)



【0225】

使聚合性液晶化合物(X1)1 mg溶解於四氫呋喃50 mL中而獲得溶液。對所獲得之溶液向光程長度1 cm之測定用單元中添加測定用試樣，將測定用試樣設置於紫外可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製造之「UV-2450」)而測定吸收光譜，自所獲得之吸收光譜讀取達到極大吸收

度之波長，結果波長300～400 nm之範圍中之極大吸收波長 $\lambda_{\max}$ 為350 nm。

【0226】

(3)水平配向相位差膜形成用聚合性液晶組合物之製備

以質量比90：10混合聚合性液晶化合物(X1)及聚合性液晶化合物(X2)，而獲得混合物。相對於所獲得之混合物100質量份，添加調平劑「BYK-361N」(BM Chemie公司製造)0.1質量份、及作為光聚合起始劑之2-二甲基胺基-2-苄基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮(BASF Japan股份有限公司製造之「Irgacure(註冊商標)369(Irg369)」)6質量份。進而，以固形物成分濃度成為13%之方式添加N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。藉由將該混合物於80℃下攪拌1小時，而獲得水平配向相位差膜形成用聚合性液晶組合物。

【0227】

(4)水平配向相位差膜(水平配向液晶硬化膜)之製作

於日本Zeon股份有限公司製造之COP(Cyclo Olefin Polymer，環狀烯烴聚合物)膜(ZF-14-50)上，實施電暈處理後，以棒式塗佈機塗佈水平配向膜形成用組合物，於80℃下乾燥1分鐘，並使用偏光UV照射裝置(SPOT CURE SP-9；牛尾電機股份有限公司製造)，以波長313 nm下之累計光量：100 mJ/cm²實施偏光UV曝光，而獲得水平配向膜。利用橢圓偏光計測定所獲得之水平配向膜之膜厚，結果為200 nm。

繼而，於水平配向膜上使用棒式塗佈機塗佈水平配向相位差膜形成用聚合性液晶組合物，於120℃下加熱60秒鐘後，使用高壓水銀燈(Unicure VB-15201BY-A、牛尾電機股份有限公司製造)，自塗佈有水平

配向相位差膜形成用聚合性液晶組合物之面照射紫外線(氮氣氣氛下、波長365 nm下之累計光量：500 mJ/cm²)，藉此形成水平配向相位差膜(水平配向液晶硬化膜)。於確認於COP膜上無相位差後，使用王子計測機器股份有限公司製造之KOBRA-WPR測定Re(450)、Re(550)，並算出 $\alpha A = \text{Re}(450)/\text{Re}(550)$ 。將結果示於表1。

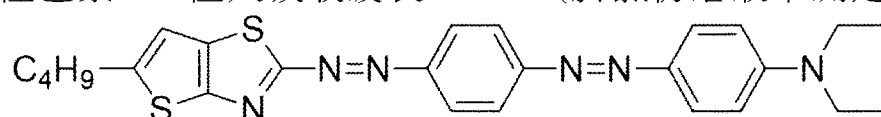
【0228】

(5)垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之製備

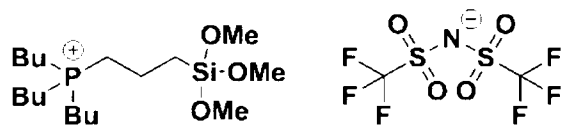
以質量比90：10混合聚合性液晶化合物(X1)及聚合性液晶化合物(X2)，而獲得混合物。相對於所獲得之混合物100質量份，添加調平劑「F-556」(DIC公司製造)0.25質量份、日本專利特開2013-101328中所記載之二色性色素A1.5質量份、以日本專利申請2016-514802號公報為參考而製備之離子性化合物A(分子量：645)1.5質量份、矽烷偶合劑「KBE-9103」(信越化學工業股份有限公司製造)0.5質量份、作為光聚合起始劑之2-二甲基胺基-2-苄基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮(BASF Japan股份有限公司製造之「Irgacure(註冊商標)369(Irg369)」)6質量份。進而，以固形物成分濃度成為13%之方式添加N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。藉由將該混合物於80℃下攪拌1小時，而獲得垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物。

【0229】

二色性色素A：極大吸收波長592 nm(於氯仿溶液中測定)



離子性化合物A：



【0230】

(6)垂直配向液晶硬化膜之製作

於日本Zeon股份有限公司製造之COP膜(ZF-14-50)上實施電暈處理，使用棒式塗佈機塗佈垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物，於120℃下加熱60秒鐘後，使用高壓水銀燈(Unicure VB-15201BY-A、牛尾電機股份有限公司製造)，自塗佈有垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之面照射紫外線(氬氣氣氛下、波長365 nm下之累計光量：500 mJ/cm²)，藉此形成垂直配向液晶硬化膜。利用橢圓偏光計(日本分光股份有限公司製造之M-220)測定所獲得之垂直配向液晶硬化膜之膜厚，結果為1.2 μm。

【0231】

(7)垂直配向液晶硬化膜之光學特性之測定

<垂直配向液晶硬化膜之Rth測定>

為了確認垂直配向液晶硬化膜中之聚合性液晶化合物之配向狀態，使用王子計測機器股份有限公司製造之KOBRA-WPR而測定垂直配向液晶硬化膜之相位差值(RthC)。再者，由於藉由上述測量機器無法測定於可見光中具有各向異性之吸收之膜之相位差，故而作為參考，測定除二色性色素以外之垂直配向液晶硬化膜之RthC(λ)。

作為測定用之垂直配向液晶硬化膜，於製備自上述垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物中僅去除二色性色素A所得之垂直配向液晶硬化形成用聚合性液晶組合物後，使用該組合物與上述同樣地形成垂直配向液晶硬化膜。於確認於COP膜中無相位差後，使用王子計測公司製造之

「KOBRA-WPR」，改變向光學特性測定用樣品之光之入射角而測定Rth測定用之垂直配向液晶硬化膜之正面相位差值、及於進相軸中心傾斜40°時之相位差值。各波長下之平均折射率係使用日本分光股份有限公司製造之橢圓偏光計M-220而進行測定。又，膜厚係使用Hamamatsu Photonics股份有限公司製造之Optical NanoGauge膜厚計C12562-01而測定。根據上述正面相位差值、於進相軸中心40°傾斜時之相位差值、平均折射率、膜厚之值，以王子計測機器技術資料 (<http://www.oji-keisoku.co.jp/products/kobra/reference.html>) 為參考而算出3維折射率。根據所獲得之3維折射率，依據以下之式計算各垂直配向液晶硬化膜之光學特性。將結果示於表1。

$$RthC(\lambda) = ((nxC(\lambda) + nyC(\lambda))/2 - nzC(\lambda)) \times dC$$

上述式中，RthC(λ)表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值。又，nxC(λ)表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之面內主折射率，nyC(λ)係波長 λ nm下之相對於nxC(λ)於面內正交之方向的折射率，nzC(λ)表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之厚度方向的折射率，於為nxC(λ)=nyC(λ)之情形時，nxC(λ)於膜面內可設為任意方向之折射率，dC表示垂直配向液晶硬化膜之膜厚。

再者，於相對於構成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶化合物之二色性色素之調配量為少量(相對於聚合性液晶化合物100質量份為3質量份左右)，且AxC及AxC(z=60)/AxC之值分別滿足式(1)及(2)之情形時，可視為幾乎無二色性色素對於RthC(λ)之影響，可將去除二色性色素之垂直配向液晶硬化膜之RthC(λ)視為包含二色性色素之垂直配向液晶硬化膜的RthC(λ)。

【0232】

<垂直配向液晶硬化膜之吸光度測定>

經由25 μm 之感壓式黏著劑(LINTEC公司製造)，將藉由上述(6)中所記載之方法製作之垂直配向液晶硬化膜之塗佈面貼合於4×4 cm×厚度0.7 mm之玻璃上，並設置於紫外可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製造之「UV-2450」)而測定吸光度，算出波長400～750 nm之吸收極大波長(λ_{max})、 $A_{\text{x}}C$ 及 $A_{\text{x}}C(z=60)$ 。將結果示於表1。

再者，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向， $A_{\text{x}}C$ 及 $A_{\text{x}}C(z=60)$ 均為上述垂直配向液晶硬化膜於波長400～750 nm之吸收極大波長下之吸光度， $A_{\text{x}}C$ 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度， $A_{\text{x}}C(z=60)$ 表示以y軸為旋轉軸使上述膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度。

又，於測定吸光度時，將樣品設置於紫外可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製造之「UV-2450」)，於以800 nm之吸光度成為零之方式進行修正後，測定 $A_{\text{x}}C$ 。對 $A_{\text{x}}C(z=60)$ 亦同樣地於使樣品安裝、傾斜後，於以800 nm之吸光度成為零之方式進行修正後，測定 $A_{\text{x}}C(z=60)$ 。進而，於在下述垂直配向液晶硬化膜與水平配向膜之積層體中進行同樣之測定之情形時，於確認水平配向相位差膜於400～750 nm之間不具有顯著之吸收後，使測定光自垂直配向液晶硬化膜側入射，藉此可測定積層體中之垂直配向液晶硬化膜之 $A_{\text{x}}C/A_{\text{x}}C(z=60)$ 。

【0233】

(8)偏光膜之製作

於使平均聚合度約2,400、皂化度99.9莫耳%以上且厚度75 μm 之聚乙烯醇膜浸漬於30℃之純水中後，於碘/碘化鉀/水之重量比為0.02/2/100之水溶液中於30℃下浸漬而進行碘染色(碘染色步驟)。將經過碘染色步驟之聚乙烯醇膜於56.5℃下浸漬於碘化鉀/硼酸/水之重量比為12/5/100之水溶液中而進行硼酸處理(硼酸處理步驟)。於利用8℃之純水洗淨經過硼酸處理步驟之聚乙烯醇膜後，於65℃下進行乾燥，獲得於聚乙烯醇中吸附配向有碘之偏光元件(延伸後之厚度27 μm)。此時，於碘染色步驟與硼酸處理步驟中進行延伸。該延伸中之總延伸倍率為5.3倍。經由水系接著劑利用夾輥貼合所獲得之偏光元件與經皂化處理之三乙醯纖維素膜(Konica Minolta製之KC4UYTAC，40 μm)。一面將所獲得之貼合物之張力保持為430 N/m，一面於60℃下乾燥2分鐘，獲得於單面具有作為保護膜之三乙醯纖維素膜的偏光膜。再者，上述水系接著劑係於水100質量份中添加羧基改性聚乙烯醇(可樂麗製之 KURARAY POVAL KL318)3質量份與水溶性聚醯胺環氧樹脂(Sumika Chemtex製之Sumirez Resin 650 固形物成分濃度為30%之水溶液)1.5質量份而製備。

【0234】

對所獲得之偏光膜進行光學特性之測定。測定係將上述中所獲得之偏光膜之偏光元件面設為入射面，利用分光光度計(V7100、日本分光製造)而實施。

所獲得之視感度修正單體透過率為42.1%，視感度修正偏光度為99.996%，單體色相a為-1.1，單體色相b為3.7。

【0235】

(9)水平配向相位差膜與垂直配向液晶硬化膜之積層體、及橢圓偏光板之

製造

首先，對水平配向相位差膜(水平配向液晶硬化膜)及垂直配向液晶硬化膜之塗佈面實施電暈處理，然後經由黏著劑(LINTEC公司製造之感壓式黏著劑，15 μm)貼合各塗佈面側，製作水平配向相位差膜與垂直配向液晶硬化膜之積層體。繼而，對水平配向相位差膜側之基材表面實施電暈處理，然後以偏光膜之吸收軸與水平配向相位差膜之遲相軸所成的角成為45°之方式，經由黏著劑(LINTEC公司製造之感壓式黏著劑，25 μm)貼合偏光膜，製造橢圓偏光板。

【0236】

<正面反射色相及斜向反射色相之確認>

自SAMSUNG公司製造之「GalaxyS5」去除前面玻璃及偏光板而取出顯示裝置。其後，經由黏著劑(LINTEC公司製造之感壓式黏著劑，25 μm)，將藉由上述方法製作之橢圓偏光板貼合於上述顯示裝置，於將顯示裝置之電源設為OFF之狀態(黑顯示時)下確認反射色相，並依據下述基準進行評價。將結果示於表1。再者，正面反射色相係自正面離開50 cm藉由目測觀察樣品並確認色相所得之色相，斜向反射色相係自仰角60°、方位角0~360°方向離開50 cm藉由目測觀察時之色相。

評價基準：

○：於在40 W三波長燈正下方1 m內與光澤黑畫用紙排列之條件下，以肉眼確認色相，幾乎感覺不到色調。

△：於在40 W三波長燈正下方1.5 m內單獨以肉眼確認時，感覺到色調，其色調根據方位角而有所不同，看上去為帶有藍色之黑色或帶有紅色之黑色。

×：於在40 W三波長燈正下方1.5 m內單獨以肉眼確認時，強烈地感覺到色調，其色調根據方位角而有所不同，看上去為帶有藍色或紅色之黑色。

【0237】

繼而，使用相同之樣品，將顯示裝置之電源設為ON，於使亮度最大後，將藍光截止功能或色彩平衡變更等變更畫面顯示色之設定全部設為OFF，於顯示白畫面之狀態下(顯示HTML之色碼#FFFFFF之狀態)，確認白顯示時之正面色相、斜向色相，並依據下述基準進行評價。將結果示於表1。再者，正面色相係自樣品正面離開50 cm而藉由目測進行確認時之色相，斜向色相係於自樣品離開50 cm之狀態下自仰角60°、方位角0～360°方向藉由目測確認到之色相。

評價基準：

◎：於暗室下進行白顯示，以肉眼確認色相，完全感覺不到色調。

○：於暗室下進行白顯示，以肉眼確認色相，幾乎感覺不到色調。

△：於暗室下進行白顯示，以肉眼確認色相，感覺到色調。

×：於暗室下進行白顯示，以肉眼確認色相，強烈地感覺到色調。

××：於暗室下進行白顯示，以肉眼確認色相，非常強烈地感覺到色調。

【0238】

2.實施例2及3

於垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之製備中，變更二色性色素之添加量，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作橢圓偏光板，並以與實施例1同樣之方式對白顯示時之色相及黑顯示時之反射色相

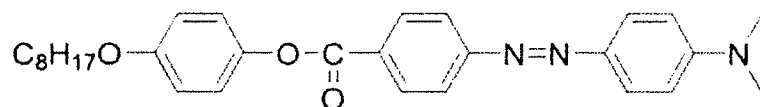
進行確認、評價。將結果示於表1。

【0239】

3.實施例4～6

於垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之製備中，將二色性色素變更為日本專利特開2017-197630中所記載之二色性色素B，並變更二色性色素之添加量，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作橢圓偏光板。進而，將於確認白顯示時及黑顯示時之色相時所使用之面板變更為SAMSUNG公司製造之「GalaxyS8」，除此以外，以與實施例1同樣之方式對白顯示時之色相及黑顯示時之反射色相進行確認、評價。將結果示於表1。

二色性色素B：極大吸收波長445 nm(於氯仿溶液中測定)



【0240】

4.實施例7

依據以下中所記載之方法製作垂直配向液晶硬化膜，除此以外，以與實施例1同樣之方式對白顯示時之色相及黑顯示時之反射色相進行確認、評價。將結果示於表1。

【0241】

(1)實施例7之垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之製備

相對於液晶化合物(X2)100質量份，添加調平劑「F-556」(DIC公司製造)0.25質量份、二色性色素A2.0質量份、離子性化合物A2.0質量份、矽烷偶合劑「KBE-9103」(信越化學工業股份有限公司製造)0.5質量份、作為光聚合起始劑之2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮

(BASF Japan股份有限公司製造之「Irgacure(註冊商標)369(Irg369)」)6質量份。進而，以固形物成分濃度成為13%之方式添加N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。藉由將該混合物於80℃下攪拌1小時，而獲得垂直配向液晶硬化膜形成用組合物。

【0242】

(2)垂直配向液晶硬化膜之製作

於日本Zeon股份有限公司製造之COP膜(ZF-14-50)上實施電暈處理，使用棒式塗佈機塗佈垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物，於120℃下加熱60秒鐘後，於加熱至120℃之狀態下使用高壓水銀燈(Unicure VB-15201BY-A、牛尾電機股份有限公司製造)，自塗佈有垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之面照射紫外線(氬氣氣氛下、波長365 nm下之累計光量：500 mJ/cm²)，藉此形成垂直配向液晶硬化膜。利用橢圓偏光計(日本分光股份有限公司製造之M-220)測定所獲得之垂直配向液晶硬化膜之膜厚，結果為0.6μm。

【0243】

5.實施例8

依據以下中所記載之方法製作垂直配向液晶硬化膜，除此以外，以與實施例1同樣之方式對白顯示時之色相及黑顯示時之反射色相進行確認、評價。將結果示於表1。

【0244】

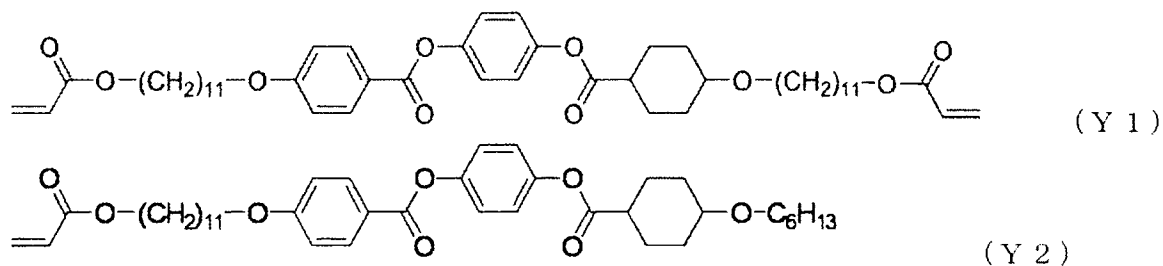
(1)實施例8之垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之製備

如下所示，相對於以重量比90：10混合下述聚合性液晶化合物(Y1)與聚合性液晶化合物(Y2)而成之聚合性液晶化合物之混合體100質量份，

添加調平劑「F-556」(DIC公司製造)0.25質量份、二色性色素A0.9質量份、作為光聚合起始劑之2-二甲基胺基-2-苄基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮(BASF Japan 股份有限公司製造之「Irgacure(註冊商標)369(Irg369)」)6質量份。進而，以固形物成分濃度成為25%之方式添加鄰二甲苯。藉由將該混合物於80℃下攪拌30分鐘，而獲得垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物。

【0245】

聚合性液晶化合物(Y1)及(Y2)所表示之聚合性液晶化合物係依據Iub等、Recl. Trav. Chim. Pays-Bas、115、321-328 (1996)記載之方法而進行合成。



【0246】

(2)垂直配向膜形成用組合物之製備

使矽烷偶合劑「KBE-9103」(信越化學工業股份有限公司製造)溶解於以9：1(重量比)之比率混合乙醇與水而成之混合溶劑中，而獲得固形物成分1%之垂直配向膜形成用組合物。

【0247】

(3)垂直配向液晶硬化膜之製作

於在日本Zeon股份有限公司製造之COP膜(ZF-14-50)上實施電暈處理後，以棒式塗佈機塗佈垂直配向膜形成用組合物，於120℃下乾燥1分鐘，而獲得垂直配向膜。利用橢圓偏光計測定所獲得之垂直配向膜之膜

厚，結果為100 nm。

繼而，使用棒式塗佈機向所獲得之垂直配向膜上塗佈垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物，於120℃下乾燥1分鐘後，使用高壓水銀燈(Unicure VB-15201BY-A、牛尾電機股份有限公司製造)，自塗佈有垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之面側照射紫外線(氮氣氣氛下、波長365 nm下之累計光量：500 mJ/cm²)，藉此形成垂直配向液晶硬化膜。

利用橢圓偏光計測定所獲得之垂直配向液晶硬化膜之膜厚，結果為0.6 μm。

【0248】

6.比較例1

依據以下中所記載之方法製備垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物，除此以外，以與實施例1同樣之方式製作橢圓偏光板，並藉由與實施例1同樣之方法對白顯示時之色相及黑顯示時之反射色相進行確認、評價。將結果示於表1。

【0249】

(1)比較例1之垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物之製備

以質量比90：10混合聚合性液晶化合物(X1)及聚合性液晶化合物(X2)，而獲得混合物。相對於所獲得之混合物100質量份，添加調平劑「F-556」(DIC公司製造)0.25質量份、離子性化合物A2.0質量份、矽烷偶合劑「KBE-9103」(信越化學工業股份有限公司製造)0.5質量份、作為光聚合起始劑之2-二甲基胺基-2-苄基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮(BASF Japan股份有限公司製造之「Irgacure(註冊商標)369(Irg369)」)6質量份。

進而，以固形物成分濃度成為13%之方式添加N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。藉由將該混合物於80℃下攪拌1小時，而獲得垂直配向液晶硬化膜形成用聚合性液晶組合物。

【0250】

7.比較例2

將於確認白顯示時及黑顯示時之色相時所使用之面板變更為SAMSUNG公司製造之「GalaxyS8」，除此以外，以與比較例1同樣之方式對白顯示時之色相及黑顯示時之反射色相進行確認、評價。將結果示於表1。

【0251】

8.比較例3

如下所示，未製作垂直配向液晶硬化膜，變更橢圓偏光板之製造方法，並變更白顯示時及黑顯示時之色相確認順序，除此以外，以與比較例2同樣之方式對白顯示時之色相及黑顯示時之反射色相進行確認、評價。將結果示於表1。

【0252】

(1)比較例3之積層體及橢圓偏光板之製造

對藉由與實施例1同樣之方法製作之水平配向相位差膜(水平配向液晶硬化膜)側之基材表面實施電暈處理，以偏光膜之吸收軸與水平配向相位差膜之遲相軸所成的角成為45°之方式，經由黏著劑(LINTEC公司製造感壓式黏著劑 25 μm)進行貼合，而製造橢圓偏光板。其後，經由同樣之黏著劑，於偏光膜側表面貼合420 nm截止濾光鏡(Sigma光機公司製造SCF-50S-42L)。再者，對上述420 nm截止濾光鏡藉由與垂直配向液晶硬

化膜之吸光度測定同樣之方法測定吸光度，結果不存在波長400～700 nm下之極大吸收波長。測定 $\lambda = 420$ nm下之吸光度，結果為 $A_x C(z = 60) = 0.291$ (波長420 nm)、 $A_x = 0.382$ (波長420 nm)、 $A_x C(z = 60)/A_x = 1.3$ (波長420 nm)。

【0253】

(2)白顯示時及黑顯示時之色相確認

自SAMSUNG公司製造之「GalaxyS8」上去除前面玻璃及偏光板而取出顯示裝置。其後，經由黏著劑(LINTEC公司製造 感壓式黏著劑 25 μm)，以於視認側配置420 nm截止濾光鏡之方式將藉由上述方法製作之橢圓偏光板貼合於上述顯示裝置，並確認、評價白顯示時及黑顯示時之色相。將結果示於表1。

【0254】

[表1]

	垂直配向液晶硬化膜								水平配向相位差膜		面板	積層體						
	色素		光學特性						光學特性			白顯示色相			黑顯示反射色相			
	種類	添加量 (質量份)	λ_{max} /nm	$\text{AxC}(z=60)$ /AxC	$\text{AxC}(z=60)$		AxC	RthC(450)/ RthC(550)	RthC (550)	ReA(450)/ ReA(550)		ReA (550)	正面色相	斜向色相	正面/斜向 色相差	正面反 射色相	黑顯示 斜向反 射色相	正面/斜 向反射 色相差
實施例1	二色性 色素A	1.5	600	7.4	0.175	0.024	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS5	△ (較淺之藍色)	○ (略微藍色)	○	○	○	○
實施例2		1.0	596	5.7	0.085	0.015	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS5	◎ (白色)	◎ (白色)	◎	○	○	○
實施例3		0.5	590	4.5	0.052	0.012	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS5	○ (略微黃色)	△ (較淺之黃色)	○	○	○	○
實施例4	二色性 色素B	3.0	450	3.1	0.138	0.045	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS8	△ (較淺之黃色)	○ (略微黃色)	○	○	○	○
實施例5		1.5	444	3.5	0.076	0.022	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS8	◎ (白色)	◎ (白色)	◎	○	○	○
實施例6		1.0	442	3.4	0.054	0.016	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS8	○ (略微藍色)	△ (較淺之藍色)	○	○	○	○
實施例7	二色性 色素A	2.0	600	5.5	0.088	0.016	1.12		-70	0.85	142	GalaxyS5	◎ (白色)	◎ (白色)	◎	○	△	△
實施例8		0.9	598	14.2	0.073	0.005	1.12		-70	0.85	142	GalaxyS5	○ (略微黃色)	◎ (白色)	○	○	△	△
比較例1	無		-	-	-	-	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS5	△ (較淺之黃色)	× (黃色)	×	○	○	○
比較例2	無		-	-	-	-	0.85		-70	0.85	142	GalaxyS8	△ (較淺之藍色)	×× (藍色)	××	○	○	○
比較例3	無 (於偏光板視認側貼合420 nm截止濾光鏡)									0.85	142	GalaxyS8	○ (略微藍色)	× (藍色)	×	○	×	×

【0255】

於依據本發明之積層體(實施例1~8)中，確認到面板白顯示時之正面色相與斜向色相之差、及黑顯示時之正面反射色相與斜向反射色相之差減小。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種積層體，其包含垂直配向液晶硬化膜及水平配向相位差膜，上述垂直配向液晶硬化膜係包含聚合性液晶化合物、配向促進劑及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物，且

包含含有非金屬原子且滿足下述式(8)之離子性化合物作為上述配向促進劑，

包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素作為上述二色性色素，

上述垂直配向液晶硬化膜係聚合性液晶化合物於相對於該液晶硬化膜平面沿垂直方向配向之狀態下硬化而成的聚合性液晶組合物之硬化物，且滿足下述式(1)及下述式(2)，

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

[式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均為垂直配向液晶硬化膜於波長400～750 nm之吸收極大波長下之吸光度，

A_{xC} 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度， $A_{xC}(z=60)$ 表示於以y軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度，

此處，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向]

$$5 < M < 16 \quad (8)$$

[式(8)中，M係由下述式(9)：

$M = (\text{直接鍵結於具有正電荷之原子上之取代基之中，至分子鏈末端為止之共價鍵數最多之取代基之自具有正電荷之原子至分子鏈末端為止的共價鍵數}) \div (\text{具有正電荷之原子之數}) \quad (9)$

所表示]。

【第2項】

如請求項1之積層體，其中水平配向相位差膜滿足下述式(3)，

$$\text{ReA}(450)/\text{ReA}(550) < 1.00 \quad (3)$$

[式(3)中， $\text{ReA}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之水平配向相位差膜之面內相位差值，且 $\text{ReA}(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中， $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平配向相位差膜面內之波長 λ nm下之主折射率， $n_{yA}(\lambda)$ 表示於與 n_{xA} 相同面內相對於 n_{xA} 之方向正交之方向的波長 λ nm下之折射率， dA 表示水平配向相位差膜之膜厚)]。

【第3項】

如請求項1或2之積層體，其中水平配向相位差膜滿足式(4)，

$$120 \text{ nm} \leq \text{ReA}(550) \leq 170 \text{ nm} \quad (4)$$

[式(4)中， $\text{ReA}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之水平配向相位差膜之面內相位差值，且 $\text{ReA}(\lambda) = (n_{xA}(\lambda) - n_{yA}(\lambda)) \times dA$ (式中， $n_{xA}(\lambda)$ 表示水平配向相位差膜面內之波長 λ nm下之主折射率， $n_{yA}(\lambda)$ 表示於與 n_{xA} 相同面內相對於 n_{xA} 之方向正交之方向的波長 λ nm下之折射率， dA 表示水平配向相位差膜之膜厚)]。

【第4項】

如請求項1或2之積層體，其中水平配向相位差膜係包含聚合性液晶化合物(a)之聚合性液晶組合物之硬化物，且聚合性液晶化合物係於相對

於該相位差膜平面沿水平方向配向之狀態下硬化而成之硬化物。

【第5項】

如請求項1或2之積層體，其中垂直配向液晶硬化膜之膜厚為0.2～3 μm 。

【第6項】

如請求項1或2之積層體，其中垂直配向液晶硬化膜滿足下述式(5)，

$$\text{RthC}(450)/\text{RthC}(550) < 1.00 \quad (5)$$

[式(5)中， $\text{RthC}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值，係藉由 $\text{RthC}(\lambda) = ((n_x C(\lambda) + n_y C(\lambda))/2 - n_z C(\lambda)) \times dC$ 求出之值(式中， $\text{RthC}(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值；又， $n_x C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之面內主折射率， $n_y C(\lambda)$ 係波長 λ nm下之相對於 $n_x C(\lambda)$ 於面內正交之方向的折射率， $n_z C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之厚度方向的折射率， dC 表示垂直配向液晶硬化膜之膜厚)]。

【第7項】

如請求項1或2之積層體，其中形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含至少1種偶氮色素作為二色性色素。

【第8項】

如請求項1或2之積層體，其中形成垂直配向液晶硬化膜之聚合性液晶組合物包含至少1種偶氮色素作為二色性色素，且該垂直配向液晶硬化膜滿足下述(6)及下述(7)中之任一者，

於波長400 nm以上且未達550 nm之間具有極大吸收，於波長550 nm以上且700 nm以下之間並無極大吸收 (6)

於波長550 nm以上且700 nm以下之間具有極大吸收，於波長400 nm以上且未達550 nm之間並無極大吸收 (7)。

【第9項】

如請求項1或2之積層體，其係用作有機EL顯示裝置用途。

【第10項】

一種垂直配向液晶硬化膜，其係包含聚合性液晶化合物、配向促進劑及二色性色素之聚合性液晶組合物之硬化物，且

其係上述聚合性液晶化合物於相對於該液晶硬化膜平面沿垂直方向配向之狀態下硬化而成者，

包含含有非金屬原子且滿足下述式(8)之離子性化合物作為上述配向促進劑，

包含於波長400～750 nm之間具有極大吸收之至少1種二色性色素作為上述二色性色素，且滿足下述式(1)及下述式(2)，

$$0.001 \leq A_{xC} \leq 0.3 \quad (1)$$

$$A_{xC}(z=60)/A_{xC} > 2 \quad (2)$$

[式(1)及(2)中， A_{xC} 、 $A_{xC}(z=60)$ 均為垂直配向液晶硬化膜於波長400～750 nm之吸收極大波長下之吸光度，

A_{xC} 表示沿x軸方向振動之直線偏光之吸光度，

$A_{xC}(z=60)$ 表示於以y軸為旋轉軸使上述垂直配向液晶硬化膜旋轉60°時之沿x軸方向振動之直線偏光的吸光度，

此處，x軸係指垂直配向液晶硬化膜之面內之任意方向，y軸係指於膜面內垂直於x軸之方向，z軸係指垂直配向液晶硬化膜之厚度方向]

$$5 < M < 16 \quad (8)$$

[式(8)中，M係由下述式(9)：

$M = (\text{直接鍵結於具有正電荷之原子上之取代基之中，至分子鏈末端為止之共價鍵數最多之取代基之自具有正電荷之原子至分子鏈末端為止的共價鍵數}) \div (\text{具有正電荷之原子之數}) \quad (9)$

所表示]。

【第11項】

如請求項10之垂直配向液晶硬化膜，其包含含有非金屬原子之離子性化合物作為垂直配向促進劑，且該離子性化合物之分子量為100以上且10,000以下。

【第12項】

如請求項10或11之垂直配向液晶硬化膜，其包含非離子性矽烷化合物作為垂直配向促進劑。

【第13項】

如請求項10或11之垂直配向液晶硬化膜，其包含非離子性矽烷化合物作為垂直配向促進劑，且該非離子性矽烷化合物為矽烷偶合劑。

【第14項】

如請求項10或11之垂直配向液晶硬化膜，其包含非離子性矽烷化合物與離子性化合物作為垂直配向促進劑。

【第15項】

如請求項10或11之垂直配向液晶硬化膜，其滿足下述式(5)，

$$R_{th}C(450)/R_{th}C(550) < 1.00 \quad (5)$$

[式(5)中， $R_{th}C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值，係藉由 $R_{th}C(\lambda) = ((n_x C(\lambda) + n_y C(\lambda))/2 - n_z C(\lambda)) \times dC$ 求出

之值(式中， $R_{th}C(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之膜厚方向的相位差值；又， $n_xC(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之面內主折射率， $n_yC(\lambda)$ 係波長 λ nm下之相對於 $n_xC(\lambda)$ 於面內正交之方向的折射率， $n_zC(\lambda)$ 表示波長 λ nm下之垂直配向液晶硬化膜之厚度方向的折射率， dC 表示垂直配向液晶硬化膜之膜厚)]。

【第16項】

如請求項10或11之垂直配向液晶硬化膜，其包含至少1種偶氮色素作為二色性色素。

【第17項】

如請求項10或11之垂直配向液晶硬化膜，其包含至少1種偶氮色素作為二色性色素，且滿足下述(6)及下述(7)中之任一者，

於波長400 nm以上且未達550 nm之間具有極大吸收，於波長550 nm以上且700 nm以下之間並無極大吸收 (6)

於波長550 nm以上且700 nm以下之間具有極大吸收，於波長400 nm以上且未達550 nm之間並無極大吸收 (7)。

【第18項】

如請求項10或11之垂直配向液晶硬化膜，其係用作有機EL顯示裝置用途。

【第19項】

一種橢圓偏光板，其包含如請求項1至9中任一項之積層體與偏光膜。

【第20項】

如請求項19之橢圓偏光板，其中積層體中之水平配向相位差膜之遲

相軸與偏光膜之吸收軸所成的角為 $45\pm 5^\circ$ 。

【第21項】

一種有機EL顯示裝置，其包含如請求項20之橢圓偏光板。