



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월04일
(11) 등록번호 10-2760503
(24) 등록일자 2025년01월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 17/10 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
 B32B 27/30 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
 B32B 27/36 (2006.01) *B32B 7/023* (2019.01)
 C08F 20/28 (2006.01) *C08F 22/20* (2006.01)
 C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/11* (2006.01)
 C08K 5/23 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 B32B 17/10 (2022.01)
 B32B 17/10018 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7006829
- (22) 출원일자(국제) 2020년09월04일
 심사청구일자 2022년02월28일
- (85) 번역문제출일자 2022년02월28일
- (65) 공개번호 10-2022-0042190
- (43) 공개일자 2022년04월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/033595
- (87) 국제공개번호 WO 2021/045192
 국제공개일자 2021년03월11일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2019-162262 2019년09월05일 일본(JP)
 JP-P-2020-058300 2020년03월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 W02018199096 A1*
 KR1020030013414 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 후지필름 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3
 0고
- (72) 발명자
 호시노 와타루
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마
 210 후지필름 가부시키키가이샤 내
- 히라이 유키
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마
 210 후지필름 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 문두현

전체 청구항 수 : 총 17 항

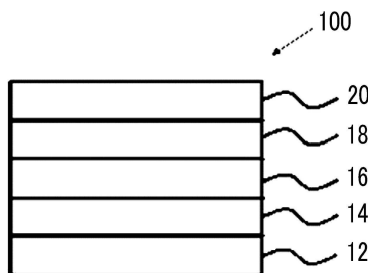
심사관 : 김경아

(54) 발명의 명칭 조성물, 편광자층, 적층체, 및 화상 표시 장치

(57) 요약

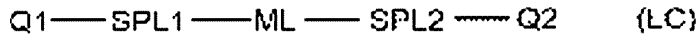
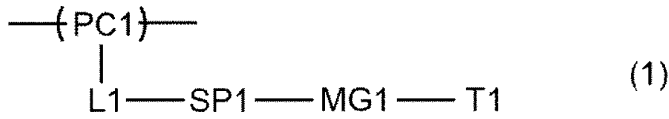
본 발명은, 배향도가 우수하고, 또한, 적층체에 적용한 경우에 다른 층과의 밀착성이 우수한 편광자층을 형성할 수 있는 조성물, 편광자층, 적층체 및 화상 표시 장치의 제공을 과제로 한다. 본 발명의 조성물은, 적어도, 고분자 액정 화합물, 이색성 물질, 및, 저분자 액정 화합물을 함유하는 조성물이며, 고분자 액정 화합물이 식 (1)로 (뒷면에 계속)

대표도



나타나는 반복 단위 (1)을 갖는 공중합체이고, 저분자 액정 화합물이 식 (LC)로 나타나는 화합물이며, 식 (11)~(13)을 충족시킨다.

$$|\log P(SP1) - \log P(SPL1)| \leq 2.0 \quad (11), \quad |\log P(MG1) - \log P(SP1)| \geq 4.5 \quad (12), \quad |\log P(ML) - \log P(SPL1)| \geq 4.0 \quad (13)$$



(52) CPC특허분류

B32B 17/10449 (2021.01)

B32B 17/10458 (2021.01)

B32B 17/10504 (2021.01)

B32B 17/10779 (2021.01)

B32B 17/10788 (2021.01)

B32B 27/08 (2021.01)

B32B 27/306 (2013.01)

B32B 27/308 (2013.01)

B32B 7/023 (2019.01)

(72) 발명자

마츠야마 히로시

일본국 가나가와켄 미나마시가라시 나카누마 210
후지필름 가부시키키가이샤 내

시바타 나오야

일본국 가나가와켄 미나마시가라시 나카누마 210
후지필름 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

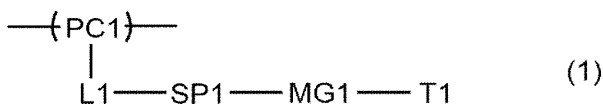
적어도, 고분자 액정 화합물, 이색성 물질, 저분자 액정 화합물, 및, 고분자 계면개량제를 함유하는 조성물이고,

상기 고분자 액정 화합물이, 하기 식 (1)로 나타나는 반복 단위 (1)을 갖는 공중합체이며,

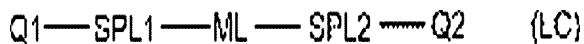
상기 저분자 액정 화합물이, 하기 식 (LC)로 나타나는 화합물이고,

하기 식 (11)~(13), (20) 및 (41')의 관계를 충족시키는, 조성물.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식 (1) 중, PC1은 반복 단위의 주쇄를 나타내고, L1은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, SP1은 스페이서기를 나타내고, MG1은 메소젠기를 나타내며, T1은 말단기를 나타낸다.

상기 식 (LC) 중, SPL1 및 SPL2는 각각 독립적으로 스페이서기를 나타내고, ML은 메소젠기를 나타내며, Q1 및 Q2는 각각 독립적으로 가교성기 또는 말단기를 나타내고, Q1 및 Q2 중 적어도 일방은 가교성기를 나타낸다.

$$|\log P(SP1) - \log P(SPL1)| \leq 2.0 \quad (11)$$

$$|\log P(MG1) - \log P(SP1)| \geq 4.5 \quad (12)$$

$$|\log P(ML) - \log P(SPL1)| \geq 4.0 \quad (13)$$

식 (11)~(13) 중, $\log P(SP1)$ 은 상기 식 (1)에 있어서의 SP1의 $\log P$ 값을 나타내고, $\log P(MG1)$ 은 상기 식 (1)에 있어서의 MG1의 $\log P$ 값을 나타내며, $\log P(SPL1)$ 은 상기 식 (LC)에 있어서의 SPL1의 $\log P$ 값을 나타내고, $\log P(ML)$ 은 상기 식 (LC)에 있어서의 ML의 $\log P$ 값을 나타낸다.

$$D(SPL1) \geq D(SPL2) \quad (20)$$

$$D(SPL2) \leq 4.0 \text{ \AA} \quad (41')$$

식 (20) 및 식 (41') 중, $D(SPL1)$ 은 상기 식 (LC)에 있어서의 SPL1의 분자 길이를 나타내고, $D(SPL2)$ 는 상기 식 (LC)에 있어서의 SPL2의 분자 길이를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

하기 식 (21)의 관계를 더 충족시키는, 조성물.

$$|D(SP1) - D(SPL1)| \leq 4.0 \text{ \AA} \quad (21)$$

식 (21) 중, $D(SPL1)$ 은 상기 식 (LC)에 있어서의 SPL1의 분자 길이를 나타내고, $D(SP1)$ 은 상기 식 (1)에 있어서의 SP1의 분자 길이를 나타낸다.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
하기 식 (31)의 관계를 충족시키는, 조성물.

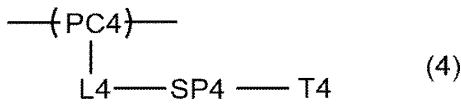
$$\log P(\text{SPL2}) \leq 1.5 \quad (31)$$

여기에서, 식 (31) 중, $\log P(\text{SPL2})$ 는, 상기 식 (LC)에 있어서의 SPL2의 $\log P$ 값을 나타낸다.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
상기 고분자 액정 화합물이, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위 (4)를 더 가지며,
상기 반복 단위 (4)의 함유량이, 상기 고분자 액정 화합물의 전체 반복 단위에 대하여, 10질량% 이상인,
조성물.

[화학식 3]



여기에서, 식 (4) 중, PC4는 반복 단위의 주쇄를 나타내고, L4는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, SP4는 스페이서기를 나타내고, T4는 가교성기를 나타낸다.

청구항 6

청구항 5에 있어서,
상기 식 (4)에 있어서의 SP4의 주쇄의 원자수가, 15 이상인, 조성물.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
상기 식 (1)에 있어서의 SP1이 옥시에틸렌 구조인, 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 조성물을 이용하여 형성되는, 편광자층.

청구항 10

기재와, 상기 기재 상에 마련된 청구항 9에 기재된 편광자층을 갖는, 적층체.

청구항 11

청구항 10에 있어서,
상기 기재 상에, 가교성기를 갖는 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하는 배향층을 더 가지며,
상기 가교성기를 갖는 반복 단위의 함유량이, 상기 중합체의 전체 반복 단위에 대하여, 20질량% 이상인,
적층체.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

하기 위하여 직선 편광자 또는 원편광자가 이용되고 있다. 또, 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode: OLED)에 있어서도, 외광의 반사 방지를 위하여 원편광자가 사용되고 있다.

- [0004] 종래, 이들 편광자에는, 아이오딘이 이색성 물질로서 널리 사용되어 왔지만, 아이오딘 대신에 유기 색소를 이색성 물질로서 사용하는 편광자에 대해서도 검토되고 있다.
- [0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 고분자 액정 화합물, 저분자 액정 화합물 및 이색성 물질을 함유하는 액정 조성물이 기재되어 있다(청구항 1).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2018/199096호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명자들은, 특허문헌 1에 기재된 액정 조성물을 이용하여 얻어진 광흡수 이방성층(편광자층)에 대하여 검토한 결과, 액정 조성물에 포함되는 고분자 액정 화합물 및 저분자 액정 화합물의 종류에 따라서는, 고배향도와, 적층체에 적용한 경우에 있어서 편광자층과 다른 층과의 높은 밀착성을 양립시키는 것이 어려운 것이 명확해졌다.
- [0008] 따라서, 본 발명은, 배향도가 우수하고, 또한, 적층체에 적용한 경우에 다른 층과의 밀착성이 우수한 편광자층을 형성할 수 있는 조성물, 편광자층, 적층체 및 화상 표시 장치의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 특정 관계를 충족시키는 고분자 액정 화합물과 저분자 액정 화합물을 병용한 조성물을 이용하면, 배향도가 우수하고, 또한, 적층체에 적용한 경우에 다른 층과의 밀착성이 우수한 편광자층을 형성할 수 있는 것을 알아내, 본 발명을 완성시켰다.
- [0010] 즉, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 달성할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0011] [1]
- [0012] 적어도, 고분자 액정 화합물, 이색성 물질, 및, 저분자 액정 화합물을 함유하는 조성물이고,
- [0013] 상기 고분자 액정 화합물이, 후술하는 식 (1)로 나타나는 반복 단위 (1)을 갖는 공중합체이며,
- [0014] 상기 저분자 액정 화합물이, 후술하는 식 (LC)로 나타나는 화합물이고,
- [0015] 하기 식 (11)~(13)의 관계를 충족시키는, 조성물.
- [0016] 후술하는 식 (1) 중, PC1은 반복 단위의 주쇄를 나타내고, L1은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, SP1은 스페이서기를 나타내고, MG1은 메소젠기를 나타내며, T1은 말단기를 나타낸다.
- [0017] 후술하는 식 (LC) 중, SPL1 및 SPL2는 각각 독립적으로 스페이서기를 나타내고, ML은 메소젠기를 나타내며, Q1 및 Q2는 각각 독립적으로 가교성기 또는 말단기를 나타내고, Q1 및 Q2 중 적어도 일방은 가교성기를 나타낸다.
- [0018] $|\log P(SP1) - \log P(SPL1)| \leq 2.0$ (11)
- [0019] $|\log P(MG1) - \log P(SP1)| \geq 4.5$ (12)
- [0020] $|\log P(ML) - \log P(SPL1)| \geq 4.0$ (13)
- [0021] 식 (11)~(13) 중, $\log P(SP1)$ 은 후술하는 식 (1)에 있어서의 SP1의 $\log P$ 값을 나타내고, $\log P(MG1)$ 은 후술하는 식 (1)에 있어서의 MG1의 $\log P$ 값을 나타내며, $\log P(SPL1)$ 은 후술하는 식 (LC)에 있어서의 SPL1의 $\log P$ 값을 나타내고, $\log P(ML)$ 은 후술하는 식 (LC)에 있어서의 ML의 $\log P$ 값을 나타낸다.

- [0022] [2]
- [0023] 하기 식 (20) 및 (21)의 관계를 더 충족시키는, [1]에 기재된 조성물.
- [0024] $D(SPL1) \geq D(SPL2)$ (20)
- [0025] $|D(SP1) - D(SPL1)| \leq 4.0 \text{ \AA}$ (21)
- [0026] 식 (20) 및 식 (21) 중, $D(SPL1)$ 은 후술하는 식 (LC)에 있어서의 $SPL1$ 의 분자 길이를 나타내고, $D(SPL2)$ 는 후술하는 식 (LC)에 있어서의 $SPL2$ 의 분자 길이를 나타내며, $D(SP1)$ 은 후술하는 식 (1)에 있어서의 $SP1$ 의 분자 길이를 나타낸다.
- [0027] [3]
- [0028] 하기 식 (20) 및 (41')의 관계를 더 충족시키는, [1]에 기재된 조성물.
- [0029] $D(SPL1) \geq D(SPL2)$ (20)
- [0030] $D(SPL2) \leq 4.0 \text{ \AA}$ (41')
- [0031] 식 (20) 및 식 (41') 중, $D(SPL1)$ 은 후술하는 식 (LC)에 있어서의 $SPL1$ 의 분자 길이를 나타내고, $D(SPL2)$ 는 후술하는 식 (LC)에 있어서의 $SPL2$ 의 분자 길이를 나타낸다.
- [0032] [4]
- [0033] 하기 식 (31)의 관계를 충족시키는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0034] $\log P(SPL2) \leq 1.5$ (31)
- [0035] 여기에서, 식 (31) 중, $\log P(SPL2)$ 는, 후술하는 식 (LC)에 있어서의 $SPL2$ 의 $\log P$ 값을 나타낸다.
- [0036] [5]
- [0037] 상기 고분자 액정 화합물이, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위 (4)를 더 가지며,
- [0038] 상기 반복 단위 (4)의 함유량이, 상기 고분자 액정 화합물의 전체 반복 단위에 대하여, 10질량% 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0039] 여기에서, 후술하는 식 (4) 중, $PC4$ 는 반복 단위의 주쇄를 나타내고, $L4$ 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, $SP4$ 는 스페이서기를 나타내고, $T4$ 는 가교성기를 나타낸다.
- [0040] [6]
- [0041] 후술하는 식 (4)에 있어서의 $SP4$ 의 주쇄의 원자수가, 15 이상인, [5]에 기재된 조성물.
- [0042] [7]
- [0043] 후술하는 식 (1)에 있어서의 $SP1$ 이 옥시에틸렌 구조인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0044] [8]
- [0045] 고분자 계면개량제를 더 함유하는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0046] [9]
- [0047] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 조성물을 이용하여 형성되는, 편광자층.
- [0048] [10]
- [0049] 기재와, 상기 기재 상에 마련된 [9]에 기재된 편광자층을 갖는, 적층체.
- [0050] [11]
- [0051] 상기 기재 상에, 가교성기를 갖는 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하는 배향층을 더 가지며,
- [0052] 상기 가교성기를 갖는 반복 단위의 함유량이, 상기 중합체의 전체 반복 단위에 대하여, 20질량% 이상인, [10]에 기재된 적층체.

- [0053] [12]
- [0054] 상기 중합체가, 후술하는 식 (PA)로 나타나는 부분 구조를 갖는 반복 단위를 더 갖는, [11]에 기재된 적층체.
- [0055] 후술하는 식 (PA) 중, 2개의 *는, 결합 위치를 나타내고, R^{P1}~R^{P4}는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.
- [0056] [13]
- [0057] 상기 편광자층 상에 굴절률 조정층을 갖는, [10] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 적층체.
- [0058] [14]
- [0059] 헤이즈가 0.2~1.5%인, [10] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 적층체.
- [0060] [15]
- [0061] [9]에 기재된 편광자층과, 자외선 흡수제를 함유하는 층을 갖는, 적층체.
- [0062] [16]
- [0063] λ/4판을 더 갖는, [10] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 적층체.
- [0064] [17]
- [0065] 상기 편광자층에 있어서의 상기 λ/4판이 마련된 면과는 반대면 측에, 유리 기판을 가지며,
- [0066] 상기 적층체가 상기 기재를 갖는 경우에는, 상기 기재가 상기 유리 기판인, [16]에 기재된 적층체.
- [0067] [18]
- [0068] 상기 편광자층에 있어서의 상기 λ/4판이 마련된 면과는 반대면 측에, 배리어층을 갖는, [16]에 기재된 적층체.
- [0069] [19]
- [0070] [9]에 기재된 편광자층, 또는 [10] 내지 [18] 중 어느 하나에 기재된 적층체를 갖는, 화상 표시 장치.

발명의 효과

- [0071] 본 발명에 의하면, 배향도가 우수하고, 또한, 적층체에 적용한 경우에 다른 층과의 밀착성이 우수한 편광자층을 형성할 수 있는 조성물, 편광자층, 적층체 및 화상 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0072] 도 1은, 본 발명의 적층체의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다.
- 도 2는, 본 발명의 적층체의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0073] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0074] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0076] 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴산이란, "아크릴산" 및 "메타크릴산"의 총칭이고, (메트)아크릴로일이란, "아크릴로일" 및 "메타크릴로일"의 총칭이며, (메트)아크릴이란, "아크릴" 및 "메타크릴"의 총칭이다.
- [0077] 본 명세서에 있어서, 평행, 직교란 엄밀한 의미에서의 평행, 직교를 의미하는 것이 아니라, 평행 또는 직교로부터 ±5°의 범위를 의미한다.
- [0078] 본 명세서에 있어서, 액정 화합물을 포함하는 조성물, 및, 액정 화합물이란, 경화 등에 의하여, 더 이상 액정성을 나타내지 않게 된 것도 개념으로서 포함된다.

[0079] 본 명세서에 있어서, 각 성분은 1종을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 여기에서 각 성분에 대하여 2종 이상 병용하는 경우, 그 성분의 함유량이란 특별히 설명하지 않는 한, 합계의 함유량을 가리킨다.

[0080] 본 명세서에 있어서, 배향도 및 밀착성 중 적어도 하나가 보다 우수한 것을, 본 발명의 효과가 보다 우수하다고 하는 경우가 있다.

[0081] [치환기 W]

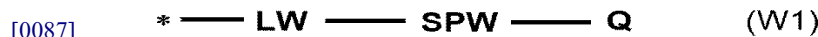
[0082] 본 명세서에서 이용되는 치환기 W는, 이하의 기를 나타낸다.

[0083] 치환기 W로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1~20의 사이클로알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알켄일기, 탄소수 1~20의 알카인일기, 탄소수 1~20의 아릴기, 복소환기(헤테로환기라고 해도 된다), 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 카복시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 아미노기(아닐리노기를 포함한다), 암모니오기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 실과모일아미노기, 알킬 또는 아릴설폰일아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로환 싸이오기, 실과모일기, 설포기, 알킬 또는 아릴설폰일기, 알킬 또는 아릴설폰일기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴 또는 헤테로환 아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스핀일기, 포스핀일옥시기, 포스핀일아미노기, 포스포노기, 실릴기, 하이드라지노기, 유레이도기, 보론산기(-B(OH)₂), 포스페이트기(-OPO(OH)₂), 설페이트기(-OSO₃H), 그 외의 공지의 치환기 등을 들 수 있다.

[0084] 또한, 치환기의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2007-234651호의 단락 [0023]에 기재된다.

[0085] 또, 치환기 W는, 하기 식 (W1)로 나타나는 기여도 된다.

[0086] [화학식 1]



[0088] 식 (W1) 중,

[0089] *는, 결합 위치를 나타내고,

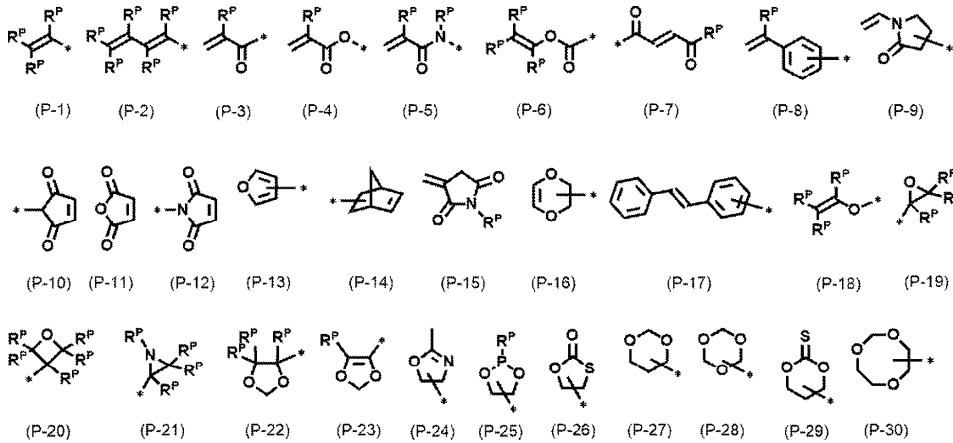
[0090] LW는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며,

[0091] SPW는, 2가의 스페이서기를 나타내고,

[0092] Q는, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알켄일기, 탄소수 1~20의 알카인일기, 탄소수 1~20의 아릴기, 복소환기(헤테로환기라고 해도 된다), 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 카복시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 아미노기(아닐리노기를 포함한다), 암모니오기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 실과모일아미노기, 알킬 또는 아릴설폰일아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로환 싸이오기, 실과모일기, 설포기, 알킬 또는 아릴설폰일기, 알킬 또는 아릴설폰일기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴 또는 헤테로환 아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스핀일기, 포스핀일옥시기, 포스핀일아미노기, 포스포노기, 실릴기, 하이드라지노기, 유레이도기, 보론산기(-B(OH)₂), 포스페이트기(-OPO(OH)₂), 설페이트기(-OSO₃H), 하기 식 (P1)~(P-30)으로 나타나는 가교성기를 나타낸다.

[0093] LW가 나타내는 2가의 연결기로서는, -O-, -(CH₂)_g-, -(CF₂)_g-, -Si(CH₃)₂-, -(Si(CH₃)₂O)_g-, -(OSi(CH₃)₂)_g-(g는 1~10의 정수를 나타낸다.), -N(Z)-, -C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=N-, -N=C(Z)-, -C(Z)₂-C(Z')₂-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -O-C(O)O-, -N(Z)C(O)-, -C(O)N(Z)-, -C(Z)=C(Z')-C(O)O-, -O-C(O)-C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=N-, -N=C(Z)-, -C(Z)=C(Z')-C(O)N(Z')-, -N(Z')-C(O)-C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=C(Z')-C(O)-S-, -S-C(O)-C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=N-N=C(Z')-(Z, Z', Z'는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 사이아노기, 또는, 할로젠 원자를 나타낸다.), -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)(O)-, -(O)S(O)O-, -O(O)S(O)O-, -SC(O)-, 및, -C(O)S- 등을 들 수 있다. LW는, 이들 기를 2개 이상 조합한 기여도 된다(이하 "L-C"라고도 생략한다).

[0094] [화학식 2]



[0095]

[0096]

상기 식 (P-1)~(P-30) 중, R^P는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 직쇄, 분기, 또는 환상의 알킬렌기, 탄소수 1~20의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알켄일기, 탄소수 1~20의 알카인일기, 탄소수 1~20의 아릴기, 복소환기(헤테로환기라고 해도 된다), 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 카복시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 아미노기(아닐리노기를 포함한다), 암모니오기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설파모일아미노기, 알킬 또는 아릴설포닐아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로환 싸이오기, 설파모일기, 설포기, 알킬 또는 아릴설피닐기, 알킬 또는 아릴설피닐기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴 또는 헤테로환 아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스핀일기, 포스핀일옥시기, 포스핀일아미노기, 포스포노기, 실릴기, 하이드라지노기, 유레이도기, 보론산기(-B(OH)₂), 포스페이토기(-OPO(OH)₂), 설페이토기(-OSO₃H)를 나타내며, 복수의 R^P는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0097]

가교성기의 바람직한 양태로서는, 라디칼 중합성기, 또는 양이온 중합성기를 들 수 있으며, 라디칼 중합성기로서는, 상기 식 (P-1)로 나타나는 바이닐기, 상기 식 (P-2)로 나타나는 뷰타다이엔기, 상기 식 (P-4)로 나타나는 (메트)아크릴로일옥시기, 상기 식 (P-5)로 나타나는 (메트)아크릴아마이드기, 상기 식 (P-6)으로 나타나는 아세트산 바이닐기, 상기 식 (P-7)로 나타나는 푸마르산 에스터기, 상기 식 (P-8)로 나타나는 스타이릴기, 상기 식 (P-9)로 나타나는 바이닐피롤리돈기, 상기 식 (P-11)로 나타나는 무수 말레산, 상기 식 (P-12)로 나타나는 말레이미드기가 바람직하고, 양이온 중합성기로서는, 상기 식 (P-18)로 나타나는 바이닐에터기, 상기 식 (P-19)로 나타나는 에폭시기, 상기 식 (P-20)으로 나타나는 옥세탄일기가 바람직하다.

[0098]

SPW가 나타내는 스페이서기로서는, 탄소수 1~50의 직쇄, 분기, 또는 환상의 알킬렌기, 탄소수 1~20의 복소환기를 들 수 있다.

[0099]

상기 알킬렌기, 복소환기의 탄소 원자는, -O-, -Si(CH₃)₂-, -(Si(CH₃)₂O)_g-, -(OSi(CH₃)₂)_g- (g는 1~10의 정수를 나타낸다.), -N(Z)-, -C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=N-, -N=C(Z)-, -C(Z)₂-C(Z')₂-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -OC(O)O-, -N(Z)C(O)-, -C(O)N(Z)-, -C(Z)=C(Z')-C(O)O-, -O-C(O)-C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=N-, -N=C(Z)-, -C(Z)=C(Z')-C(O)N(Z')-, -N(Z')-C(O)-C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=C(Z')-C(O)-S-, -S-C(O)-C(Z)=C(Z')-, -C(Z)=N-N=C(Z')-(Z, Z', Z'는 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 사이아노기, 또는, 할로젠 원자를 나타낸다.), -C≡C-, -N=N-, -S-, -C(S)-, -S(O)-, -SO₂-, -(O)S(O)O-, -O(O)S(O)O-, -SC(O)-, 및, -C(O)S-, 이들 기를 2개 이상 조합한 기로 치환되어 있어도 된다(이하 "SP-C"라고도 생략한다).

[0100]

상기 알킬렌기, 복소환기의 수소 원자는, 할로젠 원자, 사이아노기, -Z^H, -OH, -OZ^H, -COOH, -C(O)Z^H, -C(O)OZ^H, -OC(O)Z^H, -OC(O)OZ^H, -NZ^HZ^H, -NZ^HC(O)Z^H, -NZ^HC(O)OZ^H, -C(O)NZ^HZ^H, -OC(O)NZ^HZ^H, -NZ^HC(O)NZ^HOZ^H, -SH, -SZ^H, -C(S)Z^H, -C(O)SZ^H, -SC(O)Z^H로 치환되어 있어도 된다(이하, "SP-H"라고도 생략한다). 여기에서, Z^H, Z^H'는 탄소수 1~10의 알킬기, 할로젠화 알킬기, -L-CL(L은 단결합 또는 연결기를 나타낸다. 연결기의 구체에는 상술한 LW 및 SPW와 동일하다. CL은, 가교성기(상기 식 (P1)~(P30)으로 나타나는 기)가 바람직하다.)을 나타낸다.

- [0101] <조성물>
- [0102] 본 발명의 조성물(이하, "편광자층 형성용 조성물"이라고도 한다.)은, 고분자 액정 화합물, 이색성 물질, 및, 저분자 액정 화합물을 함유하는 조성물이다.
- [0103] 또, 상기 고분자 액정 화합물이 후술하는 식 (1)로 나타나는 반복 단위 (1)을 갖는 공중합체이며, 상기 저분자 액정 화합물이 후술하는 식 (LC)로 나타나는 화합물이다.
- [0104] 또, 하기 식 (11)~(13)의 관계를 충족시킨다.
- [0105] $|\log P(SP1) - \log P(SPL1)| \leq 2.0$ (11)
- [0106] $|\log P(MG1) - \log P(SP1)| \geq 4.5$ (12)
- [0107] $|\log P(ML) - \log P(SPL1)| \geq 4.0$ (13)
- [0108] 식 (11)~(13) 중,
- [0109] $\log P(SP1)$ 은 상기 식 (1)에 있어서의 SP1의 $\log P$ 값을 나타내고,
- [0110] $\log P(MG1)$ 은 상기 식 (1)에 있어서의 MG1의 $\log P$ 값을 나타내며,
- [0111] $\log P(SPL1)$ 은 상기 식 (LC)에 있어서의 SPL1의 $\log P$ 값을 나타내고,
- [0112] $\log P(ML)$ 은 상기 식 (LC)에 있어서의 ML의 $\log P$ 값을 나타낸다.
- [0113] 또한, 상기 고분자 액정 화합물이 반복 단위 (1)을 2종 이상 갖는 경우, 적어도 1종의 반복 단위 (1)과, 상기 저분자 액정 화합물이 상기 관계식을 충족시키고 있으면 된다.
- [0114] 본 발명의 조성물에 의하면, 고배향도(즉, 배향도가 우수한 것), 또한, 적층체에 적용한 경우에 다른 층과의 밀착성이 우수한 편광자층을 형성할 수 있다. 이 이유에 대해서는 명확하지 않지만, 대략 이하와 같이 추정하고 있다.
- [0115] 편광자층의 밀착성 향상에는, 편광자층의 경화도를 올리는 것이 생각되며, 예를 들면 가교성기를 복수 갖는 화합물을 병용하는 방법을 들 수 있다. 그러나, 고분자 액정 화합물과, 가교성기를 복수 갖는 화합물을 병용한 경우, 이들 화합물의 상용성이 불량해져, 얻어지는 편광자층의 배향도가 저하된다.
- [0116] 이 문제에 대하여, 고분자 액정 화합물과 상용성이 높은 가교성기를 갖는 화합물로서, 상술한 식 (11)~(13)을 충족시키는 저분자 액정 화합물을 이용함으로써, 배향도가 우수하면서, 다른 층과의 밀착성도 우수한 편광자층이 얻어졌다고 추정하고 있다.
- [0117] 또, 본 발명의 조성물을 수직 배향에 이용한 경우, 배향도가 우수한 편광자층을 형성할 수 있다.
- [0118] [고분자 액정 화합물]
- [0119] 본 발명의 조성물에 포함되는 고분자 액정 화합물은, 하기 식 (1)로 나타나는 반복 단위 (1)을 갖는 공중합체이다.
- [0120] 반복 단위 (1)과 공중합 가능한 반복 단위의 구체예로서는, 후술하는 반복 단위 (2)~(5)를 들 수 있다.
- [0121] 고분자 액정 화합물은, 블록 중합체, 교호 중합체, 랜덤 중합체, 및, 그래프트 중합체 등, 어느 중합체여도 된다.
- [0122] [화학식 3]
- [0123]
$$\begin{array}{c} \text{---(PC1)---} \\ | \\ \text{L1---SP1---MG1---T1} \end{array} \quad (1)$$
- [0124] 식 (1) 중, PC1은 반복 단위의 주쇄를 나타내고, L1은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, SP1은 스페이서기를 나타내고, MG1은 메소젠기를 나타내며, T1은 말단기를 나타낸다.
- [0125] SP1의 $\log P$ 값을 나타내는 $\log P(SP1)$ 은, 후술하는 식 (LC)로 나타나는 저분자 액정 화합물의 SPL1의 $\log P$ 값을 나타내는 $\log P(SPL1)$ 과, 하기 식 (11)의 관계를 충족시키며, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 하기 식

(11')의 관계를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0126] $|\log P(\text{SP1}) - \log P(\text{SPL1})| \leq 2.0$ (11)

[0127] $|\log P(\text{SP1}) - \log P(\text{SPL1})| \leq 1.5$ (11')

[0128] 또, SP1의 logP값을 나타내는 logP(SP1) 및 MG1의 logP값을 나타내는 logP(MG1)은, 하기 식 (12)의 관계를 충족시키며, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 하기 식 (12')의 관계를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0129] $|\log P(\text{MG1}) - \log P(\text{SP1})| \geq 4.5$ (12)

[0130] $|\log P(\text{MG1}) - \log P(\text{SP1})| \geq 5.0$ (12')

[0131] 여기에서, logP값은, 화학 구조의 친수성 및 소수성의 성질을 표현하는 지표이며, 친소수 파라미터라고 불리는 경우가 있다. logP값은, ChemBioDraw Ultra 또는 HSPiP(Ver. 4.1.07) 등의 소프트웨어를 이용하여 계산할 수 있다. 또, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Sections 1, Test No. 117의 방법 등에 의하여, 실험적으로 구할 수도 있다. 본 발명에서는 특별히 설명이 없는 한, HSPiP(Ver. 4.1.07)에 화합물의 구조식을 입력하여 산출되는 값을 logP값으로서 채용한다.

[0132] 예를 들면, 식 (1)로 나타나는 반복 단위의 부분 구조인 SP1의 logP값은, SP1의 구조식을 소프트웨어에 입력함으로써 산출된다. 또, 식 (LC)로 나타나는 저분자 액정 화합물의 부분 구조인 SPL1의 logP값은, SPL1의 구조식을 소프트웨어에 입력함으로써 산출된다.

[0133] 또한, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 식 (1)에 있어서의 SP1의 분자 길이를 나타내는 D(SP1)은, 후술하는 식(LC)로 나타나는 저분자 액정 화합물의 SPL1의 분자 길이를 나타내는 D(SPL1)과 하기 식 (21)의 관계를 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (21')의 관계를 충족시키는 것이 보다 바람직하다. 단, 후술하는 식 (LC)에 있어서의 SPL1의 분자 길이를 나타내는 D(SPL1)과, 후술하는 식 (LC)에 있어서의 SPL2의 분자 길이를 나타내는 D(SPL2)는, 하기 식 (20)의 관계를 충족시킨다.

[0134] 또, MG1의 분자 길이를 나타내는 D(MG1)은, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 후술하는 식 (LC)로 나타나는 저분자 액정 화합물의 ML의 분자 길이를 나타내는 D(ML)과, 하기 식 (22)의 관계를 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (22')의 관계를 충족시키는 것이 보다 바람직하다.

[0135] $D(\text{SPL1}) \geq D(\text{SPL2})$ (20)

[0136] $|D(\text{SP1}) - D(\text{SPL1})| \leq 4.0 \text{ \AA}$ (21)

[0137] $|D(\text{SP1}) - D(\text{SPL1})| \leq 3.0 \text{ \AA}$ (21')

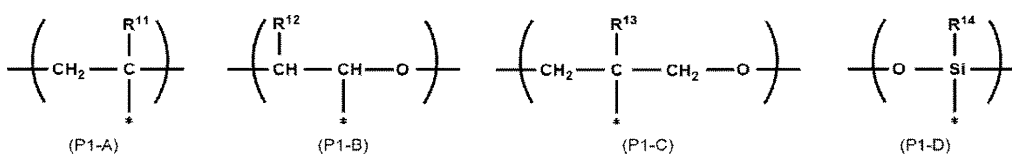
[0138] $|D(\text{MG1}) - D(\text{ML})| \leq 4.0 \text{ \AA}$ (22)

[0139] $|D(\text{MG1}) - D(\text{ML})| \leq 2.0 \text{ \AA}$ (22')

[0140] 여기에서, 스페이서기 및 메소젠기 등의 분자 길이는, 상용화되어 있는 Winmostar 등의 분자 역학 계산이 가능한 계산 소프트웨어를 이용하여 계산할 수 있다. 본 발명에서는 특별히 설명이 없는 한, 스페이서기 및 메소젠기 등의 분자 길이는, 이하의 방법으로 산출되는 분자 길이의 값을 채용한다. ChemDraw로 제작한 분자 구조를 MDLMolfile 형식으로 하여, Winmostar로 연다. Winmostar의 간이 분자력장법에 의하여 구조 최적화한다. 구조 최적화 후의 스페이서기 및 메소젠기의 양 말단의 원자 간 거리를 분자 길이로서 산출한다.

[0141] PC1이 나타내는 반복 단위의 주쇄로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 하기 식 (P1-A)~(P1-D)로 나타나는 기를 들 수 있으며, 그중에서도, 원료가 되는 단량체의 다양성 및 취급이 용이한 관점에서, 하기 식 (P1-A)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0142] [화학식 4]



[0144] 식 (P1-A)~(P1-D)에 있어서, "*"는, 식 (1)에 있어서의 L1과의 결합 위치를 나타낸다. 식 (P1-A)~(P1-D)에 있

어서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기를 나타낸다. 상기 알킬기는, 직쇄 또는 분기의 알킬기여도 되고, 환상 구조를 갖는 알킬기(사이클로알킬기)여도 된다. 또, 상기 알킬기의 탄소수는, 1~5가 바람직하다.

- [0145] 식 (P1-A)로 나타나는 기는, (메트)아크릴산 에스터의 중합에 의하여 얻어지는 폴리(메트)아크릴산 에스터의 부분 구조의 일 단위인 것이 바람직하다.
- [0146] 식 (P1-B)로 나타나는 기는, 에폭시기를 갖는 화합물의 에폭시기를 개환 중합하여 형성되는 에틸렌글라이콜 단위인 것이 바람직하다.
- [0147] 식 (P1-C)로 나타나는 기는, 옥세테인기를 갖는 화합물의 옥세테인기를 개환 중합하여 형성되는 프로필렌글라이콜 단위인 것이 바람직하다.
- [0148] 식 (P1-D)로 나타나는 기는, 알콕시실릴기 및 실란올기 중 적어도 일방의 기를 갖는 화합물의 축중합에 의하여 얻어지는 폴리실록세인의 실록세인 단위인 것이 바람직하다. 여기에서, 알콕시실릴기 및 실란올기 중 적어도 일방의 기를 갖는 화합물로서는, 식 $SiR^{14}(OR^{15})_2$ 로 나타나는 기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 식 중, R^{14} 는, (P1-D)에 있어서의 R^{14} 와 동일한 의미이며, 복수의 R^{15} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다.
- [0149] L1은, 단결합 또는 상기 식 (W1) 중의 LW와 동일한 2가의 연결기이며, 바람직한 양태로서는, 단결합, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-O-$, $-S-$, $-C(O)NR^{16}-$, $-NR^{16}C(O)-$, $-S(O)_2-$, 및, $-NR^{16}R^{17}-$ 등을 들 수 있다. 식 중, R^{16} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기(예를 들면, 치환기 W)를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다. 상기 2가의 연결기의 구체예에 있어서, 좌측의 결합손이 PC1과 결합하고, 우측의 결합손이 SP1과 결합한다.
- [0150] PC1이 식 (P1-A)로 나타나는 기인 경우에는, L1은 $-C(O)O-$ 또는 $-C(O)NR^{16}-$ 으로 나타나는 기가 바람직하다. PC1이 식 (P1-B)~(P1-D)로 나타나는 기인 경우에는, L1은 단결합이 바람직하다.
- [0151] SP1이 나타내는 스페이서기로서는, 상기 식 (W1) 중의 SPW로 나타나는 기를 들 수 있다.
- [0152] SP1이 나타내는 스페이서는, 배향도의 관점에서, 옥시에틸렌 구조, 옥시프로필렌 구조, 폴리실록세인 구조 및 불화 알킬렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 기, 또는, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 알킬렌기가 바람직하다. 단, 상기 알킬렌기는, $-O-$, $-S-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$, $-O-CNR-$ (R은 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다), 또는, $-S(O)_2-$ 를 포함하고 있어도 된다(즉, 알킬렌기 중의 탄소 원자가 이들 기로 치환되어 있어도 되는 것을 의미한다.). 또, 상기 알킬렌기의 수소 원자는, $-OH$ 로 치환되어 있어도 된다.
- [0153] SP1이 나타내는 스페이서기는, 액정성을 발현하기 쉬운 점이나, 원재료의 입수성 등의 이유에서, 옥시에틸렌 구조, 옥시프로필렌 구조, 폴리실록세인 구조 및 불화 알킬렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 기인 것이 보다 바람직하며, 옥시에틸렌 구조를 포함하는 기가 특히 바람직하다.
- [0154] 여기에서, SP1이 나타내는 옥시에틸렌 구조는, $-(CH_2-CH_2O)_{n1}-$ 로 나타나는 기가 바람직하다. 식 중, $n1$ 은 1~20의 정수를 나타내고, *는 L1 또는 MG1과의 결합 위치를 나타낸다. $n1$ 은, 본 발명의 효과가 보다 우수한 이유에서, 2~10의 정수인 것이 바람직하고, 2~6의 정수가 보다 바람직하며, 2~4인 것이 가장 바람직하다.
- [0155] 또, SP1이 나타내는 옥시프로필렌 구조는, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_{n2}-$ 로 나타나는 기가 바람직하다. 식 중, $n2$ 는 1~3의 정수를 나타내고, *는 L1 또는 MG1과의 결합 위치를 나타낸다.
- [0156] 또, SP1이 나타내는 폴리실록세인 구조는, $-(Si(CH_3)_2-O)_{n3}-$ 로 나타나는 기가 바람직하다. 식 중, $n3$ 은 6~10의 정수를 나타내고, *는 L1 또는 MG1과의 결합 위치를 나타낸다.
- [0157] 또, SP1이 나타내는 불화 알킬렌 구조는, $-(CF_2-CF_2)_{n4}-$ 로 나타나는 기가 바람직하다. 식 중, $n4$ 는 6~10의 정수를 나타내고, *는 L1 또는 MG1과의 결합 위치를 나타낸다.
- [0158] 식 (1) 중, MG1은 후술하는 메소젠기를 나타낸다. MG1이 나타내는 메소젠기란, 액정 형성에 기여하는 액정 분자의 주요 골격을 나타내는 기이다. 액정 분자는, 결정 상태와 등방성 액체 상태의 중간 상태(메소페이즈)인 액

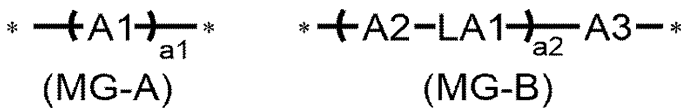
정성을 나타낸다. 메소젠기에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, "Flussige Kristalle in Tabellen II"(VEB Deutsche Verlag für Grundstoff Industrie, Leipzig, 1984년 간행), 특히 제7 페이지~제16 페이지의 기재, 및, 액정 편람 편집 위원회 편, 액정 편람(마루젠, 2000년 간행), 특히 제3장의 기재를 참조할 수 있다.

[0159] MG1이 나타내는 메소젠기는, 환상 구조를 2~10개 포함하는 것이 바람직하고, 2~7개 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0160] 환상 구조의 구체예로서는, 방향족 탄화 수소기, 복소환기, 및 지환식기 등을 들 수 있다.

[0161] MG1이 나타내는 메소젠기로서는, 액정성의 발현, 액정상(相) 전이 온도의 조정, 원료 입수성 및 합성 적성이라는 관점, 및, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 하기 식 (MG-A) 또는 하기 식 (MG-B)로 나타나는 기가 바람직하고, 식 (MG-B)로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0162] [화학식 5]



[0163]

[0164] 식 (MG-A) 중, A1은, 방향족 탄화 수소기, 복소환기 및 지환식기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기이다. 이들 기는, 치환기 W 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0165] A1로 나타나는 2가의 기는, 4~15원환인 것이 바람직하다. 또, A1로 나타나는 2가의 기는, 단환이어도 되고, 축환이어도 된다.

[0166] *는, 결합 위치를 나타낸다.

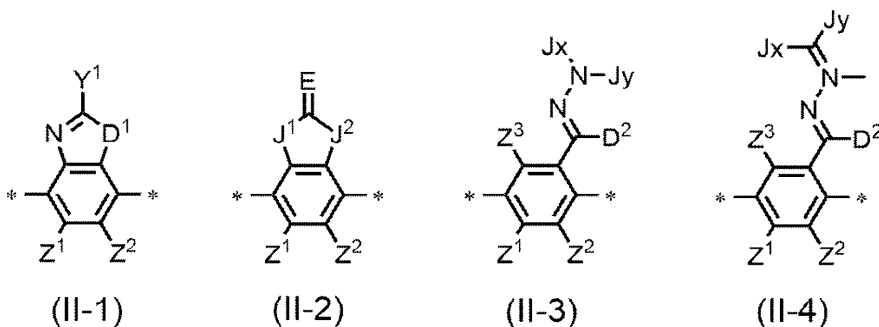
[0167] 식 (MG-A) 중, A1이 나타내는 2가의 방향족 탄화 수소기로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 플루오렌-다이일기, 안트라센-다이일기 및 테트라센-다이일기 등을 들 수 있으며, 메소젠 골격의 설계의 다양성이나 원재료의 입수성 등의 관점에서, 페닐렌기, 나프틸렌기가 바람직하다.

[0168] 식 (MG-A) 중, A1이 나타내는 2가의 복소환기로서는, 방향족 또는 비방향족 중 어느 것이어도 되지만, 배향도가 보다 향상된다는 관점에서, 2가의 방향족 복소환기인 것이 바람직하다.

[0169] 2가의 방향족 복소환기를 구성하는 탄소 이외의 원자로서는, 질소 원자, 황 원자 및 산소 원자를 들 수 있다. 방향족 복소환기가 탄소 이외의 환을 구성하는 원자를 복수 갖는 경우, 이들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0170] 2가의 방향족 복소환기의 구체예로서는, 예를 들면, 피리딜렌기(피리딘-다이일기), 피리다진-다이일기, 이미다졸-다이일기, 싸이엔일렌(싸이오펜-다이일기), 퀴놀릴렌기(퀴놀린-다이일기), 아이소퀴놀릴렌기(아이소퀴놀린-다이일기), 옥사졸-다이일기, 싸이아졸-다이일기, 옥사다이아졸-다이일기, 벤조싸이아졸-다이일기, 벤조싸이아다이아졸-다이일기, 프탈이미드-다이일기, 싸이에노싸이아졸-다이일기, 싸이아졸로싸이아졸-다이일기, 싸이에노싸이오펜-다이일기, 및, 싸이에노옥사졸-다이일기, 하기의 구조 (II-1)~(II-4) 등을 들 수 있다.

[0171] [화학식 6]



[0172]

[0173] 식 (II-1)~(II-4) 중, D1은, -S-, -O-, 또는 NR¹¹-을 나타내고, R¹¹은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내며, Y¹은 탄소수 6~12의 방향족 탄화 수소기, 또는, 탄소수 3~12의 방향족 복소환기를 나타내고, Z¹, Z², 및 Z³은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 지방족 탄화 수소기, 탄소수 3~20의 지환식 탄화 수소기,

1가의 탄소수 6~20의 방향족 탄화 수소기, 할로젠 원자, 사이아노기, 니트로기, $-NR^{12}R^{13}$ 또는 $-SR^{12}$ 를 나타내며, Z^1 및 Z^2 는, 서로 결합하여 방향족 또는 방향족 복소환을 형성해도 되고, R^{12} 및 R^{13} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내며, J^1 및 J^2 는 각각 독립적으로, $-O-$, $-NR^{21}-$ (R^{21} 은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.), $-S-$ 및 $-C(O)-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, E는 수소 원자 또는 치환기가 결합되어 있어도 되는 제14~16족의 비금속 원자를 나타내며, J_x 는 방향족 탄화 수소환 및 방향족 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 환을 갖는, 탄소수 2~30의 유기기를 나타내고, J_y 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기, 또는, 방향족 탄화 수소환 및 방향족 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향족 환을 갖는, 탄소수 2~30의 유기기를 나타내며, J_x 및 J_y 가 갖는 방향족 환은 치환기를 갖고 있어도 되고, J_x 와 J_y 는 결합하여, 환을 형성하고 있어도 되며, D^2 는, 수소 원자, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

[0174] 식 (II-2) 중, Y^1 이 탄소수 6~12의 방향족 탄화 수소기인 경우, 단환이어도 되고 다환이어도 된다. Y^1 이 탄소수 3~12의 방향족 복소환기인 경우, 단환이어도 되고 다환이어도 된다.

[0175] 식 (II-2) 중, J^1 및 J^2 가, $-NR^{21}-$ 을 나타내는 경우, R^{21} 의 치환기로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2008-107767호의 단락 0035~0045의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0176] 식 (II-2) 중, E가, 치환기가 결합되어 있어도 되는 제14~16족의 비금속 원자인 경우, $=O$, $=S$, $=NR'$, $=C(R')$ R' 이 바람직하다. R' 은 치환기를 나타내고, 치환기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2008-107767호의 단락 [0035]~[0045]의 기재를 참조할 수 있으며, 질소 원자가 바람직하다.

[0177] 식 (MG-A) 중, A1이 나타내는 2가의 치환식기의 구체예로서는, 사이클로펜틸렌기 및 사이클로헥실렌기 등을 들 수 있으며, 탄소 원자는, $-O-$, $-Si(CH_3)_2-$, $-N(Z)-$, $-C(O)-$, (Z 는 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 사이아노기, 또는, 할로젠 원자를 나타낸다.), $-S-$, $-C(S)-$, $-S(O)-$, 및 SO_2- , 이들 기를 2개 이상 조합한 기에 의하여 치환되어 있어도 된다.

[0178] 식 (MG-A) 중, a1은 2~10의 정수를 나타낸다. 복수의 A1은 동일해도 되고 상이해도 된다.

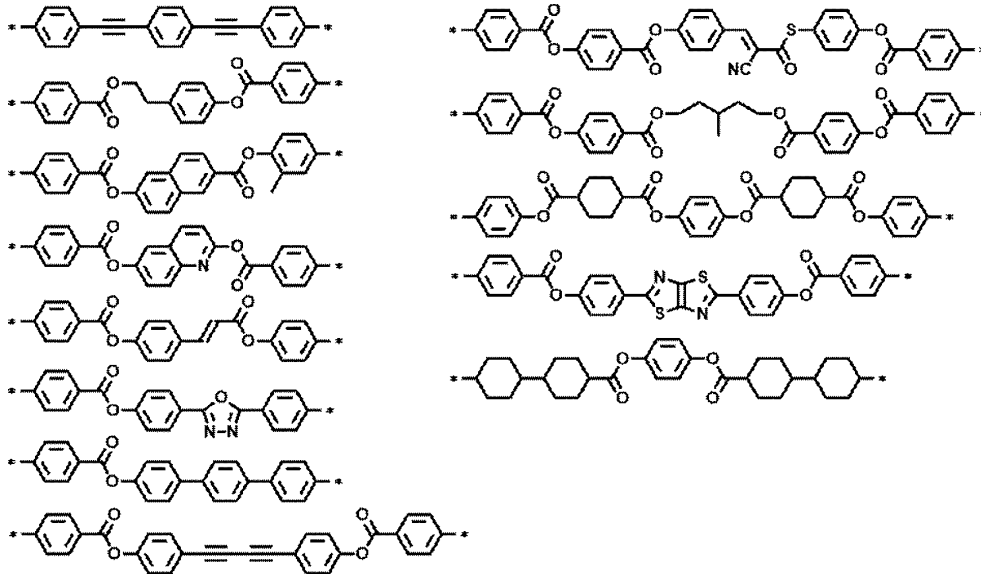
[0179] 식 (MG-B) 중, A2 및 A3은 각각 독립적으로, 방향족 탄화 수소기, 복소환기 및 치환식기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기이다. A2 및 A3의 구체예 및 적합 양태는, 식 (MG-A)의 A1과 동일하므로, 그 설명을 생략한다.

[0180] 식 (MG-B) 중, a2는 1~10의 정수를 나타내며, 복수의 A2는 동일해도 되고 상이해도 되며, 복수의 LA1은 동일해도 되고 상이해도 된다. a2는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 이유에서, 2 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0181] 식 (MG-B) 중, 복수의 LA1은 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기이며, LA1이 나타내는 2가의 연결기로서는, 상기 식 (W1) 중의 LW를 들 수 있다.

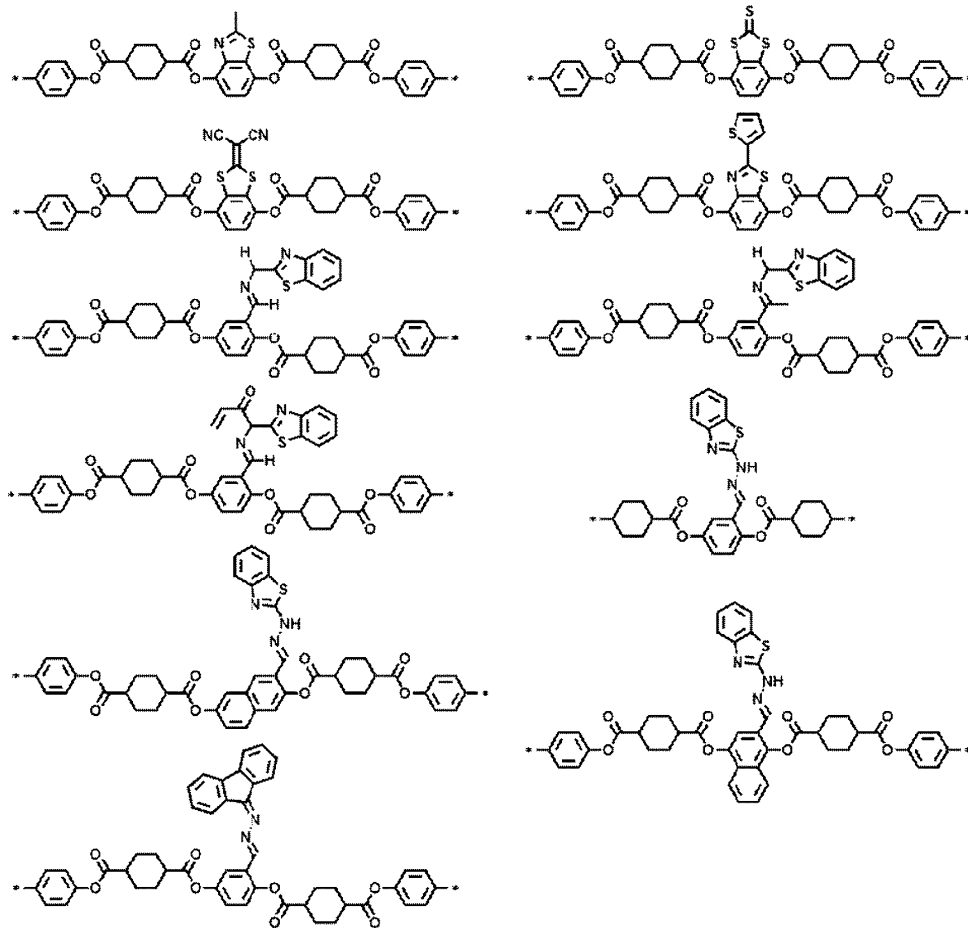
[0182] MG1의 구체예로서는, 예를 들면 이하의 구조를 들 수 있으며, 이하의 구조 중, 방향족 탄화 수소기, 복소환기 및 치환식기 상의 수소 원자는, 상기의 치환기 W로 치환되어 있어도 된다.

[0183] [화학식 7]



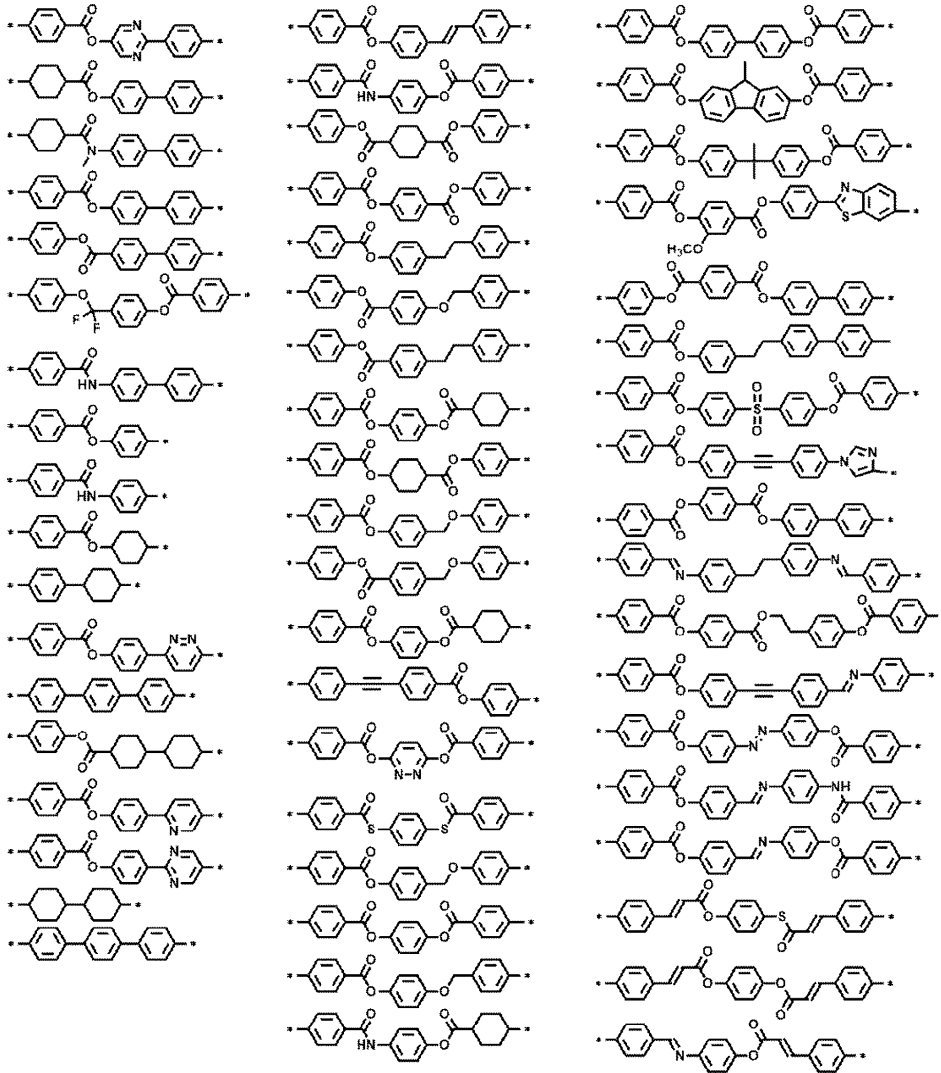
[0184]

[0185] [화학식 8]



[0186]

[0187] [화학식 9]



[0188]

[0189]

T1이 나타내는 말단기로서는, 수소 원자, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록시기, -SH, 카복실기, 보론산기, -SO₃H, -PO₃H₂, -NR¹¹R¹² (R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~10의 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.), 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬싸이오기, 탄소수 1~10의 알콕시카보닐옥시기, 탄소수 1~10의 아실옥시기, 탄소수 1~10의 아실아미노기, 탄소수 1~10의 알콕시카보닐기, 탄소수 1~10의 알콕시카보닐아미노기, 탄소수 1~10의 설포닐아미노기, 탄소수 1~10의 설파모일기, 탄소수 1~10의 카바모일기, 탄소수 1~10의 설피닐기, 및, 탄소수 1~10의 유레이도기, 가교성기 함유기(즉, 가교성기를 포함하는 기) 등을 들 수 있다.

[0190]

상기 가교성기로서는, 예를 들면, 상기 식 (W1) 중의 (P-1)~(P-30)으로 나타나는 기가 바람직하다. 또, T1은, 이들 기를 2개 이상 조합한 기여도 된다.

[0191]

T1은, 본 발명의 효과가 보다 우수한 이유에서, 탄소수 1~10의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알콕시기가 보다 바람직하며, 메톡시기가 더 바람직하다. 이들 말단기는, 이들 기, 또는, 일본 공개특허공보 2010-244038호에 기재된 중합성기에 의하여, 더 치환되어 있어도 된다.

[0192]

T1의 주쇄의 원자수는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 이유에서, 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하고, 1~7이 특히 바람직하다. T1의 주쇄의 원자수가 20 이하임으로써, 광흡수 이방성막의 배향도가 보다 향상된다. 여기에서, T1에 있어서의 "주쇄"란, M1과 결합하는 가장 긴 분자쇄를 의미하며, 수소 원자는 T1의 주쇄의 원자수에 카운트하지 않는다. 예를 들면, T1이 n-부틸기인 경우에는 주쇄의 원자수는 4이며, T1이 sec-부틸기인 경우의 주쇄의 원자수는 3이다.

[0193]

반복 단위 (1)의 함유량은, 배향의 균일성이 우수한 점에서, 고분자 액정 화합물의 전체 반복 단위(100질량%)에

대하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 55질량% 이상이 보다 바람직하며, 60질량% 이상이 특히 바람직하다.

[0194] 반복 단위 (1)의 함유량의 상한값은, 배향도가 향상되는 점에서, 99질량% 이하가 바람직하고, 97질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0195] 반복 단위 (1)은, 고분자 액정 화합물 중에 있어서, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 고분자 액정 화합물이 반복 단위 (1)을 2종 이상 포함하면, 고분자 액정 화합물의 용매에 대한 용해성이 향상되는 것, 및, 액정상 전이 온도의 조정이 용이해지는 것 등의 이점이 있다. 반복 단위 (1)을 2종 이상 포함하는 경우에는, 그 합계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

[0196] 본 발명에 있어서, 고분자 액정 화합물에 포함되는 각 반복 단위의 함유량은, 각 반복 단위를 얻기 위하여 사용되는 각 단량체의 투입량(질량)에 근거하여 산출된다.

[0197] 고분자 액정 화합물은, 배향도를 향상시키는 관점에서, 말단에 전자 공여성 및/또는 전자 흡인성을 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 메소젠기와 이것의 말단에 존재하는 σp 값이 0보다 큰 전자 흡인성기를 갖는 반복 단위 (21)과, 메소젠기와 이것의 말단에 존재하는 σp 값이 0 이하인 기를 갖는 반복 단위 (22)를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같이, 고분자 액정 화합물이 반복 단위 (21)과 반복 단위 (22)를 포함하는 경우, 상기 반복 단위 (21) 또는 상기 반복 단위 (22) 중 어느 하나만을 포함하는 경우와 비교하여, 이것을 이용하여 형성되는 편광자의 배향도가 향상된다. 이 이유의 상세는 명확하지 않지만, 대략 이하와 같이 추정하고 있다.

[0198] 즉, 반복 단위 (21)과 반복 단위 (22)에 발생하는 반대 방향의 쌍극자 모멘트가, 분자 간 상호작용을 함으로써, 메소젠기의 단축(短軸) 방향으로의 상호작용이 강해져, 액정의 배향하는 방향이 보다 균일해진다고 추측되며, 그 결과, 액정의 질서도가 높아진다고 생각된다. 이로써, 이색성 물질의 배향성도 양호해지므로, 형성되는 편광자의 배향도가 높아진다고 추측된다.

[0199] 또한 상기 반복 단위 (21) 및 (22)는, 상기 식 (1)로 나타나는 반복 단위여도 된다.

[0200] 반복 단위 (21)은, 메소젠기와, 상기 메소젠기의 말단에 존재하는 σp 값이 0보다 큰 전자 흡인성기를 갖는다.

[0201] 상기 전자 흡인성기는, 메소젠기의 말단에 위치하고 있으며, σp 값이 0보다 큰 기이다. 전자 흡인성기(σp 값이 0보다 큰 기)로서는, 후술하는 식 (LCP-21)에 있어서의 EWG로 나타나는 기를 들 수 있으며, 그 구체에도 동일하다.

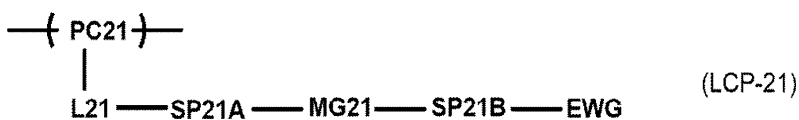
[0202] 상기 전자 흡인성기의 σp 값은, 0보다 크며, 편광자의 배향도가 보다 높아지는 점에서, 0.3 이상이 바람직하고, 0.4 이상이 보다 바람직하다. 상기 전자 흡인성기의 σp 값의 상한값은, 배향의 균일성이 우수한 점에서, 1.2 이하가 바람직하고, 1.0 이하가 보다 바람직하다.

[0203] σp 값이란, 하메트의 치환기 상수 σp 값(간단히 " σp 값"이라고도 약기한다)이고, 치환 벤조산의 산해리 평형 상수에 있어서의 치환기의 효과를 수치로 나타낸 것이며, 치환기의 전자 흡인성 및 전자 공여성의 강도를 나타내는 파라미터이다. 본 명세서에 있어서의 하메트의 치환기 상수 σp 값은, 치환기가 벤조산의 파라위에 위치하는 경우의 치환기 상수 σ 를 의미한다.

[0204] 본 명세서에 있어서의 각 기의 하메트의 치환기 상수 σp 값은, 문헌 "Hansch et al., Chemical Reviews, 1991, Vol, 91, No. 2, 165-195"에 기재된 값을 채용한다. 또한, 상기 문헌에 하메트의 치환기 상수 σp 값이 나타나 있지 않은 기에 대해서는, 소프트웨어 "ACD/ChemSketch(ACD/Labs 8.00 Release Product Version: 8.08)"를 이용하여, 벤조산의 pKa와, 파라위에 치환기를 갖는 벤조산 유도체의 pKa의 차에 근거하여, 하메트의 치환기 상수 σp 값을 산출할 수 있다.

[0205] 반복 단위 (21)은, 측쇄에 메소젠기와 상기 메소젠기의 말단에 존재하는 σp 값이 0보다 큰 전자 흡인성기를 갖고 있으면, 특별히 한정되지 않지만, 편광자의 배향도가 보다 높아지는 점에서, 하기 식 (LCP-21)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0206] [화학식 10]



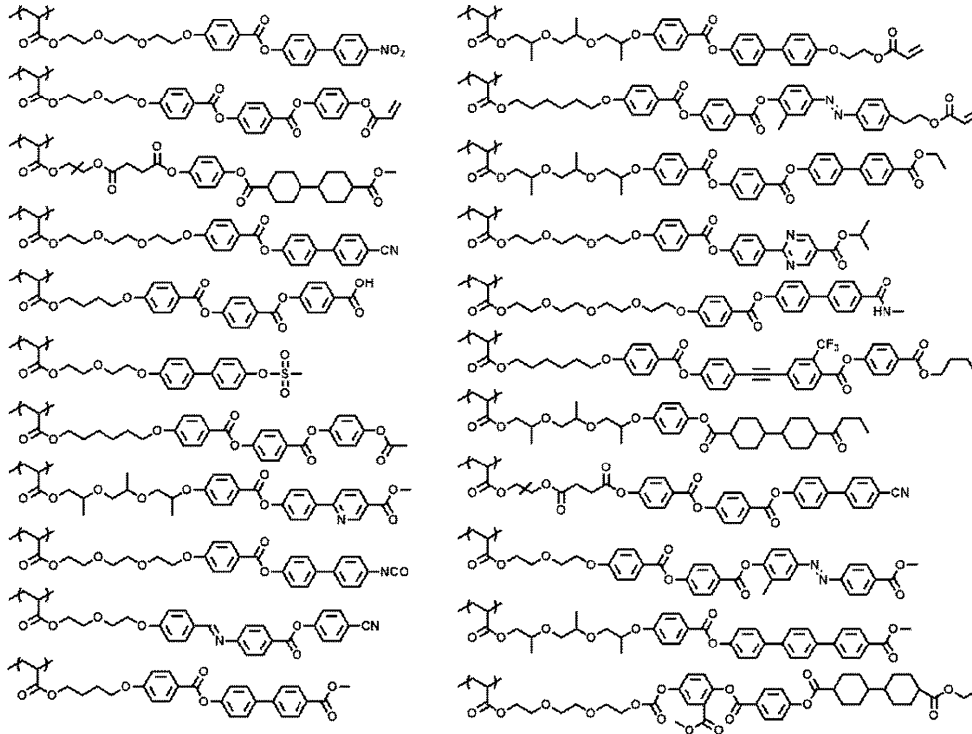
[0207]

- [0208] 식 (LCP-21) 중, PC21은 반복 단위의 주쇄를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 PC1과 동일한 구조를 나타내며, L21은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 L1과 동일한 구조를 나타내며, SP21A 및 SP21B는 각각 독립적으로 스페이서기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 SP1과 동일한 구조를 나타내며, MG21은 메소젠 구조, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 메소젠기 MG1을 나타내고, EWG는 σ_p 값이 0보다 큰 전자 흡인성기를 나타낸다.
- [0209] SP21A 및 SP21B가 나타내는 스페이서기는, 상기 식 (1) 중의 SP1과 동일한 기를 나타내고, 옥시에틸렌 구조, 옥시프로필렌 구조, 폴리실록세인 구조 및 불화 알킬렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 기, 또는, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 알킬렌기가 바람직하다. 단, 상기 알킬렌기는, -O-, -O-CO-, -CO-O-, 또는 -O-CO-O-를 포함하고 있어도 된다.
- [0210] SP1이 나타내는 스페이서기는, 액정성을 발현하기 쉬운 점이나, 원재료의 입수성 등의 이유에서, 옥시에틸렌 구조, 옥시프로필렌 구조, 폴리실록세인 구조 및 불화 알킬렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 옥시에틸렌 구조인 것이 더 바람직하다.
- [0211] SP21B가 나타내는 스페이서기는, 단결합, 또는, 탄소수 2~20의 직쇄 혹은 분기의 알킬렌기가 바람직하다. 단, 상기 알킬렌기는, -O-, -O-CO-, -CO-O-, 또는 -O-CO-O-를 포함해도 된다.
- [0212] 이들 중에서도, SP21B가 나타내는 스페이서기는, 편광자의 배향도가 보다 높아지는 점에서, 단결합이 바람직하다. 환언하면, 반복 단위 21은, 식 (LCP-21)에 있어서의 전자 흡인성기인 EWG가, 식 (LCP-21)에 있어서의 메소젠기인 MG21에 직결되는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같이, 전자 흡인성기가 메소젠기에 직결되어 있으면, 고분자 액정 화합물 중에 적절한 쌍극자 모멘트에 의한 분자 간 상호작용이 보다 효과적으로 작용함으로써, 액정의 배향하는 방향이 보다 균일해진다고 추측되며, 그 결과, 액정의 질서도가 높아져, 배향도가 보다 높아진다고 생각된다.
- [0213] EWG는, σ_p 값이 0보다 큰 전자 흡인성기를 나타낸다. σ_p 값이 0보다 큰 전자 흡인성기로서는, 에스터기(구체적으로는, $^E-C(O)O-R^E$ 로 나타나는 기), (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기, 카복시기, 사이아노기, 나이트로기, 설포기, $^E-S(O)(O)-OR^E$, $^E-S(O)(O)-R^E$, $^E-O-S(O)(O)-R^E$, 아실기(구체적으로는, $^E-C(O)R^E$ 로 나타나는 기), 아실옥시기(구체적으로는, $^E-OC(O)R^E$ 로 나타나는 기), 아이소시아아네이트기($-N=C(O)$), $^E-C(O)N(R^E)_2$, 할로젠 원자, 및, 이들 기로 치환된 알킬기(탄소수 1~20이 바람직하다.)를 들 수 있다. 상기 각 기에 있어서, E 는 SP21B와의 결합 위치를 나타낸다. R^E 는, 탄소수 1~20(바람직하게는 탄소수 1~4, 보다 바람직하게는 탄소수 1~2)의 알킬기를 나타낸다. R^F 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~20(바람직하게는 탄소수 1~4, 보다 바람직하게는 탄소수 1~2)의 알킬기를 나타낸다.
- [0214] 상기 기 중에서도, EWG는, 본 발명의 효과가 보다 발휘되는 점에서, $^E-C(O)O-R^E$ 로 나타나는 기, (메트)아크릴로일옥시기, 또는, 사이아노기, 나이트로기가 바람직하다.
- [0215] 반복 단위 (21)의 함유량은, 편광자의 높은 배향도를 유지하면서, 고분자 액정 화합물 및 이색성 물질을 균일하게 배향할 수 있는 점에서, 고분자 액정 화합물의 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 60질량% 이하가 바람직하고, 50질량% 이하가 보다 바람직하며, 45질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0216] 반복 단위 (21)의 함유량의 하한값은, 본 발명의 효과가 보다 발휘되는 점에서, 1질량% 이상이 바람직하고, 3질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0217] 반복 단위 (21)은, 고분자 액정 화합물 중에 있어서, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 고분자 액정 화합물이 반복 단위 (21)을 2종 이상 포함하면, 고분자 액정 화합물의 용매에 대한 용해성이 향상되는 것, 및, 액정상 전이 온도의 조정이 용이해지는 것 등의 이점이 있다. 반복 단위 (21)을 2종 이상 포함하는 경우에는, 그 함계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0218] 반복 단위 (21)을 2종 이상 포함하는 경우에는, EWG에 가교성기를 포함하지 않는 반복 단위 (21)과, EWG에 가교성기를 포함하는 반복 단위 (21)을 병용해도 된다. 이로써, 편광자의 경화성이 보다 향상된다. 또한, 가교성기로서는, 바이닐기, 뷰타다이엔기, (메트)아크릴로일옥시기, (메트)아크릴아마이드기, 아세트산 바이닐기, 푸마르산 에스터기, 스타이릴기, 바이닐피롤리돈기, 무수 말레산, 말레이미드기, 바이닐에터기, 에폭시기, 및, 옥세탄일기가 바람직하다.

[0219] 이 경우, 편광자층의 경화성과 배향도의 밸런스의 점에서, EWG에 가교성기를 포함하는 반복 단위 (21)의 함유량이, 고분자 액정 화합물의 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 1~30질량%인 것이 바람직하다.

[0220] 이하에 있어서, 반복 단위 (21)의 일례를 나타내지만, 반복 단위 (21)은, 이하의 반복 단위에 한정되는 것은 아니다.

[0221] [화학식 11]



[0222]

[0223] 본 발명자들은, 반복 단위 (21) 및 반복 단위 (22)에 대하여, 조성(함유 비율) 및 말단기의 전자 공여성 및 전자 흡인성에 대하여 예의 검토한 결과, 반복 단위 (21)의 전자 흡인성기의 전자 흡인성이 강한 경우(즉, σ_p 값이 큰 경우)에는, 반복 단위 (21)의 함유 비율을 낮게 하면 편광자의 배향도가 보다 높아지고, 반복 단위 (21)의 전자 흡인성기의 전자 흡인성이 약한 경우(즉, σ_p 값이 0에 가까운 경우)에는, 반복 단위 (21)의 함유 비율을 높게 하면 편광자의 배향도가 보다 높아지는 것을 알아냈다.

[0224] 이 이유의 상세는 명확하지 않지만, 대략 이하와 같이 추정하고 있다. 즉, 고분자 액정 화합물 중에 적절한 쌍극자 모멘트에 의한 분자 간 상호작용이 작용함으로써, 액정의 배향하는 방향이 보다 균일해진다고 추측되며, 그 결과, 액정의 질서도가 높아져, 편광자의 배향도가 보다 높아진다고 생각된다.

[0225] 구체적으로는, 반복 단위 (21)에 있어서의 상기 전자 흡인성기(식 (LCP-21)에 있어서는 EWG)의 σ_p 값과, 고분자 액정 화합물 중의 반복 단위 (21)의 함유 비율(질량 기준)의 곱은, 0.020~0.150이 바람직하고, 0.050~0.130이 보다 바람직하며, 0.055~0.125가 특히 바람직하다. 상기 곱이 상기 범위 내이면, 편광자의 배향도가 보다 높아진다.

[0226] 반복 단위 (22)는, 메소젠기와 상기 메소젠기의 말단에 존재하는 σ_p 값이 0 이하인 기를 갖는다. 고분자 액정 화합물이 반복 단위 (22)를 가짐으로써, 고분자 액정 화합물 및 이색성 물질을 균일하게 배향할 수 있다.

[0227] 메소젠기는, 액정 형성에 기여하는 액정 분자의 주요 골격을 나타내는 기이며, 상세는 후술하는 식 (LCP-22)에 있어서의 MG로 설명하는 바와 같고, 그 구체에도 동일하다.

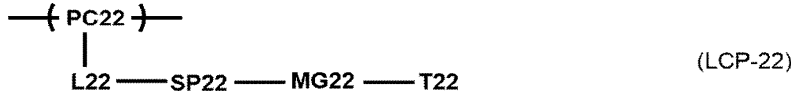
[0228] 상기 기는, 메소젠기의 말단에 위치하고 있으며, σ_p 값이 0 이하인 기이다. 상기 기(σ_p 값이 0 이하인 기)로서는, σ_p 값이 0인 수소 원자, 및, σ_p 값이 0보다 작은 후술하는 식 (LCP-22)에 있어서의 T22로 나타나는 기(전자 공여성기)를 들 수 있다. 상기 기 중, σ_p 값이 0보다 작은 기(전자 공여성기)의 구체에는, 후술하는 식 (LCP-22)에 있어서의 T22와 동일하다.

[0229] 상기 기의 σ_p 값은, 0 이하이며, 배향의 균일성이 보다 우수한 점에서, 0보다 작은 것이 바람직하고, -0.1 이하가 보다 바람직하며, -0.2 이하가 특히 바람직하다. 상기 기의 σ_p 값의 하한값은, -0.9 이상이 바람직하고,

-0.7 이상이 보다 바람직하다.

[0230] 반복 단위 (22)는, 측쇄에 메소젠기와 상기 메소젠기의 말단에 존재하는 σ_p 값이 0 이하인 기를 갖고 있으면, 특별히 한정되지 않지만, 액정의 배향의 균일성이 보다 높아지는 점에서, 상기 식 (LCP-21)로 나타나는 반복 단위에 해당하지 않으며, 하기 식 (PCP-22)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0231] [화학식 12]



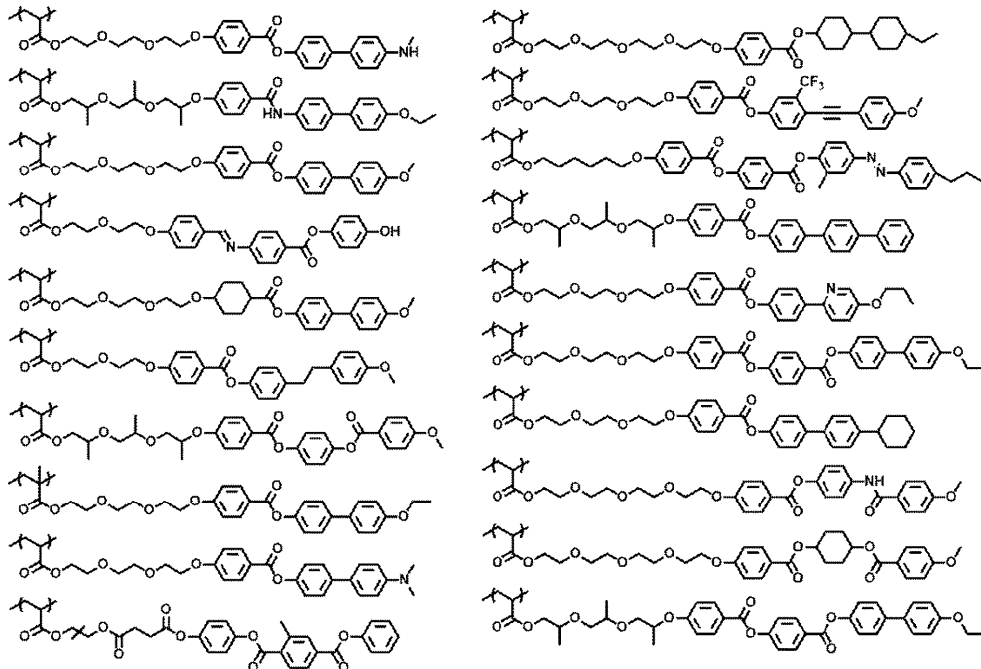
[0232] 식 (LCP-22) 중, PC22는 반복 단위의 주쇄를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 PC1과 동일한 구조를 나타내며, L22는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 L1과 동일한 구조를 나타내며, SP22는 스페이서기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 SP1과 동일한 구조를 나타내며, MG22는 메소젠 구조, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 메소젠기 MG1과 동일한 구조를 나타내고, T22는 하메트의 치환기 상수 σ_p 값이 0보다 작은 전자 공여성기를 나타낸다.

[0234] T22는, σ_p 값이 0보다 작은 전자 공여성기를 나타낸다. σ_p 값이 0보다 작은 전자 공여성기로서는, 하이드록시기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 및, 탄소수 1~10의 알킬아미노기 등을 들 수 있다.

[0235] T22의 주쇄의 원자수가 20 이하임으로써, 편광자의 배향도가 보다 향상된다. 여기에서, T22에 있어서의 "주쇄"란, MG22와 결합하는 가장 긴 분자쇄를 의미하며, 수소 원자는 T22의 주쇄의 원자수에 카운트하지 않는다. 예를 들면, T22가 n-뷰틸기인 경우에는 주쇄의 원자수는 4이며, T22가 sec-뷰틸기인 경우의 주쇄의 원자수는 3이다.

[0236] 이하에 있어서, 반복 단위 (22)의 일례를 나타내지만, 반복 단위 (22)는, 이하의 반복 단위에 한정되는 것은 아니다.

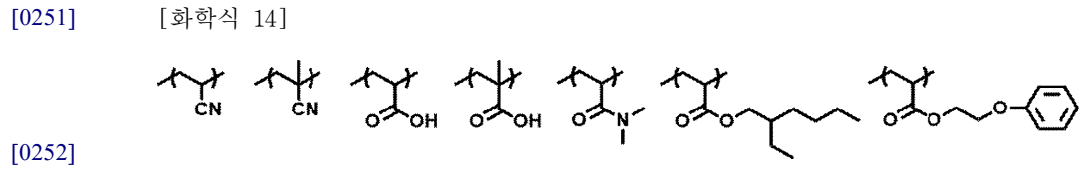
[0237] [화학식 13]



[0238] 반복 단위 (21)과 반복 단위 (22)는, 구조의 일부가 공통되어 있는 것이 바람직하다. 반복 단위끼리의 구조가 유사할수록, 액정이 균일하게 정렬된다고 추측된다. 이로써, 편광자의 배향도가 보다 높아진다.

[0240] 구체적으로는, 편광자의 배향도가 보다 높아지는 점에서, 식 (LCP-21)의 SP21과 식 (LCP-22)의 SP22가 동일 구조인 것, 식 (LCP-21)의 MG21과 식 (LCP-22)의 MG22가 동일 구조인 것, 및, 식 (LCP-21)의 L21과 식 (LCP-22)의 L22가 동일 구조인 것 중 적어도 1개를 충족시키는 것이 바람직하고, 2개 이상을 충족시키는 것이 보다 바람직하며, 모두를 충족시키는 것이 특히 바람직하다.

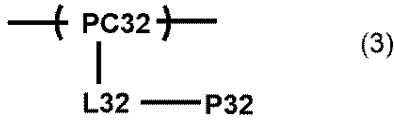
- [0241] 반복 단위 (22)의 함유량은, 배향의 균일성이 우수한 점에서, 고분자 액정 화합물의 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 55질량% 이상이 보다 바람직하며, 60질량% 이상이 특히 바람직하다.
- [0242] 반복 단위 (22)의 함유량의 상한값은, 배향도가 향상되는 점에서, 99질량% 이하가 바람직하고, 97질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0243] 반복 단위 (22)는, 고분자 액정 화합물 중에 있어서, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 고분자 액정 화합물이 반복 단위 (22)를 2종 이상 포함하면, 고분자 액정 화합물의 용매에 대한 용해성이 향상되는 것, 및, 액정상 전이 온도의 조정이 용이해지는 것 등의 이점이 있다. 반복 단위 (22)를 2종 이상 포함하는 경우에는, 그 합계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0244] 본 발명에 이용되는 고분자 액정 화합물은, 범용 용매에 대한 용해성을 향상시키는 관점에서, 메소젠을 함유하지 않는 반복 단위 (3)을 포함할 수 있다.
- [0245] 반복 단위 (3)의 구체예로서는, 가교성기(예를 들면, 에틸렌성 불포화기)를 포함하지 않는 반복 단위(이하, "반복 단위 (3-1)"이라고도 한다.), 및, 가교성기를 포함하는 반복 단위(이하, "반복 단위 (3-2)"라고도 한다.)를 들 수 있다.
- [0246] 반복 단위 (3-1)의 중합에 사용되는 모노머의 구체예로서는, 아크릴산, α -알킬아크릴산류(예를 들면, 메타크릴산, 이타콘산), 그들로부터 유도되는 에스터류 및 아마이드류(예를 들면, N-i-프로필아크릴아마이드, N-n-부틸아크릴아마이드, N-t-부틸아크릴아마이드, N,N-다이메틸아크릴아마이드, N-메틸메타크릴아마이드, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, 다이아세톤아크릴아마이드, 아크릴로일모폴린, N-메틸올아크릴아마이드, N-메틸올메타크릴아마이드, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 하이드록시에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-메틸-2-나이트로프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, t-펜틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-에톡시에톡시에틸아크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로에틸아크릴레이트, 2,2-다이메틸부틸아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, 에틸카비톨아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 사이클로헥실아크릴레이트, 사이클로펜틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 4-메틸-2-프로필펜틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로에틸메타크릴레이트, 하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, i-부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 2-노보닐메틸메타크릴레이트, 5-노보넨-2-일메틸메타크릴레이트, 다이메틸아미노에틸메타크릴레이트), 바이닐에스터류(예를 들면, 아세트산 바이닐), 말레산 또는 푸마르산으로부터 유도되는 에스터류(예를 들면, 말레산 다이메틸, 푸마르산 다이에틸), 말레이미드류(예를 들면, N-페닐말레이미드), 말레산, 푸마르산, p-스타이렌설포산, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴, 다이엔류(예를 들면, 부타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 아이소프렌), 방향족 바이닐 화합물(예를 들면, 스타이렌, p-클로로스타이렌, t-부틸스타이렌, α -메틸스타이렌), N-바이닐피롤리돈, N-바이닐옥사졸리돈, N-바이닐석신이미드, N-바이닐폼아마이드, N-바이닐-N-메틸폼아마이드, N-바이닐아세트아마이드, N-바이닐-N-메틸아세트아마이드, 1-바이닐이미다졸, 4-바이닐피리딘, 바이닐설포산, 바이닐설포산 나트륨, 알릴설포산 나트륨, 메틸릴설포산 나트륨, 바이닐리덴 클로라이드, 바이닐알킬에터류(예를 들면, 메틸바이닐에터), 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 및, 아이소부텐을 들 수 있다.
- [0247] 상기 모노머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0248] 상기 모노머 중에서도, 아크릴산, α -알킬아크릴산류, 그들로부터 유도되는 에스터류 및 아마이드류, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴, 및, 방향족 바이닐 화합물이 바람직하다.
- [0249] 상기 이외의 모노머로서는, 예를 들면, 리서치 디스클로저 No. 1955(1980년, 7월)에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.
- [0250] 이하에 있어서, 반복 단위 (3-1)의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- [0251] [화학식 14]



[0253] 반복 단위 (3-2)에 있어서, 가교성기의 구체예로서는, 상기 P1~P30으로 나타나는 기를 들 수 있으며, 바이닐기, 뷰타다이엔기, (메트)아크릴로일옥시기, (메트)아크릴아마이드기, 아세트산 바이닐기, 푸마르산 에스터기, 스타이릴기, 바이닐피롤리돈기, 무수 말레산, 말레이미드기, 바이닐에터기, 에폭시기, 옥세탄일기가 보다 바람직하다.

[0254] 반복 단위 (3-2)는, 중합이 용이한 점에서, 하기 식 (3)으로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

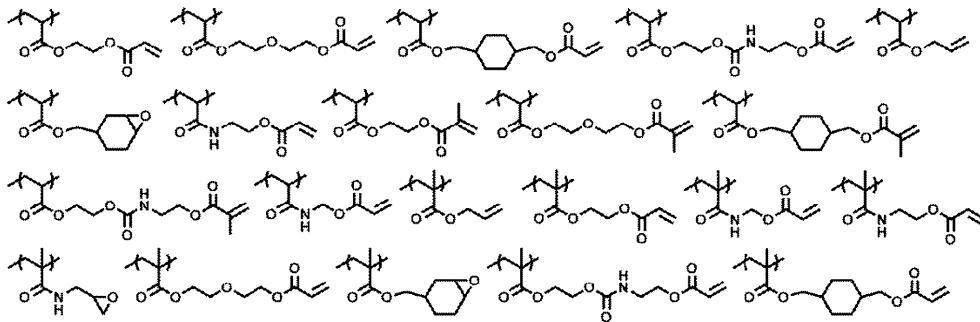
[0255] [화학식 15]



[0256] 상기 식 (3) 중, PC32는 반복 단위의 주쇄를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 PC1과 동일한 구조를 나타내며, L32는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 L1과 동일한 구조를 나타내며, P32는 상기 식 (W1) 중의 (P-1)~(P-30)으로 나타나는 기를 나타낸다.

[0258] 이하에 있어서, 반복 단위 (3-2)의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0259] [화학식 16]



[0260] 반복 단위 (3)의 함유량은, 고분자 액정 화합물의 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 50질량% 미만이며, 45질량% 이하가 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 바람직하다. 반복 단위 (3)의 함유량의 하한값은, 1질량% 이상이 바람직하고, 3질량% 이상이 보다 바람직하다. 반복 단위 (3)의 함유량이 50질량% 미만이면, 편광자층의 배향도가 보다 향상된다. 반복 단위 (3)의 함유량이 1질량% 이상이면, 고분자 액정 화합물의 용해성이 보다 향상된다.

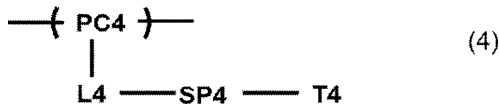
[0262] 반복 단위 (3)은, 고분자 액정 화합물 중에 있어서, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 반복 단위 (3)을 2종 이상 포함하는 경우에는, 그 합계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

[0263] 본 발명에 이용되는 고분자 액정 화합물은, 밀착성이나 면상 균일성의 관점을 향상시키는 관점에서, 분자쇄가 긴 유연한 구조(후술하는 식 (4)의 SP4)를 갖는 반복 단위 (4)를 포함할 수 있다. 이 이유에 대해서는 이하와 같이 추정하고 있다.

[0264] 즉, 이와 같은 분자쇄가 긴 유연한 구조를 포함함으로써, 고분자 액정 화합물을 구성하는 분자쇄끼리의 엉킴이 발생하기 쉬워져, 편광자층의 응집 파괴(구체적으로는, 편광자층 자체가 파괴되는 것)가 억제된다. 그 결과, 편광자층과, 하지(下地)층(예를 들면, 기재 또는 배향층)의 밀착성이 향상된다고 추측된다. 또, 면상 균일성의 저하는, 이색성 물질과 고분자 액정 화합물의 상용성이 낮기 때문에 발생한다고 생각된다. 즉, 이색성 물질과 고분자 액정 화합물은 상용성이 불충분하면, 석출되는 이색성 물질을 핵으로 하는 면상 불량(배향 결함)이 발생한다고 생각된다. 이에 대하여, 고분자 액정 화합물이 분자쇄가 긴 유연한 구조를 포함함으로써, 이색성 물질의 석출이 억제되어, 면상 균일성이 우수한 편광자층이 얻어졌다고 추측된다. 여기에서, 면상 균일성이 우수하다란, 고분자 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물이 하지층(예를 들면, 기재 또는 배향층) 상에서 멩쳐져 발생하는 배향 결함이 적은 것을 의미한다.

[0265] 상기 반복 단위 (4)는, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위이다.

[0266] [화학식 17]



[0267]

[0268] 상기 식 (4) 중, PC4는 반복 단위의 주쇄를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 PC1과 동일한 구조를 나타내며, L4는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 L1과 동일한 구조를 나타내며, SP4는 주쇄의 원자수가 10 이상인 알킬렌기를 나타내고, T4는 말단기를 나타내며, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 T1과 동일한 기를 나타낸다.

[0269] 상기 식 (4) 중, PC4의 구체에 및 적합 양태는, 식 (1)의 PC1과 동일하므로, 그 설명을 생략한다.

[0270] 상기 식 (4) 중, L4의 구체에 및 적합 양태는, 식 (1)의 L1과 동일하므로, 그 설명을 생략한다.

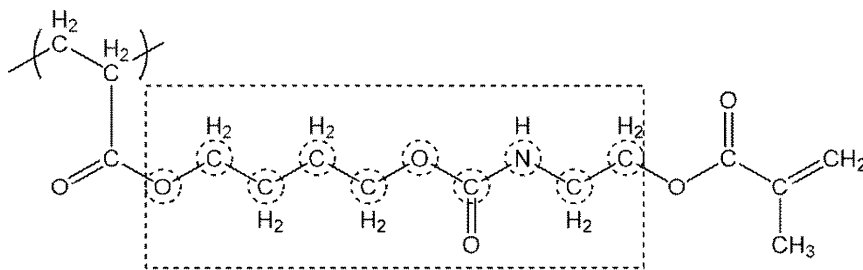
[0271] 식 (4) 중, SP4는, 주쇄의 원자수가 10 이상인 알킬렌기를 나타낸다. 단, SP4가 나타내는 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 $-\text{CH}_2-$ 는, 상술한 "SP-C"에 의하여 치환되어 있어도 되고, 특히, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{21})-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{S})-$, $-\text{C}(\text{R}^{22})=\text{C}(\text{R}^{23})-$, 알카인일렌기, $-\text{Si}(\text{R}^{24})(\text{R}^{25})-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}(\text{R}^{26})=\text{N}=\text{C}(\text{R}^{27})-$, $-\text{C}(\text{R}^{28})=\text{N}-$ 및 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 단, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{28}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기를 나타낸다. 또, SP4가 나타내는 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 $-\text{CH}_2-$ 에 포함되는 수소 원자는, 상술한 "SP-H"에 의하여 치환되어 있어도 된다.

[0272] SP4는, 주쇄의 원자수가 10 이상인 알킬렌기를 나타내며, 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 $-\text{CH}_2-$ 는 상술한 "SP-C"에 의하여 치환되어 있어도 되고, 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 $-\text{CH}_2-$ 에 포함되는 수소 원자는 상술한 "SP-H"에 의하여 치환되어 있어도 된다.

[0273] SP4의 주쇄의 원자수는, 밀착성 및 면상 균일성 중 적어도 일방이 보다 우수한 광흡수 이방성막이 얻어지는 점에서, 10 이상이 바람직하고, 15 이상이 보다 바람직하다. 또, SP4의 주쇄의 원자수의 상한은, 배향도가 보다 우수한 편광자가 얻어지는 점에서, 70 이하가 바람직하고, 60 이하가 보다 바람직하며, 50 이하가 특히 바람직하다.

[0274] 여기에서, SP4에 있어서의 "주쇄"란, L4와 T4를 직접 연결하기 위하여 필요한 부분 구조를 의미하며, "주쇄의 원자수"란, 상기 부분 구조를 구성하는 원자의 개수를 의미한다. 환언하면, SP4에 있어서의 "주쇄"는, L4와 T4를 연결하는 원자의 수가 최단인 되는 부분 구조이다. 예를 들면, SP4가 3,7-다이메틸테칸일기인 경우의 주쇄의 원자수는 10이며, SP4가 4,6-다이메틸도데칸일기의 경우의 주쇄의 원자수는 12이다. 또, 하기 식 (4-1)에 있어서는, 점선의 사각형으로 나타내는 프레임 내가 SP4에 상당하며, SP4의 주쇄의 원자수(점선의 원으로 둘러싼 원자의 합계수에 상당)는 10이다.

[0275] [화학식 18]



(4-1)

[0276]

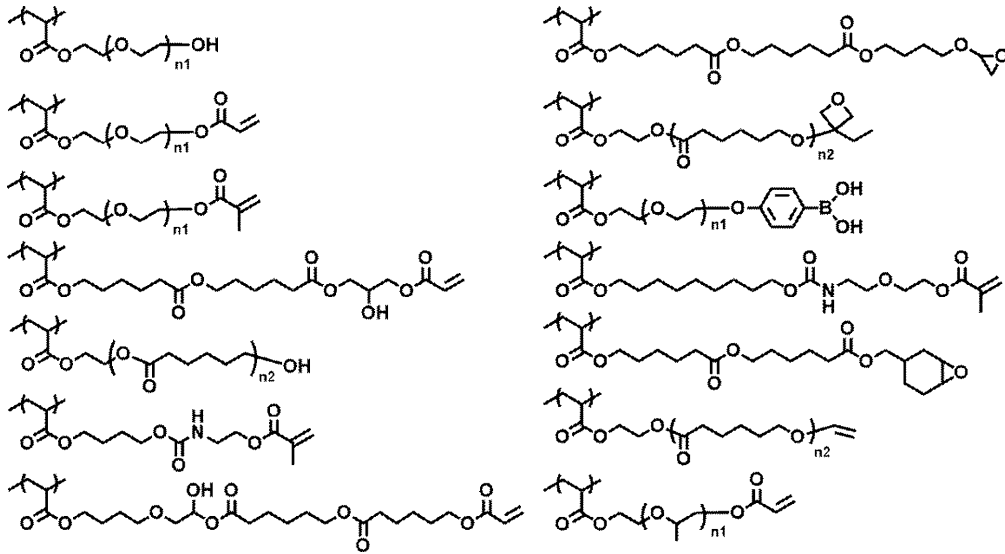
[0277] SP4가 나타내는 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다.

[0278] SP4가 나타내는 알킬렌기의 탄소수(알킬렌기의 탄소가 주쇄의 "SP-C"에 의하여 치환되어 있는 경우는 주쇄의 원

자수)는, 배향도가 보다 우수한 광흡수 이방성막이 얻어지는 점에서, 10~80이 바람직하고, 15~80이 바람직하다.

- [0279] SP4가 나타내는 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 -CH₂-는, 밀착성 및 면상 균일성이 보다 우수한 편광자층이 얻어지는 점에서, 상술한 "SP-C"에 의하여 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0280] 또, SP4가 나타내는 알킬렌기를 구성하는 -CH₂-가 복수 존재하는 경우, 밀착성 및 면상 균일성이 보다 우수한 편광자층이 얻어지는 점에서, 복수의 -CH₂-의 일부만이 상술한 "SP-C"에 의하여 치환되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0281] "SP-C" 중, -O-, -S-, -N(R²¹)-, -C(=O)-, -C(=S)-, -C(R²²)=C(R²³)-, 알카인일렌기, -Si(R²⁴)(R²⁵)-, -N=N-, -C(R²⁶)=N-N=C(R²⁷)-, -C(R²⁸)=N- 및 -S(=O)₂-가 바람직하고, 밀착성 및 면상 균일성이 보다 우수한 편광자층이 얻어지는 점에서, -O-, -N(R²¹)-, -C(=O)- 및 -S(=O)₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기가 더 바람직하며, -O-, -N(R²¹)- 및 -C(=O)-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기가 특히 바람직하다.
- [0282] 특히, SP4는, 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 -CH₂-가 -O-에 의하여 치환된 옥시알킬렌 구조, 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 -CH₂-CH₂-가 -O- 및 -C(=O)-에 의하여 치환된 에스터 구조, 및, 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 -CH₂-CH₂-CH₂-가 -O-, -C(=O)- 및 -NH-에 의하여 치환된 유레테인 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 기인 것이 바람직하다.
- [0283] SP4가 나타내는 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 -CH₂-에 포함되는 수소 원자는, 상술한 "SP-H"에 의하여 치환되어 있어도 된다. 이 경우, -CH₂-에 포함되는 수소 원자의 1개 이상이 "SP-H"에 의하여 치환되어 있으면 된다. 즉, -CH₂-에 포함되는 수소 원자의 1개만이 "SP-H"에 의하여 치환되어 있어도 되고, -CH₂-에 포함되는 수소 원자의 모두(2개)가 "SP-H"에 의하여 치환되어 있어도 된다.
- [0284] "SP-H" 중, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 수산기, 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬기, 탄소수 1~10의 분기상의 알킬기, 및, 탄소수 1~10의 할로젠화 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기인 것이 바람직하고, 수산기, 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬기 및 탄소수 1~10의 분기상의 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기가 더 바람직하다.
- [0285] T4는, 가교성기인 것이 바람직하고, 상기 식 (W1) 중의 상기 식 (P-1)~(P-30)으로 나타나는 기가 보다 바람직하며, 바이닐기, 뷰타다이엔기, (메트)아크릴로일옥시기, (메트)아크릴아마이드기, 아세트산 바이닐기, 푸마르산 에스터기, 스타이릴기, 바이닐피롤리돈기, 무수 말레산, 말레이미드기, 바이닐에터기, 에폭시기, 옥세탄일기가 더 바람직하고, (메트)아크릴로일옥시기, 에폭시기, 옥세탄일기가 보다 한층 바람직하며, (메트)아크릴로일옥시기가 특히 바람직하다.
- [0286] 에폭시기는, 에폭시사이클로알킬기여도 되며, 에폭시사이클로알킬기에 있어서의 사이클로알킬기 부분의 탄소수는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 3~15가 바람직하고, 5~12가 보다 바람직하며, 6(즉, 에폭시사이클로알킬기가 에폭시사이클로헥실기인 경우)이 특히 바람직하다.
- [0287] 옥세탄일기의 치환기로서는, 탄소수 1~10의 알킬기를 들 수 있으며, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 탄소 1~5의 알킬기가 바람직하다. 옥세탄일기의 치환기로서의 알킬기는, 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서 직쇄상인 것이 바람직하다.
- [0288] 반복 단위 (4)의 구체예로서는, 예를 들면 이하의 구조를 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 구체예에 있어서, n1은 2 이상의 정수를 나타내고, n2는 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0289] [화학식 19]



[0290]

[0291] 반복 단위 (4)의 함유량은, 고분자 액정 화합물이 갖는 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 1~40질량%가 바람직하고, 2~35질량%가 보다 바람직하다. 반복 단위 (4)의 함유량이 2질량% 이상(보다 바람직하게는 10질량% 이상)이면, 밀착성이 보다 우수한 편광자층이 얻어진다. 또, 반복 단위 (4)의 함유량이 20질량% 이하이면, 면상 균일성이 보다 우수한 편광자층이 얻어진다.

[0292] 반복 단위 (4)는, 고분자 액정 화합물 중에 있어서, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 반복 단위 (4)가 2종 이상 포함되는 경우, 상기 반복 단위 (4)의 함유량은, 반복 단위 (4)의 함유량의 합계를 의미한다.

[0293] 고분자 액정 화합물은, 면상 균일성의 관점에서, 다관능 모노머를 중합하여 도입되는 반복 단위 (5)를 포함할 수 있다. 특히 배향도의 저하를 억제하면서 면상 균일성을 향상시키기 위해서는, 이 다관능 모노머를 중합하여 도입되는 반복 단위 (5)를, 분자 액정 화합물이 갖는 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 10질량% 이하 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 반복 단위 (5)를 10질량% 이하 포함함으로써 배향도의 저하를 억제하면서 면상 균일성을 향상시키는 이유로서는 이하와 같이 추정하고 있다.

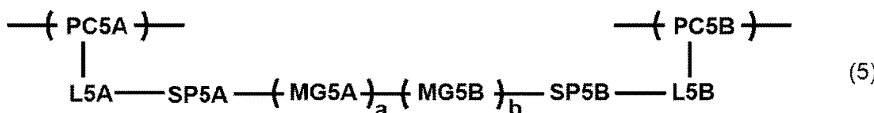
[0294] 반복 단위 (5)는, 다관능 모노머를 중합하여, 고분자 액정 화합물에 도입되는 단위이다. 그 때문에, 고분자 액정 화합물에는, 반복 단위 (5)에 의하여 3차원 가교 구조를 형성한 고분자량체가 포함되어 있다고 생각된다. 여기에서, 반복 단위 (5)의 함유량은 적기 때문에, 반복 단위 (5)를 포함하는 고분자량체의 함유율은 적다고 생각된다.

[0295] 이와 같이 3차원 가교 구조를 형성한 고분자량체가 약간 존재함으로써, 조성물의 뭉침이 억제되어, 면상 균일성이 우수한 편광자층이 얻어졌다고 추측된다.

[0296] 또, 고분자량체의 함유량이 적기 때문에, 배향도의 저하가 억제된다는 효과를 유지할 수 있었다고 추측된다.

[0297] 상기 다관능 모노머를 중합하여 도입되는 반복 단위 (5)는, 하기 식 (5)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0298] [화학식 20]



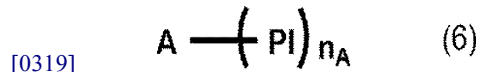
[0299]

[0300] 식 (5) 중, PC5A 및 PC5B는 각각 독립적으로 반복 단위의 주쇄를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 PC1과 동일한 구조를 나타내며, L5A 및 L5B는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 L1과 동일한 구조를 나타내며, SP5A 및 SP5B는 각각 독립적으로 스페이서기를 나타내고, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 SP1과 동일한 구조를 나타내며, MG5A 및 MG5B는 각각 독립적으로 메소젠기, 보다 구체적으로는 상기 식 (1) 중의 MG1과 동일한 구조를 나타내고, a 및 b는 각각 독립적으로 0

또는 1의 정수를 나타낸다.

- [0301] PC5A 및 PC5B는, 동일한 기여도 되고, 서로 상이한 기여도 되지만, 편광자의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 동일한 기인 것이 바람직하다.
- [0302] L5A 및 L5B는, 모두 단결합이어도 되고, 동일한 기여도 되며, 서로 상이한 기여도 되지만, 편광자의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 모두 단결합 또는 동일한 기인 것이 바람직하고, 동일한 기인 것이 보다 바람직하다.
- [0303] SP5A 및 SP5B는, 모두 단결합이어도 되고, 동일한 기여도 되며, 서로 상이한 기여도 되지만, 편광자의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 모두 단결합 또는 동일한 기인 것이 바람직하고, 동일한 기인 것이 보다 바람직하다.
- [0304] 여기에서, 식 (5)에 있어서의 동일한 기인, 각 기가 결합하는 방향을 불문하고 화학 구조가 동일하다는 의미이며, 예를 들면, SP5A가 $^*-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-^{**}$ (*는 L5A와의 결합 위치를 나타내고, **는 MG5A와의 결합 위치를 나타낸다.)이며, SP5B가 $^*-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-^{**}$ (*는 MG5B와의 결합 위치를 나타내고, **는 L5B와의 결합 위치를 나타낸다.)인 경우도, 동일한 기이다.
- [0305] a 및 b는 각각 독립적으로, 0 또는 1의 정수이며, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 1인 것이 바람직하다.
- [0306] a 및 b는, 동일해도 되고, 상이해도 되지만, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 모두 1인 것이 바람직하다.
- [0307] a 및 b의 합계는, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 1 또는 2인 것이 바람직하고(즉, 식 (5)로 나타나는 반복 단위가 메소젠기를 갖는 것), 2인 것이 보다 바람직하다.
- [0308] $-(\text{MG5A})_a-(\text{MG5B})_b$ 로 나타나는 부분 구조는, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 환상 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점에서, $-(\text{MG5A2})_a-(\text{MG5B})_b$ 로 나타나는 부분 구조에 있어서의 환상 구조의 개수는, 2개 이상이 바람직하고, 2~8개가 보다 바람직하며, 2~6개가 더 바람직하고, 2~4개가 특히 바람직하며, 3~4개가 가장 바람직하다.
- [0309] MG5A 및 MG5B가 나타내는 메소젠기는 각각 독립적으로, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 환상 구조를 1개 이상 포함하는 것이 바람직하며, 2~4개 포함하는 것이 바람직하고, 2~3개 포함하는 것이 보다 바람직하며, 2개 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0310] 환상 구조의 구체예로서는, 방향족 탄화 수소기, 복소환기, 및 지환식기를 들 수 있으며, 이들 중에서도 방향족 탄화 수소기가 바람직하다.
- [0311] MG5A 및 MG5B는, 동일한 기여도 되고, 서로 상이한 기여도 되지만, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점에서, 동일한 기인 것이 바람직하다.
- [0312] MG5A 및 MG5B가 나타내는 메소젠기로서는, 액정성의 발현, 액정상 전이 온도의 조정, 원료 입수성 및 합성 적성이라는 관점, 및, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 식 (1) 중의 메소젠기 MG1과 동일한 구조인 것이 바람직하다.
- [0313] 특히, 반복 단위 (5)는, PC5A와 PC5B가 동일한 기이며, L5A와 L5B가 모두 단결합 또는 동일한 기이고, SP5A와 SP5B가 모두 단결합 또는 동일한 기이며 MG5A와 MG5B가 동일한 기인 것이 바람직하다. 이로써, 편광자층의 배향도가 보다 향상된다.
- [0314] 반복 단위 (5)의 함유량은, 고분자 액정 화합물이 갖는 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 10질량% 이하이며, 본 발명의 효과가 보다 발휘되는 점에서, 0.001~5질량%가 바람직하고, 0.05~3질량%가 보다 바람직하다.
- [0315] 반복 단위 (5)는, 고분자 액정 화합물 중에 있어서, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 반복 단위 (5)를 2종 이상 포함하는 경우에는, 그 합계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0316] 고분자 액정 화합물은, 별형 폴리머여도 된다. 본 발명에 있어서의 별형 폴리머란, 핵을 기점으로 하여 뻗는 폴리머쇄를 3개 이상 갖는 폴리머를 의미하며, 구체적으로는, 하기 식 (6)으로 나타난다.
- [0317] 고분자 액정 화합물로서 식 (6)으로 나타나는 별형 폴리머는, 고용해성(용매에 대한 용해성이 우수한 것)이면서, 배향도가 높은 편광자층을 형성할 수 있다.

[0318] [화학식 21]



[0320] 식 (6) 중, n_A 는, 3 이상의 정수를 나타내고, 4 이상의 정수가 바람직하다. n_A 의 상한값은, 이에 한정되지 않지만, 통상 12 이하이며, 6 이하가 더 바람직하다.

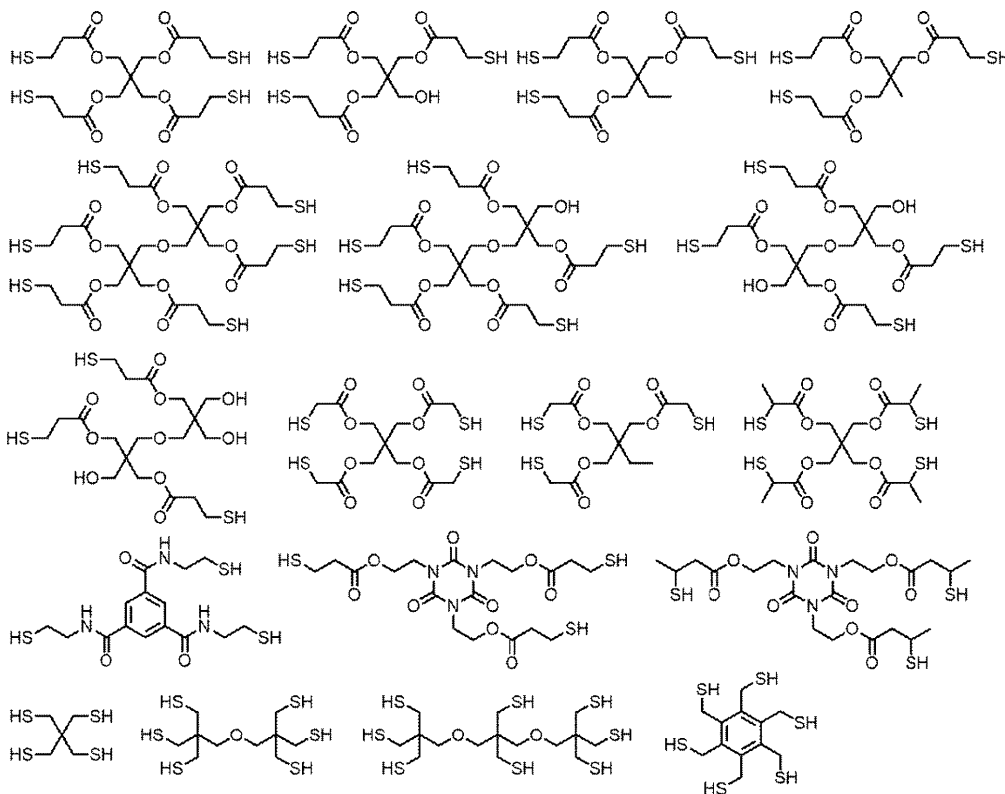
[0321] 복수의 PI는 각각 독립적으로, 상기 식 (1), (21), (22), (3), (4), (5)로 나타나는 반복 단위 중 어느 하나를 포함하는 폴리머쇄를 나타낸다. 단, 복수의 PI 중 적어도 하나는, 상기 식 (1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 폴리머쇄를 나타낸다.

[0322] A는, 별형 폴리머의 핵이 되는 원자단을 나타낸다. A의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-074280호의 [0052]~[0058]단락, 일본 공개특허공보 2012-189847호의 [0017]~[0021]단락, 일본 공개특허공보 2013-031986호의 [0012]~[0024]단락, 일본 공개특허공보 2014-104631호의 [0118]~[0142]단락 등에 기재된 다관능 싸이올 화합물의 싸이올기로부터 수소 원자를 제거한 구조를 들 수 있다. 이 경우, A와 PI는, 설파이드 결합에 의하여 결합된다.

[0323] A의 유래가 되는 상기 다관능 싸이올 화합물의 싸이올기의 수는, 3개 이상이 바람직하고, 4 이상이 보다 바람직하다. 다관능 싸이올 화합물의 싸이올기의 수의 상한값은, 통상 12 이하이며, 6 이하가 보다 바람직하다.

[0324] 다관능 싸이올 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0325] [화학식 22]



[0326] 고분자 액정 화합물은, 배향도를 보다 향상시키는 관점에서, 서모트로픽성 액정이고, 또한, 결정성 고분자여도 된다.

[0328] (서모트로픽 액정)

[0329] 서모트로픽 액정이란, 온도 변화에 의하여 액정상으로의 전이를 나타내는 액정이며, 네마틱상 및 스멕틱상 중 어느 것을 나타내도 되지만, 편광자층의 배향도가 보다 높아지고, 또한, 헤이즈가 보다 관찰되기 어려워지는(헤이즈가 보다 양호해지는) 이유에서, 적어도 네마틱상을 나타내는 것이 바람직하다.

[0330] 네마틱상을 나타내는 온도 범위는, 편광자층의 배향도가 보다 높아지고, 또한, 헤이즈가 보다 관찰되기 어려워

지는 점에서, 실온(23℃)~450℃인 것이 바람직하며, 취급이나 제조 적성의 관점에서, 30℃~400℃인 것이 보다 바람직하다.

- [0331] (결정성 고분자)
- [0332] 결정성 고분자란, 온도 변화에 의하여 결정층으로의 전이를 나타내는 고분자이다. 결정성 고분자는 결정층으로의 전이 외에 유리 전이를 나타내는 것이어도 된다.
- [0333] 고분자 액정 화합물은, 편광자층의 배향도가 보다 높아지고, 또한, 헤이즈가 보다 관찰되기 어려워지는 점에서, 가열했을 때에 결정상으로부터 액정상으로의 전이를 갖는(도중에 유리 전이가 있어도 된다) 고분자 액정 화합물, 또는, 가열에 의하여 액정 상태로 한 후에 온도를 하강시켰을 때에 결정상으로의 전이(도중에 유리 전이가 있어도 된다)를 갖는 고분자 액정 화합물인 것이 바람직하다.
- [0334] 또한, 고분자 액정 화합물의 결정성의 유무는 이하와 같이 평가한다.
- [0335] 광학 현미경(Nikon사제 ECLIPSE E600 POL)의 2매의 편광자를 서로 직교하도록 배치하고, 2매의 편광자의 사이에 샘플대(臺)를 세팅한다. 그리고, 고분자 액정 화합물을 슬라이드 유리에 소량 올리고, 샘플대 상에 둔 핫스테이지 상에 슬라이드 유리를 세팅한다. 샘플의 상태를 관찰하면서, 고분자 액정 화합물이 액정성을 나타내는 온도까지 핫스테이지의 온도를 올려, 고분자 액정 화합물을 액정 상태로 한다. 고분자 액정 화합물이 액정 상태가 된 후, 핫스테이지의 온도를 서서히 강하시키면서 액정상 전이의 거동을 관찰하고, 액정상 전이의 온도를 기록한다. 또한, 고분자 액정 화합물이 복수의 액정상(예를 들면 네마틱상과 스멕틱상)을 나타내는 경우, 그 전이 온도도 모두 기록한다.
- [0336] 다음으로, 고분자 액정 화합물의 샘플 약 5mg을 알루미늄 팬에 넣고 덮개를 덮어, 시차 주사 열량계(DSC)에 세팅한다(레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용). 상기에서 측정된 고분자 액정 화합물이 액정상을 나타내는 온도까지 가열하고, 그 후, 온도를 1분 유지한다. 그 후, 10℃/분의 속도로 강온시키면서, 열량 측정을 행한다. 얻어진 열량의 스펙트럼으로부터 발열 피크를 확인한다.
- [0337] 그 결과, 액정상 전이의 온도 이외의 온도에서 발열 피크가 관측된 경우는, 그 발열 피크가 결정화에 의한 피크이며, 고분자 액정 화합물은 결정성을 갖는다고 할 수 있다.
- [0338] 한편, 액정상 전이의 온도 이외의 온도에서 발열 피크가 관측되지 않았던 경우는, 고분자 액정 화합물은 결정성을 갖지 않는다고 할 수 있다.
- [0339] 결정성 고분자를 얻는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 구체예로서는, 상기 반복 단위 (1)을 포함하는 고분자 액정 화합물을 이용하는 방법이 바람직하고, 그중에서도, 상기 반복 단위 (1)을 포함하는 고분자 액정 화합물 중의 적합한 양태를 이용하는 방법이 보다 바람직하다.
- [0340] (결정화 온도)
- [0341] 상술한 바와 같이, 고분자 액정 화합물은, 결정화 고분자인 것이 바람직하다. 결정화 온도는, 편광자층의 배향도가 보다 높아지고, 또한, 헤이즈가 보다 관찰되기 어려워지는 점에서, -50℃ 이상 150℃ 미만인 것이 바람직하고, 그중에서도 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, -20℃ 이상 120℃ 미만인 것이 더 바람직하며, 그중에서도 95℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 고분자 액정 화합물의 결정화 온도는, 편광자층의 헤이즈를 줄이는 관점에서, 150℃ 미만인 것이 바람직하다.
- [0342] 또한, 결정화 온도는, 상술한 DSC에 있어서의 결정화에 의한 발열 피크의 온도이다.
- [0343] (분자량)
- [0344] 고분자 액정 화합물의 중량 평균 분자량(Mw)은, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점, 및/또는, 고분자 액정 화합물의 취급이 용이해지는 점에서, 1000~500000이 바람직하고, 2000~300000이 보다 바람직하다.
- [0345] 특히, 도포 시의 크랙 억제에 관점에서, 고분자 액정 화합물의 중량 평균 분자량(Mw)은, 10000 이상이 바람직하고, 10000~300000이 보다 바람직하다.
- [0346] 또, 배향도의 온도 래티튜드의 관점에서, 고분자 액정 화합물의 중량 평균 분자량(Mw)은, 10000 미만이 바람직하고, 2000 이상 10000 미만이 보다 바람직하다.
- [0347] 여기에서, 본 발명에 있어서의 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량은, 젤 침투 크로마토그래프(GPC)법에 의하여

측정된 값이다.

- [0348] · 용매(용리액): N-메틸피롤리돈
- [0349] · 장치명: TOSOH HLC-8220GPC
- [0350] · 칼럼: TOSOH TSKgel Super AWM-H(6mm×15cm)를 3개 접속하여 사용
- [0351] · 칼럼 온도: 25℃
- [0352] · 시료 농도: 0.1질량%
- [0353] · 유속: 0.35mL/min
- [0354] · 교정 곡선: TOSOH제 TSK 표준 폴리스타이렌 Mw=2800000~1050(Mw/Mn=1.03~1.06)까지의 7샘플에 의한 교정 곡선을 사용
- [0355] 고분자 액정 화합물의 액정성은, 네마틱성 및 스멕틱성 중 어느 것을 나타내도 되지만, 적어도 네마틱성을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0356] 네마틱상을 나타내는 온도 범위는, 0~450℃인 것이 바람직하고, 취급이나 제조 적성의 관점에서, 30~400℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0357] 고분자 액정 화합물의 함유량은, 조성물 중의 고형분 100질량%에 대하여, 25~98질량%가 바람직하고, 30~97질량%가 보다 바람직하며, 35~96질량%가 더 바람직하다. 고분자 액정 화합물의 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 편광자층의 배향도가 보다 향상된다.
- [0358] [저분자 액정 화합물]
- [0359] 제1 실시형태의 조성물에 포함되는 저분자 액정 화합물은, 하기 식 (LC)로 나타나는 화합물이다.
- [0360] [화학식 23]
- [0361] **Q1—SPL1—ML—SPL2—Q2 (LC)**
- [0362] 식 (LC) 중, Q1 및 Q2는 각각 독립적으로 가교성기 또는 말단기를 나타내고, SPL1 및 SPL2는 각각 독립적으로 스페이서기를 나타내며, ML은 메소젠기를 나타내고, Q1 및 Q2 중 적어도 일방은 가교성기이다. 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, Q1 및 Q2는, 양방 모두 가교성기인 것이 바람직하다.
- [0363] SPL1의 logP값을 나타내는 logP(SPL1) 및 ML의 logP값을 나타내는 logP(ML)은, 하기 식 (13)의 관계를 충족시키며, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 하기 식 (13')의 관계를 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0364] $|\log P(\text{ML}) - \log P(\text{SPL1})| \geq 4.0$ (13)
- [0365] $|\log P(\text{ML}) - \log P(\text{SPL1})| \geq 4.5$ (13')
- [0366] 여기에서, SPL1의 분자 길이를 나타내는 D(SPL1)과, SPL2의 분자 길이를 나타내는 D(SPL2)는, 하기 식 (20)의 관계를 충족시킨다.
- [0367] $D(\text{SPL1}) \geq D(\text{SPL2})$ (20)
- [0368] SPL1은, 상기 식 (1) 중의 SP1과 동일한 구조를 나타내기 때문에, 그 설명을 생략한다. 또, SPL1은, SP1과 동일한 구조인 것이 바람직하다.
- [0369] ML은, 상기 식 (1) 중의 MG1과 동일한 구조를 나타내기 때문에, 그 설명을 생략한다. 또, ML은, MG1과 동일한 구조인 것이 바람직하다.
- [0370] Q1 및 Q2는 각각 독립적으로, 상기 식 (W1) 중의 Q와 동일한 구조를 나타내기 때문에, 그 설명을 생략한다.
- [0371] 가교성기의 바람직한 양태로서는, 라디칼 중합성기, 또는 양이온 중합성기인 것을 들 수 있으며, 라디칼 중합성기로서는, 상기 식 (P-1)로 나타나는 바이닐기, 상기 식 (P-2)로 나타나는 뷰타다이엔기, 상기 식 (P-4)로 나타나는 (메트)아크릴로일옥시기, 상기 식 (P-5)로 나타나는 (메트)아크릴아마이드기, 상기 식 (P-6)으로 나타나는 아세트산 바이닐기, 상기 식 (P-7)로 나타나는 푸마르산 에스터기, 상기 식 (P-8)로 나타나는 스타이릴기, 상기 식 (P-9)로 나타나는 바이닐피롤리돈기, 상기 식 (P-11)로 나타나는 무수 말레산, 및, 상기 식 (P-12)로 나타나는

는 말레이미드기가 바람직하고, 양이온 중합성기로서는, 상기 식 (P-18)로 나타나는 바이닐에터기, 상기 식 (P-19)로 나타나는 에폭시기, 및, 상기 식 (P-20)으로 나타나는 옥세탄일기가 바람직하다. 그중에서도, 라디칼 중합성기인 (메트)아크릴로일옥시기가 특히 바람직하다.

[0372] SPL2는, 상기 식 (1) 중의 SP1과 동일한 구조를 나타내기 때문에, 그 설명을 생략한다.

[0373] SPL2의 logP값을 나타내는 logP(SPL2)는, 하기 식 (31)을 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (31')을 충족시키는 것이 보다 바람직하다.

[0374] $\log P(\text{SPL2}) \leq 1.5$ (31)

[0375] $\log P(\text{SPL2}) \leq 1.0$ (31')

[0376] 또, SPL2의 분자 길이를 나타내는 D(SPL2)는, 하기 식 (41)을 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (41')을 충족시키는 것이 보다 바람직하다.

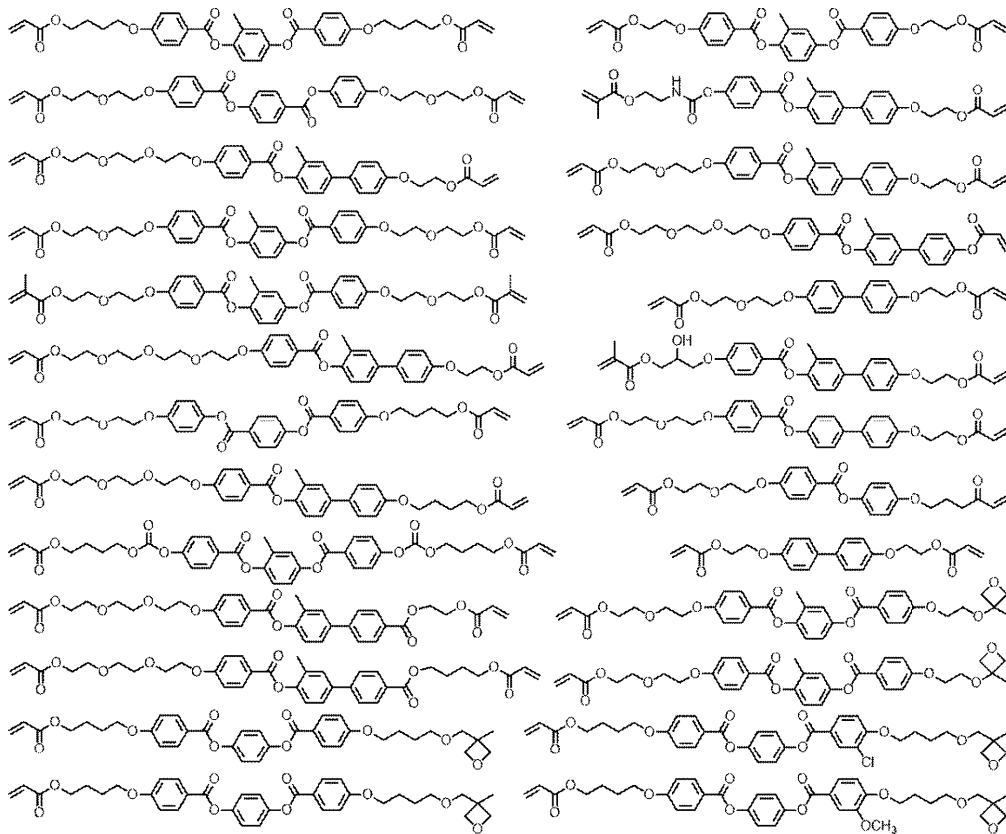
[0377] $D(\text{SPL2}) \leq 7.0 \text{ \AA}$ (41)

[0378] $D(\text{SPL2}) \leq 4.0 \text{ \AA}$ (41')

[0379] 이와 같이 SPL2의 logP값이나 스페이서 구조의 길이를 조정함으로써, 배향도 및 밀착성의 양립에 유리해진다.

[0380] 저분자 액정 화합물로서는, 구체적으로는 이하에 나타내는 구조를 들 수 있지만, 저분자 액정 화합물은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0381] [화학식 24]



[0382] 저분자 액정 화합물의 액정성은, 네마틱성 및 스멕틱성 중 어느 것을 나타내도 된다. 액정성을 나타내는 온도 범위는, 취급이나 제조 적성의 관점에서, 실온(23℃)~300℃가 바람직하고, 40~250℃인 것이 보다 바람직하다.

[0384] 저분자 액정 화합물의 함유량은, 조성물 중의 고형분 100질량%에 대하여, 1~60질량%가 바람직하고, 2~55질량%가 보다 바람직하며, 3~50질량%가 특히 바람직하다. 저분자 액정 화합물의 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 편광자층의 배향도와 밀착성이 보다 향상된다.

[0385] [이색성 물질]

- [0386] 본 발명의 조성물이 함유하는 이색성 물질은, 특별히 한정되지 않고, 가시광 흡수 물질(이색성 색소), 발광 물질(형광 물질, 인광 물질), 자외선 흡수 물질, 적외선 흡수 물질, 비선형 광학 물질, 카본 나노 튜브, 및 무기 물질(예를 들면 양자 로드) 등을 들 수 있으며, 종래 공지 이색성 물질(이색성 색소)을 사용할 수 있다.
- [0387] 구체적으로는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-228706호의 [0067]~[0071]단락, 일본 공개특허공보 2013-227532호의 [0008]~[0026]단락, 일본 공개특허공보 2013-209367호의 [0008]~[0015]단락, 일본 공개특허공보 2013-14883호의 [0045]~[0058]단락, 일본 공개특허공보 2013-109090호의 [0012]~[0029]단락, 일본 공개특허공보 2013-101328호의 [0009]~[0017]단락, 일본 공개특허공보 2013-37353호의 [0051]~[0065]단락, 일본 공개특허공보 2012-63387호의 [0049]~[0073]단락, 일본 공개특허공보 평11-305036호의 [0016]~[0018]단락, 일본 공개특허공보 2001-133630호의 [0009]~[0011]단락, 일본 공개특허공보 2011-215337호의 [0030]~[0169], 일본 공개특허공보 2010-106242호의 [0021]~[0075]단락, 일본 공개특허공보 2010-215846호의 [0011]~[0025]단락, 일본 공개특허공보 2011-048311호의 [0017]~[0069]단락, 일본 공개특허공보 2011-213610호의 [0013]~[0133]단락, 일본 공개특허공보 2011-237513호의 [0074]~[0246]단락, 일본 공개특허공보 2016-006502호의 [0005]~[0051]단락, 국제 공개공보 제2016/060173호의 [0005]~[0041]단락, 국제 공개공보 2016/136561호의 [0008]~[0062]단락, 국제 공개공보 제2017/154835호의 [0014]~[0033]단락, 국제 공개공보 제2017/154695호의 [0014]~[0033]단락, 국제 공개공보 제2017/195833호의 [0013]~[0037]단락, 국제 공개공보 제2018/164252호의 [0014]~[0034]단락 등에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0388] 본 발명에 있어서는, 2종 이상의 이색성 물질을 병용해도 되고, 예를 들면, 형성되는 편광자를 흑색에 가깝게 하는 관점에서, 파장 370~550nm의 범위에 극대 흡수 파장을 갖는 적어도 1종의 이색성 물질과, 파장 500~700nm의 범위에 극대 흡수 파장을 갖는 적어도 1종의 이색성 물질을 병용하는 것이 바람직하다.
- [0389] 본 발명에 있어서는, 이색성 물질의 함유량은, 형성되는 편광자의 배향도가 보다 높아지며, 내열성이 보다 향상되는 이유에서, 조성물 중의 고형분 100질량%에 대하여 1~80질량%인 것이 바람직하고, 2~70질량%인 것이 보다 바람직하며, 3~60질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0390] [용매]
- [0391] 본 발명의 조성물은, 작업성 등의 관점에서, 용매를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0392] 용매로서는, 예를 들면, 케톤류(예를 들면, 아세톤, 2-뷰탄온, 메틸아이소뷰틸케톤, 사이클로펜탄온, 및 사이클로헥산온 등), 에터류(예를 들면, 다이옥세인, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 다이옥솔레인, 테트라하이드로피리달코올, 및, 사이클로펜틸메틸에터 등), 지방족 탄화 수소류(예를 들면, 헥세인 등), 지환식 탄화 수소류(예를 들면, 사이클로헥세인 등), 방향족 탄화 수소류(예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및, 트라이메틸벤젠 등), 할로젠화 탄소류(예를 들면, 다이클로로메테인, 트라이클로로메테인(클로로폼), 다이클로로에테인, 다이클로로벤젠, 및, 클로로톨루엔 등), 에스터류(예를 들면, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 및, 아세트산 뷰틸, 탄산 다이에틸 등), 알코올류(예를 들면, 에탄올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 및, 사이클로헥산올 등), 셀로솔브류(예를 들면, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 및, 1,2-다이메톡시에테인 등), 셀로솔브아세테이트류, 실록사이드류(예를 들면, 다이메틸실록사이드 등), 아마이드류(예를 들면, 다이메틸폼아마이드, 및, 다이메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리돈 등), 및, 헤테로환 화합물(예를 들면, 피리딘 등) 등의 유기 용매, 및, 물을 들 수 있다.
- [0393] 이들 용매는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0394] 이들 용매 중, 형성되는 편광자의 배향도가 보다 높아져, 내열성이 보다 향상되는 이유에서, 유기 용매를 이용하는 것이 바람직하고, 할로젠화 탄소류, 에터류 또는 케톤류를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0395] 조성물이 용매를 함유하는 경우, 용매의 함유량은, 형성되는 편광자층의 배향도가 보다 높아져, 내열성이 보다 향상되는 이유에서, 조성물의 전체 질량(100질량%)에 대하여, 70~99.5질량%인 것이 바람직하고, 75~99질량%인 것이 보다 바람직하며, 80~98질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0396] [계면활성제]
- [0397] 본 발명의 조성물은, 계면활성제("계면개량제"라고도 한다)를 포함하는 것이 바람직하다. 계면활성제를 포함함으로써, 도포 표면의 평활성이 향상되어, 배향도가 향상되거나, 뭉침 및 불균일을 억제하여, 면내의 균일성의 향상이 전망된다.
- [0398] 계면활성제로서는, 액정 화합물을 수평 배향시키는 것이 바람직하고, 일본 공개특허공보 2011-237513호의

[0253]~[0293]단락에 기재된 화합물(수평 배향제)을 이용할 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2007-272185호의 [0018]~[0043] 등에 기재된 불소 (메트)아크릴레이트계 폴리머도 이용할 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2007-069471호의 단락 [0079]~[0102]에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-047204호에 기재된 식 (4)로 나타나는 중합성 액정 화합물(특히 단락 [0020]~[0032]에 기재된 화합물), 일본 공개특허공보 2012-211306호에 기재된 식 (4)로 나타나는 중합성 액정 화합물(특히 단락 [0022]~[0029]에 기재된 화합물), 일본 공개특허공보 2002-129162호에 기재된 식 (4)로 나타나는 액정 배향 촉진제(특히 단락 [0076]~[0078] 및 단락 [0082]~[0084]에 기재된 화합물), 및, 일본 공개특허공보 2005-099248호에 기재된 식 (4), (II) 및 (III)으로 나타나는 화합물(특히 단락 [0092]~[0096]에 기재된 화합물) 등을 들 수 있다.

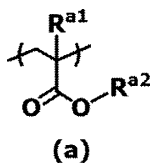
[0399] 계면활성제의 적합 양태의 하나로서는, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점, 및/또는, 편광자층의 헤이즈를 저감시킬 수 있는 점에서, 고분자 계면개량제를 들 수 있다. 고분자 계면개량제란, 화학 구조 중에 반복 단위를 갖는 계면개량제를 의미한다.

[0400] 고분자 계면활성제로서는, 편광자층의 배향도가 보다 향상되는 점, 및/또는, 편광자층의 헤이즈를 저감시킬 수 있는 점에서, 불화 알킬기를 포함하는 반복 단위(이하, "반복 단위 F"라고도 약기한다.)와, 환 구조를 포함하는 반복 단위(이하, "반복 단위 M"이라고도 약기한다.)를 갖는 공중합체인 것이 바람직하다.

[0401] (반복 단위 F)

[0402] 상기 공중합체가 갖는 반복 단위 F는, 하기 식 (a)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0403] [화학식 25]



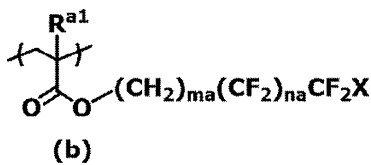
[0404]

[0405] 상기 식 (a) 중, R^{a1}은, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, R^{a2}는, 적어도 하나의 탄소 원자가 불소 원자를 치환기로서 갖는 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 탄소수 2~20의 알켄일기를 나타낸다.

[0406] 상기 식 (a) 중, R^{a2}는, 얻어지는 편광자층의 배향 결함이 보다 억제되는 이유에서, 적어도 하나의 탄소 원자가 불소 원자를 치환기로서 갖는 탄소수 1~10의 알킬기 혹은 탄소수 2~10의 알켄일렌기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, R^{a2}에 포함되는 절반 개수 이상의 탄소 원자가 불소 원자를 치환기로서 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0407] 상기 공중합체가 갖는 반복 단위 F는, 하기 식 (b)로 나타나는 반복 단위인 것이 보다 바람직하다.

[0408] [화학식 26]



[0409]

[0410] 상기 식 (b) 중, R^{a1}은, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, ma 및 na는, 각각 독립적으로 0 이상의 정수를 나타내며, X는, 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다.

[0411] 여기에서, ma는, 1 이상 10 이하의 정수인 것이 바람직하고, na는, 4 이상 12 이하가 바람직하다.

[0412] 상기 공중합체가 갖는 반복 단위 F를 형성하는 단량체(이하, "플루오로알킬기 함유 모노머"라고도 약기한다.)로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 2,2,2-트라이플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로데실)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-3-메틸부틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)에틸(메트)아크릴레이트, 1H,1H,3H-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로헨틸(메

트)아크릴레이트, 1H,1H,7H-도데카플루오로헵틸(메트)아크릴레이트, 1H,1H,9H-헥사데카플루오로노닐(메트)아크릴레이트, 1H-1-(트라이플루오로메틸)트라이플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 1H,1H,3H-헥사플루오로부틸(메트)아크릴레이트, 3-페플루오로부틸-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-페플루오로헥실-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-페플루오로옥틸-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-(페플루오로-3-메틸부틸)-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-(페플루오로-5-메틸헥실)-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-(페플루오로-7-메틸옥틸)-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0413] 플루오로알킬기 함유 모노머를 공중합시키는 비율은, 반응성이나 표면 개질 효과의 관점에서, 반복 단위 M의 형성에 이용하는 모노머 1몰에 대하여, 0.01~100몰인 것이 바람직하고, 0.1~50몰인 것이 보다 바람직하며, 1~30몰인 것이 특히 바람직하다.

[0414] 반복 단위 F의 함유량은, 고분자 계면활성이 갖는 전체 반복 단위(100몰%)에 대하여, 30~80몰%가 바람직하고, 배향도의 관점에서는 50몰% 이상이 바람직하고, 멍침의 관점에서는 70몰% 이하가 바람직하다.

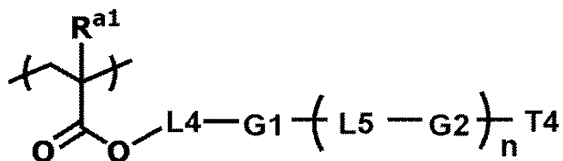
[0415] (반복 단위 M)

[0416] 상기 공중합체가 갖는 반복 단위 M은, 환 구조를 포함하는 단위이면 된다.

[0417] 환 구조란, 예를 들면, 방향족 탄화 수소기, 복소환기, 및, 지환식기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환 구조를 나타낸다. 배향 결함을 억제하는 관점에서는 2개 이상의 환 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0418] 상기 공중합체가 갖는 반복 단위 M은, 하기 식 (b)로 나타나는 반복 단위인 것이 보다 바람직하다.

[0419] [화학식 27]



(c)

[0420]

[0421] 상기 식 (c) 중, R^{a1}은, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고, L4 및 L5는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1~8의 알킬렌기를 나타내며, G1 및 G2는 각각 독립적으로 2가의 환상기를 나타내고, T4는 말단기를 나타낸다. n은, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0422] L4, L5가 나타내는 알킬렌기에 대해서는, 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 -CH₂-는, 단결합, -O-, -S-, -NR³¹-, -C(=O)-, -C(=S)-, -CR³²=CR³²-, -C≡C-, -SiR³³R³⁴-, -N=N-, -CR³⁵=N-N=CR³⁶-, -CR³⁷=N-, 및, -SO₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기에 의하여 치환되어 있어도 되고, R³¹~R³⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 또는, 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기를 나타낸다.

[0423] 또, L이, 알킬렌기를 나타내는 경우, 알킬렌기를 구성하는 1개 이상의 -CH₂-에 포함되는 수소 원자는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 수산기, 탄소수 1~10의 직쇄상의 알킬기 및 탄소수 1~10의 분기상의 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기에 의하여 치환되어 있어도 된다.

[0424] 그중에서도, L4에 대해서는 탄소수 4~6이며 말단이 산소인 알킬렌옥시기가 바람직하고, L5에 대해서는, 에스터기가 가장 바람직하다.

[0425] G1 및 G2가 나타내는 2가의 환상기는, 각각 독립적으로, 탄소수 5~8의 2가의 지환식 탄화 수소기 또는 방향족 탄화 수소기를 나타내고, 상기 지환식 탄화 수소기를 구성하는 -CH₂-의 1개 이상이 -O-, -S- 또는 -NH-로 치환되어 있어도 된다. 또한, 지환식 탄화 수소기 또는 방향족 탄화 수소기는 복수가 단결합되어 있어도 된다. 그중에서도, 벤젠환이 바람직하다.

[0426] T4가 나타내는 말단기로서는, 수소 원자, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록시기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬싸이오기, 탄소수 1~10의 알콕시카보닐옥시기, 탄소수

1~10의 알콕시카보닐기(ROC(O)-: R은 알킬기), 탄소수 1~10의 아실옥시기, 탄소수 1~10의 아실아미노기, 탄소수 1~10의 알콕시카보닐아미노기, 탄소수 1~10의 설폰일아미노기, 탄소수 1~10의 설펜일기, 및, 탄소수 1~10의 유레이도기, (메트)아크릴로일옥시기 함유기 등을 들 수 있다. 그중에서도, 수소 원자, 사이아노기가 가장 바람직하다.

- [0427] 반복 단위 M의 함유량은, 고분자 계면활성이 갖는 전체 반복 단위(100몰%)에 대하여, 5~95몰%가 바람직하고, 15~85몰%가 보다 바람직하다.
- [0428] (다른 반복 단위)
- [0429] 상기 공중합체는, 반복 단위 F 및 반복 단위 M 이외의 다른 반복 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0430] 다른 반복 단위로서는, 불소 원자 및 환 구조를 포함하지 않는 반복 단위를 들 수 있다.
- [0431] 다른 반복 단위의 함유량은, 고분자 계면활성이 갖는 전체 반복 단위(100몰%)에 대하여, 0~50몰%가 바람직하다.
- [0432] 조성물이 계면활성제를 함유하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 형성되는 편광자층의 배향도가 보다 높아져, 내열성이 보다 향상되는 이유에서, 조성물 중의 고형분 100질량%에 대하여, 0.001~5질량%가 바람직하고, 0.005~3질량%가 보다 바람직하다.
- [0433] [중합 개시제]
- [0434] 본 발명의 조성물은, 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 특별히 제한은 없지만, 감광성을 갖는 화합물, 즉 광중합 개시제인 것이 바람직하다.
- [0435] 광중합 개시제로서는, 각종 화합물을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 광중합 개시제의 예에는, α-카보닐 화합물(미국 특허공보 제2367661호, 동 2367670호의 각 명세서), 아실로인에터(미국 특허공보 제2448828호), α-탄화 수소 치환 방향족 아실로인 화합물(미국 특허공보 제2722512호), 다핵 퀴논 화합물(미국 특허공보 제3046127호 및 동 2951758호의 각 명세서), 트리아릴이미다졸 다이머와 p-아미노페닐케톤의 조합(미국 특허공보 제3549367호), 아크리딘 및 페나진 화합물(일본 공개특허공보 소60-105667호 및 미국 특허공보 제4239850호), 옥사디아아졸 화합물(미국 특허공보 제4212970호), o-아실옥심 화합물(일본 공개특허공보 2016-27384 [0065]), 및, 아실포스핀옥사이드 화합물(일본 공개특허공보 소63-40799호, 일본 공개특허공보 평5-29234호, 일본 공개특허공보 평10-95788호 및 일본 공개특허공보 평10-29997호)을 들 수 있다.
- [0436] 이와 같은 광중합 개시제로서는, 시판품도 이용할 수 있으며, BASF사제의 이르가큐어-184, 이르가큐어-907, 이르가큐어-369, 이르가큐어-651, 이르가큐어-819, 이르가큐어-OXE-01 및 이르가큐어-OXE-02 등을 들 수 있다.
- [0437] 조성물이 중합 개시제를 함유하는 경우, 중합 개시제의 함유량은, 형성되는 편광자의 배향도가 보다 높아져, 내열성이 보다 향상되는 이유에서, 조성물 중의 고형분 100질량%에 대하여, 0.01~30질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하다.
- [0438] [적합 양태]
- [0439] 본 발명의 조성물의 적합 양태의 하나로서는, 상술한 식 (11)~(13), (20) 및 (21)을 충족시키는 양태(이하, "제1 실시형태"라고도 한다.)를 들 수 있다. 이로써, 본 발명의 효과가 보다 발휘된다.
- [0440] 제1 실시형태의 조성물은, 또한, 상술한 식 (22), 식 (31) 및 식 (41)로부터 선택되는 적어도 하나를 충족시키도 된다. 이로써, 본 발명의 효과가 보다 발휘된다.
- [0441] 본 발명의 조성물의 다른 적합 양태의 하나로서는, 상술한 식 (11)~(13), (20) 및 (41')을 충족시키는 양태(이하, "제2 실시형태"라고도 한다.)를 들 수 있다. 이로써, 본 발명의 효과가 보다 발휘된다.
- [0442] 제2 실시형태의 조성물은, 또한, 상술한 식 (21), 식 (22) 및 식 (31)로부터 선택되는 적어도 하나를 충족시키도 된다. 이로써, 본 발명의 효과가 보다 발휘된다.
- [0443] <편광자층의 제조 방법>
- [0444] 본 발명의 편광자층은, 상술한 본 발명의 조성물을 이용하여 형성된다.
- [0445] 본 발명의 편광자층을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 형성되는 편광자의 배향도가 보다 높아지는 이유에서, 배향층 상에 상술한 본 발명의 조성물("편광자층 형성용 조성물"이라고도 한다)을 도포하여 도포막을 형성하는 공정(이하, "도포막 형성 공정"이라고도 한다.)과, 상기 도포막에 포함되는 액정성 성분을 배향시키는

공정(이하, "배향 공정"이라고도 한다.)을 이 순서로 구비하는 방법(이하, "본 제조 방법"이라고도 한다.)이 바람직하다.

[0446] 또한, 이하에 있어서의 액정성 성분이란, 상술한 액정 화합물(즉, 고분자 액정 화합물 및 저분자 액정 화합물을 의미한다. 이하 동일.)뿐만 아니라, 상술한 이색성 물질이 액정성을 갖고 있는 경우는, 액정성을 갖는 이색성 물질도 포함하는 성분이며, 본 발명의 조성물(편광자층 형성용 조성물)도 포함한다.

[0447] 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

[0448] [도포막 형성 공정]

[0449] 도포막 형성 공정은, 배향층 상에 상술한 본 발명의 조성물을 도포하여 도포막을 형성하는 공정이다. 도포막 중의 액정 화합물은 배향층과(본 발명의 조성물이 계면개량제를 함유하는 경우에는) 계면개량제의 상호작용에 의하여 수평 배향한다.

[0450] 상술한 용매를 함유하는 본 발명의 조성물을 이용하거나, 본 발명의 조성물을 가열 등에 의하여 용융액 등의 액상물로 한 것을 이용하거나 함으로써, 배향층 상에 본 발명의 조성물을 도포하는 것이 용이해진다.

[0451] 본 발명의 조성물의 도포 방법으로서, 롤 코팅법, 그라비아 인쇄법, 스펀 코팅법, 와이어 바 코팅법, 압출 코팅법, 다이렉트 그라비아 코팅법, 리버스 그라비아 코팅법, 다이 코팅법, 스프레이법, 및, 잉크젯법 등의 공지의 방법을 들 수 있다.

[0452] (배향층)

[0453] 배향층은, 본 발명의 조성물에 함유되는 액정 화합물을 수평 배향시키는 막이면, 어떠한 막이어도 된다.

[0454] 유기 화합물(바람직하게는 폴리머)의 막표면에 대한 러빙 처리, 무기 화합물의 사방(斜方) 증착, 마이크로 그루브를 갖는 층의 형성, 혹은 랭뮤어 블로젯법(LB막)에 의한 유기 화합물(예, ω -트라이코세인산, 다이옥타데실메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴산 메틸)의 누적과 같은 수단으로, 마련할 수 있다. 또한, 전장(電場)의 부여, 자장(磁場)의 부여 혹은 광조사에 의하여, 배향 기능이 발생하는 배향층도 알려져 있다. 그중에서도, 본 발명에서는, 배향층의 프리틸트각의 제어 용이성의 점에서는 러빙 처리에 의하여 형성되는 배향층이 바람직하고, 배향의 균일성의 점에서는 광조사에 의하여 형성되는 광배향층도 바람직하다.

[0455] (1) 러빙 처리 배향층

[0456] 러빙 처리에 의하여 형성되는 배향층에 이용되는 폴리머 재료로서는, 다수의 문헌에 기재가 있으며, 다수의 시판품을 입수할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 폴리바이닐알코올 또는 폴리이미드, 및 그 유도체가 바람직하게 이용된다. 배향층에 대해서는 국제 공개공보 제2001/88574A1호의 43페이지 24행~49페이지 8행의 기재를 참조할 수 있다. 배향층의 두께는, 0.01~10 μm 인 것이 바람직하고, 0.01~2 μm 인 것이 더 바람직하다.

[0457] (2) 광배향층

[0458] 광조사에 의하여 형성되는 배향층에 이용되는 광배향 재료로서는, 다수의 문헌 등에 기재가 있다. 본 발명에 있어서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2006-285197호, 일본 공개특허공보 2007-76839호, 일본 공개특허공보 2007-138138호, 일본 공개특허공보 2007-94071호, 일본 공개특허공보 2007-121721호, 일본 공개특허공보 2007-140465호, 일본 공개특허공보 2007-156439호, 일본 공개특허공보 2007-133184호, 일본 공개특허공보 2009-109831호, 일본 특허공보 제3883848호, 일본 특허공보 제4151746호에 기재된 아조 화합물, 일본 공개특허공보 2002-229039호에 기재된 방향족 에스터 화합물, 일본 공개특허공보 2002-265541호, 일본 공개특허공보 2002-317013호에 기재된 광배향성 단위를 갖는 말레이미드 및/또는 알켄일 치환 나드미드 화합물, 일본 특허공보 제4205195호, 일본 특허공보 제4205198호에 기재된 광가교성 실레인 유도체, 일본 공표특허공보 2003-520878호, 일본 공표특허공보 2004-529220호, 또는, 일본 특허공보 제4162850호에 기재된 광가교성 폴리이미드, 폴리아마이드 혹은 에스터를 바람직한 예로서 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 아조 화합물, 광가교성 폴리이미드, 폴리아마이드, 또는, 에스터이다.

[0459] 상기 재료로 형성한 광배향층에, 직선 편광 또는 비편광 조사를 실시하여, 광배향층을 제조한다.

[0460] 본 명세서에 있어서, "직선 편광 조사" "비편광 조사"란, 광배향 재료에 광반응을 발생시키기 위한 조작이다. 이용하는 광의 파장은, 이용하는 광배향 재료에 따라 상이하며, 그 광반응에 필요한 파장이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 광조사에 이용하는 광의 피크 파장은, 200nm~700nm가 바람직하고, 광의 피크 파장이 400nm 이하인

자외광이 보다 바람직하다.

- [0461] 광조사에 이용하는 광원은, 통상 사용되는 광원, 예를 들면 텅스텐 램프, 할로젠 램프, 제논 램프, 제논 플래시 램프, 수은 램프, 수은 제논 램프 및 카본 아크 램프 등의 램프, 각종 레이저[예, 반도체 레이저, 헬륨 네온 레이저, 아르곤 이온 레이저, 헬륨 카드뮴 레이저 및 YAG(이트륨·알루미늄·가닛) 레이저], 발광 다이오드, 및 음극선관 등을 들 수 있다.
- [0462] 직선 편광을 얻는 수단으로서, 편광판(예를 들면, 아이오딘 편광판, 이색성 물질 편광판, 및 와이어 그리드 편광판)을 이용하는 방법, 프리즘계 소자(예를 들면, 글렌 톰슨 프리즘) 혹은 브루스터 각을 이용한 반사형 편광자를 이용하는 방법, 또는, 편광을 갖는 레이저 광원으로부터 출사되는 광을 이용하는 방법을 채용할 수 있다. 또, 필터 또는 파장 변환 소자 등을 이용하여 필요로 하는 파장의 광만을 선택적으로 조사해도 된다.
- [0463] 조사하는 광은, 직선 편광의 경우에는, 배향층에 대하여 상면, 또는 이면(裏面)으로부터 배향층 표면에 대하여 수직, 또는 사선으로부터 광을 조사하는 방법이 채용된다. 광의 입사 각도는, 광배향 재료에 따라 상이하지만, 0~90° (수직)가 바람직하고, 40~90° 가 바람직하다. 비편광의 경우에는, 배향층에 대하여, 사선으로부터 비편광을 조사한다. 그 입사 각도는, 10~80° 가 바람직하고, 20~60° 가 보다 바람직하며, 30~50° 가 더 바람직하다. 조사 시간은, 1분~60분이 바람직하고, 1분~10분이 보다 바람직하다. 패턴화가 필요한 경우에는, 포토마스크를 이용한 광조사를 패턴 제작에 필요한 횟수 실시하는 방법, 또는, 레이저광 주사에 의한 패턴의 기입에 의한 방법을 채용할 수 있다.
- [0464] 본 발명에 이용되는 광배향층은, 특별히 제한되지 않고, 공지의 광배향층을 이용할 수 있다. 광배향층을 형성하기 위한 재료는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 광배향성기를 갖는 화합물이 사용된다. 화합물로서는, 광배향성기를 포함하는 반복 단위를 갖는 중합체(폴리머)여도 된다.
- [0465] 상기 광배향성기는, 광조사에 의하여 막에 이방성을 부여할 수 있는 관능기이다. 보다 구체적으로는, 광(예를 들면, 직선 편광)의 조사에 의하여, 그 기 중의 분자 구조에 변화가 일어날 수 있는 기이다. 전형적으로는, 광(예를 들면, 직선 편광)의 조사에 의하여, 광이성화 반응, 광이량화 반응, 및 광분해 반응으로부터 선택되는 적어도 하나의 광반응이 야기되는 기를 말한다. 이들 광배향성기 중에서도, 광이성화 반응을 일으키는 기(광이성화하는 구조를 갖는 기), 및, 광이량화 반응을 일으키는 기(광이량화하는 구조를 갖는 기)가 바람직하고, 광이량화 반응을 일으키는 기가 보다 바람직하다.
- [0466] 상기 광이성화 반응이란, 광의 작용으로 입체 이성화, 또는, 구조 이성화를 야기하는 반응을 말한다. 이와 같은 광이성화 반응을 일으키는 물질로서는, 예를 들면, 아조벤젠 구조를 갖는 물질(K. Ichimura et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 298, page 221(1997)), 하이dra조노-β-케토에스터 구조를 갖는 물질(S. Yamamura et al., Liquid Crystals, vol. 13, No. 2, page 189(1993)), 스틸벤 구조를 갖는 물질(J. G. Victor and J. M. Torkelson, Macromolecules, 20, page 2241(1987)), 및 스파이로피란 구조를 갖는 물질(K. Ichimura et al., Chemistry Letters, Page 1063(1992); K. Ichimura et al., Thin Solid Films, vol. 235, page 101(1993)) 등이 알려져 있다.
- [0467] 상기 광이성화 반응을 일으키는 기로서는, C=C 결합 또는 N=N 결합을 포함하는 광이성화 반응을 일으키는 기가 바람직하고, 이와 같은 기로서는, 예를 들면, 아조벤젠 구조(골격)를 갖는 기, 하이dra조노-β-케토에스터 구조(골격)를 갖는 기, 스틸벤 구조(골격)를 갖는 기, 신남산(신나모일) 구조(골격)를 갖는 기, 및, 스파이로피란 구조(골격)를 갖는 기 등을 들 수 있다. 이들 기 중에서도, 신나모일 구조를 갖는 기, 쿠마린 구조를 갖는 기가 바람직하고, 신나모일 구조를 갖는 기가 보다 바람직하다.
- [0468] 상기 광이량화 반응이란, 광의 작용으로 2개의 기의 사이에서 부가 반응이 일어나, 전형적으로는 환 구조가 형성되는 반응을 말한다. 이와 같은 광이량화를 일으키는 물질로서는, 예를 들면, 신남산 구조를 갖는 물질(M. Schadt et al., J. Appl. Phys., vol. 31, No. 7, page 2155(1992)), 쿠마린 구조를 갖는 물질(M. Schadt et al., Nature., vol. 381, page 212(1996)), 칼콘 구조를 갖는 물질(오가와 도시히로 외, 액정 토론회 강연 예고집, 2AB03(1997)), 벤조페논 구조를 갖는 물질(Y. K. Jang et al., SID Int. Symposium Digest, P-53(1997)) 등이 알려져 있다.
- [0469] 상기 광이량화 반응을 일으키는 기로서는, 예를 들면, 신남산(신나모일) 구조(골격)를 갖는 기, 쿠마린 구조(골격)를 갖는 기, 칼콘 구조(골격)를 갖는 기, 벤조페논 구조(골격)를 갖는 기, 및, 안트라센 구조(골격)를 갖는 기 등을 들 수 있다. 이들 기 중에서도, 신나모일 구조를 갖는 기, 쿠마린 구조를 갖는 기가 바람직하고, 신나모일 구조를 갖는 기가 보다 바람직하다.

[0470] 또, 상기 광배향성기를 갖는 화합물은, 가교성기를 더 갖고 있는 것이 바람직하다. 상기 가교성기로서는, 열의 작용에 의하여 경화 반응을 일으키는 열가교성기, 광의 작용에 의하여 경화 반응을 일으키는 광가교성기가 바람직하고, 열가교성기 및 광가교성기를 모두 갖는 가교성기여도 된다.

[0471] 상기 가교성기로서는, 예를 들면, 에폭시기, 옥세탄일기, -NH-CH₂-O-R(R은 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.)로 나타나는 기, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 기, 및, 블록 아이소시아네이트기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 들 수 있다. 그중에서도, 에폭시기, 옥세탄일기, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 기가 바람직하다.

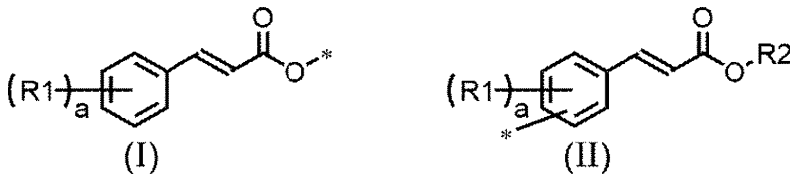
[0472] 또한, 3원환의 환상 에터기는 에폭시기라고도 불리고, 4원환의 환상 에터기는 옥세탄일기라고도 불린다.

[0473] 또, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 바이닐기, 알릴기, 스타이릴기, (메트)아크릴로일기를 들 수 있으며, (메트)아크릴로일기인 것이 바람직하다.

[0474] 상기 광배향층의 적층 양태의 하나로서는, 신나메이트기를 포함하는 반복 단위 a1을 갖는 중합체 A와, 신나메이트기를 갖고, 상기 중합체 A보다 분자량이 작은 저분자 화합물 B를 포함하는 광배향층 형성용 조성물을 이용하여 형성되는 광배향층을 들 수 있다.

[0475] 여기에서, 본 명세서에 있어서, 신나메이트기란, 신남산 또는 그 유도체를 기본 골격으로서 포함하는 신남산 구조를 갖는 기로서, 하기 식 (I) 또는 하기 식 (II)로 나타나는 기를 말한다.

[0476] [화학식 28]



[0477] 식 중, R¹은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R²는 1가의 유기기를 나타낸다. 식 (I) 중, a는 0~5의 정수를 나타내고, 식 (II) 중, a는 0~4를 나타낸다. a가 2 이상인 경우, 복수의 R¹은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. *는 결합손인 것을 나타낸다.

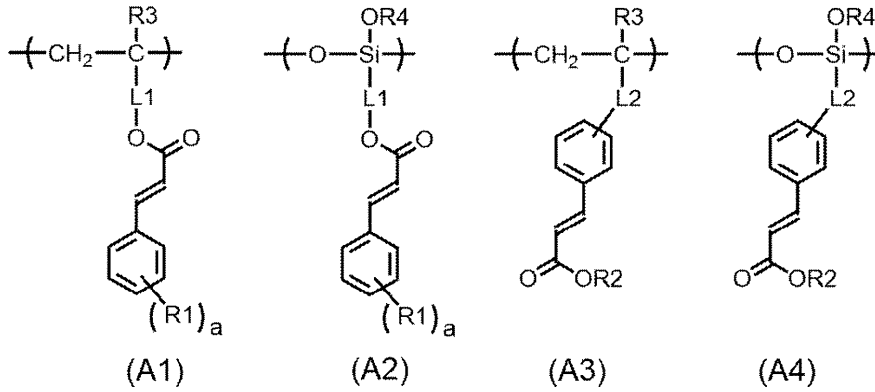
[0479] 중합체 A는, 신나메이트기를 포함하는 반복 단위 a1을 갖는 중합체이면 특별히 제한되지 않고, 종래 공지 중합체를 이용할 수 있다.

[0480] 중합체 A의 중량 평균 분자량은, 1000~500000이 바람직하고, 2000~300000이 보다 바람직하며, 3000~200000이 더 바람직하다.

[0481] 여기에서, 중량 평균 분자량은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의한 폴리스타이렌(PS) 환산값으로서 정의되고, 본 발명에 있어서의 GPC에 의한 측정은, HLC-8220GPC(도소(주)제)를 이용하며, 칼럼으로서 TSKgel Super HZM-H, HZ4000, HZ2000을 이용하여 측정할 수 있다.

[0482] 상기 중합체 A가 갖는 신나메이트기를 포함하는 반복 단위 a1로서는, 예를 들면, 하기 식 (A1)~(A4)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0483] [화학식 29]



[0484]

[0485] 여기에서, 식 (A1) 및 식 (A3) 중, R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 식 (A2) 및 식 (A4) 중, R⁴는 탄소 수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

[0486] 식 (A1) 및 식 (A2) 중, L¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, a는 0~5의 정수를 나타내며, R¹은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0487] 식 (A3) 및 식 (A4) 중, L²은 2가의 연결기를 나타내며, R²은 1가의 유기기를 나타낸다.

[0488] 또, L¹로서는, 구체적으로는, 예를 들면, -CO-O-Ph-, -CO-O-Ph-Ph-, -CO-O-(CH₂)_n-, -CO-O-(CH₂)_n-Cy-, 및 -(CH₂)_n-Cy- 등을 들 수 있다. 여기에서, Ph는 치환기를 갖고 있어도 되는 2가의 벤젠환(예를 들면, 페닐렌기 등)을 나타내고, Cy는 치환기를 갖고 있어도 되는 2가의 사이클로헥세인환(예를 들면, 사이클로헥세인-1,4-다이일기 등)을 나타내며, n은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0489] 또, L²로서는, 구체적으로는, 예를 들면, -O-CO-, -O-CO-(CH₂)_m-O- 등을 들 수 있다. 여기에서, m은 1~6의 정수를 나타낸다.

[0490] 또, R¹의 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~20의 쇠상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 및, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴기를 들 수 있다.

[0491] 또, R²의 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~20의 쇠상 또는 환상의 알킬기, 및, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴기를 들 수 있다.

[0492] 또, a는 1인 것이 바람직하고, R¹이 파라위에 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0493] 또, 상술한 Ph, Cy 및 아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 하이드록시기, 카복시기, 및, 아미노기 등을 들 수 있다.

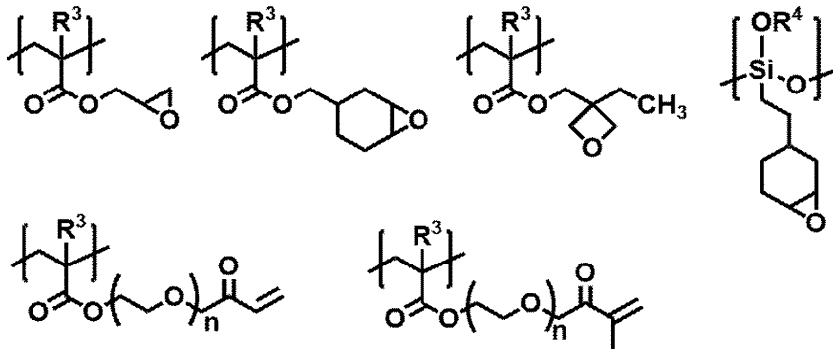
[0494] 액정층의 배향성이 보다 향상되는 점, 및, 액정층의 밀착성이 보다 향상되는 점에서, 상기 중합체 A는, 가교성기를 포함하는 반복 단위 a2를 더 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0495] 가교성기의 정의 및 적합 양태는, 상술한 바와 같다.

[0496] 그중에서도, 가교성기를 포함하는 반복 단위 a2로서는, 에폭시기, 옥세탄일기, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 기를 갖는 반복 단위가 바람직하고, (메트)아크릴로일기를 갖는 반복 단위가 바람직하다.

[0497] 에폭시기, 옥세탄일기, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 기를 갖는 반복 단위의 바람직한 구체로서는, 하기의 반복 단위를 예시할 수 있다. 또한, R³ 및 R⁴는, 각각, 상술한 식 (A1) 및 식 (A1) 중의 R³ 및 R⁴와 동일한 의미이다.

[0498] [화학식 30]



[0499]

[0500] 상기 중합체 A는, 상술한 반복 단위 a1 및 반복 단위 a2 이외의 다른 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0501] 다른 반복 단위를 형성하는 모노머로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 에스터 화합물, 말레이미드 화합물, 아크릴아마이드 화합물, 아크릴로나이트릴, 말레산 무수물, 스타이렌 화합물, 및, 바이닐 화합물 등을 들 수 있다.

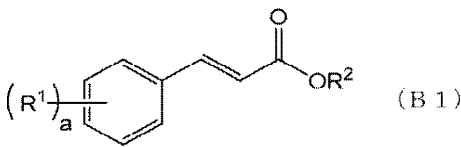
[0502] 액정성 성분의 배향성(편광자층의 배향도를 포함한다)과, 밀착력의 점에서, 상기 중합체 A의 100질량부에 대하여, (메트)아크릴로일기를 함유하는 반복 단위를, 10~50질량부 포함하는 것이 바람직하고, 15~45질량부 포함하는 것이 더 바람직하며, 20~40질량부 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0503] 광배향층 형성용 조성물 중에 있어서의 상기 중합체 A의 함유량은, 후술하는 유기 용매를 포함하는 경우, 용매 100질량부에 대하여, 0.1~50질량부인 것이 바람직하고, 0.5~30질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0504] 저분자 화합물 B는, 신나메이트기를 갖고, 중합체 A보다 분자량이 작은 화합물이다. 저분자 화합물 B를 이용함으로써, 제작되는 광배향층의 배향성이 보다 양호해진다. 광배향층의 배향성이 보다 향상되는 이유에서, 상기 저분자 화합물 B의 분자량은, 200~500이 바람직하고, 200~400이 보다 바람직하다.

[0505] 저분자 화합물 B로서는, 예를 들면, 하기 식 (B1)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0506] [화학식 31]



[0507]

[0508] 식 (B1) 중, a는 0~5의 정수를 나타내고, R¹은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, R²는, 1가의 유기기를 나타낸다. a가 2 이상인 경우, 복수의 R¹은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0509] 또, R¹의 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~20의 쇄상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 및, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴기를 들 수 있으며, 그중에서도, 탄소수 1~20의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알콕시기가 보다 바람직하며, 메톡시기 또는 에톡시기가 더 바람직하다.

[0510] 또, R²의 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~20의 쇄상 또는 환상의 알킬기, 및, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴기를 들 수 있으며, 그중에서도, 탄소수 1~20의 쇄상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 분기쇄상의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0511] 또, a는 1인 것이 바람직하고, R¹이 파라위에 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0512] 또, 상술한 아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 하이드록시기, 카복시기, 및, 아미노기 등을 들 수 있다.

[0513] 광배향층 형성용 조성물 중에 있어서의, 상기 저분자 화합물 B의 함유량은, 중합체 A의 구성 단위 a1의 질량에 대하여, 10~500질량부인 것이 바람직하고, 30~300질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0514] 광배향층 형성용 조성물은, 배향성이 보다 향상되는 이유에서, 가교성기를 포함하는 구성 단위 a2를 갖는 중합

체 A와는 별개로, 가교성기를 갖는 가교제 C를 포함하는 것이 바람직하다.

[0515] 상기 가교제 C의 분자량은, 1000 이하가 바람직하고, 100-500이 보다 바람직하다.

[0516] 상기 가교제 C로서는, 예를 들면, 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세탄일기를 갖는 화합물, 블록 아이소시아네이트 화합물(보호된 아이소시아네이트기를 갖는 화합물), 및, 알콕시메틸기 함유 화합물 등을 들 수 있다.

[0517] 이들 중, 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세탄일기를 갖는 화합물, 또는, 블록 아이소시아네이트 화합물이 바람직하다.

[0518] 광배향층 형성용 조성물이 상기 가교제 C를 포함하는 경우, 가교제 C의 함유량은, 중합체 A의 구성 단위 a1의 100질량부에 대하여, 1~1000질량부인 것이 바람직하고, 10~500질량부인 것이 보다 바람직하다.

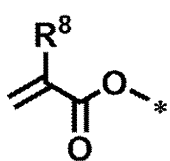
[0519] 광배향층 형성용 조성물은, 광배향층을 제작하는 작업성의 관점에서, 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 용매로서는, 물, 및, 유기 용매를 들 수 있다.

[0520] 광배향층 형성용 조성물은, 상기 이외의 다른 성분을 포함하고 있어도 되며, 예를 들면, 가교 촉매, 밀착 개량제, 레벨링제, 계면활성제, 및, 가소제 등을 들 수 있다.

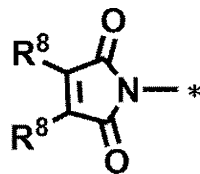
[0521] 본 발명에 있어서의 배향층의 적합 양태의 하나로서는, 가교성기를 갖는 반복 단위를 갖는 중합체(이하, 중합체 X)를 함유하는 배향층을 들 수 있다.

[0522] 가교성기로서는, 하기 식 (PG-1)~(PG-9)로 나타나는 어느 하나의 중합성기를 나타낸다.

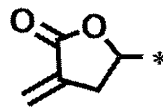
[0523] [화학식 32]



(PG-1)



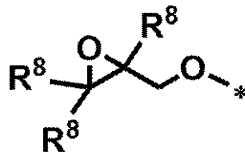
(PG-2)



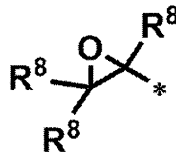
(PG-3)



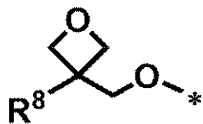
(PG-4)



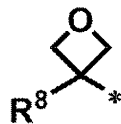
(PG-5)



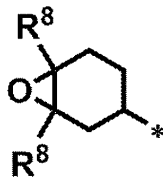
(PG-6)



(PG-7)



(PG-8)

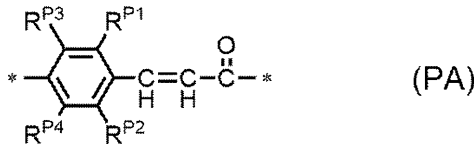


(PG-9)

[0524]

[0525] 중합체 X는, 편광자층의 배향도가 보다 우수한 점, 및/또는, 편광자층의 배향 결함을 억제할 수 있는 점에서, 하기 식 (PA)로 나타나는 부분 구조를 갖는 반복 단위를 더 갖는 것이 바람직하다. 여기에서, 식 (PA)로 나타나는 부분 구조는 광배향성기이다.

[0526] [화학식 33]

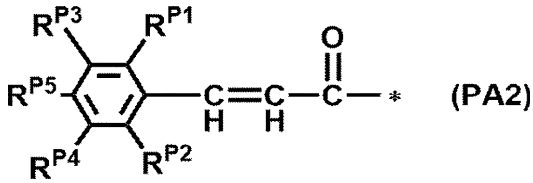


[0527]

[0528] 식 (PA) 중, 2개의 *는, 결합 위치를 나타내고, R^{P1}~R^{P4}는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, 인접하는 2개의 기가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0529] 상기 식 (PA)로 나타나는 광배향성기는, 하기 식 (PA2)로 나타나는 광배향성기인 것이 바람직하다.

[0530] [화학식 34]

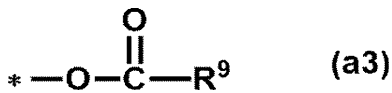


[0531]

[0532] 상기 식 (PA2) 중, *는, L¹과의 결합 위치를 나타내고, R^{P1}~R^{P5}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, 인접하는 2개의 기가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0533] 여기에서, R^{P1}~R^{P5}의 일 양태가 나타내는 치환기는, 광배향성기가 액정 화합물과 상호작용하기 쉬워져, 인접하는 액정층의 액정 배향성이 보다 양호해지는 이유에서, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 탄소수 1~20의 직쇄상의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 6~20의 아릴기, 탄소수 6~20의 아릴옥시기, 사이아노기, 아미노기, 또는, 하기 식 (a3)으로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0534] [화학식 35]



[0535]

[0536] 여기에서, 상기 식 (a3) 중, *는, 상기 식 (a2) 중의 벤젠환과의 결합 위치를 나타내고, R⁹는, 1가의 유기기를 나타낸다.

[0537] 상기 식 (a3) 중의 R⁹가 나타내는 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 환상의 알킬기를 들 수 있다.

[0538] 직쇄상의 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다.

[0539] 환상의 알킬기로서는, 탄소수 3~6의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 사이클로헥실기가 바람직하다.

[0540] 또한, 상기 식 (a3) 중의 R⁹가 나타내는 1가의 유기기로서는, 상술한 직쇄상의 알킬기 및 환상의 알킬기를 직접 또는 단결합을 통하여 복수 조합한 것이어도 된다.

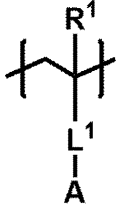
[0541] 본 발명에 있어서는, 광배향성기가 액정 화합물과 상호작용하기 쉬워져, 인접하는 편광자층의 액정 배향성이 보다 양호해지는 이유에서, 상기 식 (PA) 중의 R^{P1}~R^{P4}, 또는, 상기 식 (PA2) 중의 R^{P1}~R^{P5} 중, 적어도 하나(특히, R^{P5})가 상술한 치환기인 것이 바람직하고, 얻어지는 중합체 X의 직선성이 향상되어, 편광 조사했을 때에 반응 효율이 향상되는 이유에서, 전자 공여성의 치환기인 것이 보다 바람직하다.

[0542] 여기에서, 전자 공여성의 치환기(전자 공여성기)란, 하메트값(Hammett 치환기 상수 σ_p)이 0 이하인 치환기를 말하며, 예를 들면, 상술한 치환기 중, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0543] 이들 중, 알콕시기인 것이 바람직하고, 인접하는 편광자층의 액정 배향성이 더 양호해지는 이유에서, 탄소수가 6~16의 알콕시기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 7~10의 알콕시기인 것이 더 바람직하다.

[0544] 중합체 X에 있어서, 상기 식 (PA)로 나타나는 부분 구조를 갖는 반복 단위는, 하기 식 (A)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0545] [화학식 36]



(A)

[0546] 상기 식 (A) 중, R¹은, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, L¹은, 2가의 연결기를 나타내며, A는, 상술한 식 (PA)로 나타나는 광배향성기를 나타낸다.

[0548] 다음으로, 상기 식 (A) 중의 R¹이 나타내는, 수소 원자 또는 치환기에 대하여 설명한다.

[0549] 상기 식 (A) 중, R¹의 일 양태가 나타내는 치환기로서는, 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 탄소수 1~20의 직쇄상의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 6~20의 아릴기, 탄소수 6~20의 아릴옥시기, 사이아노기, 또는, 아미노기인 것이 바람직하다.

[0550] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 불소 원자, 염소 원자인 것이 바람직하다.

[0551] 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기에 대하여, 직쇄상의 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 등을 들 수 있다.

[0552] 분기상의 알킬기로서는, 탄소수 3~6의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 아이소프로필기, tert-뷰틸기 등을 들 수 있다.

[0553] 환상의 알킬기로서는, 탄소수 3~6의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0554] 탄소수 1~20의 직쇄상의 할로젠화 알킬기로서는, 탄소수 1~4의 플루오로알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 트라이플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로뷰틸기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 트라이플루오로메틸기가 바람직하다.

[0555] 탄소수 1~20의 알콕시기로서는, 탄소수 1~18의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 6~18의 알콕시기가 보다 바람직하며, 탄소수 6~14의 알콕시기가 더 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-뷰톡시기, 메톡시에톡시기, n-헥실옥시기, n-옥틸옥시기, n-데실옥시기, n-도데실옥시기, n-테트라데실옥시기 등을 적절하게 들 수 있으며, 그중에서도, n-헥실옥시기, n-옥틸옥시기, n-데실옥시기, n-도데실옥시기, n-테트라데실옥시기가 보다 바람직하다.

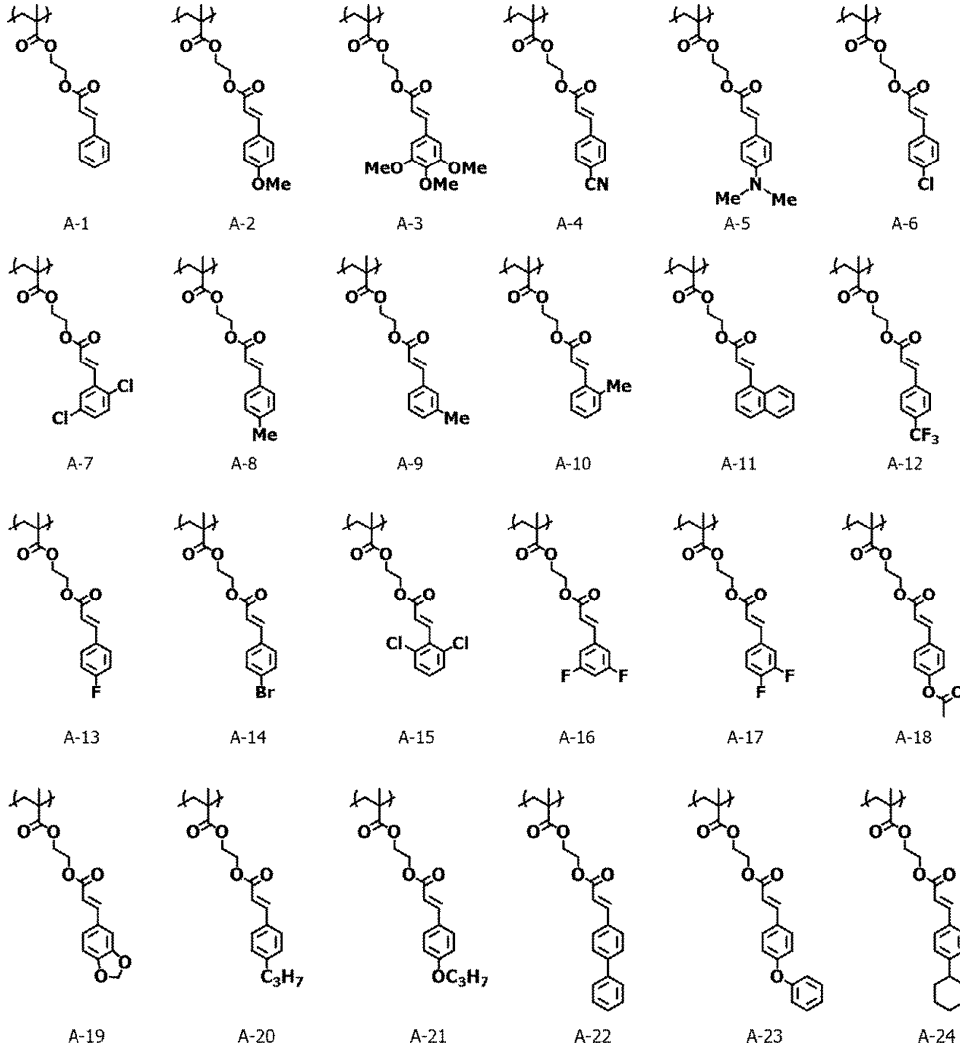
[0556] 탄소수 6~20의 아릴기로서는, 탄소수 6~12의 아릴기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 페닐기, α-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 페닐기가 바람직하다.

[0557] 탄소수 6~20의 아릴옥시기로서는, 탄소수 6~12의 아릴옥시기가 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 페닐옥시기, 2-나프틸옥시기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 페닐옥시기가 바람직하다.

[0558] 아미노기로서는, 예를 들면, 제1급 아미노기(-NH₂); 메틸아미노기 등의 제2급 아미노기; 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이벤질아미노기, 함질소 복소환 화합물(예를 들면, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 등)의 질소 원자를 결합손으로 한 기 등의 제3급 아미노기를 들 수 있다.

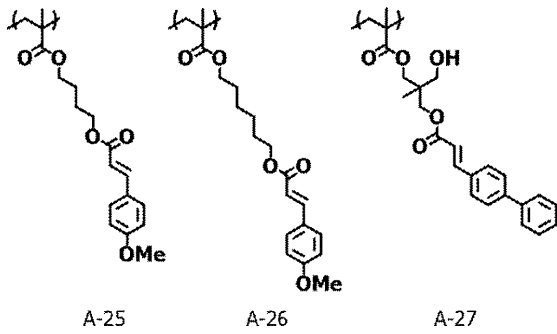
- [0559] 다음으로, 상기 식 (A) 중의 L¹이 나타내는, 2가의 연결기에 대하여 설명한다.
- [0560] 2가의 연결기로서는, 광배향성기가 액정 화합물과 상호작용하기 쉬워져, 인접하는 편광자층의 액정 배향성이 보다 양호해지는 이유에서, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~18의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~12의 아릴렌기, 에터기(-O-), 카보닐기(-C(=O)-), 및, 치환기를 갖고 있어도 되는 이미노기(-NH-)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2 이상의 기를 조합한 2가의 연결기인 것이 바람직하다.
- [0561] 여기에서, 알킬렌기, 아릴렌기 및 이미노기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 사이아노기, 카복시기, 알콕시카보닐기 및 수산기 등을 들 수 있다.
- [0562] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 불소 원자, 염소 원자인 것이 바람직하다.
- [0563] 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로헥실기 등)가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.
- [0564] 알콕시기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-뷰톡시기, 메톡시에톡시기 등)가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알콕시기인 것이 더 바람직하고, 메톡시기 또는 에톡시기인 것이 특히 바람직하다.
- [0565] 아릴기로서는, 예를 들면, 탄소수 6~12의 아릴기를 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들면, 페닐기, α-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 페닐기가 바람직하다.
- [0566] 아릴옥시기로서는, 예를 들면, 페녹시, 나프톡시, 이미다조일옥시, 벤즈이미다조일옥시, 피리딘-4-일옥시, 피리미딘일옥시, 퀴나졸린일옥시, 퓨린일옥시, 싸이오펜-3-일옥시 등을 들 수 있다.
- [0567] 알콕시카보닐기로서는, 예를 들면, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐 등을 들 수 있다.
- [0568] 탄소수 1~18의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기에 대하여, 직쇄상의 알킬렌기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 데실렌기, 운데실렌기, 도데실렌기, 트라이데실렌기, 테트라데실렌기, 펜타데실렌기, 헥사데실렌기, 헵타데실렌기, 옥타데실렌기 등을 들 수 있다.
- [0569] 또, 분기상의 알킬렌기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 다이메틸메틸렌기, 메틸에틸렌기, 2,2-다이메틸프로필렌기, 2-에틸-2-메틸프로필렌기 등을 들 수 있다.
- [0570] 또, 환상의 알킬렌기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 사이클로프로필렌기, 사이클로뷰틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로옥틸렌기, 사이클로데실렌기, 아다만테인-다이일기, 노보네인-다이일기, exo-테트라하이드로다이사이클로펜타다이엔-다이일기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 사이클로헥실렌기가 바람직하다.
- [0571] 탄소수 6~12의 아릴렌기로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 페닐렌기, 자일릴렌기, 바이페닐렌기, 나프틸렌기, 2,2'-메틸렌비스페닐기 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 페닐렌기가 바람직하다.
- [0572] 상기 식 (A)로 나타나는 반복 단위 A로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 이하에 나타내는 반복 단위 A-1~A-160을 들 수 있다. 또한, 하기 식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.

[0573] [화학식 37]

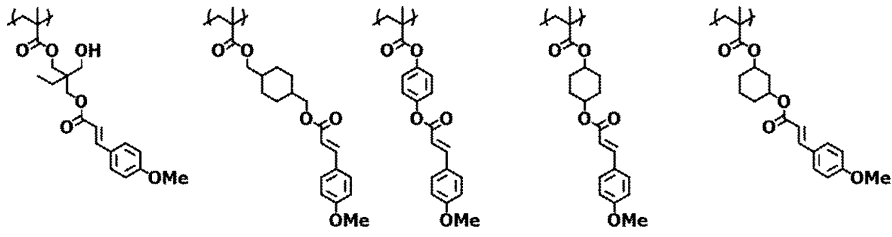


[0574]

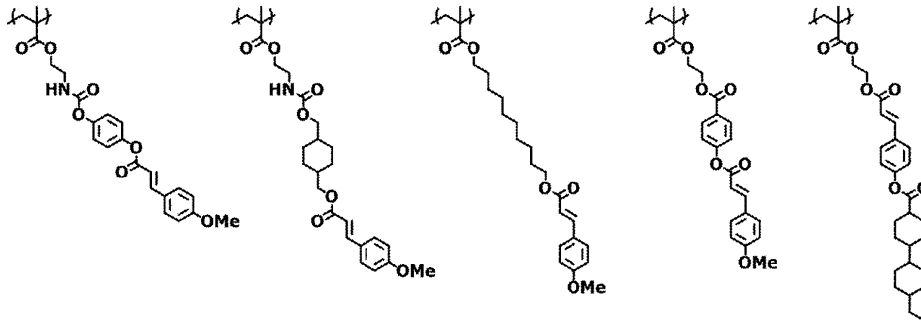
[0575] [화학식 38]



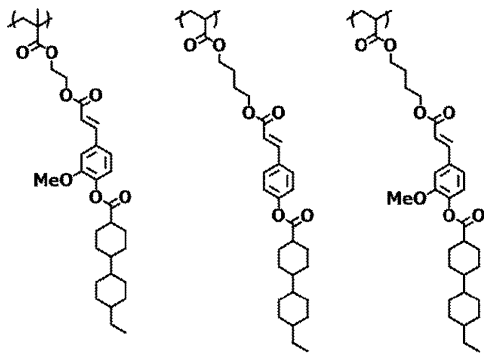
[0576]



A-28 A-29 A-30 A-31 A-32



A-33 A-34 A-35 A-36 A-37

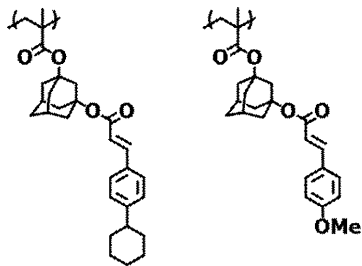


A-38 A-39 A-40

[0577]

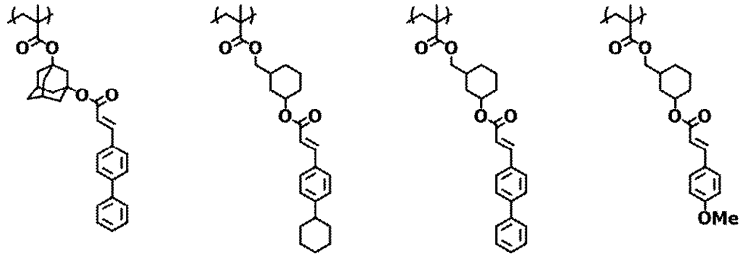
[0578]

[화학식 39]

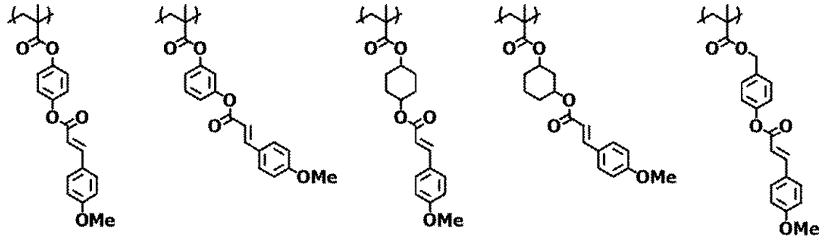


A-41 A-42

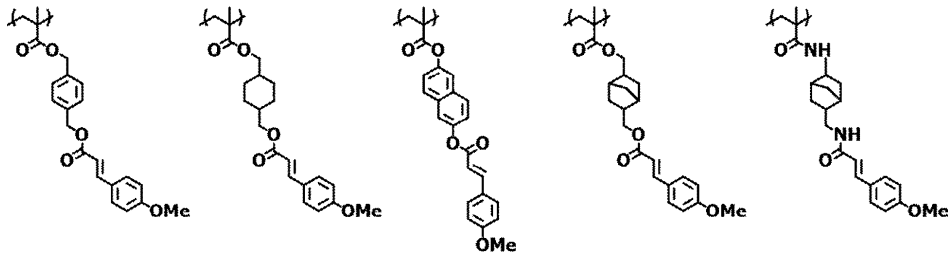
[0579]



A-43 A-44 A-45 A-46



A-47 A-48 A-49 A-50 A-51

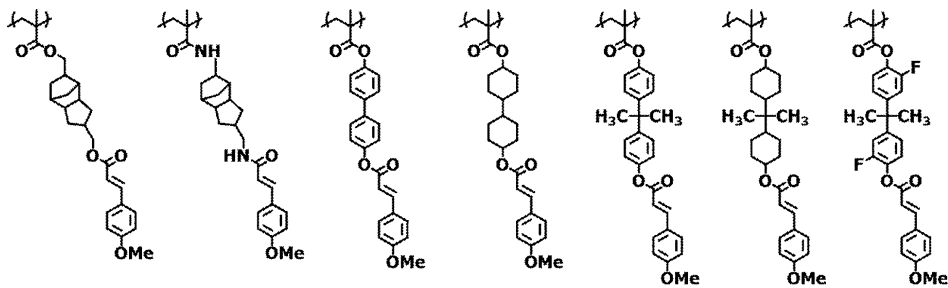


A-52 A-53 A-54 A-55 A-56

[0580]

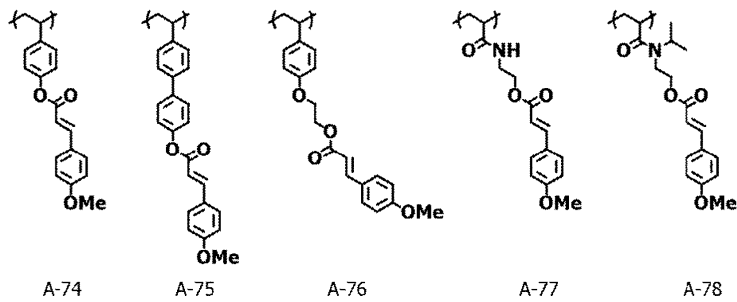
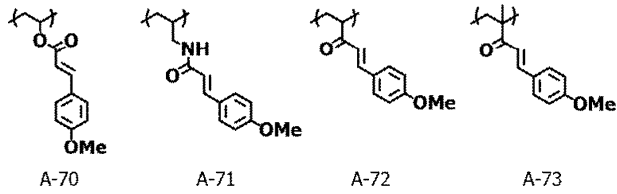
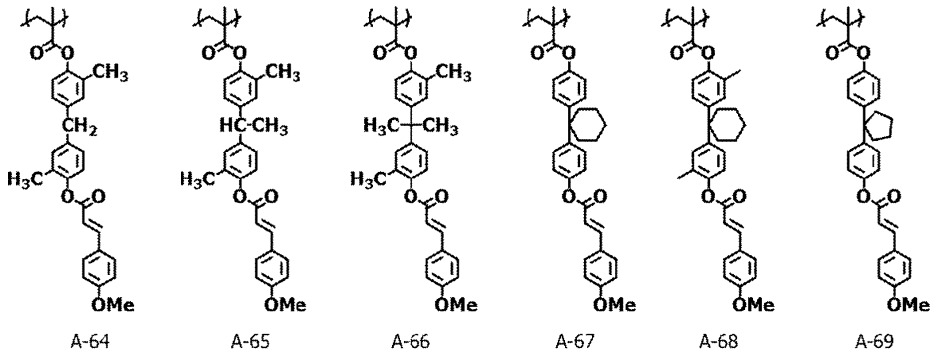
[0581]

[화학식 40]



A-57 A-58 A-59 A-60 A-61 A-62 A-63

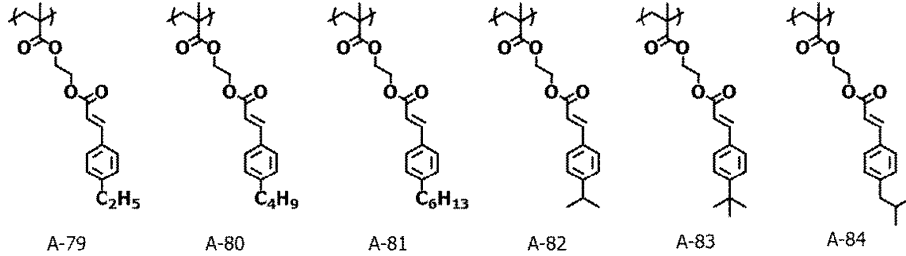
[0582]



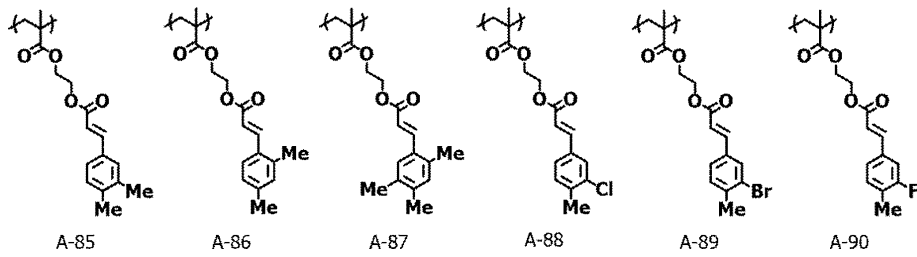
[0583]

[0584]

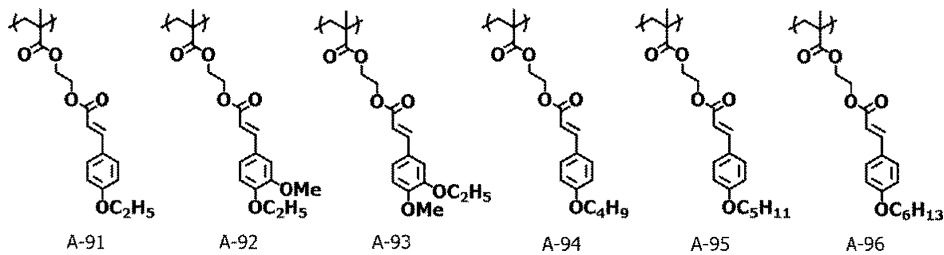
[화학식 41]



[0585]

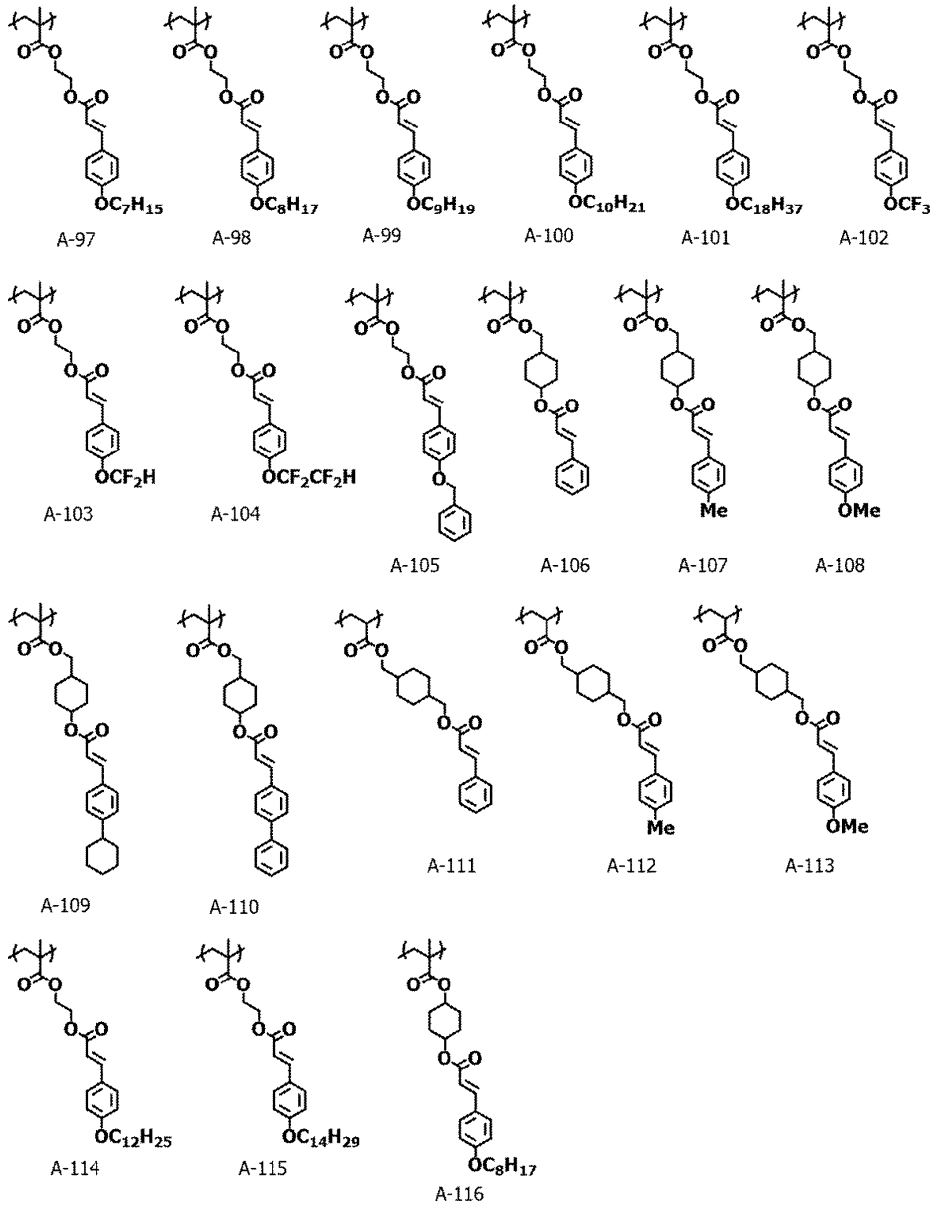


[0586]



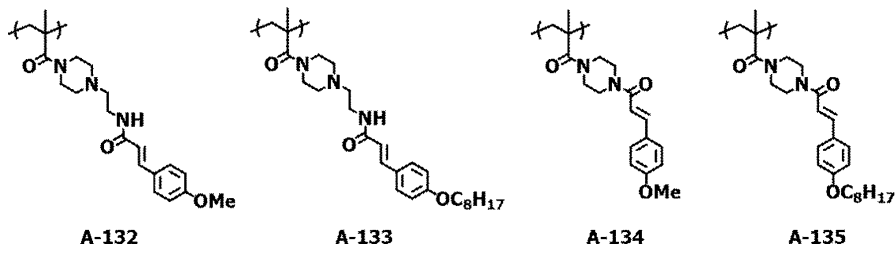
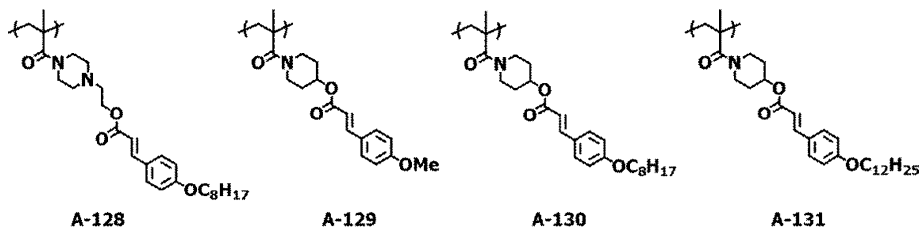
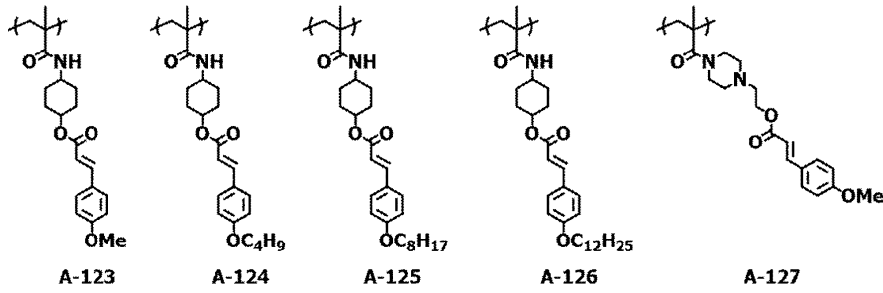
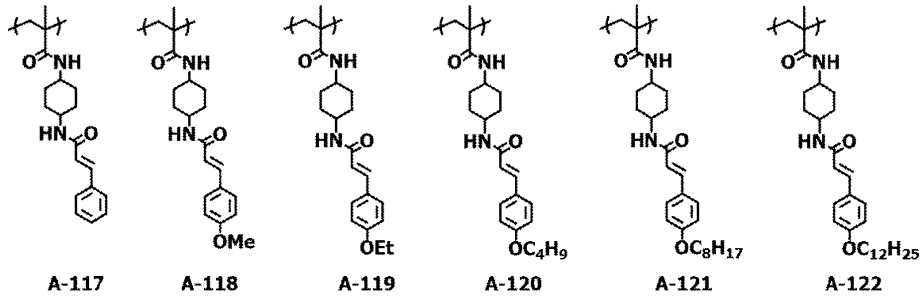
[0587]

[화학식 42]



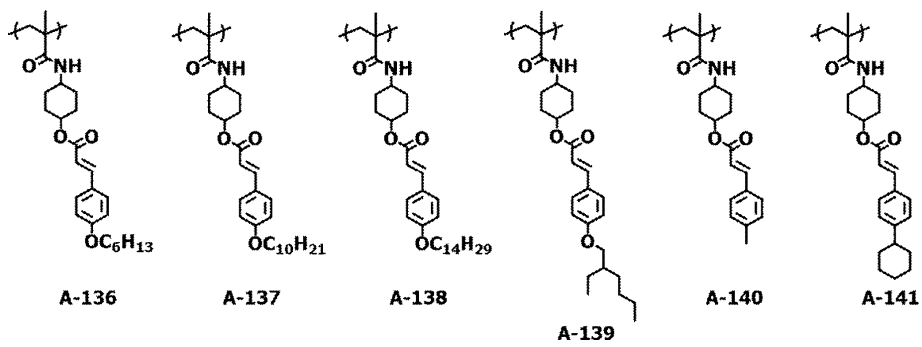
[0588]

[0589] [화학식 43]

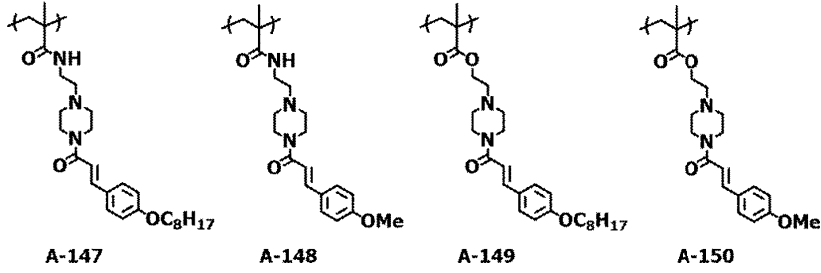
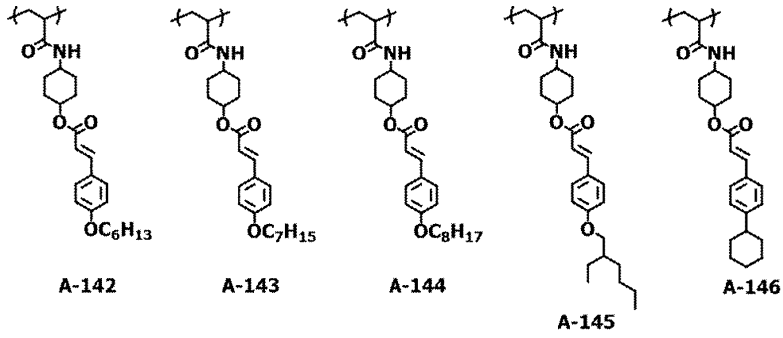


[0590]

[0591] [화학식 44]



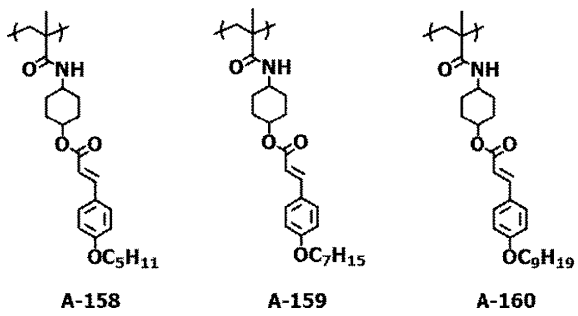
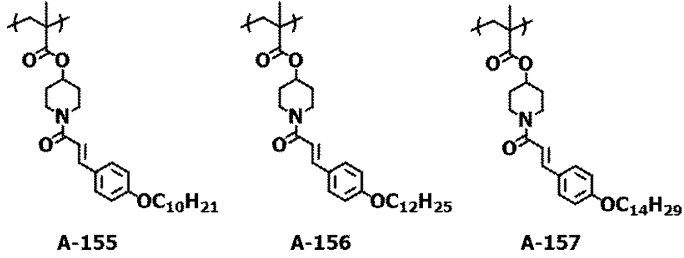
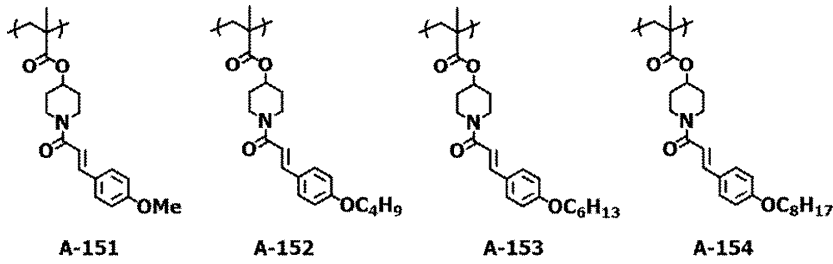
[0592]



[0593]

[0594]

[화학식 45]

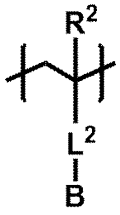


[0595]

[0596]

중합체 X에 있어서, 가교성기를 갖는 반복 단위는, 하기 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0597] [화학식 46]



(B)

[0598]

[0599] 상기 식 (B) 중, R^2 는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 또한, R^2 의 일 양태가 나타내는 치환기로서는, 상기 식 (A) 중의 R^1 의 일 양태가 나타내는 치환기로 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

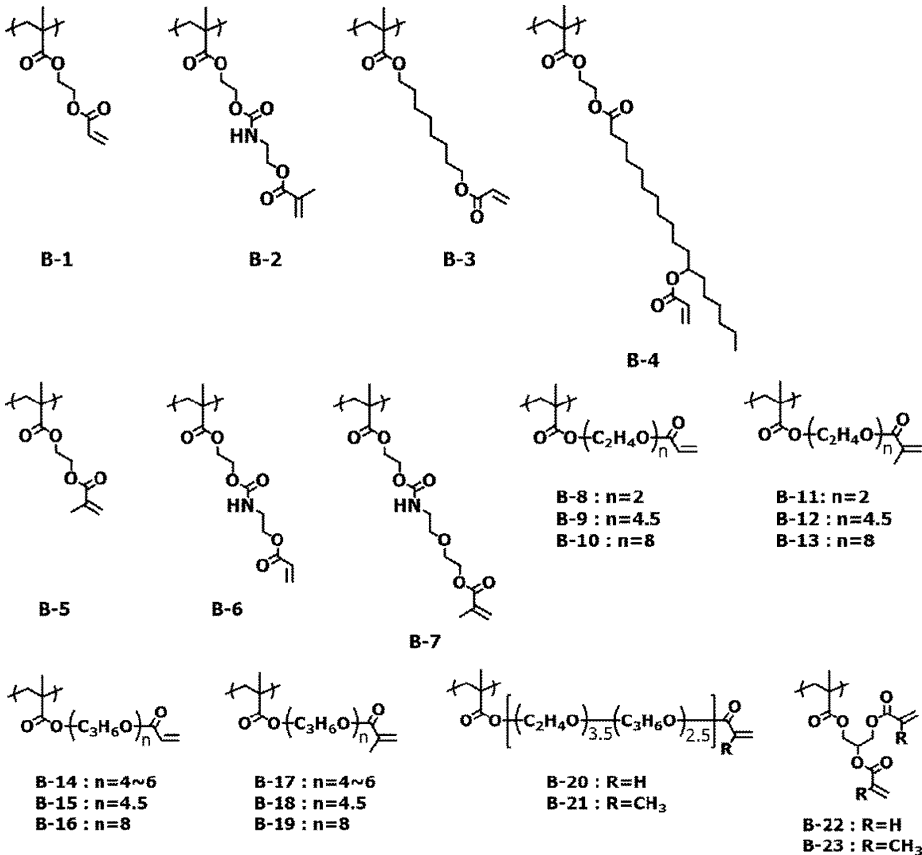
[0600] 또, L^2 는, 2가의 연결기를 나타낸다. 또한, L^2 가 나타내는 2가의 연결기로서는, 상기 식 (A) 중의 L^1 이 나타내는 2가의 연결기로 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0601] 또, B는, 상기 식 (PG-1)~(PG-9)로 나타나는 어느 하나의 가교성기를 나타낸다.

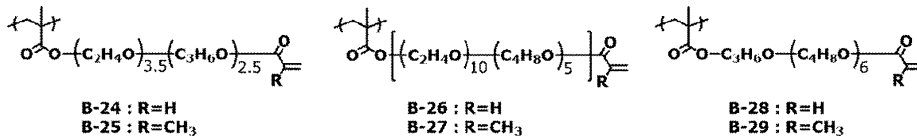
[0602] 본 발명에 있어서는, 배향도가 보다 향상되는 이유에서, 상기 식 (B)로 나타나는 반복 단위 B가, 반복 단위 B1 및 반복 단위 B2의 2종의 반복 단위로 이루어지고, 반복 단위 B1이, 상기 식 (B) 중의 B가 상기 식 (PG-1)로 나타나는 중합성기를 나타내는 반복 단위이며, 반복 단위 B2가, 상기 식 (B) 중의 B가 상기 식 (PG-4)~(PG-9)로 나타나는 어느 하나의 중합성기를 나타내는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0603] 상기 반복 단위 B1로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 이하에 나타내는 반복 단위 B-1~B-29를 들 수 있다.

[0604] [화학식 47]



[0605]



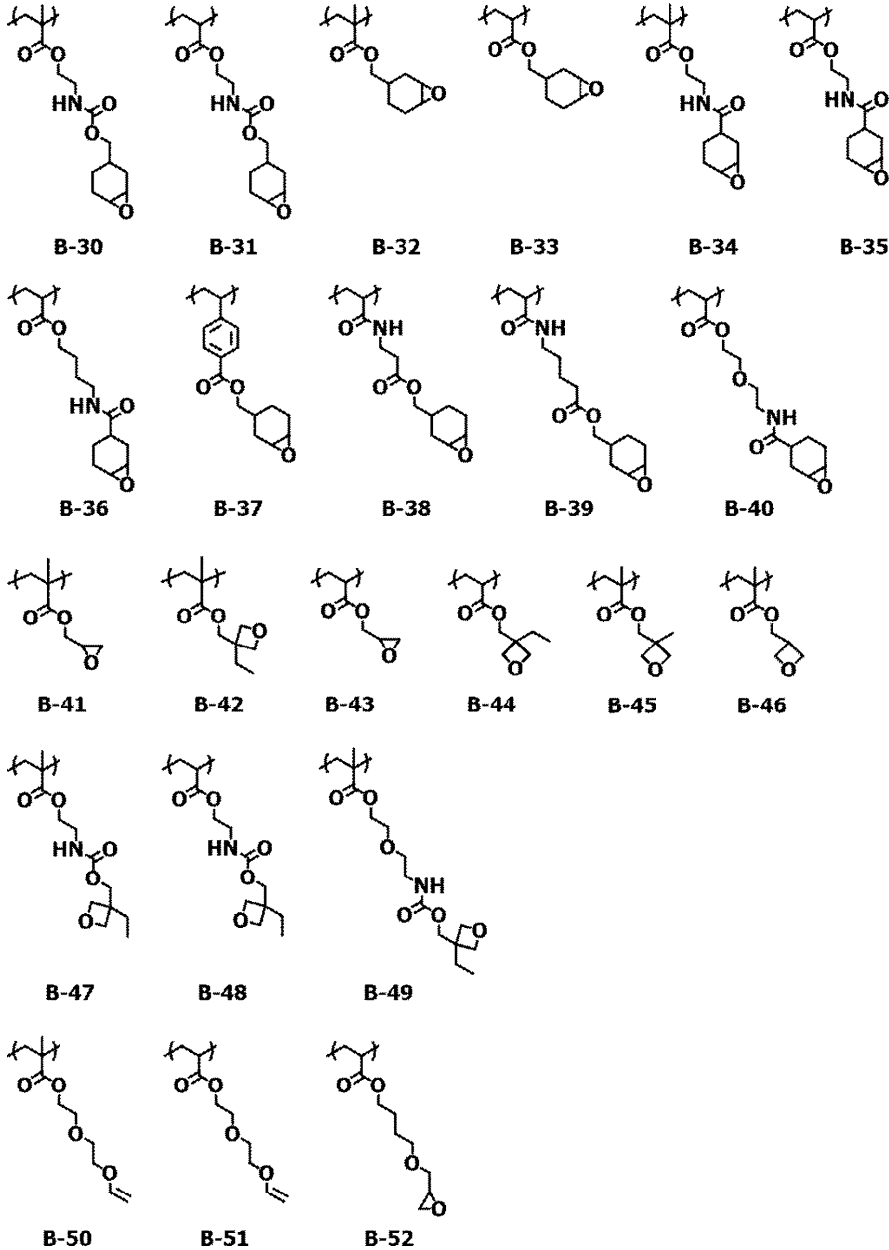
[0606]

[0607]

[0608]

상기 반복 단위 B2로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 이하에 나타내는 반복 단위 B-30~B-52를 들 수 있다.

[화학식 48]



[0609]

[0610]

[0611]

[0612]

[0613]

중합체 X 중의 가교성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 중합체 X의 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 또, 90질량% 이하인 것이 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 45질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

중합체 X 중의 식 (PA)로 나타나는 부분 구조를 갖는 반복 단위의 함유량은, 중합체 X의 전체 반복 단위(100질량%)에 대하여, 3~40질량%인 것이 바람직하고, 5~35질량%인 것이 보다 바람직하다.

중합체 X는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 상술한 가교성기를 갖는 반복 단위 및 식 (PA)로 나타나는 부분 구조를 갖는 반복 단위 이외에, 다른 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

이와 같은 다른 반복 단위를 형성하는 모노머(라디칼 중합성 단량체)로서는, 예를 들면, 아크릴산 에스터 화합물, 메타크릴산 에스터 화합물, 말레이미드 화합물, 아크릴아마이드 화합물, 아크릴로나이트릴, 말레산 무수물,

스타이렌 화합물, 바이닐 화합물 등을 들 수 있다.

- [0614] [배향 공정]
- [0615] 배향 공정은, 도포막에 포함되는 액정성 성분을 배향시키는 공정이다. 이로써, 액정층이 얻어진다.
- [0616] 배향 공정은, 건조 처리를 갖고 있어도 된다. 건조 처리에 의하여, 용매 등의 성분을 도포막으로부터 제거할 수 있다. 건조 처리는, 도포막을 실온하에 있어서 소정 시간 방치하는 방법(예를 들면, 자연 건조)에 의하여 행해져도 되고, 가열 및/또는 송풍하는 방법에 의하여 행해져도 된다.
- [0617] 여기에서, 상술한 본 발명의 조성물에 포함되는 액정성 성분은, 상술한 도포막 형성 공정 또는 건조 처리에 의하여, 배향하는 경우가 있다. 예를 들면, 본 발명의 조성물이 용매를 포함하는 도포액으로서 조제되어 있는 양태에서는, 도포막을 건조하여, 도포막으로부터 용매를 제거함으로써, 광흡수 이방성을 갖는 도포막(예를 들면, 편광자층)이 얻어진다. 건조 처리가 도포막에 포함되는 액정성 성분의 액정상으로서의 전이 온도 이상의 온도에 의하여 행해지는 경우에는, 후술하는 가열 처리는 실시하지 않아도 된다.
- [0618] 도포막에 포함되는 액정성 성분의 액정상으로서의 전이 온도는, 제조 적성 등의 면에서 10~250℃가 바람직하고, 25~190℃가 보다 바람직하다. 상기 전이 온도가 10℃ 이상이면, 액정상을 나타내는 온도 범위로부터 온도를 낮추기 위한 냉각 처리 등이 필요하지 않으며, 바람직하다. 또, 상기 전이 온도가 250℃ 이하이면, 일단 액정상을 나타내는 온도 범위보다 더 고온의 등방성 액체 상태로 하는 경우에도 고온을 필요로 하지 않으며, 열에너지의 낭비, 및, 기관의 변형 및 변질 등을 저감시킬 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0619] 배향 공정은, 가열 처리를 갖는 것이 바람직하다. 이로써, 도포막에 포함되는 액정성 성분을 배향시킬 수 있기 때문에, 가열 처리 후의 도포막을 편광자로서 적합하게 사용할 수 있다. 가열 처리는, 제조 적성 등의 면에서 10~250℃가 바람직하고, 25~190℃가 보다 바람직하다. 또, 가열 시간은, 1~300초가 바람직하고, 1~60초가 보다 바람직하다.
- [0620] 배향 공정은, 가열 처리 후에 실시되는 냉각 처리를 갖고 있어도 된다. 냉각 처리는, 가열 후의 도포막을 실온(20~25℃) 정도까지 냉각하는 처리이다. 이로써, 도포막에 포함되는 액정성 성분의 배향을 고정할 수 있다. 냉각 수단으로서는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법에 의하여 실시할 수 있다.
- [0621] 이상의 공정에 의하여, 편광자를 얻을 수 있다.
- [0622] 또한, 본 양태에서는, 도포막에 포함되는 액정성 성분을 배향하는 방법으로서, 건조 처리 및 가열 처리 등을 들고 있지만, 이에 한정되지 않고 공지의 배향 처리에 의하여 실시할 수 있다.
- [0623] [다른 공정]
- [0624] 본 제조 방법은, 상기 배향 공정 후에, 편광자층을 경화시키는 공정(이하, "경화 공정"이라고도 한다.)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0625] 경화 공정은, 예를 들면, 가열 및/또는 광조사(노광)에 의하여 실시된다. 이 중에서도, 경화 공정은 광조사에 의하여 실시되는 것이 바람직하다.
- [0626] 경화에 이용하는 광원은, 적외선, 가시광 또는 자외선 등, 다양한 광원을 이용하는 것이 가능하지만, 자외선인 것이 바람직하다. 또, 경화 시에 가열하면서 자외선을 조사해도 되고, 특정 파장만을 투과하는 필터를 통하여 자외선을 조사해도 된다.
- [0627] 또, 노광은, 질소 분위기하에서 행해져도 된다. 라디칼 중합에 의하여 편광자의 경화가 진행되는 경우에 있어서, 산소에 의한 중합의 저해가 저감되기 때문에, 질소 분위기하에서 노광하는 것이 바람직하다.
- [0628] <적층체>
- [0629] 본 발명의 적층체는, 기재와, 상기 기재 상에 마련된 상술한 편광자층(간단히, "편광자"라고도 한다.)을 갖는다. 본 발명의 적층체는, 기재 상에 배향층을 더 갖는 것이 바람직하다.
- [0630] 본 발명의 적층체의 적합 양태의 하나로서는, 기재와, 상기 기재 상에 마련된 배향층과, 상기 배향층 상에 마련된 편광자층을 갖는 양태를 들 수 있다.
- [0631] 또, 본 발명의 적층체는, 굴절률 조정층, 배리어층, 광학 이방성층, 표면 보호층, 기능층, 점착층, 점착제층 등을 갖고 있어도 된다.

- [0632] 이하, 본 발명의 적층체를 구성하는 각층(各層)에 대하여 설명한다.
- [0633] [기재]
- [0634] 기재(이하, "투명 지지체"라고도 한다)로서는, 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들면, 유리 및 폴리머 필름을 들 수 있다. 기재의 광투과율은, 80% 이상인 것이 바람직하다.
- [0635] 기재로서 폴리머 필름을 이용하는 경우에는, 광학적 등방성의 폴리머 필름을 이용하는 것이 바람직하다. 폴리머의 구체예 및 바람직한 양태는, 일본 공개특허공보 2002-22942호의 [0013]단락의 기재를 적용할 수 있다. 또, 종래 알려져 있는 폴리카보네이트나 폴리설폰과 같은 복굴절이 발현되기 쉬운 폴리머여도 국제 공개공보 제 2000/26705호에 기재된 분자를 수식함으로써 발현성을 저하시킨 것을 이용할 수도 있다.
- [0636] 투명 지지체로서 구체적으로는, 예를 들면, 유리 기판 및 플라스틱 기판을 들 수 있다.
- [0637] 플라스틱 기판을 구성하는 플라스틱으로서는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 노보넨계 폴리머 등의 폴리올레핀; 환상 올레핀계 수지; 폴리비닐알코올; 폴리에틸렌테레프탈레이트; 폴리메타크릴산 에스터; 폴리아크릴산 에스터; 트리아세틸셀룰로스(TAC), 디아세틸셀룰로스 및 셀룰로스아세이트프로피오네이트 등의 셀룰로스에스터; 폴리에틸렌나프탈레이트; 폴리카보네이트; 폴리설폰; 폴리테트라설폰; 폴리테트라케톤; 폴리페닐렌설파이드; 폴리페닐렌옥사이드 및 폴리이미드 등을 들 수 있다. 그중에서도, 시장으로부터 용이하게 입수할 수 있거나, 투명성이 우수하거나 하는 점에서, 특히 바람직하게는, 셀룰로스에스터, 환상 올레핀계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메타크릴산 에스터이다. 플렉시블의 관점에서는, 폴리이미드가 우수하다. 폴리이미드는, 굴절률이 높고 굴절률 값이 커질 가능성이 있지만, 실리카 입자를 혼입시키는 등의 방법으로 굴절률을 조정하는 것도 바람직하다. 폴리이미드의 상세에 대해서는, 국제 공개공보 2018/062296호나 국제 공개공보 2018/062190호에 기재되어 있다.
- [0638] 투명 지지체의 두께는, 실용적인 취급을 할 수 있는 정도의 질량인 점, 및, 충분한 투명성을 확보할 수 있는 점에서, 강도 및 가공성을 유지할 수 있는 정도로 얇은 편이 보다 바람직하다.
- [0639] 유리 기판의 두께는, 100~3000 μm 가 바람직하고, 100~1000 μm 가 보다 바람직하다.
- [0640] 플라스틱 기판의 두께는, 5~300 μm 가 바람직하고, 5~200 μm 가 보다 바람직하다.
- [0641] 또한, 본 발명의 적층체를 원편광판으로서 사용하는 경우(특히 모바일 기기 용도의 원편광판으로서 사용하는 경우), 투명 기재의 두께는 5~100 μm 정도가 바람직하다.
- [0642] 기재가 유리 기판인 경우, 유리 기판은, 편광자층에 있어서의 후술하는 $\lambda/4$ 판이 마련된 면과는 반대면 측에 마련되어 있어도 된다(즉, 유리 기판과 $\lambda/4$ 판의 사이에 편광자층이 배치되어 있다).
- [0643] [배향층]
- [0644] 본 발명의 적층체는, 배향층을 갖고 있어도 된다. 배향층은, 기재와 편광자층의 사이에 마련되어 있어도 되고, 편광자층과 후술하는 광학 이방성층의 사이에 마련되어 있어도 되며, 이들 양방의 위치에 마련되어 있어도 된다.
- [0645] 배향층의 상세에 대해서는, 상술한 바와 같으므로, 그 설명을 생략한다.
- [0646] [편광자층]
- [0647] 편광자층에 대해서는, 상술한 바와 같으므로, 그 설명을 생략한다.
- [0648] [굴절률 조정층]
- [0649] 본 발명의 적층체는, 굴절률 조정층을 갖고 있어도 된다. 굴절률 조정층은, 편광자층 상에 형성되는 것이 바람직하고, 상기 편광자층 계면에서의 반사 방지 기능에 더하여, 편광자층의 밀착력이 향상되는 점에서, 편광자층에 접하도록 배치되는 것이 보다 바람직하다.
- [0650] 굴절률 조정층은, 가교성기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물로 형성되며, 파장 550nm에 있어서의 면내 평균 굴절률이 1.55 이상 1.70 이하이다.
- [0651] 굴절률 조정층의 면내 평균 굴절률은, 상기 범위이면 되지만, 1.58~1.70이 바람직하고, 1.60~1.70이 더 바람직하다.

- [0652] 굴절률 조정층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 박형화의 점에서, 0.01~2.00 μm가 바람직하고, 0.01~0.80 μm가 보다 바람직하며, 0.01~0.15 μm가 더 바람직하다.
- [0653] 굴절률 조정층을 구성하는 성분의 종류는, 가교성기를 갖는 화합물을 함유하고 있으면 특별히 제한되지 않는다. 가교성기가 있음으로써 층 내의 강도를 확보할 수 있다. 광이나 열로 경화하는 화합물, 예를 들면, (메트)아크릴로일기나 에폭시기를 갖는 중합성 화합물이 바람직하다. 또, 높은 면내 평균 굴절률이 얻어지는 점에서 중합성 액정 화합물도 바람직하다. 또, 중합성 액정 화합물은 면내에서 굴절률을 제어할 수 있는 점에서, 면내에서 굴절률 이방성을 갖는 편광자층과의 굴절률 최적화의 퍼텐셜이 높다.
- [0654] 굴절률 조정층은, 가교성기를 갖는 화합물과 함께, 입자를 포함하고 있어도 된다. 입자로서는, 유기 입자, 무기 입자 및 유기 성분 및 무기 성분을 포함하는 유기 무기 복합 입자를 들 수 있다.
- [0655] 유기 입자로서는, 스타이렌 수지 입자, 스타이렌-다이바이닐벤젠 공중합체 입자, 아크릴 수지 입자, 메타크릴 수지 입자, 스타이렌-아크릴 공중합체 입자, 스타이렌-메타크릴 공중합체 입자, 멜라민 수지 입자 및 이들을 2종 이상 포함하는 수지 입자를 들 수 있다.
- [0656] 무기 입자를 구성하는 성분으로서, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 및, 금속 단체(單體)를 들 수 있다. 상기 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 및, 금속 단체에 포함되는 금속 원자로서는, 타이타늄 원자, 규소 원자, 알루미늄 원자, 코발트 원자, 및, 지르코늄 원자를 들 수 있다. 무기 입자의 구체예로서는, 알루미늄 입자, 알루미늄 수화물 입자, 실리카 입자, 지르코니아 입자, 및, 점토 광물(예를 들면, 스펙타이트) 등의 무기 산화물 입자를 들 수 있다. 고굴절률이 얻어지는 점에서, 지르코니아 입자는 바람직하다.
- [0657] 입자의 평균 입자경은, 1~300nm가 바람직하고, 10~200nm가 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 입자의 분산성이 우수하고, 또, 고온 내구성, 습열 내구성 및 투명성이 보다 우수한 경화물(투명 수지층)이 얻어진다.
- [0658] 여기에서, 입자의 평균 입자경은, TEM(투과형 전자 현미경) 또는 SEM(주사형 전자 현미경)의 관찰에서 얻어진 사진으로부터 구할 수 있다. 구체적으로는, 입자의 투영 면적을 구하고, 그에 대응하는 원상당 직경(원의 직경)을 입자의 평균 입자경으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서의 평균 입자경은, 100개의 입자에 대하여 구한 원상당 직경의 산술 평균값으로 한다.
- [0659] 입자는, 구상, 침상, 섬유(파이버상), 기둥상 및 판상 등 중 어느 형상이어도 된다.
- [0660] 굴절률 조정층 중에 있어서의 입자의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 굴절률 조정층의 면내 평균 굴절률이 조정되기 쉬운 점에서, 굴절률 조정층의 전체 질량에 대하여, 1~50질량%가 바람직하고, 1~30질량%가 보다 바람직하다.
- [0661] 굴절률 조정층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않지만, 굴절률 조정층 형성용 조성물을 편광자층 상에 도포하고, 필요에 따라, 도막에 경화 처리를 실시하는 방법을 들 수 있다.
- [0662] 굴절률 조정층 형성용 조성물에는, 굴절률 조정층을 구성할 수 있는 성분이 포함되어 있으며, 예를 들면, 수지, 모노머, 및, 입자를 들 수 있다. 수지 및 입자의 예시는, 상술한 바와 같다.
- [0663] 모노머로서는, 광경화성 화합물 및 열경화성 화합물(예를 들면, 열경화성 수지)을 들 수 있다. 모노머로서는, 중합성기를 1분자 중에 1개 포함하는 단관능 중합성 화합물, 및, 동일 또는 상이한 중합성기를 1분자 중에 2개 이상 포함하는 다관능 중합성 화합물이 바람직하다. 중합성 화합물은, 모노머여도 되고, 올리고머 또는 프리폴리머 등의 다량체여도 된다.
- [0664] 중합성기로서는, 라디칼 중합성기 및 양이온 중합성기를 들 수 있으며, 라디칼 중합성기가 바람직하다. 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합기 등을 들 수 있다. 양이온 중합성기로서는, 에폭시 및 옥세테인기 등을 들 수 있다.
- [0665] 굴절률 조정층 형성용 조성물에는, 계면개량제, 중합 개시제, 및, 용매 중 적어도 1종이 포함되어 있어도 된다. 이들 성분으로서, 상술한 본 발명의 조성물(편광자층을 형성하기 위한 조성물)에 포함되어 있어도 되는 성분으로서 예시한 화합물을 들 수 있다.
- [0666] 굴절률 조정층 형성용 조성물의 도포 방법은 특별히 제한되지 않고, 상술한 본 발명의 조성물의 도포 방법을 들 수 있다.
- [0667] 굴절률 조정층 형성용 조성물을 도포한 후, 필요에 따라, 도막에 건조 처리를 실시해도 된다.

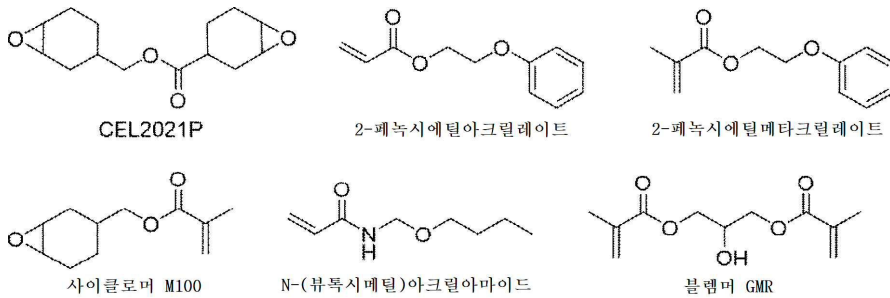
- [0668] 또, 굴절률 조정층 형성용 조성물이 모노머 등의 경화성 화합물을 포함하는 경우는, 굴절률 조정층 형성용 조성물을 도포한 후, 도막에 경화 처리를 실시해도 된다.
- [0669] 경화 처리로서는, 광경화 처리 및 열경화 처리를 들 수 있으며, 이용되는 재료에 따라 최적의 조건이 선택된다.
- [0670] 중합성 액정 화합물을 이용하는 경우, 화합물은 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로, 액정 화합물은 그 형상으로부터, 봉상 타입과 원반상 타입으로 분류할 수 있다. 또한 각각 저분자와 고분자 타입이 있다. 고분자란 일반적으로 중합도가 100 이상인 것을 가리킨다(고분자 물리·상전이 다이내믹스, 도이 마사오 저, 2페이지, 이와나미 쇼텐, 1992).
- [0671] 본 발명에 있어서는, 어느 액정 화합물을 이용할 수도 있지만, 봉상 액정 화합물(이하, "CLC"라고도 약기한다.) 또는 디스코틱 액정 화합물(이하, "DLC"라고도 약기한다.)을 이용하는 것이 바람직하고, 봉상 액정 화합물을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 2종 이상의 봉상 액정 화합물, 2종 이상의 원반상 액정 화합물, 또는, 봉상 액정 화합물과 원반상 액정 화합물의 혼합물을 이용해도 된다.
- [0672] 본 발명에 있어서는, 상술한 액정 화합물의 고정화를 위하여, 중합성기를 갖는 액정 화합물을 이용하는 것이 필요하고, 액정 화합물이 1분자 중에 중합성기를 2 이상 갖는 것이 더 바람직하다. 또한, 액정 화합물이 2종류 이상의 혼합물인 경우에는, 적어도 1종류의 액정 화합물이 1분자 중에 2 이상의 중합성기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 액정 화합물이 중합에 의하여 고정된 후에 있어서는, 더 이상 액정성을 나타낼 필요는 없다.
- [0673] 또, 중합성기의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 부가 중합 반응이 가능한 관능기가 바람직하고, 중합성 에틸렌성 불포화기 또는 환중합성기가 바람직하다. 보다 구체적으로는, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 스타이릴기, 알릴기 등을 바람직하게 들 수 있으며, (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.
- [0674] 봉상 액정 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공표특허공보 평11-513019호의 청구항 1이나 일본 공개특허공보 2005-289980호의 단락 [0026]~[0098]에 기재된 것을 바람직하게 이용할 수 있으며, 디스코틱 액정 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2007-108732호의 단락 [0020]~[0067]이나 일본 공개특허공보 2010-244038호의 단락 [0013]~[0108]에 기재된 것을 바람직하게 이용할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0675] 굴절률 조정층 형성용 조성물에 포함되는 그 외의 성분으로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 상술한 조성물(편광자층 형성용 조성물)에 있어서 설명한 중합 개시제, 계면활성제 및 용매 등을 들 수 있다.
- [0676] 중합성 액정 화합물을 포함하는 굴절률 조정층 형성용 조성물을 이용한 굴절률 조정층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 굴절률 조정층 형성용 조성물을 층구성에 따라 상술한 배향층 또는 편광자층 상에 도포하여 도포막을 형성하는 공정(이하, "도포막 형성 공정"이라고도 한다.)과, 도포막에 포함되는 액정성 성분을 배향시키는 공정(이하, "배향 공정"이라고도 한다.)을 이 순서로 포함하는 방법을 들 수 있다. 여기에서, 도포막 형성 공정 및 배향 공정으로서, 상술한 편광자층의 형성 방법에 있어서 설명한 것과 동일한 공정을 들 수 있다.
- [0677] [배리어층]
- [0678] 본 발명의 적층체는, 편광자층의 이색성 물질의 내광성을 향상시키는 목적으로, 배리어층을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0679] "배리어층"이란, 산소 차단 기능이 있는 산소 차단막이며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-159124호의 [0014]~[0054]단락, 일본 공개특허공보 2017-121721호의 [0042]~[0075]단락, 일본 공개특허공보 2017-115076호의 [0045]~[0054]단락, 일본 공개특허공보 2012-213938호의 [0010]~[0061]단락, 일본 공개특허공보 2005-169994호의 [0021]~[0031]단락의 기재를 참조할 수 있다. 또한 구체예로서는, 폴리바이닐알코올, 폴리에틸렌바이닐알코올, 폴리바이닐에터, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴산, 셀룰로스에터, 폴리아마이드, 폴리이미드, 스타이렌/말레산 공중합체, 젤라틴, 염화 바이닐리덴, 및, 셀룰로스 나노 파이버 등의 유기 화합물을 포함하는 층을 들 수 있다. 산소 차단능이 높은 점에서, 폴리바이닐알코올이나 폴리에틸렌바이닐알코올이 바람직하고, 폴리바이닐알코올이 특히 바람직하다.
- [0680] 또한, 본 명세서에 있어서 산소 차단 기능이란, 산소를 전혀 통과시키지 않는 상태에 한정하지 않고, 목적의 성능에 따라 약간 산소를 통과시키는 상태도 포함한다.
- [0681] 산소 투과도로서는, $40\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 이하가 바람직하고,
- [0682] $4\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 이하가 보다 바람직하며, $1\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 이하가 더 바람직하다.

[0683] 여기에서, 산소 투과도는, 단위 시간, 단위 면적당 막을 통과하는 산소량을 나타내는 지표이며, 25℃ 50%의 환경하에서, 하크 울트라 애널리티컬사제 MODEL3600형 산소 농도 장치로 측정된 값이다.

[0684] 배리어층의 형성에 사용 가능한 재료 중, 중합성 화합물로 산소 차단 기능이 높은 화합물로서는, 수소 결합성이 높은 중합성 화합물이나, 분자량당 중합성기를 많이 갖는 화합물을 들 수 있다. 분자량당 중합성기를 많이 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트나 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0685] 배리어층의 형성에 사용 가능한 재료 중, 수소 결합성이 높은 중합성 화합물로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 하기 식으로 나타나는 화합물을 들 수 있으며, 그중에서도, 하기 CEL2021P(다이셀사제, 상품명 "셀록사이드 CEL2021P")로 나타나는 3',4'-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥세인카복실레이트가 바람직하다. 또, 하기 식 중, 사이클로머 M100은 다이셀사의 상품명이며, 블럼머 GMR은 니치유사의 상품명이다.

[0686] [화학식 49]



[0687] 또, 배리어층으로서, 금속 화합물로 이루어지는 박층(금속 화합물 박층)도 들 수 있다. 금속 화합물 박층의 형성 방법은, 목적의 박층을 형성할 수 있는 방법이면 어떠한 방법이어도 이용할 수 있다. 예를 들면, 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 및, 플라즈마 CVD(Chemical Vapor Deposition)법 등이 적합하며, 구체적으로는 일본 특허공보 제3400324호, 일본 공개특허공보 2002-322561호, 일본 공개특허공보 2002-361774호 각 공보 기재의 형성 방법을 채용할 수 있다.

[0689] 금속 화합물 박층에 포함되는 성분은, 산소 차단 기능을 발휘할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, Si, Al, In, Sn, Zn, Ti, Cu, Ce, 또는 Ta 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 산화물, 질화물 혹은 산화 질화물 등을 이용할 수 있다. 이들 중에서도, Si, Al, In, Sn, Zn 및 Ti로부터 선택되는 금속의 산화물, 질화물 혹은 산화 질화물이 바람직하고, 특히, Si, Al, Sn 및 Ti로부터 선택되는 금속 산화물, 질화물 혹은 산화 질화물이 바람직하다. 이들은, 부차(副次)적인 성분으로서 다른 원소를 함유해도 된다. 일본 공개특허공보 2016-40120호나 일본 공개특허공보 2016-155255호에 기재되어 있는 바와 같은, 알루미늄 화합물과 인 화합물의 반응 생성물로 이루어지는 층도 바람직하다.

[0690] 또 배리어층은, 예를 들면 미국 특허공보 제6413645호, 일본 공개특허공보 2015-226995호, 일본 공개특허공보 2013-202971호, 일본 공개특허공보 2003-335880호, 일본 공고특허공보 소53-12953호, 일본 공개특허공보 소58-217344호에 기재되어 있는 바와 같이, 상기의 유기 소재를 포함하는 층과 금속 화합물 박층이 적층된 형태여도 되고, 국제 공개공보 2011/11836호, 일본 공개특허공보 2013-248832호, 일본 특허공보 제3855004호에 기재되어 있는 바와 같이, 유기 화합물과 무기 화합물을 하이브리드한 층이어도 된다.

[0691] 배리어층의 막두께는, 유기 화합물을 포함하는 층의 경우는, 0.1~10 μm가 바람직하고, 0.5~5.5 μm가 보다 바람직하다. 금속 화합물 박층의 경우는, 배리어층의 막두께는, 5nm~500nm가 바람직하고, 10nm~200nm가 보다 바람직하다.

[0692] 예를 들면, 상기 굴절률 조정층이나, 후술하는 접착층이나 표면 보호층 등의 다른 기능층에 산소 차단 기능을 부여하여 기능 통합하는 것도 바람직하다. 굴절률 조정층과 표면 보호층의 필름의 접착층이 산소 차단 기능을 갖는 것이 특히 바람직하다. 이 경우, 폴리비닐알코올 수지를 갖는 접착제를 이용하는 것도 바람직한 양태이다.

[0693] 또, 표면 보호로서, 커버 유리나 다층 스퍼터 금속 산화막을 갖는 저반사 필름을 이용하는 것도, 배리어층의 기능을 겸하기 때문에 바람직한 양태이다.

[0694] 커버 유리는 접착이나 낙하에 의한 표면의 상처, 파손으로부터 디스플레이를 보호하기 위하여, 화학 강화에 의

하여 높은 강도를 유지하는 것이 요구된다. 화학 강화 유리의 재료가 되는 것은 주로 알루미늄실리케이트 유리, 소다 라임 유리이다. 통상, 화학 강화 유리는 고온의 알칼리 용융염(KNO₃)에 유리를 침지하고, 유리 표면의 Na⁺ 이온을 보다 이온 반경이 큰 K⁺ 이온으로 치환하여, 압축 응력을 발생시키는 이온 교환법에 의하여 만들어져 있다. 특히 Al₂O₃을 많이 함유하는 조성을 갖고 있는 알루미늄실리케이트 유리는 압축 응력값이 크고, 또한 압축 응력층이 깊은 화학 강화 유리를 만들 수 있다. 시판 중인 화학 강화 유리로서는, 예를 들면, 마쓰나미 글래스 고교사제 화학 강화 유리, 코닝사제 "고릴라 글래스"(등록 상표), "고릴라 글래스 2"(등록 상표), "고릴라 글래스 3"(등록 상표), 아사히 글래스사제 "드래곤 트레일"(등록 상표), 닛폰 덴키 글래스사제 "CX-01", "CX-01P", "CX-01T", 센트럴 글래스사제(ARMOREX), 닛폰 이타글래스사제 화학 강화 유리, 쇼트 닛폰 주식회사제 "Xensation Cover", "Xensation Cover 3D" 등을 들 수 있다.

[0695] 커버 유리의 두께는, 200 μm~1000 μm인 것이 많다. 유리는, 산소 차단능이나 수분 차단능이 우수하며, 산소 차단 기능을 충분히 실현할 수 있다.

[0696] 배리어층은, 편광자층에 있어서의 후술하는 λ/4판 또는 후술하는 표면 보호층이 마련된 면과는 반대면 측에 마련되어도 된다. 또한, 본 발명의 편광자층과 배리어층의 사이에, 다른 층(예를 들면, 점착층, 점착층 또는 배향층)을 구비하는 경우에는, 배리어층은, 예를 들면, 본 발명의 편광자와 다른 층의 사이에 마련할 수 있다.

[0697] [광학 이방성층]

[0698] 본 발명의 적층체는, 광학 이방성층을 갖고 있어도 된다. 반사 방지 기능을 부여하기 위한 적층체의 경우, 광학 이방성층은, λ/4 기능을 갖는다. λ/4판은, 소정 특정 파장의 직선 편광을 원편광으로(또는, 원편광을 직선 편광으로) 변환하는 기능을 갖는 판이고, 특정 파장 λnm에 있어서의 면내 리타레이션 Re(λ)가 Re(λ)=λ/4를 충족시키는 판(위상차 필름)이며, 포지티브 A 플레이트의 Re를 λ/4로 조정하여 제작하는 것이 바람직하다. 사선 방향으로부터 시인했을 때의 색감 변화나 흑색 표시 시의 광누출을 개선하기 위해서는, 포지티브 C 플레이트를 추가로 조합하는 것이 바람직하다. 이때, 반사 방지판의 토탈 Rth가 제로에 가까워지도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0699] 반사 방지판은, 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 일렉트로 루미네선스 디스플레이(ELD)나 음극관 표시 장치(CRT)와 같은 화상 표시 장치의 반사 방지 용도에 적합하게 이용되어, 표시광의 콘트라스트비를 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 유기 EL 표시 장치의 광추출면 측에 반사 방지판을 마련할 수 있다. 이 경우, 외광은 편광자에 의하여 직선 편광이 되고, 다음에 광학 이방성층을 통과함으로써, 원편광이 된다. 이것이 유기 EL 패널의 금속 전극 등에서 반사되었을 때에 원편광 상태가 반전되고, 다시 위상차판을 통과했을 때에, 입사 시부터 90° 기울어진 직선 편광이 되어, 편광자에 도달하여 흡수된다. 결과적으로, 외광의 영향을 억제할 수 있다.

[0700] 본 발명의 적층체는, 예를 들면, 편광자층과 광학 이방성층인 λ/4의 포지티브 A 플레이트 및 포지티브 C 플레이트를, 후술하는 점착층 등에 의하여 접합함으로써 제조할 수도 있다. 광학 이방성층이, λ/4의 포지티브 A 플레이트 및 포지티브 C 플레이트로 구성되어 있는 경우, 포지티브 C 플레이트 측의 면에서 편광자층과 접촉되어 있어도 되고, 그 반대 측의 면에서, 편광자층과 접촉되어 있어도 된다.

[0701] 혹은 편광자층 상에 λ/4의 포지티브 A 플레이트 및 포지티브 C 플레이트를 직접 형성함으로써 제조할 수 있다. 일본 특허공보 제6243869호의 실시예 19에 기재되어 있는 바와 같이, 편광자층과 포지티브 A 플레이트의 사이에는, 배향층을 더하는 것도 바람직하다. 또, 일본 특허공보 제6123563호의 실시예 1에 있는 바와 같이 편광자층과 포지티브 A 플레이트의 사이에 보호층을 더하는 것도 가능하다. 혹은, λ/4의 포지티브 A 플레이트 및 포지티브 C 플레이트를 형성한 후에, 편광자층을 형성하는 방법도 가능하다.

[0702] 반사 방지판의 포지티브 A 플레이트의 지상측 방향과 편광자층의 흡수축 방향이 이루는 각은 45° ±10° 의 범위인 것이 바람직하다. 포지티브 A 플레이트 및 포지티브 C 플레이트의 광학 특성으로서, 특히 색감 변화를 억제하는 관점에서, Re나 Rth의 파장 분산이 역분산성을 나타내는 것이 바람직하다.

[0703] 반사 방지판의 제조 시에는, 예를 들면, 편광자층과 포지티브 A 플레이트 및 포지티브 C 플레이트가, 각각 장치의 상태로 연속적으로 적층되는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 장치의 반사 방지판은, 이용되는 화상 표시 장치의 화면의 크기에 맞추어 재단된다.

[0704] 광학 이방성층은, 액정 화합물로 형성하면 박층화할 수 있기 때문에, 플렉시블화의 점에서 바람직하다. 또, 광내구성의 관점에서, 후술하는 식 (4)로 나타나는 중합성 액정 화합물을 포함하는 조성물을 이용하여 형성된 층

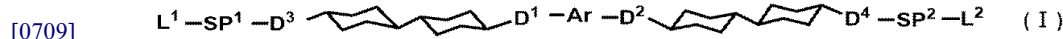
을 포함하는 것이 바람직하다.

[0705] 이하에서는, 먼저, 광학 이방성층의 형성에 이용되는 조성물(이하, "광학 이방성층 형성용 조성물"이라고도 한다.) 중의 성분에 대하여 상세하게 설명하고, 그 후, 광학 이방성층의 제조 방법 및 특성에 대하여 상세하게 설명한다.

[0706] (식 (4)로 나타나는 중합성 액정 화합물)

[0707] 광학 이방성층 형성용 조성물에는, 식 (4)로 나타나는 중합성 액정 화합물이 포함된다. 식 (4)로 나타나는 중합성 액정 화합물은, 액정성을 나타내는 화합물이다.

[0708] [화학식 50]



[0710] 상기 식 (I) 중, D^1 , D^2 , D^3 및 D^4 는, 각각 독립적으로, 단결합, $-CO-O-$, $-C(=S)O-$, $-CR^1R^2-$, $-CR^1R^2-CR^3R^4-$, $-O-CR^1R^2-$, $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$, $-CO-O-CR^1R^2-$, $-O-CO-CR^1R^2-$, $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$, $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$, $-NR^1-CR^2R^3-$, 또는, $-CO-NR^1-$ 을 나타낸다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 또는, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0711] 또, 상기 식 (I) 중, SP^1 및 SP^2 는, 각각 독립적으로, 단결합, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 1개 이상이 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(Q)-$, 혹은, $-CO-$ 로 치환된 2가의 연결기를 나타내며, Q는, 치환기를 나타낸다.

[0712] 또, 상기 식 (I) 중, L^1 및 L^2 는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, L^1 및 L^2 중 적어도 일방은 중합성기를 나타낸다. 단, Ar이, 하기 식 (Ar-3)으로 나타나는 방향환인 경우는, L^1 및 L^2 및 하기 식 (Ar-3) 중의 L^3 및 L^4 중 적어도 하나가 중합성기를 나타낸다.

[0713] 상기 식 (I) 중, SP^1 및 SP^2 가 나타내는 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 메틸헥실렌기, 및, 헵틸렌기가 바람직하다. 또한, SP^1 및 SP^2 는, 상술한 바와 같이, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 1개 이상이 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(Q)-$, 혹은, $-CO-$ 로 치환된 2가의 연결기여도 되고, Q로 나타나는 치환기로서는, 후술하는 식 (Ar-1) 중의 Y^1 이 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0714] 상기 식 (I) 중, L^1 및 L^2 가 나타내는 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 알킬기, 아릴기, 및, 헤테로아릴기를 들 수 있다.

[0715] 알킬기는, 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 되지만, 직쇄상이 바람직하다. 알킬기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~20이 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다.

[0716] 또, 아릴기는, 단환이어도 되고 다환이어도 되지만, 단환이 바람직하다. 아릴기의 탄소수는, 6~25가 바람직하고, 6~10이 보다 바람직하다.

[0717] 또, 헤테로아릴기는, 단환이어도 되고 다환이어도 된다. 헤테로아릴기를 구성하는 헤테로 원자의 수는 1~3이 바람직하다. 헤테로아릴기를 구성하는 헤테로 원자는, 질소 원자, 황 원자, 또는, 산소 원자가 바람직하다. 헤테로아릴기의 탄소수는 6~18이 바람직하고, 6~12가 보다 바람직하다.

[0718] 또, 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는, 무치환이어도 되고, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 후술하는 식 (Ar-1) 중의 Y^1 이 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0719] 상기 식 (I) 중, L^1 및 L^2 중 적어도 일방이 나타내는 중합성기는 특별히 제한되지 않지만, 라디칼 중합 또는 양이온 중합 가능한 중합성기가 바람직하다.

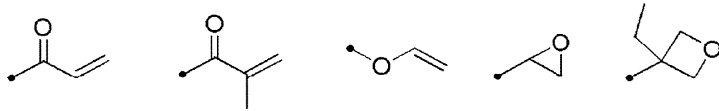
[0720] 라디칼 중합성기로서는, 일반적으로 알려져 있는 라디칼 중합성기를 이용할 수 있으며, 아크릴로일기 또는 메타

크릴로일기가 바람직하다. 이 경우, 중합 속도는 아크릴로일기가 일반적으로 빠른 것이 알려져 있고, 생산성 향상의 점에서 아크릴로일기가 바람직하지만, 메타크릴로일기도 중합성기로서 동일하게 사용할 수 있다.

[0721] 양이온 중합성기로서는, 일반적으로 알려져 있는 양이온 중합성기를 이용할 수 있으며, 구체적으로는, 지환식 에터기, 환상 아세탈기, 환상 락톤기, 환상 싸이오에터기, 스파이로오쏘에스터기, 및, 바이닐옥시기를 들 수 있다. 그중에서도, 지환식 에터기, 또는, 바이닐옥시기가 바람직하고, 에폭시기, 옥세탄일기, 또는, 바이닐옥시기가 보다 바람직하다.

[0722] 특히 바람직한 중합성기의 예로서는 하기를 들 수 있다.

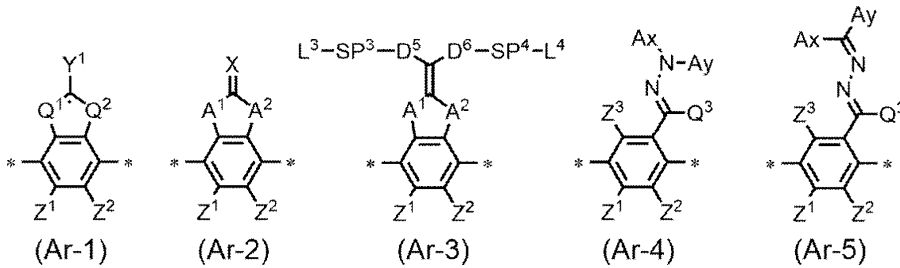
[0723] [화학식 51]



[0724] 상기 식 (I) 중, 적층체의 열내구성이 보다 우수한 점(이하, 간단히 "본 발명의 효과가 보다 우수한 점"이라고도 한다)에서, 상기 식 (4) 중의 L¹ 및 L²가, 모두 중합성기인 것이 바람직하고, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기인 것이 보다 바람직하다.

[0726] 한편, 상기 식 (I) 중, Ar은, 하기 식 (Ar-1)~(Ar-5)로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방향환을 나타낸다. 또한, 하기 식 (Ar-1)~(Ar-5) 중, *는, 상기 식 (I) 중의 D¹ 또는 D²와의 결합 위치를 나타낸다.

[0727] [화학식 52]



[0728] 여기서, 상기 식 (Ar-1) 중, Q¹은, N 또는 CH를 나타내고, Q²는, -S-, -O-, 또는, -N(R⁵)-를 나타내며, R⁵는, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, Y¹은, 치환기를 가져도 되는, 탄소수 6~12의 방향족 탄화 수소기, 또는, 탄소수 3~12의 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0730] R⁵가 나타내는 탄소수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 및, n-헥실기를 들 수 있다.

[0731] Y¹이 나타내는 탄소수 6~12의 방향족 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 페닐기, 2,6-다이에틸페닐기, 및, 나프틸기 등의 아릴기를 들 수 있다.

[0732] Y¹이 나타내는 탄소수 3~12의 방향족 복소환기로서는, 예를 들면, 싸이엔일기, 싸이아졸일기, 퓨릴기, 및, 피리딘기 등의 헤테로아릴기를 들 수 있다.

[0733] 또, Y¹이 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 및, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0734] 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 및, 사이클로헥실기 등)가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알킬기가 더 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 특히 바람직하다.

[0735] 알콕시기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~18의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-부톡시기, 메톡시에톡시기 등)가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알콕시기가 더 바람직하고,

메톡시기 또는 에톡시기가 특히 바람직하다.

- [0736] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및, 아이오딘 원자를 들 수 있으며, 그중에서도, 불소 원자, 또는, 염소 원자가 바람직하다.
- [0737] 또, 상기 식 (Ar-1)~(Ar-5) 중, Z^1 , Z^2 및 Z^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 1가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6~20의 1가의 방향족 탄화수소기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, $-OR^6$, $-NR^7R^8$, 또는, $-SR^9$ 를 나타내고, R^6 ~ R^9 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내며, Z^1 및 Z^2 는, 서로 결합하여 방향환을 형성해도 된다.
- [0738] 탄소수 1~20의 1가의 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1~15의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 알킬기가 보다 바람직하며, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, tert-펜틸기(1,1-다이메틸프로필기), tert-뷰틸기, 또는, 1,1-다이메틸-3,3-다이메틸-뷰틸기가 더 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 또는, tert-뷰틸기가 특히 바람직하다.
- [0739] 탄소수 3~20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 사이클로데실기, 메틸사이클로헥실기, 및, 에틸사이클로헥실기 등의 단환식 포화 탄화수소기; 사이클로뷰틸일기, 사이클로펜틸일기, 사이클로헥센일기, 사이클로헵텐일기, 사이클로옥텐일기, 사이클로데센일기, 사이클로펜타다이엔일기, 사이클로헥사다이엔일기, 사이클로옥타다이엔일기, 및, 사이클로데카다이엔 등의 단환식 불포화 탄화수소기; 바이사이클로[2.2.1]헵틸기, 바이사이클로[2.2.2]옥틸기, 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 트라이사이클로[3.3.1.1^{3,7}]데실기, 테트라사이클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데실기, 및, 아다만틸기 등의 다환식 포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0740] 탄소수 6~20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들면, 페닐기, 2,6-다이에틸페닐기, 나프틸기, 및, 바이페닐기를 들 수 있으며, 탄소수 6~12의 아릴기(특히 페닐기)가 바람직하다.
- [0741] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및, 아이오딘 원자를 들 수 있으며, 불소 원자, 염소 원자, 또는, 브로민 원자가 바람직하다.
- [0742] 한편, R^6 ~ R^9 가 나타내는 탄소수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, n-펜틸기, 및, n-헥실기를 들 수 있다.
- [0743] 또, 상기 식 (Ar-2) 및 (Ar-3) 중, A^1 및 A^2 는, 각각 독립적으로, $-O-$, $-N(R^{10})-$, $-S-$, 및, $-CO-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R^{10} 은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.
- [0744] R^{10} 이 나타내는 치환기로서는, 상기 식 (Ar-1) 중의 Y^1 이 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0745] 또, 상기 식 (Ar-2) 중, X는, 수소 원자 또는 치환기가 결합되어 있어도 되는, 제14~16족의 비금속 원자를 나타낸다.
- [0746] 또, X가 나타내는 제14~16족의 비금속 원자로서는, 예를 들면, 산소 원자, 황 원자, 치환기를 갖는 질소 원자, 및, 치환기를 갖는 탄소 원자를 들 수 있으며, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 알킬 치환 알콕시기, 환상 알킬기, 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기 등), 사이아노기, 아미노기, 나이트로기, 알킬카보닐기, 설폰기, 및, 수산기를 들 수 있다.
- [0747] 또, 상기 식 (Ar-3) 중, D^5 및 D^6 은, 각각 독립적으로, 단결합, $-CO-O-$, $-C(=S)O-$, $-CR^1R^2-$, $-CR^1R^2-CR^3R^4-$, $-O-CR^1R^2-$, $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$, $-CO-O-CR^1R^2-$, $-O-CO-CR^1R^2-$, $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$, $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$, $-NR^1-CR^2R^3-$, 또는, $-CO-NR^1-$ 을 나타낸다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 또는, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.
- [0748] 또, 상기 식 (Ar-3) 중, SP^3 및 SP^4 는, 각각 독립적으로, 단결합, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 1개 이상이 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(Q)-$, 혹은, $-CO-$ 로 치환된 2가의 연결기를 나타내며, Q는, 치환기를 나타낸다. 치환기로서는, 상기 식 (Ar-

1) 중의 Y¹이 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0749] 또, 상기 식 (Ar-3) 중, L³ 및 L⁴는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, L³ 및 L⁴ 및 상기 식 (I) 중의 L¹ 및 L² 중 적어도 하나가 중합성기를 나타낸다.

[0750] 1가의 유기기로서는, 상기 식 (I) 중의 L¹ 및 L²에 있어서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0751] 또, 중합성기로서는, 상기 식 (I) 중의 L¹ 및 L²에 있어서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0752] 또, 상기 식 (Ar-4)~(Ar-5) 중, Ax는, 방향족 탄화 수소환 및 방향족 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향환을 갖는, 탄소수 2~30의 유기기를 나타낸다.

[0753] 또, 상기 식 (Ar-4)~(Ar-5) 중, Ay는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~12의 알킬기, 또는, 방향족 탄화 수소환 및 방향족 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방향환을 갖는, 탄소수 2~30의 유기기를 나타낸다.

[0754] 여기에서, Ax 및 Ay에 있어서의 방향환은, 치환기를 갖고 있어도 되고, Ax와 Ay가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0755] 또, Q³은, 수소 원자, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

[0756] Ax 및 Ay로서는, 국제 공개공보 제2014/010325호의 단락 [0039]~[0095]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0757] 또, Q³이 나타내는 탄소수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 및, n-헥실기를 들 수 있으며, 치환기로서는, 상기 식 (Ar-1) 중의 Y¹이 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

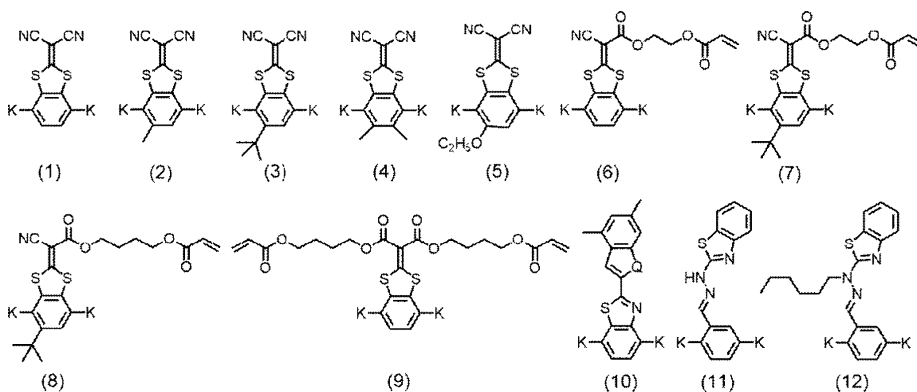
[0758] 이와 같은 중합성 액정 화합물 (I)로서는, 예를 들면, 하기 식 (1)~(12)로 나타나는 화합물을 적합하게 들 수 있으며, 구체적으로는, 하기 식 (1)~(12) 중의 K(측쇄 구조)로서, 하기 식에 나타내는 측쇄 구조를 갖는 화합물을 각각 들 수 있다.

[0759] 또한, 하기 식 중, K의 측쇄 구조에 나타나는 "*"는, 방향환과의 결합 위치를 나타낸다.

[0760] 또, 이하의 설명에 있어서는, 하기 식 (1)로 나타나고, 또한, 하기 식 중의 1-1에 나타내는 기를 갖는 화합물을 "화합물 (1-1-1)"이라고 표기하며, 다른 구조식 및 기를 갖는 화합물에 대해서도 동일한 방법으로 표기한다. 예를 들면, 하기 식 (2)로 나타나고, 또한, 하기 식 중의 2-3에 나타내는 기를 갖는 화합물은 "화합물 (2-2-3)"이라고 표기할 수 있다.

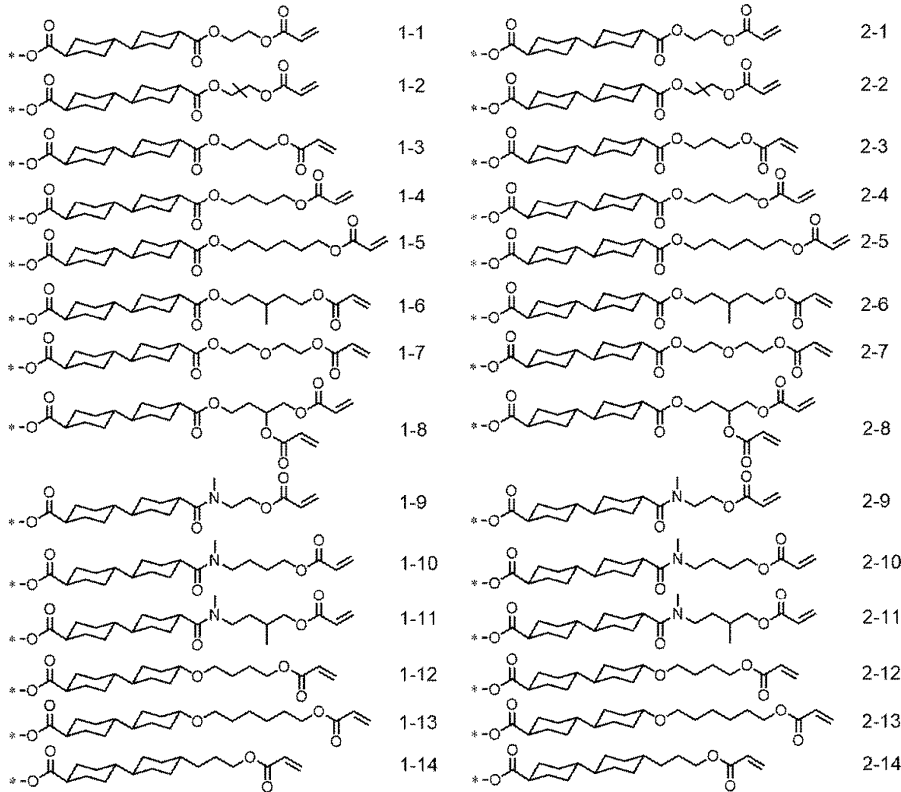
[0761] 또, 하기 식 중의 1-2 및 2-2로 나타나는 측쇄 구조에 있어서, 각각 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일기에 인접하는 기는, 프로필렌기(메틸기가 에틸렌기로 치환된 기)를 나타내고, 메틸기의 위치가 상이한 위치 이성체의 혼합물을 나타낸다.

[0762] [화학식 53]



[0763]

[0764] [화학식 54]



[0765]

[0766] 광학 이방성층 형성용 조성물 중에 있어서의 상기 식 (I)로 나타나는 중합성 액정 화합물의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 광학 이방성층 형성용 조성물 중의 고형분비에 대하여, 50~100질량%가 바람직하고, 70~99질량%가 보다 바람직하다.

[0767] 본 발명에 있어서, 고형분이란, 조성물 중의 용매를 제외한 다른 성분을 의미하며, 그 성상(性狀)이 액상이어도 고형분으로서 계산한다.

[0768] 광학 이방성층 형성용 조성물에는, 상기 식 (I)로 나타나는 중합성 액정 화합물 이외의 다른 성분이 포함되어 있어도 된다.

[0769] (액정 화합물)

[0770] 광학 이방성층 형성용 조성물은, 상기 식 (I)로 나타나는 중합성 액정 화합물 이외의 다른 액정 화합물을 포함하고 있어도 된다. 다른 액정 화합물로서는, 공지액정 화합물(봉상 액정 화합물 및 원반상 액정 화합물)을 들 수 있다. 다른 액정 화합물은, 중합성기를 갖고 있어도 된다.

[0771] 광학 이방성층 형성용 조성물은, 상기 식 (I)로 나타나는 중합성 액정 화합물 및 중합성기를 갖는 다른 액정 화합물 이외의 다른 중합성 모노머를 포함하고 있어도 된다. 그중에서도, 광학 이방성층의 강도가 보다 우수한 점에서, 중합성기를 2개 이상 갖는 중합성 화합물(다관능 중합성 모노머)이 바람직하다.

[0772] 다관능 중합성 모노머로서는, 다관능성 라디칼 중합성 모노머가 바람직하다. 다관능성 라디칼 중합성 모노머로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2002-296423호 중의 단락 [0018]~[0020]에 기재된 중합성 모노머를 들 수 있다.

[0773] 또, 광학 이방성층 형성용 조성물 중에 다관능 중합성 모노머가 포함되는 경우, 다관능 중합성 모노머의 함유량은, 상기 식 (I)로 나타나는 중합성 액정 화합물의 전체 질량에 대하여, 1~50질량부가 바람직하고, 2~30질량부가 보다 바람직하다.

[0774] 광학 이방성층 형성용 조성물은, 중합 개시제, 용매, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 이들에 대해서는 편광자층 형성용 조성물과 동일한 것을 이용할 수 있기 때문에, 그 설명을 생략하지만, 중합 개시제로서는 옥심형의 중합 개시제가 바람직하다. 또, 후술하는 배향 제어제로서의 기능을 겸비해도 된다.

- [0775] (배향 제어제)
- [0776] 광학 이방성층 형성용 조성물은, 필요에 따라, 배향 제어제를 포함하고 있어도 된다. 배향 제어제에 의하여, 호모지니어스 배향 외에, 호메오토프릭 배향(수직 배향), 경사 배향, 하이브리드 배향, 및, 콜레스테릭 배향 등의 다양한 배향 상태를 형성할 수 있고, 또, 특정 배향 상태를 보다 균일하게 또한 보다 정밀하게 제어하여 실현할 수 있다.
- [0777] 호모지니어스 배향을 촉진하는 배향 제어제로서는, 예를 들면, 저분자의 배향 제어제, 및, 고분자의 배향 제어제를 이용할 수 있다. 저분자의 배향 제어제로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2002-20363호의 단락 [0009]~[0083], 일본 공개특허공보 2006-106662호의 단락 [0111]~[0120], 및, 일본 공개특허공보 2012-211306호의 단락 [0021]~[0029]의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본원 명세서에 원용된다. 고분자의 배향 제어제로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2004-198511호의 단락 [0021]~[0057], 및, 일본 공개특허공보 2006-106662호의 단락 [0121]~[0167]을 참조할 수 있으며, 이 내용은 본원 명세서에 원용된다.
- [0778] 또, 호메오토프릭 배향을 형성 또는 촉진하는 배향 제어제로서는, 예를 들면, 보론산 화합물, 오늄염 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2008-225281호의 단락 [0023]~[0032], 일본 공개특허공보 2012-208397호의 단락 [0052]~[0058], 일본 공개특허공보 2008-026730호의 단락 [0024]~[0055], 및, 일본 공개특허공보 2016-193869호의 단락 [0043]~[0055] 등에 기재된 화합물을 참조할 수 있으며, 이 내용은 본원 명세서에 원용된다.
- [0779] 배향 제어제가 함유되는 경우의 함유량은, 광학 이방성층 형성용 조성물 중의 전고형분에 대하여, 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.05~5질량%가 보다 바람직하다.
- [0780] 광학 이방성층 형성용 조성물은, 상술한 성분 이외의 성분을 포함하고 있어도 되고, 예를 들면, 틸트각 제어제, 배향 조제, 가소제, 및, 가교제 등을 들 수 있다.
- [0781] (광학 이방성층의 제조 방법)
- [0782] 광학 이방성층의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법을 들 수 있다.
- [0783] 예를 들면, 소정의 기관(예를 들면 후술하는 지지체층)에, 상기 광학 이방성층 형성용 조성물을 도포하여 도막을 형성하고, 얻어진 도막에 대하여 경화 처리(활성 에너지선의 조사(광조사 처리) 및/또는 가열 처리)를 실시함으로써, 경화시킨 도막(광학 이방성층)을 제조할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 후술하는 배향층을 이용해도 된다.
- [0784] 광학 이방성층 형성용 조성물의 도포는, 공지의 방법(예를 들면, 와이어 바 코팅법, 압출 코팅법, 다이렉트 그라비아 코팅법, 리버스 그라비아 코팅법, 및, 다이 코팅법)에 의하여 실시할 수 있다.
- [0785] 상기 광학 이방성층의 제조 방법에 있어서, 상기 도막에 대한 경화 처리를 행하기 전에, 상기 도막에 포함되는 액정 화합물의 배향 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0786] 배향 처리는, 실온(예를 들면, 20~25℃)에서 건조시키거나, 또는, 가열함으로써 행할 수 있다. 배향 처리로 형성되는 액정상은, 서모트로픽성 액정 화합물의 경우, 일반적으로 온도 또는 압력의 변화에 의하여 전이시킬 수 있다. 리오토프릭성을 갖는 액정 화합물의 경우에는, 용매량 등의 조성비에 의해서도 전이시킬 수 있다.
- [0787] 배향 처리가 가열 처리인 경우, 가열 시간(가열 숙성 시간)은, 10초간~5분간이 바람직하고, 10초간~3분간이 보다 바람직하며, 10초간~2분간이 더 바람직하다.
- [0788] 상술한, 도막에 대하여 경화 처리(활성 에너지선의 조사(광조사 처리) 및/또는 가열 처리)는, 액정 화합물의 배향을 고정하기 위한 고정화 처리라고 할 수도 있다.
- [0789] 고정화 처리는, 활성 에너지선(바람직하게는 자외선)의 조사에 의하여 행해지는 것이 바람직하고, 액정 화합물의 중합에 의하여 액정이 고정화된다.
- [0790] (광학 이방성층의 특성)
- [0791] 광학 이방성층은, 상술한 광학 이방성층 형성용 조성물을 이용하여 형성되는 필름이다. 광학 이방성층의 광학 특성은 특별히 제한되지 않지만, $\lambda/4$ 판으로서 기능하는 것이 바람직하다. $\lambda/4$ 판은, 소정 특정 파장의 직선 편광을 원편광으로(또는, 원편광을 직선 편광으로) 변환하는 기능을 갖는 판이며, 특정 파장 λ nm에 있어서의 면내 리타레이션 $Re(\lambda)$ 가 $Re(\lambda)=\lambda/4$ 를 충족시키는 판(광학 이방성층)을 말한다.

- [0792] 이 식은, 가시광역 중 어느 하나의 파장(예를 들면, 550nm)에 있어서 달성되어 있으면 되지만, 파장 550nm에 있어서의 면내 리타레이션 Re(550)이, $110\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 160\text{nm}$ 의 관계를 충족시키는 것이 바람직하고, $110\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 150\text{nm}$ 를 충족시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0793] 광학 이방성층의 파장 450nm에서 측정된 면내 리타레이션인 Re(450)과, 광학 이방성층의 파장 550nm에서 측정된 면내 리타레이션인 Re(550)과, 광학 이방성층의 파장 650nm에서 측정된 면내 리타레이션인 Re(650)은, $\text{Re}(450) \leq \text{Re}(550) \leq \text{Re}(650)$ 의 관계에 있는 것이 바람직하다. 즉, 이 관계는, 역파장 분산성을 나타내는 관계라고 할 수 있다.
- [0794] 광학 이방성층은, A 플레이트여도 되고, C 플레이트여도 되며, 포지티브 A 플레이트인 것이 바람직하다.
- [0795] 포지티브 A 플레이트는, 예를 들면, 식 (4)로 나타나는 중합성 액정 화합물을 수평 배향시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0796] 광학 이방성층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 박형화의 점에서, $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 가 바람직하고, $1.0 \sim 5 \mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.
- [0797] [기능층]
- [0798] 편광자층보다 시인 측에, 단파광을 저감시키는 기능을 갖는 기능층을 갖는 것이 바람직하다. 단파광을 저감시킴으로써, 색소 화합물의 광분해를 억제하여, 내광성이 우수한 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0799] 기능층의 일 양태로서는, 후술하는 점착층, 점착제층, 지지체 및 배리어층 등이, 단파광을 저감시키는 기능을 갖는 것이 바람직하다.
- [0800] 또, 기능층의 다른 일 양태로서, 편광자층보다 시인 측에, 새롭게 단파광을 저감시키는 기능을 갖는 층을 마련하는 것도 바람직하다.
- [0801] 단파광을 저감시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 흡수제 등에 의한 광흡수를 이용하는 방법, 및 다층막에 의한 파장 선택 반사를 이용하는 방법이 예시된다.
- [0802] 상술한 단파광이란 430nm 이하의 파장의 광을 가리킨다. 430nm 이하의 파장의 광을 저감시킴으로써, 태양광 혹은 JIS B 7751 및 JIS B 7754의 내광성 시험에서 사용되는 광원에 의한 액정 화합물의 광분해를 억제할 수 있다.
- [0803] 또 가시광에 있어서의 편광자의 성능에 영향을 주지 않기 때문에, 450nm 이상의 파장역에서는 투명한 것이 바람직하다.
- [0804] 투과율로서, 파장 350~390nm의 범위에서 0.1% 이하, 410nm에 있어서 20~70%, 450nm 이상의 범위에서 90% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0805] 파장 410nm에 있어서의 투과율은 40~50%인 것이 더 바람직하다.
- [0806] 단파광을 흡수하는 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2017-119700호나 W02018/123267호에 기재된 메로사이아닌 화합물이 바람직하게 이용된다.
- [0807] 또, 종래 공지의 자외선 흡수제를 병용하는 것도 바람직하다. 예를 들면, 옥시벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조 트리아이아졸계 자외선 흡수제, 살리실산 에스터계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제, 사이아노아크릴레이트계 자외선 흡수제, 트리아진계 자외선 흡수제 등의 유기계 자외선 흡수제를 들 수 있다.
- [0808] [표면 보호층]
- [0809] 본 발명의 적층체는, 표시 장치의 일부로서 이용되지만, 그 경우의 가장 시인 측에, 표면 보호층을 갖는 것이 바람직하다. 표면 보호층은, 표면을 보호하는 기능이 있으면 한정되지 않는다. 1층이어도 되지만, 복수 층도 바람직하다. 경도가 높은 것도 바람직하지만, 회복성이 높은 것도 바람직하다. 공기 계면에서 발생하는 표면 반사를 억제한 저반사층도 바람직하다.
- [0810] 바람직한 양태의 하나로서는, 투명 기재와 표면 코트층의 구성이 상정된다. 투명 기재에 대해서는 상기 기재와 동일하기 때문에 그 설명을 생략하며, 이하, 표면 코트층에 대하여 기재한다.
- [0811] 표면 코트층으로서, 반사 방지층, 방편(防眩)층, 및 하드 코트층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도

하나를 들 수 있다. 이들은 공지의 층재료가 사용된다. 또한, 이들 층은, 복수 층이 적층되어도 된다.

- [0812] 반사 방지층은, 상술한 광학 이방성층과 편광자층으로 구성되는 이른바 원편광판의 반사 방지판과는 상이하게, 광의 간섭을 이용한 구조에 의하여 반사를 저하시키는 구조체를 가리킨다. 반사 방지층은, 가장 단순한 구성으로서, 저굴절률층만으로 이루어지는 구성이어도 된다. 또한 반사율을 저하시키기 위해서는, 굴절률이 높은 고굴절률층과, 굴절률이 낮은 저굴절률층을 조합하여 반사 방지층을 구성하는 것이 바람직하다. 구성에로서는, 하층으로부터 순서대로, 고굴절률층/저굴절률층의 2층의 것이나, 굴절률이 상이한 3층을, 중굴절률층(하층보다 굴절률이 높고, 고굴절률층보다 굴절률이 낮은 층)/고굴절률층/저굴절률층의 순서로 적층되어 있는 것 등이 있으며, 더 많은 반사 방지층을 적층하는 것도 제안되고 있다. 그중에서도, 내구성, 광학 특성, 비용이나 생산성 등으로부터, 하드 코트층 상에, 중굴절률층/고굴절률층/저굴절률층의 순서로 갖는 것이 바람직하고, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평8-122504호, 일본 공개특허공보 평8-110401호, 일본 공개특허공보 평10-300902호, 일본 공개특허공보 2002-243906호, 일본 공개특허공보 2000-111706호 등에 기재된 구성을 들 수 있다. 또, 막두께 변동에 대한 로버스트성이 우수한 3층 구성의 반사 방지 필름은 일본 공개특허공보 2008-262187호에 기재되어 있다. 상기 3층 구성의 반사 방지 필름은, 화상 표시 장치의 표면에 설치한 경우, 반사율의 평균값을 0.5% 이하로 할 수 있어, 글레이를 현저하게 저감시킬 수 있으며, 입체감이 우수한 화상을 얻을 수 있다. 또, 각층에 다른 기능을 부여시켜도 되고, 예를 들면, 방오성의 저굴절률층, 대전 방지성의 고굴절률층, 대전 방지성의 하드 코트층, 방현성의 하드 코트층으로 한 것(예, 일본 공개특허공보 평10-206603호, 일본 공개특허공보 2002-243906호, 일본 공개특허공보 2007-264113호 등) 등을 들 수 있다.
- [0813] 본 발명의 하나의 양태로서, 폴더블 용도 유기 일렉트로 루미네선스(이하, "EL"이라고도 한다) 표시 장치로서는, 편광자층 이외에는, 일본 공개특허공보 2018-56069호의 기재를 참고로 할 수 있다. 커버 유리를 사용할 수 없기 때문에, 표면 필름이 필요해진다. 예를 들면, [0030]~[0040]에 있어서, 곡률 반경 3mm 이하(예를 들면, 3mm, 2mm, 1mm)이며 바람직하게는 20만회, 보다 바람직하게는 30만회, 더 바람직하게는 50만회 절곡 가능한 굴곡성을 갖는 기재로서, 폴리이미드계 수지가 바람직한 것, 하드 코트층으로서, 자외선 경화형 아크릴계 수지에 실리카 입자나 바구니상 실세스퀴옥세인 화합물 등을 배합한 유기 무기 하이브리드 재료가 바람직한 것이 기재되어 있다.
- [0814] 본 발명에 있어서의 표면 보호층은, 일본 공개특허공보 2015-212353호나, 일본 공개특허공보 2017-008148호 등에 기재된 구조의 실세스퀴옥세인 화합물을 이용한 하드 코트가 바람직하다.
- [0815] [접착층, 접착제층]
- [0816] 본 발명의 적층체는, 상술한 $\lambda/4$ 판이나 표면 보호층을 접합하는 관점에서, $\lambda/4$ 판을 접합하는 면에 접착층 또는 접착제층을 갖고 있어도 된다.
- [0817] 접착층에 포함되는 접착제로서는, 예를 들면, 고무계 접착제, 아크릴계 접착제, 실리콘계 접착제, 유레테인계 접착제, 바이닐알킬에터계 접착제, 폴리바이닐알코올계 접착제, 폴리바이닐피롤리돈계 접착제, 폴리아크릴아마이드계 접착제, 셀룰로스계 접착제 등을 들 수 있다. 이들 중, 투명성, 내후성, 내열성 등의 관점에서, 아크릴계 접착제(감압 접착제)인 것이 바람직하다.
- [0818] 접착층은, 예를 들면, 접착제의 용액을 이형 시트 상에 도포하고, 건조한 후에, 투명 수지층의 표면에 전사(轉寫)하는 방법; 접착제의 용액을 투명 수지층의 표면에 직접 도포하며, 건조시키는 방법 등에 의하여 형성할 수 있다.
- [0819] 접착제의 용액은, 예를 들면, 톨루엔이나 아세트산 에틸 등의 용매에, 접착제를 용해 또는 분산시킨 10~40질량% 정도의 용액으로서 조제된다.
- [0820] 도포법은, 리버스 코팅, 그라비아 코팅 등의 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 스크린 코팅법, 파운틴 코팅법, 디핑법, 스프레이법 등을 채용할 수 있다.
- [0821] 또, 이형 시트의 구성 재료로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 합성 수지 필름; 고무 시트; 종이; 천; 부직포; 네트; 발포 시트; 금속박(箔) 등의 적절한 박엽(薄葉)체 등을 들 수 있다.
- [0822] 본 발명에 있어서의, 임의의 접착층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3 μm ~50 μm 인 것이 바람직하고, 4 μm ~40 μm 인 것이 보다 바람직하며, 5 μm ~30 μm 인 것이 더 바람직하다.

- [0823] 본 발명에 이용되는 접착제는, 첩합한 후의 건조나 반응에 의하여 접착성을 발현한다.
- [0824] 폴리바이닐알코올계 접착제(PVA계 접착제)는, 건조에 의하여 접착성이 발현되어, 재료끼리를 접착하는 것이 가능해진다.
- [0825] 반응에 의하여 접착성을 발현하는 경화형 접착제의 구체예로서는, (메트)아크릴레이트계 접착제와 같은 활성 에너지선 경화형 접착제나 양이온 중합 경화형 접착제를 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다. (메트)아크릴레이트계 접착제에 있어서의 경화성 성분으로서는, 예를 들면, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 바이닐기를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0826] 또, 양이온 중합 경화형 접착제로서는, 에폭시거나 옥세탄일기를 갖는 화합물도 사용할 수 있다. 에폭시기를 갖는 화합물은, 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 알려져 있는 각종 경화성 에폭시 화합물을 이용할 수 있다. 바람직한 에폭시 화합물로서, 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기와 적어도 1개의 방향환을 갖는 화합물(방향족계 에폭시 화합물)이나, 분자 내에 적어도 2개의 에폭시기를 갖고, 그 중 적어도 1개는 지환식 환을 구성하는 이웃하는 2개의 탄소 원자와의 사이에서 형성되어 있는 화합물(지환식 에폭시 화합물) 등을 예로서 들 수 있다.
- [0827] 도 1은, 본 발명의 적층체의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다. 도 1에 있어서, 적층체(100)는, 광학 이방성층(12), 편광자층(14), 굴절률 조정층(16), 배리어층(18) 및 표면 보호층(20)이 이 순서로 적층되어 있다.
- [0828] 도 2는, 본 발명의 적층체의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다. 도 2에 있어서, 적층체(200)는, 광학 이방성층(12), 배향층(13), 편광자층(14), 굴절률 조정층(16), 배리어층(18) 및 표면 보호층(20)이 이 순서로 적층되어 있다. 적층체(200)는, 광학 이방성층(12)과 편광자층(14)의 사이에 배향층(13)이 형성되어 있는 것 이외에는, 적층체(100)와 동일한 구조이다.
- [0829] 도 1 및 도 2에 있어서의 각층의 상세는, 상술한 바와 같으므로, 그 설명을 생략한다.
- [0830] [적층체의 물성]
- [0831] 본 발명의 적층체의 헤이즈는, 0.2~3.0%인 것이 바람직하고, 0.2~1.5%인 것이 보다 바람직하며, 0.2~1.0%인 것이 특히 바람직하다.
- [0832] 적층체의 헤이즈의 측정 방법은, 실시예란에 기재한 바와 같다.
- [0833] [용도]
- [0834] 본 발명의 적층체는, 예를 들면, 편광자(편광판)로서 사용할 수 있으며, 예를 들면, 직선 편광판 또는 원편광판으로서 사용할 수 있다.
- [0835] 본 발명의 적층체가 상기 $\lambda/4$ 판 등의 광학 이방성층을 갖지 않는 경우에는, 적층체는 직선 편광판으로서 사용할 수 있다.
- [0836] 한편, 본 발명의 적층체가 상기 $\lambda/4$ 판을 갖는 경우에는, 적층체는 원편광판으로서 사용할 수 있다.
- [0837] <화상 표시 장치>
- [0838] 본 발명의 화상 표시 장치는, 상술한 본 발명의 편광자 또는 상술한 본 발명의 적층체를 갖는다.
- [0839] 본 발명의 화상 표시 장치에 이용되는 표시 소자는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 액정 셀, 유기 EL 표시 패널, 및 플라즈마 디스플레이 패널 등을 들 수 있다. 이들 중, 액정 셀 또는 유기 EL 표시 패널인 것이 바람직하고, 액정 셀인 것이 보다 바람직하다. 즉, 본 발명의 화상 표시 장치로서는, 표시 소자로서 액정 셀을 이용한 액정 표시 장치, 표시 소자로서 유기 EL 표시 패널을 이용한 유기 EL 표시 장치인 것이 바람직하다.
- [0840] [액정 표시 장치]
- [0841] 본 발명의 화상 표시 장치의 일례인 액정 표시 장치로서는, 상술한 본 발명의 편광자와, 액정 셀을 갖는 양태를 바람직하게 들 수 있다. 보다 적합하게는, 상술한 본 발명의 적층체(단, $\lambda/4$ 판을 포함하지 않는다)와, 액정 셀을 갖는 액정 표시 장치이다.
- [0842] 또한, 본 발명에 있어서는, 액정 셀의 양측에 마련되는 편광 소자 중, 프론트 측의 편광 소자로서 본 발명의 적층체를 이용하는 것이 바람직하고, 프론트 측 및 리어 측의 편광 소자로서 본 발명의 적층체를 이용하는 것이

보다 바람직하다.

- [0843] 이하에, 액정 표시 장치를 구성하는 액정 셀에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0844] [액정 셀]
- [0845] 액정 표시 장치에 이용되는 액정 셀은, VA(Virtical Alignment) 모드, OCB(Optically Compensated Bend) 모드, IPS(In-Plane-Switching) 모드, 또는 TN(Twisted Nematic) 모드인 것이 바람직하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0846] TN 모드의 액정 셀에서는, 전압 무인가 시에 봉상 액정성 분자가 실질적으로 수평 배향되고, 다시 60~120° 로 비틀림 배향되어 있다. TN모드의 액정 셀은, 컬러 TFT(Thin Film Transistor) 액정 표시 장치로서 가장 많이 이용되고 있으며, 다수의 문헌에 기재가 있다.
- [0847] VA 모드의 액정 셀에서는, 전압 무인가 시에 봉상 액정성 분자가 실질적으로 수직으로 배향하고 있다. VA 모드의 액정 셀에는, (1) 봉상 액정성 분자를 전압 무인가 시에 실질적으로 수직으로 배향시키고, 전압 인가 시에 실질적으로 수평으로 배향시키는 좁은 의미의 VA 모드의 액정 셀(일본 공개특허공보 평2-176625호 기재)에 더하여, (2) 시야각 확대를 위하여, VA 모드를 멀티 도메인화한(MVA 모드의) 액정 셀(SID97, Digest of tech. Papers(예고집) 28(1997) 845 기재), (3) 봉상 액정성 분자를 전압 무인가 시에 실질적으로 수직 배향시키며, 전압 인가 시에 비틀림 멀티 도메인 배향시키는 모드(n-ASM 모드)의 액정 셀(일본 액정 토론회의 예고집 58~59(1998) 기재) 및 (4) SURVIVAL 모드의 액정 셀(LCD 인터내셔널 98에서 발표)이 포함된다. 또, PVA(Patterned Vertical Alignment)형, 광배향형(Optical Alignment), 및 PSA(Polymer-Sustained Alignment) 중 어느 것이어도 된다. 이들 모드의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2006-215326호, 및 일본 공표특허공보 2008-538819호에 상세한 기재가 있다.
- [0848] IPS 모드의 액정 셀은, 봉상 액정성 분자가 기관에 대하여 실질적으로 평행하게 배향하고 있으며, 기관면에 평행한 전계가 인가됨으로써 액정성 분자가 평면적으로 응답한다. IPS 모드는 전계 무인가 상태에서 흑색 표시가 되며, 상하 한 쌍의 편광판의 흡수축은 직교하고 있다. 광학 보상 시트를 이용하여, 사선 방향에서의 흑색 표시 시의 누출광을 저감시켜, 시야각을 개량하는 방법이, 일본 공개특허공보 평10-54982호, 일본 공개특허공보 평11-202323호, 일본 공개특허공보 평9-292522호, 일본 공개특허공보 평11-133408호, 일본 공개특허공보 평11-305217호, 일본 공개특허공보 평10-307291호 등에 개시되어 있다.
- [0849] [유기 EL 표시 장치]
- [0850] 본 발명의 화상 표시 장치의 일레인 유기 EL 표시 장치로서는, 예를 들면, 시인 측으로부터, 상술한 본 발명의 편광자와, $\lambda/4$ 판과, 유기 EL 표시 패널을 이 순서로 갖는 양태를 적합하게 들 수 있다.
- [0851] 보다 적합하게는, 시인 측으로부터, $\lambda/4$ 판을 갖는 상술한 본 발명의 적층체와, 유기 EL 표시 패널을 이 순서로 갖는 양태이다. 그 일례로서는, 시인 측으로부터, 기재, 배리어층, 배향층, 본 발명의 편광자층, 및, $\lambda/4$ 판의 순서로 배치된 양태, 시인 측으로부터, 배리어층, 본 발명의 편광자층, 배향층, 기재, $\lambda/4$ 판의 순서로 배치된 양태, 및, 시인 측으로부터, 유리 기관, 본 발명의 편광자층, 배향층, $\lambda/4$ 판의 순서로 배치된 양태를 들 수 있다.
- [0852] 또, 유기 EL 표시 패널은, 전극 간(음극 및 양극 간)에 유기 발광층(유기 일렉트로 루미네선스층)을 협지하여 이루어지는 유기 EL 소자를 이용하여 구성된 표시 패널이다. 유기 EL 표시 패널의 구성은 특별히 제한되지 않으며, 공지의 구성이 채용된다.
- [0853] 실시예
- [0854] 이하, 실시예에 근거하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 시약, 물질량과 그 비율, 조작 등은 본 발명의 취지로부터 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0855] [실시예 1-1]
- [0856] [셀룰로스아실레이트 필름 1의 제작]
- [0857] (코어층 셀룰로스아실레이트 도프의 제작)
- [0858] 하기의 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 교반하여, 각 성분을 용해하며, 코어층 셀룰로스아실레이트 도프로서

이용하는 셀룰로스아세테이트 용액을 조제했다.

[0859] -----

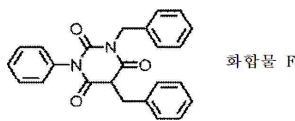
[0860] 코어층 셀룰로스아실레이트 도프

[0861] -----

- [0862] · 아세틸 치환도 2.88의 셀룰로스아세테이트 100질량부
- [0863] · 일본 공개특허공보 2015-227955호의 실시예에 기재된 폴리에스터 화합물 B 12질량부
- [0864] · 하기 화합물 F 2질량부
- [0865] · 메틸렌 클로라이드(제1 용매) 430질량부
- [0866] · 메탄올(제2 용매) 64질량부

[0867] -----

[0868] [화학식 55]



[0869] -----

[0870] (외층 셀룰로스아실레이트 도프의 제작)

[0871] 상기의 코어층 셀룰로스아실레이트 도프 90질량부에 하기의 매트제 용액을 10질량부 더하여, 외층 셀룰로스아실레이트 도프로써 이용하는 셀룰로스아세테이트 용액을 조제했다.

[0872] -----

[0873] 매트제 용액

[0874] -----

- [0875] · 평균 입자 사이즈 20nm의 실리카 입자
- [0876] (AEROSIL R972, 닛폰 에어로질(주)제) 2질량부
- [0877] · 메틸렌 클로라이드(제1 용매) 76질량부
- [0878] · 메탄올(제2 용매) 11질량부
- [0879] · 상기의 코어층 셀룰로스아실레이트 도프 1질량부

[0880] -----

[0881] (셀룰로스아실레이트 필름 1의 제작)

[0882] 상기 코어층 셀룰로스아실레이트 도프와 상기 외층 셀룰로스아실레이트 도프를 평균 구멍 직경 34 μm의 여과지 및 평균 구멍 직경 10 μm의 소결 금속 필터로 여과한 후, 상기 코어층 셀룰로스아실레이트 도프와 그 양측에 외층 셀룰로스아실레이트 도프를 3층 동시에 유연구로부터 20℃의 드럼 상에 유연했다(밴드 유연기).

[0883] 이어서, 용매 함유율 대략 20질량%의 상태에서 박리하고, 필름의 폭방향의 양단을 텐터 클립으로 고정하며, 가로 방향으로 연신 배율 1.1배로 연신하면서 건조했다.

[0884] 그 후, 열처리 장치의 롤 간을 반송함으로써, 더 건조하여, 두께 40 μm의 광학 필름을 제작하여, 이것을 셀룰로스아실레이트 필름 1(지지체 1)로 했다. 얻어진 셀룰로스아실레이트 필름 1의 면내 리타데이션은 0nm였다.

[0885] [배향층 PA1의 제작]

[0886] 후술하는 배향층 형성용 도포액 PA1을, 와이어 바로 연속적으로 상기 셀룰로스아실레이트 필름 1 상에 도포했다. 도막이 형성된 지지체를 140℃의 온풍으로 120초간 건조하고, 계속해서, 도막에 대하여 편광 자외선 조사(10mJ/cm², 초고압 수은 램프 사용)함으로써, 광배향층 PA1을 형성하여, 광배향층 포함 TAC 필름을 얻었다.

[0887] 막두께는 0.5 μm였다.

[0888] -----

[0889] (배향층 형성용 도포액 PA1)

[0890] -----

[0891] 하기 중합체 PA-1 100.00질량부

[0892] 하기 산발생제 PAG-1 8.00질량부

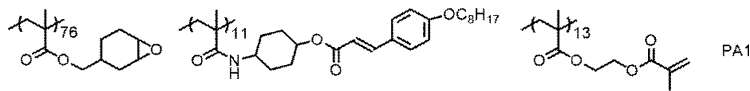
[0893] 하기 산발생제 CPI-110TF 0.005질량부

[0894] 자일렌 1220.00질량부

[0895] 메틸아이소부틸케톤 122.00질량부

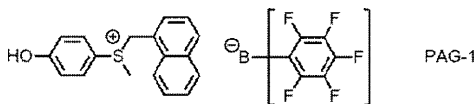
[0896] -----

[0897] [화학식 56]



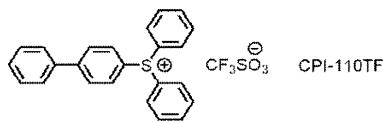
[0898]

[0899] [화학식 57]



[0900]

[0901] [화학식 58]



[0902]

[0903] [편광자층 1의 제작]

[0904] 얻어진 배향층 PA1 상에, 하기의 편광자층 형성용 조성물 1을 와이어 바로 연속적으로 도포하여, 도포층을 형성했다.

[0905] 이어서, 상기 도포층을 140℃에서 30초간 가열하고, 실온(23℃)이 될 때까지 냉각했다. 이어서, 90℃에서 60초간 가열하고, 다시 실온이 될 때까지 냉각했다.

[0906] 그 후, LED(Light Emitting Diode)등(중심 파장 365nm)을 이용하여 조도 200mW/cm²의 조사 조건으로 2초간 조사함으로써, 광배향층 PA1 상에 편광자층 1을 제작했다.

[0907] 편광자층 1의 막두께는 0.4 μm였다.

[0908] -----

[0909] 편광자층 형성용 조성물 1의 조성

[0910] -----

[0911] · 하기 이색성 물질 Y1 0.376질량부

[0912] · 하기 이색성 물질 M1 0.417질량부

[0913] · 하기 이색성 물질 C1 0.608질량부

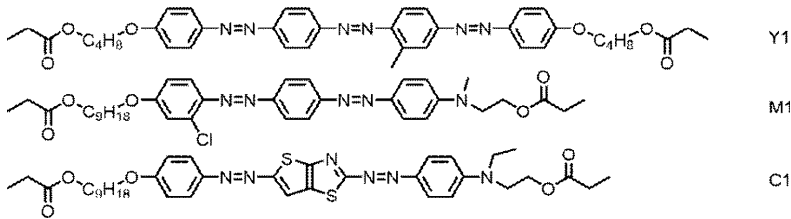
[0914] · 하기 고분자 액정 화합물 P1 3.761질량부

[0915] · 하기 저분자 액정 화합물 L1 0.636질량부

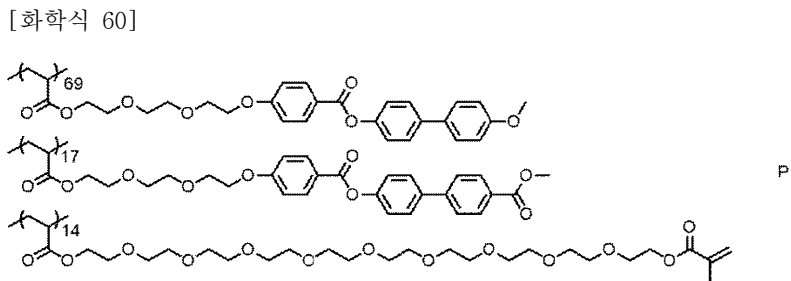
- [0916] · 중합 개시제 I1
- [0917] (IRGACURE OXE-02, BASF사제) 0.174질량부
- [0918] · 하기 계면활성제 F1 0.029질량부
- [0919] · 사이클로펜탄온 47.000질량부
- [0920] · 테트라하이드로퓨란 47.000질량부

[0921] -----

[0922] [화학식 59]

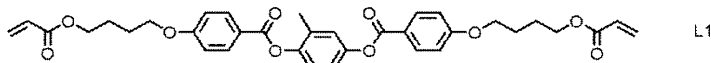


[0923] [화학식 60]



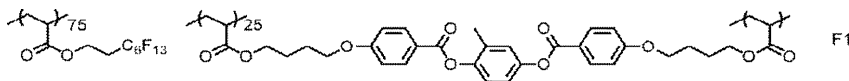
[0925] P1

[0926] [화학식 61]



[0927] L1

[0928] [화학식 62]



[0929] F1

[0930] [굴절률 조정층 N1의 제작]

[0931] 얻어진 편광자층 1 상에, 하기의 굴절률 조정층 형성용 조성물 N1을 와이어 바로 연속적으로 도포하여, 경화층을 형성했다.

[0932] 이어서, 경화층을 실온 건조시키고, 이어서, 고압 수은등을 이용하여 조도 28mW/cm²의 조사 조건으로 15초간 조사함으로써, 편광자층 1 상에 굴절률 조정층 N1을 제작했다. 굴절률 조정층 N1의 막두께는, 0.05 μm(50nm)였다.

[0933] -----

[0934] 굴절률 조정층 형성용 조성물 N1의 조성

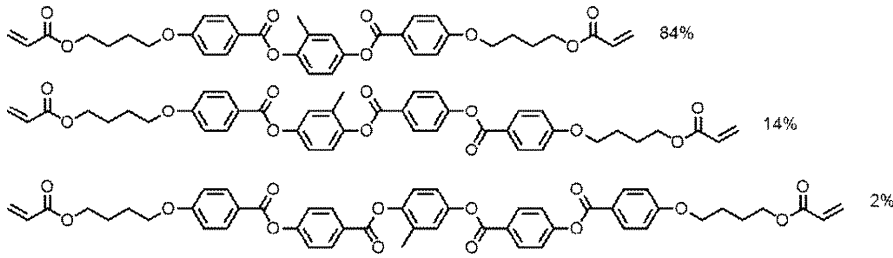
[0935] -----

- [0936] · 하기 봉상 액정 화합물의 혼합물 L1 2.61질량부
- [0937] · 하기 변성 트라이메틸올프로펜트라이아크릴레이트 0.11질량부
- [0938] · 하기 광중합 개시제 BI1 0.05질량부
- [0939] · 하기 계면개량제 BF1 0.21질량부
- [0940] · 메틸아이소뷰틸케톤 297질량부

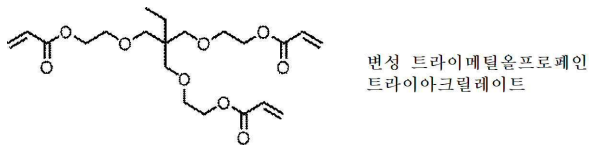
[0941] -----

[0942] 봉상 액정 화합물의 혼합물 L1(하기 식 중의 수치는 질량%를 나타낸다.)

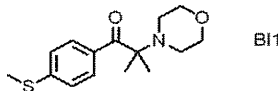
[0943] [화학식 63]



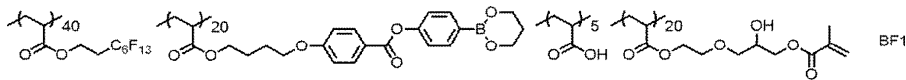
[0944] [화학식 64]



[0945] [화학식 65]



[0946] [화학식 66]



[0947] [배리어층 B1의 제작]

[0948] 굴절률 조정층 N1 상에, 하기의 조성의 도포액을 와이어 바로 연속적으로 도포했다. 그 후, 100℃의 온풍으로 2분간 건조함으로써, 굴절률 조정층 N1 상에 두께 1.0 μm의 폴리비닐알코올(PVA) 배리어층 B1이 형성된 실시예 1-1의 적층체 1-1을 제작했다.

[0949] -----

[0950] 배리어층 형성용 조성물 B1의 조성

[0951] -----

[0952] · 하기의 변성 폴리비닐알코올 3.80질량부

[0953] · 개시제(Irgacure 2959) 0.20질량부

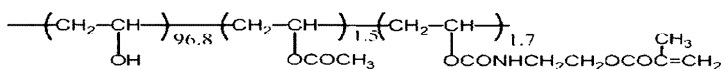
[0954] · 물 70질량부

[0955] · 메탄올 30질량부

[0956] -----

[0957] 변성 폴리비닐알코올

[0958] [화학식 67]



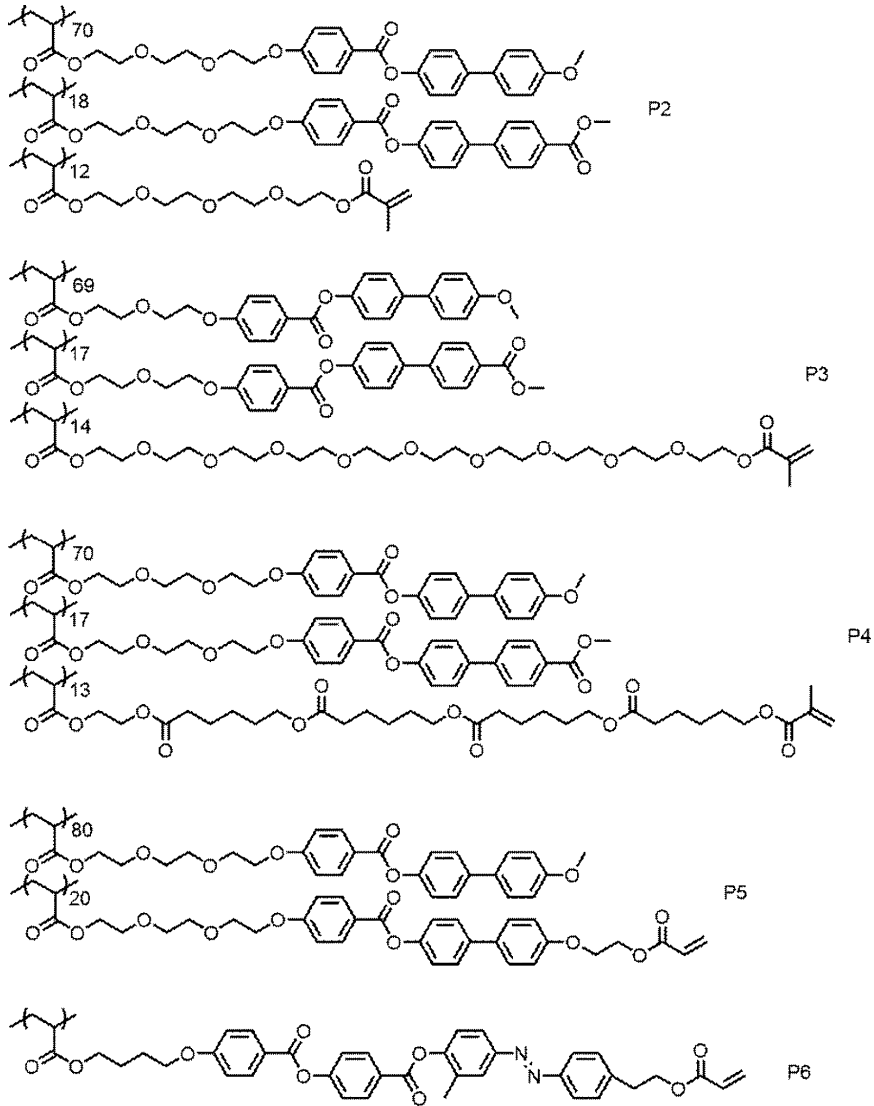
[0959] [실시예 1-2~1-13, 15~17 및 비교예 1-1~1-2]

[0960] 편광자층 형성용 조성물 1을 하기 제1 표에 나타낸 조성물로 변경한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일하게 하여

실시에 1-2-1-13, 15-17의 적층체 1-2-1-13, 15-17, 비교예 1-1-1-2의 적층체 1H-1~1H-2를 제작했다.

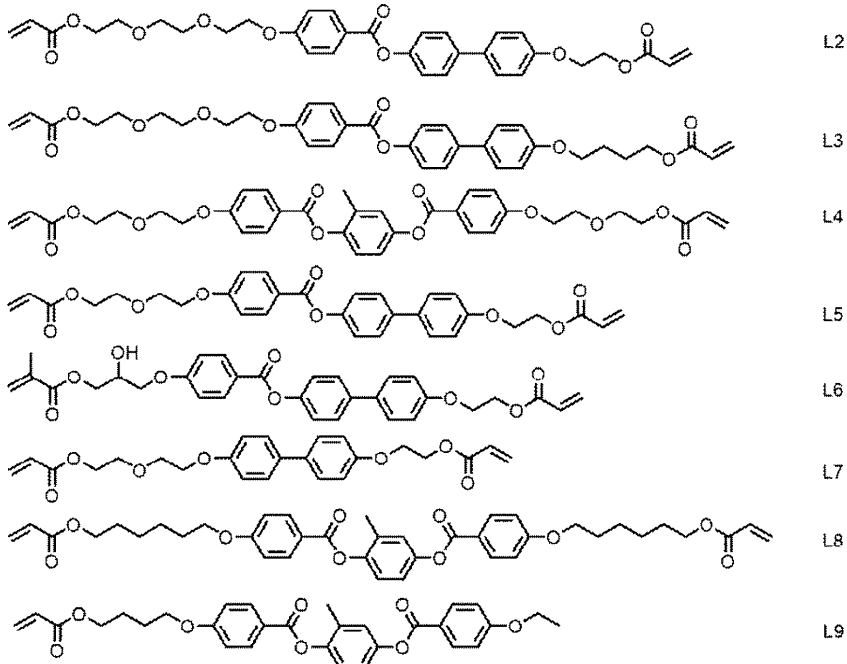
[0966] 제1 표 중에 있어서 기호로 나타낸 성분의 개요를 이하에 나타낸다.

[0967] [화학식 68]



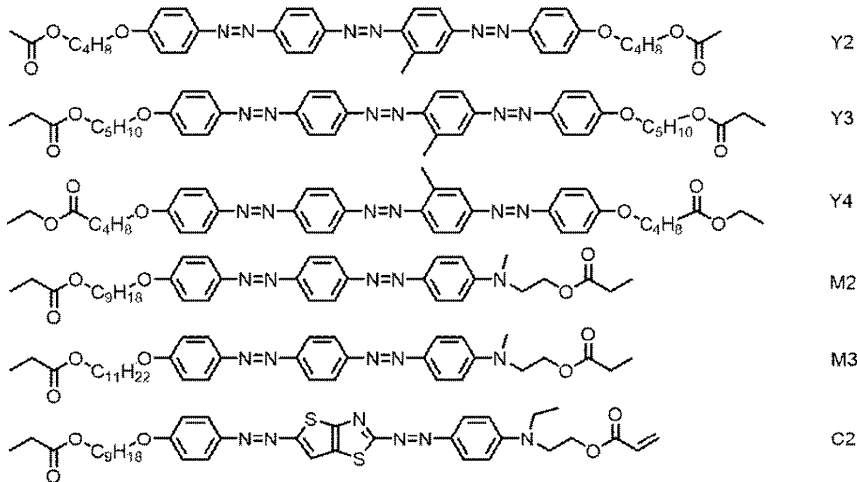
[0968]

[0969] [화학식 69]



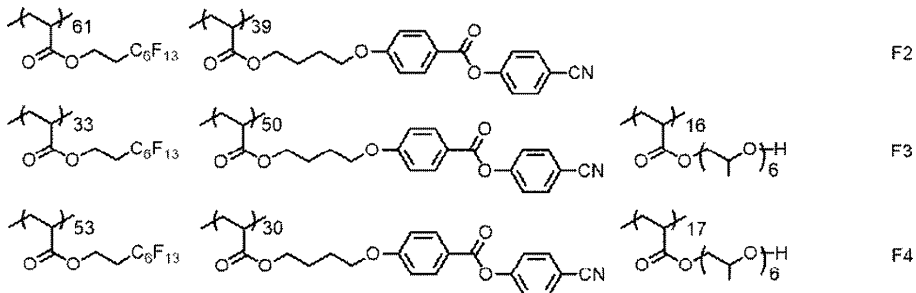
[0970]

[0971] [화학식 70]



[0972]

[0973] [화학식 71]

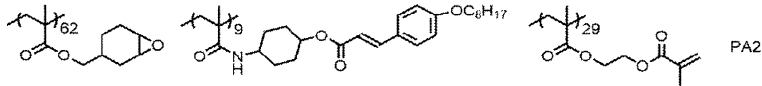


[0974]

[0975] [실시예 1-14]

[0976] 배향층 형성용 도포액 중의 중합체 PA1 대신에, 중합체 PA2를 포함하는 배향막 형성용 도포액을 이용하여 얻어진 배향층 PA2를 이용한 것 이외에는, 실시예 1-2와 동일하게 하여, 실시예 1-14의 적층체 1-14를 제작했다.

[0977] [화학식 72]



[0978]

[0979] <배향도의 평가>

[0980] 광학 현미경(주식회사 니콘제, 제품명 "ECLIPSE E600 POL")의 광원 측에 직선 편광자를 삽입한 상태로, 샘플대에 적층체를 세팅하고, 멀티 채널 분광기(Ocean Optics사제, 제품명 "QE65000")를 이용하여, 400~700nm의 파장역에 있어서의 편광자층의 흡광도를 측정하며, 이하의 식에 의하여 배향도를 산출하여, 이하의 기준으로 평가했다. 결과를 하기 제1 표에 나타낸다.

[0981] 배향도: $S = [(Az0/Ay0) - 1] / [(Az0/Ay0) + 2]$

[0982] Az0: 편광자층의 흡수축 방향의 편광에 대한 흡광도

[0983] Ay0: 편광자층의 편광축 방향의 편광에 대한 흡광도

[0984] A: 0.96 이상

[0985] B: 0.94 이상 0.96 미만

[0986] C: 0.90 이상 0.94 미만

[0987] D: 0.90 미만

[0988] <밀착력의 평가>

[0989] 제작한 적층체의 셀룰로스아실레이트 필름 1을 제거하고, 후술하는 점착제 N2를 이용하여 재차 셀룰로스아실레이트 필름 1에 첩합했다. 계속해서, 배리어층 B1을 갖는 층의 표면에, 커터 나이프로 바둑판 눈금 형상으로 세로 11개, 가로 11개의 절개를 행하여, 합계 100개의 정사각형의 모눈을 새겨, 그 면에 닛토 덴코(주)제의 폴리 에스터 점착 테이프(No. 31B)를 첩부했다. 30분 경시한 후에, 수직 방향으로 테이프를 빠르게 박리하고, 박리된 모눈의 수를 세어, 이하의 기준으로 평가했다. 결과를 하기 제1 표에 나타낸다.

[0990] A: 100모눈에 있어서 박리가 전혀 확인되지 않았다.

[0991] B: 100모눈에 있어서 1~10모눈의 박리가 확인되었다.

[0992] C: 100모눈에 있어서 11~30모눈의 박리가 확인되었다.

[0993] D: 100모눈에 있어서 31모눈 이상의 박리가 확인되었다.

[0994]

[표 1]

계1 표 (그 1)	배 항	고분자 액정		저분자 액정 화합물		이색성 물질		이색성 물질		이색성 물질		계면 활성제		중합 개시제		테트라하이드로 퓨란	사이클로 펜탄온
		종류	질량부 중량	종류	질량부 중량	종류	질량부 중량	종류	질량부 중량	종류	질량부 중량	종류	질량부 중량	종류	질량부 중량		
실시예 1-1	PA1	P1	3.761	L1	0.636	Y1	0.376	M1	0.417	C1	0.608	F1	0.029	I1	0.174	47.000	47.000
실시예 1-2	PA1	P1	4.102	L2	0.624	Y2	0.257	M2	0.306	C2	0.478	F2	0.055	I1	0.178	47.000	47.000
실시예 1-3	PA1	P1	2.909	L2	1.818	Y2	0.267	M2	0.315	C2	0.461	F2	0.048	I1	0.182	47.000	47.000
실시예 1-4	PA1	P1	4.082	L3	0.619	Y1	0.247	M2	0.353	C1	0.458	F2	0.043	I1	0.198	47.000	47.000
실시예 1-5	PA1	P1	3.909	L4	0.711	Y3	0.314	M3	0.349	C1	0.474	F1	0.065	I1	0.178	47.000	47.000
실시예 1-6	PA1	P1	4.119	L5	0.584	Y1	0.307	M1	0.314	C1	0.443	F2	0.055	I1	0.178	47.000	47.000
실시예 1-7	PA1	P1	4.125	L6	0.563	Y3	0.256	M1	0.319	C1	0.500	F1	0.050	I1	0.188	47.000	47.000
실시예 1-8	PA1	P1	4.050	L7	0.648	Y3	0.268	M1	0.324	C1	0.486	F1	0.056	I1	0.168	47.000	47.000
실시예 1-9	PA1	P2	4.310	L1	0.560	Y2	0.224	M2	0.269	C2	0.420	F2	0.050	I1	0.168	47.000	47.000
실시예 1-10	PA1	P3	4.077	L5	0.647	Y1	0.256	M2	0.305	C2	0.476	F2	0.055	I1	0.183	47.000	47.000
실시예 1-11	PA1	P4	4.127	L2	0.610	Y2	0.254	M2	0.302	C2	0.471	F2	0.054	I1	0.181	47.000	47.000
실시예 1-12	PA1	P5	3.330	L2	1.388	Y4	0.250	M2	0.266	C1	0.555	F2	0.050	I1	0.161	47.000	47.000
실시예 1-13	PA1	P1	2.909	L2	1.818	Y4	0.267	M2	0.315	C2	0.461	F2	0.048	I1	0.182	47.000	47.000
실시예 1-14	PA2	P1	4.102	L2	0.624	Y2	0.257	M2	0.306	C2	0.478	F2	0.055	I1	0.178	47.000	47.000
실시예 1-15	PA1	P1	2.929	L2	1.775	Y4	0.225	M2	0.314	C2	0.527	F3	0.053	I1	0.178	47.000	47.000
실시예 1-16	PA1	P1	3.038	L2	1.674	Y4	0.217	M2	0.310	C2	0.527	F4	0.048	I1	0.186	47.000	47.000
실시예 1-17	PA1	P1	4.138	L9	0.591	Y1	0.236	M1	0.349	C1	0.455	F2	0.053	I1	0.177	47.000	47.000
비교예 1-1	PA1	P1	4.091	L8	0.642	Y1	0.255	M1	0.303	C1	0.473	F1	0.055	I1	0.182	47.000	47.000
비교예 1-2	PA1	P6	3.761	L1	0.636	Y1	0.376	M1	0.417	C1	0.608	F1	0.029	I1	0.174	47.000	47.000

[0995]

[0996] [표 2]

제1 표 (㉠ 2)	고분자 액정				저분자 액정						배 향 도	밀 착 력
	SP1		MG1		SPL1		ML		SPL2			
	logP	D(A)	logP	D(A)	logP	D(A)	logP	D(A)	logP	D(A)		
실시예 1-1	-0.63	9.3	4.09	13.5	1.02	4.9	5.22	15.7	1.02	4.9	C	C
실시예 1-2	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	B
실시예 1-3	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	A
실시예 1-4	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	1.02	4.9	B	B
실시예 1-5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.38	6.0	5.22	15.7	-0.38	6.0	B	C
실시예 1-6	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.38	6.0	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	B
실시예 1-7	-0.63	9.3	4.09	13.5	0.10	3.8	4.09	13.5	-0.05	2.4	C	B
실시예 1-8	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.38	6.0	3.70	7.1	-0.05	2.4	B	B
실시예 1-9	-0.63	9.3	4.09	13.5	1.02	4.9	5.22	15.7	1.02	4.9	C	C
실시예 1-10	-0.38	6.0	4.09	13.5	-0.38	6.0	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	B
실시예 1-11	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	B
실시예 1-12	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	B
실시예 1-13	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	A
실시예 1-14	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	A
실시예 1-15	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	A
실시예 1-16	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.63	9.3	4.09	13.5	-0.05	2.4	A	A
실시예 1-17	-0.63	9.3	4.09	13.5	1.02	4.9	5.22	15.7	-0.43	0.8	B	C
비교예 1-1	-0.63	9.3	4.09	13.5	1.88	7.4	5.22	15.7	1.88	7.4	D	C
비교예 1-2	1.02	4.9	5.11	21.9	1.02	4.9	5.22	15.7	1.02	4.9	C	D

[0997]

[실시예 1-18]

[0998]

[0999] 굴절률 조정층 N1을 형성하지 않는 것 이외에는, 실시예 1-1의 적층체 1-1과 동일하게 하여 적층체 1-18을 제작했다. 실시예 1-1과 동일한 방법으로, 배향도, 밀착력의 평가를 행한 결과, 하기의 결과였다.

[1000]

배향도: A

[1001]

밀착력: C

[1002]

[실시예 2-1~2-3, 비교예 2-1]

[1003]

실시예 1-1~1-3, 및, 비교예 1-1에 대하여, 굴절률 조정층 N1 및 배리어층 B1을 마련하지 않는 것 이외에는 동일하게 하여, 하기 제2 표에 나타난 실시예 2-1~2-3의 적층체 2-1~2-3, 및, 비교예 2-1의 적층체 2H-1을 제작했다.

[1004]

<헤이즈의 평가>

[1005]

HazeMeterND4000(닛폰 덴쇼쿠사제)으로, 지지체 1에 광배향층 PA1을 적층한 샘플을 제작하고, 광배향층 측을 입사 측으로서 세팅하여, 레퍼런스 측정을 행했다. 계속해서, 제작한 적층체의 편광자층 측을 입사 측으로, 광배향층의 편광 조사광과 평행 방향을 수평으로 세팅하고, 헤이즈 측정을 3회 행하여, 평균값(Hz1)을 산출했다. 계속해서, 동일한 적층체의 배리어층 측을 입사 측으로, 광배향층의 편광 조사광과 수직 방향을 수평으로 세팅하고, 헤이즈 측정을 3회 행하여, 평균값(Hz2)을 산출하여, Hz1과 Hz2의 평균값을 헤이즈값으로 했다. 결과를 제2 표에 나타냈다.

[1006]

[표 3]

제2 표	적층체					헤이즈
	적층체	지지체	배향층	편광자층		
실시예 2-1		적층체 2-1	셀룰로스아실레이트 필름 1	PA1	실시예 1-1의 편광자층	
실시예 2-2	적층체 2-2	셀룰로스아실레이트 필름 1	PA1	실시예 1-2의 편광자층		0.4
실시예 2-3	적층체 2-3	셀룰로스아실레이트 필름 1	PA1	실시예 1-3의 편광자층		0.4
비교예 1-1	적층체 2H-1	셀룰로스아실레이트 필름 1	PA1	비교예 1-1의 편광자층		3.2

[1007]

[1008] 본 발명의 조성물에 의하면, 고배향도, 밀착성에 더하여, 저헤이즈를 정립한 편광자를 형성할 수 있다.

[1009]

<광학 이방성층의 제작>

[1010]

(포지티브 A 플레이트 A1의 제작)

[1011]

하기의 조성으로, 광배향층 형성용 조성물 E1을 조제하고, 교반하면서 1시간 용해하여, 0.45 μm 필터로 여과했다.

[1012] -----

[1013] 광배향층 형성용 조성물 E1

[1014] -----

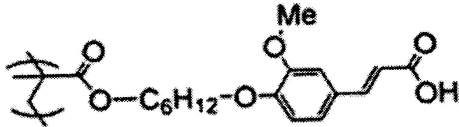
[1015] · 하기 광활성 화합물 E-1 5.0질량부

[1016] · 사이클로펜탄온 95.0질량부

[1017] -----

[1018] 광활성 화합물 E-1

[1019] [화학식 73]



[1020]

[1021] (포지티브 A 플레이트 형성용 조성물 A1의 조제)

[1022] 하기 조성의 포지티브 A 플레이트 형성용 조성물 A1을 조제했다.

[1023] -----

[1024] 포지티브 A 플레이트 형성용 조성물 A1의 조성

[1025] -----

[1026] · 하기 액정 화합물 L-1 70.00질량부

[1027] · 하기 액정 화합물 L-2 30.00질량부

[1028] · 중합 개시제 OXE-03(BASF 재팬사제) 7.50질량부

[1029] · 중합 개시제 Irg369(BASF사제) 3.00질량부

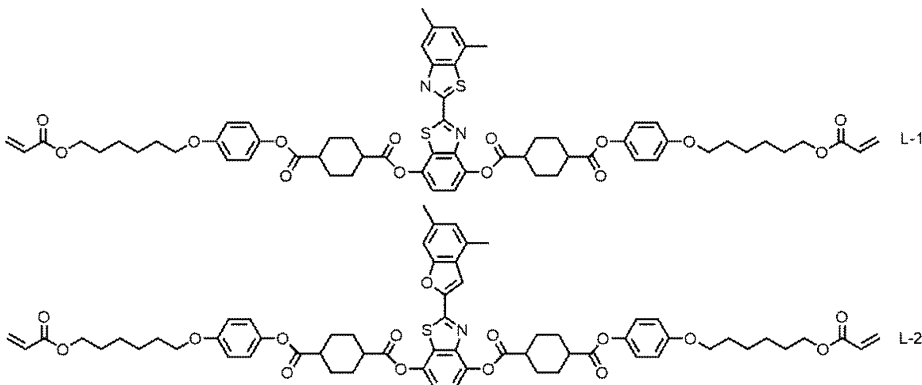
[1030] · 레벨링제 BYK-361N 0.10질량부

[1031] · 메틸에틸케톤(용매) 60.00질량부

[1032] · 사이클로펜탄온(용매) 240.00질량부

[1033] -----

[1034] [화학식 74]



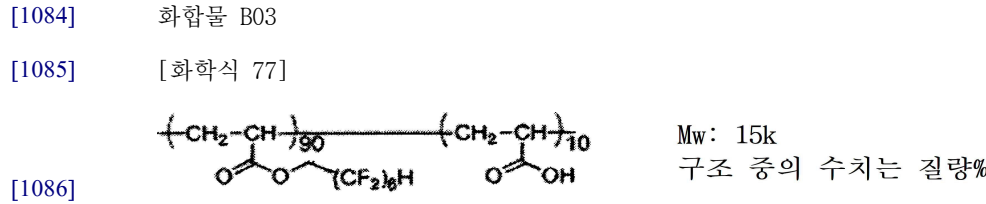
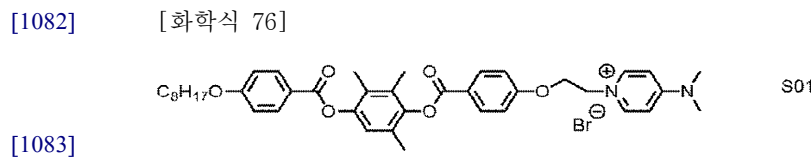
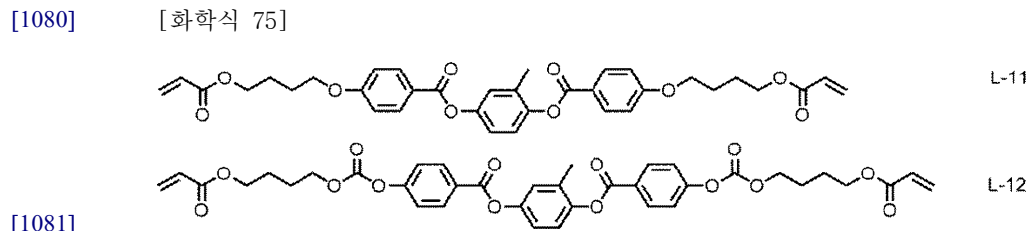
[1035]

[1036] 셀룰로스트라이아세테이트 필름 TJ40(후지필름제: 두께 40 μm) 상에, 상기 광배향층 형성용 조성물 E1을 도포하여, 80℃에서 1분간 건조했다. 그 후, 얻어진 도막에, 편광 자외선 노광 장치를 이용하여 직선 편광 자외선 (100mJ/cm²)을 조사하여, 두께 100nm의 광배향층 E1을 제작했다.

- [1037] 얻어진 광배향층 E1 상에, 상기 포지티브 A 플레이트 형성용 조성물 A1을 와이어 바로 도포했다. 다음으로, 얻어진 도막에 대하여 120℃에서 60초간 가열하고, 실온이 될 때까지 냉각했다.
- [1038] 그 후, 고압 수은등을 이용하여 노광량 1200mJ/cm²의 자외선을 조사함으로써, 포지티브 A 플레이트 A1을 형성했다.
- [1039] 포지티브 A 플레이트 A1의 두께는 2μm이며, Re(550)은 145nm였다. 또, 포지티브 A 플레이트 A1은, Re(450) ≤ Re(550) ≤ Re(650)의 관계를 충족시키고 있었다. Re(450)/Re(550)은, 0.85였다.
- [1040] (포지티브 C 플레이트 C1의 제작)
- [1041] 가(假)지지체로서, 상기 셀룰로스아실레이트 필름 1을 이용했다.
- [1042] 셀룰로스아실레이트 필름 1을 온도 60℃의 유전식 가열 물을 통과시켜, 필름 표면 온도를 40℃로 승온시킨 후에, 필름의 편면에 하기에 나타내는 조성의 알칼리 용액을, 바 코터를 이용하여 도포량 14ml/m²로 도포하고, 110℃로 가열하며, (주)노리타케 컴퍼니 리미티드제의 스티믹 원적의 히터 하에, 10초간 반응했다.
- [1043] 이어서, 동일한 바 코터를 이용하여, 필름 상에 순수를 3ml/m² 도포했다.
- [1044] 이어서, 파운틴 코터에 의한 수세와 에어 나이프에 의한 탈수를 3회 반복한 후에, 필름을 70℃의 건조 존에 10초간 반응하여 건조하고, 알칼리 비누화 처리한 셀룰로스아실레이트 필름 1을 제작했다.
- [1045] -----
- [1046] (알칼리 용액)
- [1047] -----
- [1048] 수산화 칼륨 4.7질량부
- [1049] 물 15.8질량부
- [1050] 아이소프로판올 63.7질량부
- [1051] 계면활성제 SF-1
- [1052] (C₁₄H₂₉O(CH₂CH₂)₂₀H) 1.0질량부
- [1053] 프로필렌글라이콜 14.8질량부
- [1054] -----
- [1055] 하기의 조성의 배향층 형성용 도포액 3을, #8의 와이어 바를 이용하여 상기 알칼리 비누화 처리된 셀룰로스아실레이트 필름 1 상에 연속적으로 도포했다. 얻어진 필름을 60℃의 온풍으로 60초간, 추가로 100℃의 온풍으로 120초간 건조하여, 배향층을 형성했다.
- [1056] -----
- [1057] (배향층 형성용 도포액 3)
- [1058] -----
- [1059] 폴리비닐알코올(구라레제, PVA103) 2.4질량부
- [1060] 아이소프로필알코올 1.6질량부
- [1061] 메탄올 36질량부
- [1062] 물 60질량부
- [1063] -----
- [1064] 후술하는 포지티브 C 플레이트 형성용 도포액 C1을 배향층 상에 도포하고, 얻어진 도막을 60℃에서 60초간 숙성시킨 후에, 공기하에서 70mW/cm²의 공랭 메탈할라이드 램프(아이 그래픽스(주)제)를 이용하여, 1000mJ/cm²의 자외선을 조사하여, 그 배향 상태를 고정화함으로써, 액정 화합물을 수직 배향시켜, 두께 0.5μm의 포지티브 C 플

레이트 C1을 제작했다.

- [1065] 얻어진 포지티브 C 플레이트의 Rth(550)은, -60nm였다.
- [1066] -----
- [1067] (포지티브 C 플레이트 형성용 도포액 C1)
- [1068] -----
- [1069] 하기 액정 화합물 L-11 80질량부
- [1070] 하기 액정 화합물 L-12 20질량부
- [1071] 하기 수직 배향제 S01(배향 제어제) 1질량부
- [1072] 에틸렌옥사이드 변성 트라이메틸올프로펜트라이아크릴레이트
- [1073] (V#360, 오사카 유키 가가쿠(주)제) 8질량부
- [1074] 이르가큐어 907(BASF사제) 3질량부
- [1075] 카야큐어 DETX(닛폰 가야쿠(주)제) 1질량부
- [1076] 하기 화합물 B03(계면활성제) 0.4질량부
- [1077] 메틸에틸케톤 170질량부
- [1078] 사이클로헥산온 30질량부
- [1079] -----



- [1087] <점착제 시트 N1~N3의 제작>
- [1088] 다음으로, 이하의 수순에 따라, 아크릴레이트계 폴리머를 조제했다.
- [1089] 냉각관, 질소 도입관, 온도계 및 교반 장치를 구비한 반응 용기에, 아크릴산 뷰틸 95질량부, 아크릴산 5질량부를 용액 중합법에 의하여 중합시켜, 평균 분자량 200만, 분자량 분포(Mw/Mn) 3.0의 아크릴레이트계 폴리머 (A1)을 얻었다.
- [1090] 다음으로 얻어진 아크릴레이트계 폴리머 (A1)을 이용하여, 이하의 제3 표의 조성으로, 점착제를 조제했다. 이들 조성물을, 실리콘계 박리제로 표면 처리한 세퍼레이트 필름에 다이 코터를 이용하여 도포하고 90℃의 환경하에서 1분간 건조시켜, 자외선(UV)을 하기 조건으로 조사하여, 점착제 시트 N1~N3을 얻었다. 점착제의 조성 및 점착제 시트의 막두께를 하기 제3 표에 나타낸다.

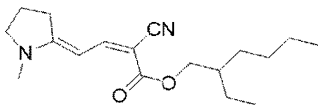
- [1091] <UV 조사 조건>
- [1092] · 퓨전사 무전극 램프 H 밸브
- [1093] · 조도 600mW/cm², 광량 150mJ/cm²
- [1094] · UV 조도 · 광량은, 아이 그래픽스제 "UVPF-36"을 이용하여 측정했다.

[1095] [표 4]

제3 표	접착제의 조성(질량부)						막두께 (μm)
	아크릴레이트계 폴리머 (A1)	(A) 다관능 아크릴레이트계 모노머	(B) 광중합 개시제	(C) 아이소시아나이트계 가교제	(D) 실레인 커플링제	(E) UV 흡수제	
접착제 시트 N1	100	11.1	1.1	1	0.2	-	5
접착제 시트 N2	100	-	-	1	0.2	-	25
접착제 시트 N3	100	-	-	1	0.2	1.2	25

- [1096]
- [1097] (A) 다관능 아크릴레이트계 모노머: 트리스(아크릴로일옥시에틸)아이소시아나이드, 분자량=423, 3관능형(도아 고세이사제, 상품명 "아로닉스 M-315") (B) 광중합 개시제: 벤조페논과 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤과의 질량비 1:1의 혼합물, 시바 · 스페셜티 · 케미컬즈사제 "이르가큐어 500"
- [1098] (C) 아이소시아나이트계 가교제: 트라이메틸올프로페인 변성 톨릴렌다이아이소시아나이드
- [1099] (닛폰 폴리우레테인사제 "코로네이트 L")
- [1100] (D) 실레인 커플링제: 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교사제 "KBM-403")
- [1101] (E) UV 흡수제(하기 구조): λ_{max}=389nm(2-뷰탄온 중)

[1102] [화학식 78]



- [1103]
- [1104] <UV 접착제의 제작>
- [1105] 하기의 UV 접착제를 조제했다.

[1106] -----

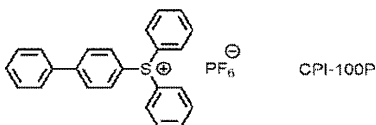
[1107] UV 접착제

[1108] -----

- [1109] · CEL2021P(다이셀사제) 70질량부
- [1110] · 1,4-뷰테인다이올다이글리시딜에터 20질량부
- [1111] · 2-에틸헥실글리시딜에터 10질량부
- [1112] · CPI-100P(하기 화합물) 2.25질량부

[1113] -----

[1114] [화학식 79]



- [1115]
- [1116] <적층체 1-1'~1-17'의 제작>

[1117] 상기 포지티브 A 플레이트 A1의 위상차 측과, 상기 포지티브 C 플레이트 C1의 위상차 측을, 상기 UV 접착제를 이용하여 600mJ/cm²의 UV 조사로 접합했다. 이하, 동일한 조건으로 UV 접착제를 이용했다. UV 접착제층의 두께

는 1.5 μm였다. 또한, UV 접착제로 접합하는 표면에는, 각각 코로나 처리를 행했다(후술에 있어서도 동일). 다음으로, 포지티브 A 플레이트 A1 측의 광배향층과 셀룰로스트라이아세테이트 필름 TJ40을 제거하고, 위상차판 1로 했다.

- [1118] 일본 공개특허공보 2008-262187호의 실시예 1의 시료 No1을 참고로 저반사 표면 보호 필름 1을 제작했다. 이 저반사 표면 보호 필름 1의 지지체 측에, 상기 접착제 시트 N1을 이용하여, 상기 적층체 1-1의 배리어층 측을 접합했다. 다음으로, 셀룰로스아실레이트 필름 1만을 제거하고, 그 제거한 면과, 상기 위상차판 1의 포지티브 A 플레이트 A1의 위상차 측을, 상기 접착제 N1을 이용하여 접합하여, 적층체 1-1'을 제작했다. 이때, 편광자층의 흡수축과, 포지티브 A 플레이트 A1의 지상축이 이루는 각도가 45° 가 되도록 접합했다.
- [1119] 실시예 1-1의 적층체 1-1을, 실시예 1-2~1-17의 적층체 1-2~1-17로 변경한 것 이외에는, 상기와 동일하게 하여 적층체 1-2'~1-17'을 제작했다.
- [1120] <유기 EL 표시 장치의 제작>
- [1121] 유기 EL 패널(유기 EL 표시 소자) 탑재의 SAMSUNG사제 GALAXY S4를 분해하여, 유기 EL 표시 장치로부터, 원편광판 부착 터치 패널을 박리하고, 다시 터치 패널로부터 원편광판을 박리하여, 유기 EL 표시 소자, 터치 패널 및 원편광판을 각각 단리했다. 이어서, 단리한 터치 패널을 유기 EL 표시 소자와 재차 접합하고, 다시 상기의 적층체 1-1'~1-17'을 접착제 시트 N2를 이용하여 터치 패널 상에 접합하며, 유기 EL 표시 장치를 제작하여, 반사 방지의 효과가 보이는 것을 확인했다.
- [1122] [실시예 3-1의 적층체의 제작]
- [1123] 적층체 1-2'에 대하여, 접착제 시트 N1 대신에 접착제 시트 N3을 이용하는 것 이외에는 동일하게 하여, 적층체 3-1을 제작했다. 적층체 3-1은, 하기 제4 표에 나타내는 바와 같이, 접착제 시트 N1을 이용한 적층체 3-4보다 양호한 내광성을 나타냈다.
- [1124] [실시예 3-2의 적층체의 제작]
- [1125] 적층체 1-2'에 대하여, 배리어층을 형성하지 않는 것, 저반사 표면 보호 필름 1 대신에 500 μm 두께의 유리 기재(알루미늄노실리케이트 강화 유리)를 이용하는 것 이외에는 동일하게 하여, 적층체 3-2를 제작했다. 적층체 3-2는, 하기 제4 표에 나타내는 바와 같이, 저반사 표면 보호 필름 1을 이용한 적층체 3-5보다 양호한 내광성을 나타냈다.
- [1126] [실시예 3-3의 적층체의 제작]
- [1127] 적층체 1-2'에 대하여, 배리어층을 형성하지 않는 것, 저반사 표면 보호 필름 1 대신에 다층 스퍼터 금속 산화막을 갖는 AR 필름(Dexerials사, AR100; 91 μm)을 이용하는 것 이외에는 동일하게 하여, 적층체 3-3을 제작했다. 적층체 3-3은, 하기 제4 표에 나타내는 바와 같이, 저반사 표면 보호 필름 1을 이용한 적층체 3-5보다 양호한 내광성을 나타냈다.
- [1128] [실시예 3-4의 적층체의 제작]
- [1129] 적층체 1-2'를, 적층체 3-4로 했다.
- [1130] [실시예 3-5의 적층체의 제작]
- [1131] 적층체 1-2'에 대하여, 배리어층을 형성하지 않는 것 이외에는 동일하게 하여, 적층체 3-5를 제작했다. 적층체 3-5는, 하기 제4 표에 나타내는 바와 같이, 배리어층이 존재하는 적층체 3-4보다 뒤떨어지는 내광성을 나타냈다.
- [1132] <내광성의 평가>
- [1133] 실시예 3-1~3-5의 적층체를, 셀룰로스아실레이트 필름 1을 제거하고, 접착제 N2를 이용하여, 1.1cm의 유리 기판에 접합 샘플을 제작했다. 광학 현미경(주식회사 니콘제, 제품명 "ECLIPSE E600 POL")의 샘플대에 샘플을 세팅하고, 멀티 채널 분광기(Ocean Optics사제, 제품명 "QE65000")를 이용하여, 400~700nm의 파장역에 있어서의 흡광도를 1nm 피치로 측정했다. 계속해서, 본 샘플을 Xe 내광성 시험기(광원 XB-50101AA-A: USHIO사제)에 세팅하고, 유리 기판과 반대 측으로부터 40시간 조사했다. 조사 전과 동일하게 하여 샘플의 흡광도를 측정하고, 각 파장에 있어서의 조사 전후의 흡광도의 변화율을 산출하여, 400~700nm에 있어서의 평균값을 흡광도의 변화율로 했다.

- [1134] A: 흡광도의 변화율이 50% 미만
- [1135] B: 흡광도의 변화율이 50% 이상, 75% 미만
- [1136] C: 흡광도의 변화율이 75% 이상
- [1137] [표 5]

제4 표	적층체							내광성
	지지체	배향층	편광자층 실시에 1-2의 편광자층	균질층 조정층	배리어층	점착제층	표면 보호층	
실시에 3-1	셀룰로스가실레이트 필름 1	PA1	실시에 1-2의 편광자층	균질층 N1	배리어층 B1	점착제 N3	표면 보호 필름 1	A
실시에 3-2	셀룰로스가실레이트 필름 1	PA1	실시에 1-2의 편광자층	균질층 N1	-	점착제 N1	유리 기재	B
실시에 3-3	셀룰로스가실레이트 필름 1	PA1	실시에 1-2의 편광자층	균질층 N1	-	점착제 N1	AR100	B
실시에 3-4	셀룰로스가실레이트 필름 1	PA1	실시에 1-2의 편광자층	균질층 N1	배리어층 B1	점착제 N1	표면 보호 필름 1	B
실시에 3-5	셀룰로스가실레이트 필름 1	PA1	실시에 1-2의 편광자층	균질층 N1	-	점착제 N1	표면 보호 필름 1	C

- [1138]
- [1139] [실시예 4-1]
- [1140] 실시예 1-2의 적층체 1-2에 대하여, 균질층 조정층 N1 및 배리어층 B1을 형성하지 않았던 것 이외에는 동일하게 하여, 실시예 4-1의 적층체 4-1을 얻었다.
- [1141] [실시예 4-2]
- [1142] [배향층 Rb1의 제작]
- [1143] 비누화 처리를 실시한 상기 셀룰로스가실레이트 필름 1 상에, 하기의 조성의 배향막 도포액 Rb1을 #17의 와이어 바로 도포했다.
- [1144] 그 후, 110℃의 온풍으로 2분간 건조함으로써, 셀룰로스가실레이트 필름 상에 변성 폴리바이닐알코올(PVA) 배향

막 Rb1을 형성했다.

[1145] 또한, 변성 폴리바이닐알코올은, 농도가 4질량%가 되도록 배향막 도포액 중에 더했다.

[1146] -----

[1147] 배향막 도포액 Rb1의 조성

[1148] -----

[1149] · 변성 바이닐알코올(하기 PVA-1) 4.00질량부

[1150] · 물 74.08질량부

[1151] · 메탄올 21.86질량부

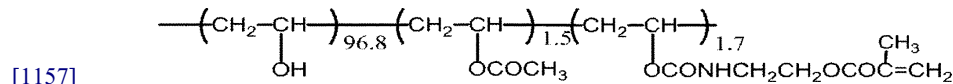
[1152] · 광중합 개시제

[1153] (IRGACURE 2959, BASF사제) 0.06질량부

[1154] -----

[1155] 변성 폴리바이닐알코올

[1156] [화학식 80]



[1158] 얻어진 배향층 Rb1에 러빙 처리(1000회전, 스테이지 속도 1.8m/분)를 1회 실시하여, 배향층 Rb1을 제작했다.

[1159] [편광자층의 제작]

[1160] 얻어진 배향층 Rb1을 이용한 것 이외에는 실시예 4-1과 동일하게 하여, 실시예 4-2의 적층체 4-2를 얻었다.

[1161] [실시예 4-3]

[1162] 편광자층의 형성에 있어서 하기 편광자층 형성용 조성물 X를 이용한 것 이외에는, 실시예 4-1과 동일하게 하여, 실시예 4-3의 적층체 4-3을 얻었다.

[1163] -----

[1164] 편광자층 형성용 조성물 X의 조성

[1165] -----

[1166] · 상기 이색성 물질 Y4 0.274질량부

[1167] · 상기 이색성 물질 M1 0.317질량부

[1168] · 상기 이색성 물질 C1 0.488질량부

[1169] · 상기 고분자 액정성 화합물 P1 3.354질량부

[1170] · 상기 저분자 액정성 화합물 L2 0.915질량부

[1171] · 중합 개시제 I1 0.110질량부

[1172] · 상기 계면활성제 F2 0.055질량부

[1173] · 사이클로펜탄온 47.000질량부

[1174] · 테트라하이드로퓨란 47.000질량부

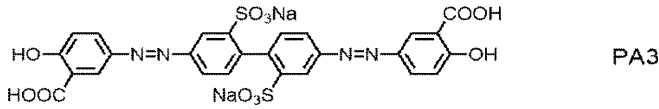
[1175] -----

[1176] [실시예 4-4]

[1177] [배향층 PA3의 제작]

[1178] 하기 구조의 광배향 재료 PA3을 1질량부에, 뷰톡시에탄올 41.6질량부, 및 다이프로필렌글라이콜모노메틸 41.6질량부, 순수 15.8질량부를 더하여, 얻어진 용액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 가압 여과했다. 얻어진 광배향막용 도포액을, 러빙 처리를 실시하지 않는 배향층 Rb1 상에 도포하여, 60℃에서 1분간 건조했다. 얻어진 도포막에, 편광 자외선 노광 장치를 이용하여 직선 편광 자외선(조도 4.5mW, 조사량 300mJ/cm²)을 조사하여, 배향막 PA3을 제작했다.

[1179] [화학식 81]



[1180]

[1181] [편광자층의 제작]

[1182] 얻어진 배향층 PA3을 이용한 것 이외에는 실시예 4-3과 동일하게 하여, 실시예 4-4의 적층체 4-4를 얻었다.

[1183] <결합의 평가>

[1184] 상기 적층체를, 10cm×10cm의 사이즈로 잘라, 편광관(HCL2-5618HCS, 산리즈사제)을 구비한 백라이트 상에 두고, 루페를 이용하여 편광자층을 관찰했다. 부스러기에 의한 배향 결함의 개수를 세어, 이하의 기준에 의하여 평가했다. 결과를 제5 표에 나타냈다.

[1185] A: 결함이 20개 미만

[1186] B: 결함이 20개 이상

[1187] <배향도>

[1188] 상기 적층체 4-1~4-4의 배향도에 대하여, 상술한 배향도의 평가 방법 및 평가 기준에 의하여 평가했다. 결과를 제5 표에 나타냈다.

[1189] <밀착력>

[1190] 상기 적층체 4-1~4-4의 밀착력에 대하여, 상술한 밀착력의 평가 방법 및 평가 기준에 의하여 평가했다. 결과를 제5 표에 나타냈다.

[1191] [표 6]

제5 표	적층체							
	배향층	편광자층			배향도	밀착력	배향 결함	
실시예 4-1	적층체 4-1	PA1	실시예 1-2의 편광자층			A	A	A
실시예 4-2	적층체 4-2	Rb1	실시예 1-2의 편광자층			A	A	B
실시예 4-3	적층체 4-3	PA1	편광자 형성용 조성물 X에 의하여 제작			A	A	A
실시예 4-4	적층체 4-4	PA3	편광자 형성용 조성물 X에 의하여 제작			A	B	A

[1192]

[1193] [실시예 5-1]

[1194] 계면활성제 F1 대신에 하기 계면활성제 F3을 이용한 것 이외에는, 실시예 1-2와 동일하게 하여, 실시예 5-1의 적층체 5-1을 제작했다. 실시예 1-2와 동일한 방법으로, 배향도, 밀착력, 헤이즈의 평가를 행한 결과, 하기의 결과였다.

[1195] 배향도: B

[1196] 밀착력: B

[1197] 헤이즈: C

함으로써, $ko[\lambda]$, $ke[\lambda]$ 를 산출했다. 측정 파장 λ 는, 550nm으로 행했다.

- [1224] $k=-\log(T) \times \lambda / (4 \pi d)$
- [1225] 이와 같이 하여 얻어진 $ko[\lambda]$, $ke[\lambda]$ 로부터, 면내 방향 및 두께 방향의 흡광도, 이색비를 산출하고, 최종적으로 배향도를 산출하여, 이하의 기준으로 배향도를 평가했다. 결과를 하기 제6 표에 나타낸다.
- [1226] A: 0.96 이상
- [1227] B: 0.92 이상 0.96 미만
- [1228] C: 0.85 이상 0.92 미만
- [1229] D: 0.85 미만
- [1230] <밀착력의 평가>
- [1231] 제작한 적층체 상에 실시예 1-1과 동일하게 하여 배리어층 B1을 형성했다. 이어서, 셀룰로스아실레이트 필름 1을 제거하고, 상기 점착제 N2를 이용하여 재차 셀룰로스아실레이트 필름 1에 접합했다. 계속해서, 배리어층 B1을 갖는 측의 표면에, 커터 나이프로 바둑판 눈금 형상으로 세로 11개, 가로 11개의 절개를 행하여, 합계 100개의 정사각형의 모눈을 새겨, 그 면에 닛토 덴코(주)제의 폴리에스터 점착 테이프(No. 31B)를 첩부했다. 30분 경시한 후에, 수직 방향으로 테이프를 빠르게 박리하고, 박리된 모눈의 수를 세어, 이하의 기준으로 평가했다. 결과를 하기 제6 표에 나타낸다.
- [1232] A: 100모눈에 있어서 박리가 전혀 확인되지 않았다.
- [1233] B: 100모눈에 있어서 1~10모눈의 박리가 확인되었다.
- [1234] C: 100모눈에 있어서 11~30모눈의 박리가 확인되었다.
- [1235] D: 100모눈에 있어서 31모눈 이상의 박리가 확인되었다.

[1236]

[표 7]

제 6 표	고분자 액정		저분자 액정 화합물		이색성 물질		이색성 물질		이색성 물질		계면 활성제		증합 개시제		수지 배향제		수지 배향제		사이클로 펜탄온		벤질 알코올		배향도	밀착력
	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부		
실시예 6-1	P1	2.526	L1	1.669	Y1	0.322	M1	0.087	C2	0.579	B03	0.005	I1	0.081	S01	0.065	S02	0.065	87.505	7.095	7.095	C	C	
실시예 6-2	P1	2.526	L5	1.669	Y2	0.322	M2	0.087	C2	0.579	B03	0.005	I1	0.081	S01	0.065	S02	0.065	87.505	7.095	7.095	B	B	
실시예 6-3	P1	2.526	L2	1.669	Y4	0.322	M2	0.087	C2	0.579	B03	0.005	I1	0.081	S01	0.065	S02	0.065	87.505	7.095	7.095	A	A	
실시예 6-4	P1	2.526	L2	1.669	Y4	0.322	M2	0.087	C1	0.579	B03	0.005	I1	0.081	S01	0.065	S02	0.065	87.505	7.095	7.095	A	A	
비교예 6-1	P1	2.526	L8	1.669	Y1	0.322	M1	0.087	C1	0.579	B03	0.005	I1	0.081	I1	0.065	S02	0.065	87.505	7.095	7.095	D	D	

[1237]

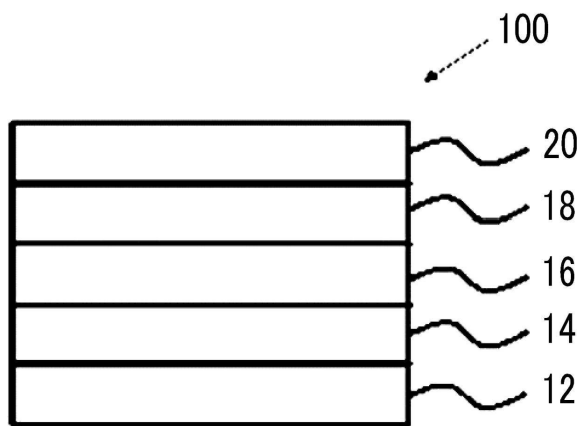
부호의 설명

[1238]

- 100, 200 적층체
- 12 광학 이방성층
- 13 배향층
- 14 편광자층
- 16 굴절률 조성층
- 18 배리어층
- 20 표면 보호층

도면

도면1



도면2

