



(10) 授权公告号 CN 114868049 B

(45) 授权公告日 2024.07.02

(21) 申请号 202080086871.3

(22) 申请日 2020.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114868049 A

(43) 申请公布日 2022.08.05

(30) 优先权数据
2019-237297 2019.12.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/043231 2020.11.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/131441 JA 2021.07.01

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 林卓弘 市桥光芳 国安谕司

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 张志楠 庞东成

(51) Int.Cl.
G02B 5/30 (2006.01)
B32B 7/023 (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
B32B 37/14 (2006.01)
G08F 220/30 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103026274 A, 2013.04.03
JP 2017227924 A, 2017.12.28
审查员 杨晓梅

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

胆甾醇型液晶层的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种胆甾醇型液晶层的制造方法,所述方法包括:在基材上涂布包含液晶性化合物和光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的组合物的工序;向涂布于上述基材上的上述组合物的表面施加剪切力的工序;及向施加了上述剪切力的上述组合物照射包含如下波长的紫外线的工序,所述波长使上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的螺旋扭转力发生变化。

1. 一种胆甾醇型液晶层的制造方法,其依次包括:

工序A,在基材上涂布包含液晶性化合物、光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂和聚合引发剂的组合物;

工序B,向沿涂布于所述基材上的所述组合物的表面的一个方向施加剪切力;

工序C,向施加了所述剪切力的所述组合物照射紫外线,所述紫外线包含使所述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的螺旋扭转力发生变化的波长且不包含所述聚合引发剂的紫外线吸收波长;及

使照射了紫外线的所述组合物固化的工序F,

所述工序B中的剪切速度为 $1,000\text{秒}^{-1}$ 以上 $1.0\times 10^6\text{秒}^{-1}$ 以下,

所述工序B中的施加剪切力时的所述组合物的表面温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

在向所述组合物的表面施加剪切力的工序中,使用刮板向所述组合物的表面施加剪切力。

3. 根据权利要求1或2所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

所述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为引起光异构化的手性试剂。

4. 根据权利要求1或2所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

所述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂具有异山梨醇骨架、异甘露糖醇骨架或联萘酚骨架。

5. 根据权利要求1或2所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

所述使螺旋扭转力发生变化的波长在 $200\text{nm}\sim 380\text{nm}$ 的范围内。

6. 根据权利要求1或2所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

所述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为选自包括对所述液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂及对所述液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂的组中的至少1种。

7. 根据权利要求1或2所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

在所述组合物中,所述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的含量与所述液晶性化合物的含量之比以质量基准计为 $0.1\sim 20$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

所述组合物包含光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂。

9. 根据权利要求8所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,

在所述光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂为对所述液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂的情况下,所述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为对所述液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂,

或者,

在所述光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂为对所述液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂的情况下,所述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为对所述液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂。

胆甾醇型液晶层的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种胆甾醇型液晶层的制造方法。

背景技术

[0002] 液晶的性质例如根据分子排列而发生变化。已知有液晶的分子排列因各种外部因素而发生变化。

[0003] 在专利文献1中,公开有通过对使用显示胆甾醇规则性的聚合性液晶而形成的涂布膜喷吹气体,以使涂布膜中的液晶畴的螺旋轴方向倾斜的方法。

[0004] 在专利文献2中,作为与近晶层相关的取向处理的一种,公开有一边向液晶施加电场一边施加剪切的方法。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2006-284862号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平8-320470号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 包含作为液晶的一种的胆甾醇型液晶的层(以下,称为“胆甾醇型液晶层”。)例如已知为具有在特定波长区域中选择性地反射右旋圆偏振光及左旋圆偏振光中的任一个的性质的层。胆甾醇型液晶层例如可以用作投影屏幕的投影图像显示用部件(例如,反射元件)。认为胆甾醇型液晶的性质是由胆甾醇型液晶所具有的螺旋结构引起的。在螺旋结构中,多个液晶性化合物一边沿螺旋轴扭转一边排列。在将胆甾醇型液晶层开发用于各种用途中时,例如需要将螺旋轴的倾斜角(在胆甾醇型液晶层的厚度方向的剖视图中,是指螺旋轴与和胆甾醇型液晶层的主表面正交的直线(相对于弯曲面,是指法线。)所形成的角。以下相同。)调节为所希望的角度方法。

[0011] 但是,在专利文献1中所公开的方法中,所获得的胆甾醇型液晶层中的螺旋轴的倾斜角小,因此例如无法获得螺旋轴的倾斜角为90度的胆甾醇型液晶层。即,在专利文献1中所公开的方法中,能够调节螺旋轴的倾斜角的范围受到限制。

[0012] 在专利文献2中所公开的方法中,所使用的部件仅限于具有导电性的部件。并且,例如在使用包含有机溶剂的材料的情况下,从安全性的观点考虑,对包含有机溶剂的材料施加电场的方法的利用根据作业环境而受到限制。

[0013] 本发明是鉴于上述情况而完成的。

[0014] 本发明的一方式的目的在于,提供一种提高了螺旋轴的倾斜角的控制性的胆甾醇型液晶层的制造方法。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 本发明包含以下方式。

[0017] <1>一种胆甾醇型液晶层的制造方法,其包括:在基材上涂布包含液晶性化合物和光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的组合物的工序;向涂布于上述基材上的上述组合物的表面施加剪切力的工序;及向施加了上述剪切力的上述组合物照射包含如下波长的紫外线的工序,所述波长使上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的螺旋扭转力发生变化。

[0018] <2>根据<1>所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其包括使照射了上述紫外线的上述组合物固化的工序。

[0019] <3>根据<1>或<2>所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,在向上述组合物的表面施加剪切力的工序中的剪切速度为 $1,000\text{秒}^{-1}$ 以上。

[0020] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,在向上述组合物的表面施加剪切力的工序中,使用刮板向上述组合物的表面施加剪切力。

[0021] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为引起光异构化的手性试剂。

[0022] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂具有异山梨醇骨架、异甘露糖醇骨架或联萘酚骨架。

[0023] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,上述使螺旋扭转力发生变化的波长在 $200\text{nm} \sim 380\text{nm}$ 的范围内。

[0024] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为选自包括对上述液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂及对上述液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂的组中的至少1种。

[0025] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,在上述组合物中,上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的含量与上述液晶性化合物的含量之比以质量基准计为 $0.1 \sim 20$ 。

[0026] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,上述组合物包含聚合引发剂。

[0027] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,上述组合物包含光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂。

[0028] <12>根据<11>所述的胆甾醇型液晶层的制造方法,其中,在上述光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂为对上述液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂的情况下,上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为对上述液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂,或者在上述光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂为对上述液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂的情况下,上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂为对上述液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明的一方式,提供一种提高了螺旋轴的倾斜角的控制性的胆甾醇型液晶层的制造方法。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。本发明并不受以下实施方式的任何限定,在本发明的目的的范围,能够适当施加变更来实施。

[0032] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围表示将“~”前后所记载的数值分别作为下限值及上限值而包含的范围。在本发明中阶段性地记载的数值范围中,在某个数值范围内记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性地记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中所记载的数值范围中,在某个数值范围内记载的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0033] 在本发明中,关于组合物中的各成分的量,在组合物中存在多种对应于各成分的物质,除非另有特别说明,则表示存在于组合物中的多种物质的合计量。

[0034] 在本发明中,“工序”这一术语不仅包含独立的工序,即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要能够实现工序的预期目的,则也包含于本术语中。

[0035] 在本发明中,“质量%”与“重量%”的含义相同,“质量份”与“重量份”的含义相同。

[0036] 在本发明中,2个以上的优选方式的组合为更优选方式。

[0037] 在本发明中,“固体成分”表示从对象物的所有成分中去除溶剂后的成分。

[0038] 在本发明中,“固体成分质量”表示从对象物的质量中去除溶剂的质量后的质量。

[0039] <胆甾醇型液晶层的制造方法>

[0040] 本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法包括:在基材上涂布包含液晶性化合物和光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂(以下,有时简称为“手性试剂”)的组合物的工序(以下,有时称为“工序(A)”) ;向涂布于上述基材上的上述组合物的表面施加剪切力的工序(以下,有时称为“工序(B)”) ;及向施加了上述剪切力的上述组合物照射包含如下波长的紫外线的工序(以下,有时称为“工序(C)”) ,所述波长使上述光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的螺旋扭转力发生变化。根据上述方式,提供一种提高了螺旋轴的倾斜角的控制性的胆甾醇型液晶层的制造方法。

[0041] 本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法发挥上述效果的原因推测如下。在本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法中,向包含液晶性化合物和光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的组合物的表面施加剪切力,从而使螺旋轴向施加剪切力的方向一齐倾斜,因此能够减少倾斜的螺旋轴的朝向的偏差。通过减少螺旋轴的朝向的偏差,能够提高下一工序(即,工序(C))中的螺旋轴的倾斜角的控制性。然后,通过向施加了剪切力的组合物照射包含使手性试剂的螺旋扭转力会发生变化的波长的紫外线,能够使螺旋每旋转一圈的螺旋轴的长度(以下,称为“螺旋节距”)发生变化。通过螺旋结构中的螺旋节距发生变化,从而螺旋轴的倾斜角发生变化。例如,随着螺旋节距的增大而螺旋轴的倾斜角变大。随着螺旋节距的减小而螺旋轴的倾斜角变小。并且,通过工序(B)能够控制的螺旋轴的倾斜角的范围例如容易受到工序(B)的条件(例如,温度、膜厚及剪切速度)的影响。通过在工序(B)的基础上实施工序(C),能够高精度地控制为所希望的螺旋轴的倾斜角。因此,根据本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法,提高螺旋轴的倾斜角的控制性。

[0042] [工序(A)]

[0043] 在工序(A)中,在基材上涂布包含液晶性化合物和光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的组合物。以下,对工序(A)进行具体说明。

[0044] 在本发明中,“在基材上涂布组合物”并不限于使组合物与基材直接接触的情况,还包括使组合物经由任意层与基材接触的情况。任意层可以为基材的构成要件之一,或者也可以为在涂布组合物之前形成于基材上的层。作为任意层,例如可以举出取向层、易粘胶层及抗静电层。关于取向层的形成方法,在后面叙述。

[0045] (基材)

[0046] 作为基材,优选为包含聚合物的基材。作为包含聚合物的基材,例如可以举出聚酯系基材(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯)、纤维素系基材(例如,醋酸丁酸纤维素及三乙酰纤维素(缩写:TAC))、聚碳酸酯系基材、聚(甲基)丙烯酸系基材(例如,聚(甲基)丙烯酸酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯))、聚苯乙烯系基材(例如,聚苯乙烯及丙烯腈-苯乙烯共聚物)、烯烃系基材(例如,聚乙烯、聚丙烯、具有环状结构(例如,降冰片烯结构)的聚烯烃及乙烯-丙烯共聚物)、聚酰胺系基材(例如,聚氯乙烯、尼龙及芳香族聚酰胺)、聚酰亚胺系基材、聚砜系基材、聚醚砜系基材、聚醚醚酮系基材、聚苯硫醚系基材、乙烯醇系基材、聚偏二氯乙烯系基材、聚乙烯醇缩丁醛系基材、聚甲醛系基材及环氧树脂系基材。基材可以为包含2种以上的聚合物(即,共混聚合物)的基材。基材优选为纤维素系基材,更优选为包含三乙酰纤维素的基材。

[0047] 基材的总透光率优选为80%以上,更优选为90%以上,尤其优选为95%以上。基材的总透光率的上限并无限制。关于基材的总透光率,例如只要在100%以下的范围内确定即可。关于基材的总透光率,使用公知的分光光度计(例如,雾度计、NDH 2000、NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.)进行测定。

[0048] 基材的形状并无限制。关于基材的形状,例如只要根据用途确定即可。基材优选为平板状的基材。

[0049] 从制造适用性、制造成本及光学特性的观点考虑,基材的厚度优选在 $10\mu\text{m}$ ~ $250\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $40\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ 的范围内。

[0050] (组合物)

[0051] -液晶性化合物-

[0052] 组合物包含液晶性化合物。

[0053] 液晶性化合物的种类并无限制。作为液晶性化合物,例如能够利用形成胆甾醇型液晶的公知的液晶性化合物。

[0054] 液晶性化合物可以具有聚合性基团。液晶性化合物可以单独具有1种聚合性基团,或者也可以具有2种以上的聚合性基团。液晶性化合物可以具有2种以上的相同种类聚合性基团。通过使液晶性化合物具有聚合性基团,能够使液晶性化合物聚合。通过使液晶性化合物聚合,能够提高胆甾醇型液晶的稳定性。

[0055] 作为聚合性基团,例如可以举出具有烯属不饱和双键的基团、环状醚基及能够引起开环反应的含氮杂环基。

[0056] 作为具有烯属不饱和双键的基团,例如可以举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基、乙烯基苯基及烯丙基。

[0057] 作为环状醚基,例如可以举出环氧基及氧杂环丁基。

[0058] 作为能够引起开环反应的含氮杂环基,例如可以举出氮丙啶基。

[0059] 聚合性基团优选为选自包括具有烯属不饱和双键的基团及环状醚基的组中的至

少1种。具体而言,聚合性基团优选为选自包括丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基、乙烯基苯基、烯丙基、环氧基、氧杂环丁基及氮丙啶基的组中的至少1种,更优选为选自包括丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基及甲基丙烯酰氧基的组中的至少1种,尤其优选为选自包括丙烯酰氧基及甲基丙烯酰氧基的组中的至少1种。

[0060] 根据化学结构,液晶性化合物例如分类为棒状液晶性化合物及圆盘状液晶性化合物。棒状液晶性化合物已知为具有棒状的化学结构的液晶性化合物。作为棒状液晶性化合物,例如能够利用公知的棒状液晶性化合物。圆盘状液晶性化合物已知为具有圆盘状的化学结构的液晶性化合物。作为圆盘状液晶性化合物,例如能够利用公知的圆盘状液晶性化合物。

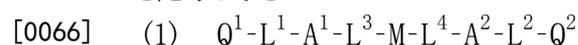
[0061] 从制造成本的观点考虑,液晶性化合物优选为棒状液晶性化合物,更优选为棒状热致液晶性化合物。

[0062] 棒状热致液晶性化合物为具有棒状的化学结构且在特定的温度范围内显示液晶性的化合物。作为棒状热致液晶性化合物,例如能够利用公知的棒状热致液晶性化合物。

[0063] 作为棒状热致液晶性化合物,例如可以举出“Makromol.Chem.,190卷、2255页(1989年)”、“Advanced Materials 5卷、107页(1993年)”、美国专利第4683327号说明书、美国专利第5622648号说明书、美国专利第5770107号说明书、国际公开第95/22586号、国际公开第95/24455号、国际公开第97/00600号、国际公开第98/23580号、国际公开第98/52905号、日本特开平1-272551号公报、日本特开平6-16616号公报、日本特开平7-110469号公报、日本特表平11-513019号公报、日本特开平11-80081号公报、日本特开2001-328973号公报或日本特开2007-279688号公报中所记载的化合物。作为棒状热致液晶性化合物,例如也可以举出在日本特开2016-81035号公报中通式1所表示的化合物及在日本特开2007-279688号公报中通式(I)或通式(II)所表示的化合物。

[0064] 棒状热致液晶性化合物优选为下述通式(1)所表示的化合物。

[0065] [化学式1]



[0067] 通式(1)中, Q^1 及 Q^2 分别独立地表示聚合性基团, L^1 、 L^2 、 L^3 及 L^4 分别独立地表示单键或2价的连接基, A^1 及 A^2 分别独立地表示碳原子数为2~20的2价的烃基, M 表示介晶基团。

[0068] 通式(1)中,作为 Q^1 及 Q^2 所表示的聚合性基团,例如可以举出已叙述的聚合性基团。 Q^1 及 Q^2 所表示的聚合性基团的优选方式与已叙述的聚合性基团相同。

[0069] 通式(1)中, L^1 、 L^2 、 L^3 及 L^4 所表示的2价的连接基优选为选自包括-0-、-S-、-CO-、-NR-、-CO-0-、-0-CO-0-、-CO-NR-、-NR-CO-、-0-CO-、-0-CO-NR-、-NR-CO-0-及NR-CO-NR-的组中的2价的连接基。上述2价的连接基中的R表示碳原子数为1~7的烷基或氢原子。

[0070] 通式(1)中, L^3 及 L^4 中的至少一个优选为-0-CO-0-。

[0071] 通式(1)中, Q^1-L^1- 及 Q^2-L^2- 优选分别独立地为 $CH_2=CH-CO-0-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-CO-0-$ 或 $CH_2=C(Cl)-CO-0-$,更优选为 $CH_2=CH-CO-0-$ 。

[0072] 通式(1)中, A^1 及 A^2 所表示的、碳原子数为2~20的2价的烃基优选为碳原子数为2~12的亚烷基、碳原子数为2~12的亚烯基或碳原子数为2~12的亚炔基,更优选为碳原子数为2~12的亚烷基。2价的烃基优选为链状。2价的烃基可以包含彼此不相邻的氧原子或彼此不相邻的硫原子。2价的烃基可以具有取代基。作为取代基,例如可以举出卤原子(例如,氟、

氯及溴)、氰基、甲基及乙基。

[0073] 通式(1)中,M所表示的介晶基团为形成有助于液晶形成的液晶性化合物的主要骨架的基团。关于M所表示的介晶基团,例如能够参考“Flussige Kristalle in Tabellen II”(VEB Deutscher Verlag für Grundstoff Industrie, Leipzig, 1984年刊)中的记载(尤其第7页~第16页)及“液晶便览”(液晶便览编辑委员会编、丸善、2000年刊)中的记载(尤其第3章)。

[0074] 通式(1)中,作为M所表示的介晶基团的具体结构,例如可以举出日本特开2007-279688号公报的[0086]段中所记载的结构。

[0075] 通式(1)中,M所表示的介晶基团优选为包含选自包括芳香族烃基、杂环基及脂环式烃基的组中的至少1种环状结构的基团,更优选为包含芳香族烃基的基团。

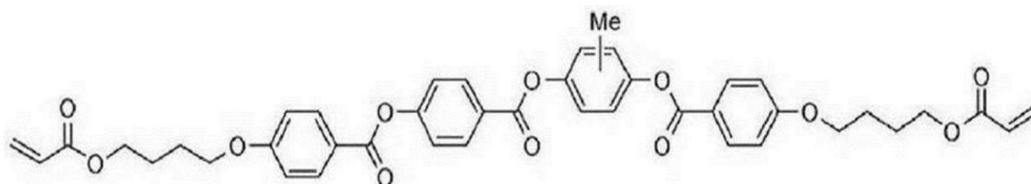
[0076] 通式(1)中,M所表示的介晶基团优选为包含2个~5个芳香族烃基的基团,更优选为包含3个~5个芳香族烃基的基团。

[0077] 通式(1)中,M所表示的介晶基团优选为包含3个~5个亚苯基且上述亚苯基通过-CO-O-彼此连接的基团。

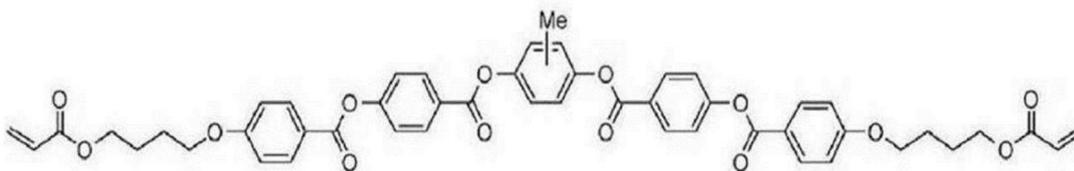
[0078] 通式(1)中,M所表示的介晶基团中所包含的环状结构(例如,芳香族烃基、杂环基及脂环式烃基)可以具有取代基。作为取代基,例如可以举出碳原子数为1~10的烷基(例如,甲基)。

[0079] 将通式(1)所表示的化合物的具体例示于以下中。其中,通式(1)所表示的化合物并不限于以下所示的化合物。在以下所示的化合物的化学结构中,“-Me”表示甲基。

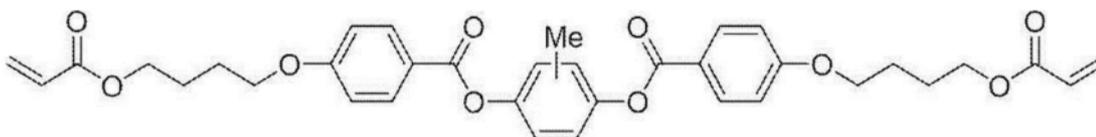
[0080] [化学式2]



[0081]



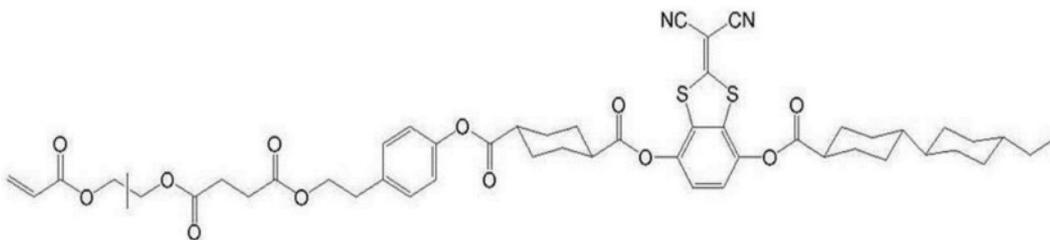
[0082] [化学式3]



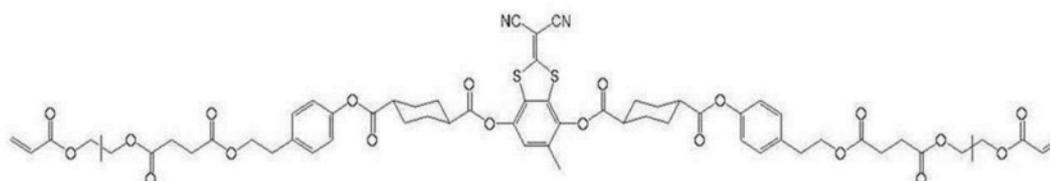
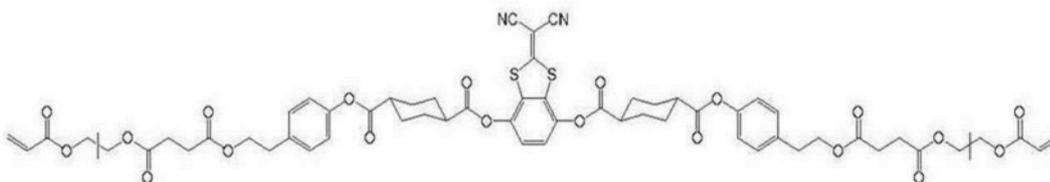
[0083]

[0084] 将棒状热致液晶性化合物的具体例示于以下中。其中,棒状热致液晶性化合物并不限于以下所示的化合物。

[0085] [化学式4]



[0086]



[0087] 液晶性化合物可以为通过公知的方法进行合成的合成品或市售品。关于液晶性化合物的市售品,例如能够从Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.及Merck&Co.,Inc.获取。

[0088] 组合物可以单独包含1种液晶性化合物,或者也可以包含2种以上的液晶性化合物。

[0089] 从耐热性的观点考虑,液晶性化合物的含有率相对于组合物的固体成分质量优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,尤其优选为90质量%以上。关于液晶性化合物的含有率的上限,只要根据手性试剂的含量确定即可。关于液晶性化合物的含有率相对于组合物的固体成分质量,例如只要在小于100质量%的范围内确定即可。液晶性化合物的含有率相对于组合物的固体成分质量可以为99质量%以下或96质量%以下。液晶性化合物的含有率相对于组合物的固体成分质量优选为70质量%以上且小于100质量%,更优选为80质量%以上且小于100质量%,尤其优选为90质量%以上且小于100质量%。

[0090] -手性试剂-

[0091] 组合物包含光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂。

[0092] 在本发明中,“通过光照射而螺旋扭转力发生变化”表示光照射前的螺旋扭转力与光照射后的螺旋扭转力之间产生差异。螺旋扭转力(HTP)已知为表示手性试剂的螺旋形成能力的指标。螺旋扭转力通常由螺旋轴的一周期的长度与手性试剂的浓度之积的倒数表示。螺旋扭转力例如取决于手性试剂的种类及手性试剂的浓度。

[0093] 关于手性试剂的种类,只要为光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂,则并无限制。关于手性试剂的种类,例如只要根据目标螺旋轴的倾斜角确定即可。

[0094] 手性试剂可以为液晶性或非液晶性的手性试剂。

[0095] 手性试剂大多包含不对称碳原子。其中,手性试剂并不限于包含不对称碳原子的化合物。作为手性试剂,例如也可以举出不包含不对称碳原子的轴向不对称化合物及表面不对称化合物。

[0096] 手性试剂可以具有聚合性基团。手性试剂可以单独具有1种聚合性基团,或者也可以具有2种以上的聚合性基团。手性试剂可以具有2种以上的相同种类聚合性基团。作为手性试剂中的聚合性基团,例如可以举出在上述“液晶性化合物”一项中所说明的聚合性基团。手性试剂中的聚合性基团的优选方式与在上述“液晶性化合物”一项中所说明的聚合性基团相同。

[0097] 作为手性试剂,例如可以举出光反应型手性试剂。光反应型手性试剂为具有手性部位(是指产生手性的部位。以下相同。)和通过光照射而结构发生变化的光反应部位的化合物。关于光反应型手性试剂,例如根据照射光量使液晶性化合物的扭转结构发生很大变化。

[0098] 作为手性部位,例如可以举出“野平博之、化学总论、No.22液晶的化学、73p:1994”中所记载的不对称碳。

[0099] 关于通过光照射而结构发生变化的光反应部位,例如记载于“光致变色化合物”(内田欣吾、入江正浩、化学工业、vol.64、640p,1999、内田欣吾、入江正浩、精细化学、vol.28(9)、15p,1999)中。作为由光照射引起的结构变化,例如可以举出分解、加成反应、异构化及二聚化反应。由光照射引起的结构变化可以为可逆的,或者也可以为不可逆的。

[0100] 作为光反应型手性试剂,例如可以举出日本特开2001-159709号公报的[0044]段~[0047]段中所记载的光反应型手性试剂、日本特开2002-179669号公报的[0019]段~[0043]段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-179633号公报的[0020]段~[0044]段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-179670号公报的[0016]段~[0040]段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-179668号公报的[0017]段~[0050]段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-180051号公报的[0018]段~[0044]段中所记载的光学活性化合物、日本特开2002-338575号公报的[0016]段~[0055]段中所记载的光学活性化合物及日本特开2002-179682号公报的[0020]段~[0049]段中所记载的光学活性化合物。

[0101] 从通过光照射而螺旋扭转力容易变化等观点考虑,手性试剂优选为引起光异构化的手性试剂。引起光异构化的手性试剂为具有光异构化部位的手性试剂。光异构化部位为上述光反应部位的一种。从可见光的吸收小,容易引起光异构化且光照射前后的螺旋扭转力的差异大等观点考虑,光异构化部位优选为肉桂酰基部位、查耳酮部位、偶氮苯部位、芪部位或香豆素部位,更优选为肉桂酰基部位或查耳酮部位。

[0102] 从光照射前后的螺旋扭转力的差异大等观点考虑,手性试剂优选具有异山梨醇骨架、异甘露糖醇骨架或联萘酚骨架,更优选具有异山梨醇骨架或异甘露糖醇骨架,尤其优选具有异山梨醇骨架。

[0103] 手性试剂优选为选自包括相对于液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂及相对于液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂的组中的至少1种。根据如上所述的手性试剂的种类,能够形成具有所希望的旋转方向的螺旋结构。例如,通过使用相对于液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂,能够形成右旋螺旋结构。并且,如后述,通过同时使用相对于液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂及相对于液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂,也能够调节螺旋扭转力(包括工序(C)前后的螺旋扭转力的变化量。)

[0104] 手性试剂可以包含相对于液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂及相对于液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂。通过同时使用上述2种手性试剂,能够调节螺

旋扭转力(包括工序(C)前后的螺旋扭转力的变化量。以下,在本段中相同。)。在同时使用上述2种手性试剂的情况下,例如通过调节各手性试剂的含有率,也能够调节螺旋扭转力。

[0105] 组合物可以单独包含1种手性试剂,或者也可以包含2种以上的手性试剂。

[0106] 手性试剂的含有率并无限制。关于手性试剂的含有率,例如只要根据目标螺旋节距确定即可。从螺旋取向控制力的观点考虑,手性试剂的含有率相对于组合物的固体成分质量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,尤其优选为0.1质量%以上。从耐热性的观点考虑,手性试剂的含有率相对于组合物的固体成分质量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,尤其优选为5质量%以下。手性试剂的含有率相对于组合物的固体成分质量优选为0.01质量%~20质量%,更优选为0.05质量%~10质量%,尤其优选为0.1质量%~5质量%。

[0107] 在组合物中,从螺旋取向控制力的观点考虑,手性试剂的含量与液晶性化合物的含量之比以质量基准计优选为0.01以上,更优选为0.05以上,尤其优选为0.1以上。在组合物中,从耐热性的观点考虑,手性试剂的含量与液晶性化合物的含量之比以质量基准计优选为20以下,更优选为10以下,尤其优选为5以下。手性试剂的含量与液晶性化合物的含量之比以质量基准计优选为0.01~20,更优选为0.05~20,尤其优选为0.1~20。而且,手性试剂的含量与液晶性化合物的含量之比以质量基准计优选为0.1~10,更优选为0.1~5。

[0108] -其他成分-

[0109] 组合物可以包含除了上述成分以外的成分(以下,称为“其他成分”)。作为其他成分,例如可以举出溶剂、取向控制剂、聚合引发剂、流平剂、取向助剂、光聚合抑制剂、增感剂及光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂。

[0110] 组合物优选包含溶剂。通过使组合物包含溶剂,能够提高组合物的涂布性。

[0111] 作为溶剂,优选为有机溶剂。作为有机溶剂,例如可以举出酰胺溶剂(例如,N,N-二甲基甲酰胺)、亚砷溶剂(例如,二甲基亚砷)、杂环化合物(例如,吡啶)、烃溶剂(例如,苯及己烷)、卤化烷基溶剂(例如,氯仿、二氯甲烷)、酯溶剂(例如,乙酸甲酯及乙酸丁酯)、酮溶剂(例如,丙酮、甲基乙基酮及环己酮)及醚溶剂(例如,四氢呋喃及1,2-二甲氧基乙烷)。有机溶剂优选为选自包括卤化烷基溶剂及酮溶剂的组中的至少1种,更优选为酮溶剂。

[0112] 组合物可以单独包含1种溶剂,或者也可以包含2种以上的溶剂。

[0113] 组合物中的固体成分的含有率相对于组合物的总质量优选为25质量%~40质量%,更优选为25质量%~35质量%。

[0114] 作为取向控制剂,例如可以举出日本特开2012-211306号公报的[0012]段~[0030]段中所记载的化合物、日本特开2012-101999号公报的[0037]段~[0044]段中所记载的化合物、日本特开2007-272185号公报的[0018]段~[0043]段中所记载的含氟(甲基)丙烯酸酯聚合物及日本特开2005-099258号公报中与合成方法一起详细记载的化合物。可以将记载于日本特开2004-331812号公报中的、包含超过所有聚合单元的50质量%的含氟代脂肪族基团的单体的聚合单元的聚合物用作取向控制剂。

[0115] 作为取向控制剂,也可以举出垂直取向剂。作为垂直取向剂,例如可以举出日本特开2015-38598号公报中所记载的硼酸化合物和/或镧盐以及日本特开2008-26730号公报中所记载的镧盐。

[0116] 组合物可以单独包含1种取向控制剂,或者也可以包含2种以上的取向控制剂。

[0117] 在组合物包含取向控制剂的情况下,取向控制剂的含有率相对于组合物的固体成分质量优选超过0质量%且为5.0质量%以下,更优选为0.3质量%~2.0质量%。

[0118] 组合物优选包含聚合引发剂。通过使组合物包含聚合引发剂,能够提高组合物的固化性。

[0119] 作为聚合引发剂,例如可以举出光聚合引发剂及热聚合引发剂。

[0120] 从抑制由热引起的基材的变形及组合物的变质的观点考虑,聚合引发剂优选为光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,例如可以举出 α -羰基化合物(例如,美国专利第2367661号说明书或美国专利第2367670号说明书中所记载的化合物)、偶姻醚(例如,美国专利第2448828号说明书中所记载的化合物)、 α -炔取代芳香族偶姻化合物(例如,美国专利第2722512号说明书中所记载的化合物)、多核醌化合物(例如,美国专利第3046127号说明书或美国专利第2951758号说明书中所记载的化合物)、三芳基咪唑二聚物与对氨基苯基酮的组合(例如,美国专利第3549367号说明书中所记载的化合物)、吡啶化合物(例如,日本特开昭60-105667号公报或美国专利第4239850号说明书中所记载的化合物)、吩嗪化合物(例如,日本特开昭60-105667号公报或美国专利第4239850号说明书中所记载的化合物)、噁二唑化合物(例如,美国专利第4212970号说明书中所记载的化合物)及酰基磷氧化合物(例如,日本特公昭63-40799号公报、日本特公平5-29234号公报、日本特开平10-95788号公报或日本特开平10-29997号公报中所记载的化合物)。

[0121] 聚合引发剂的紫外线吸收波长优选与手性试剂的紫外线吸收波长不同。通过使聚合引发剂的紫外线吸收波长与手性试剂的紫外线吸收波长不同,在工序(C)中,能够在抑制组合物的固化的同时,能够使组合物中所包含的手性试剂的螺旋扭转力发生变化。上述结果,更加提高螺旋轴的倾斜角的控制性。

[0122] 组合物可以单独包含1种聚合引发剂,或者也可以包含2种以上的聚合引发剂。

[0123] 在组合物包含聚合引发剂的情况下,聚合引发剂的含有率相对于组合物的固体成分质量优选为0.5质量%~5.0质量%,更优选为1.0质量%~4.0质量%。

[0124] 组合物可以包含光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂(以下,有时称为“第2手性试剂”)。例如,通过光照射而螺旋扭转力减少的第1手性试剂及旋转方向与第1手性试剂不同的第2手性试剂的各作用,能够通过光照射而螺旋扭转力增大,从而能够使螺旋轴的倾斜角减小。上述第1手性试剂为光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的1种。

[0125] 第2手性试剂为除了光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂以外的手性试剂。作为第2手性试剂,例如可以举出不具有通过光照射而结构发生变化的光反应部位的手性试剂。关于通过光照射而结构发生变化的光反应部位,如在上述“手性试剂”一项中所说明。

[0126] 第2手性试剂例如可以选自“液晶器件手册、第3章4-3项、TN、STN用手性试剂、199页、日本学术振兴会(Japan Society for the Promotion of Science)第142委员会编、1989”中所记载的手性试剂。

[0127] 第2手性试剂可以具有聚合性基团。第2手性试剂可以单独具有1种聚合性基团,或者也可以具有2种以上的聚合性基团。第2手性试剂可以具有2种以上的相同种类聚合性基团。作为第2手性试剂中的聚合性基团,例如可以举出在上述“液晶性化合物”一项中所说明的聚合性基团。第2手性试剂中的聚合性基团的优选方式与在上述“液晶性化合物”一项中

所说明的聚合性基团相同。

[0128] 第2手性试剂优选具有异山梨醇骨架、异甘露糖醇骨架或联萘酚骨架,更优选具有异山梨醇骨架或异甘露糖醇骨架,尤其优选具有异山梨醇骨架。

[0129] 第2手性试剂可以为相对于液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂或相对于液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂。在第2手性试剂为相对于液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂的情况下,光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂优选为对上述液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂。另一方面,在第2手性试剂为相对于液晶性化合物诱导左旋螺旋结构的手性试剂的情况下,光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂优选为相对于液晶性化合物诱导右旋螺旋结构的手性试剂。如在上述“手性试剂”一项中所说明,通过同时使用诱导右旋螺旋结构的手性试剂及诱导左旋螺旋结构的手性试剂,能够调节螺旋扭转力(包括工序(C)前后的螺旋扭转力的变化量。)

[0130] -组合物的制造方法-

[0131] 组合物的制造方法并无限制。作为组合物的制造方法,例如可以举出混合上述各成分的方法。作为混合方法,能够利用公知的混合方法。在组合物的制造方法中,可以在混合上述各成分之后,过滤所获得的混合物。

[0132] (涂布方法)

[0133] 组合物的涂布方法并无限制。作为组合物的涂布方法,例如可以举出挤压模涂布法、帘涂法、浸涂法、旋涂法、印刷涂布法、喷涂法、狭缝涂布法、辊涂法、滑动涂布法、刮刀涂布法、凹版涂布法及线棒涂布法。

[0134] (涂布量)

[0135] 组合物的涂布量并无限制。关于组合物的涂布量,例如只要根据目标胆甾醇型液晶层的厚度或施加在下述“工序(B)”一项中所说明的剪切力之前的组合物的厚度确定即可。

[0136] [工序(B)]

[0137] 在工序(B)中,向涂布于基材上的组合物的表面施加剪切力。以下,对工序(B)进行具体说明。

[0138] -施加剪切力的方向-

[0139] 在工序(B)中,剪切力优选向沿组合物的表面的一个方向施加。通过向沿组合物的表面的一个方向施加剪切力,能够进一步减少螺旋轴的朝向的偏差。

[0140] -施加剪切力的机构-

[0141] 作为施加剪切力的机构,例如可以举出刮板、气刀、棒及敷贴器。在工序(B)中,优选使用刮板或气刀向组合物的表面施加剪切力,更优选使用刮板向组合物的表面施加剪切力。

[0142] 在使用刮板向组合物的表面施加剪切力的方法中,优选使用刮板刮取组合物的表面。在上述方法中,在剪切力的施加前后,组合物的厚度有时会发生变化。使用刮板施加剪切力之后的组合物的厚度相对于施加剪切力之前的组合物的厚度,可以为1/2以下或1/3以下。使用刮板施加剪切力之后的组合物的厚度相对于施加剪切力之前的组合物的厚度,优选为1/4以上。

[0143] 刮板的材料并无限制。作为刮板的材料,例如可以举出金属(例如,不锈钢)及树脂

(例如,特氟龙(注册商标)及聚醚醚酮(PEEK))。

[0144] 刮板的形状并无限制。作为刮板的形状,例如可以举出板状。

[0145] 从容易向组合物施加剪切力等观点考虑,刮板优选为金属制的板状部件。

[0146] 从容易向组合物施加剪切力等观点考虑,与组合物接触的刮板的前端部的厚度优选为0.1mm以上,更优选为1mm以上。刮板的厚度的上限并无限制。关于刮板的厚度,例如只要在10mm以下的范围内确定即可。

[0147] 在使用气刀向组合物的表面施加剪切力的方法中,通过使用气刀向组合物的表面喷吹压缩空气来向组合物的表面施加剪切力。根据喷吹压缩空气的速度(即,流速),能够调节向组合物施加的剪切速度。

[0148] 基于气刀的压缩空气的喷吹方向相对于组合物的输送方向,可以为相同的方向,或者也可以为相反的方向。从防止被压缩空气刮取的组合物的碎片附着于残留在基材上的组合物上等观点考虑,基于气刀的压缩空气的喷吹方向优选为与组合物的输送方向相同的方向。

[0149] -剪切速度-

[0150] 工序(B)中的剪切速度越大,越能够形成取向精度高(是指螺旋轴的朝向的偏差少。以下相同。)的胆甾醇型液晶层。剪切速度优选为 $1,000\text{秒}^{-1}$ 以上,更优选为 $10,000\text{秒}^{-1}$ 以上,尤其优选为 $30,000\text{秒}^{-1}$ 以上。剪切速度的上限并无限制。关于剪切速度,例如只要在 $1.0 \times 10^6\text{秒}^{-1}$ 以下的范围内确定即可。

[0151] 以下,对剪切速度的求出方法进行说明。例如,在使用刮板施加剪切力的情况下,在将刮板与基材的最短距离设为“d”且将与刮板接触的组合物输送速度(即,组合物与刮板的相对速度)设为“v”时,剪切速度通过“v/d”来求出。并且,例如在使用气刀施加剪切力的情况下,在将施加剪切之后的组合物的厚度设为“h”且将组合物表面与基材表面的相对速度设为“v”时,剪切速度通过“v/2h”来求出。

[0152] -组合物的表面温度-

[0153] 关于施加剪切力时的组合物的表面温度,只要根据组合物中所包含的液晶性化合物的相转变温度确定即可。施加剪切力时的组合物的表面温度优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$,更优选为 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。通过将组合物的表面温度调节在上述范围内,能够获得取向精度高的胆甾醇型液晶层。关于组合物的表面温度,使用根据由非接触式温度计测定的温度值校正了放射率的放射温度计来进行测定。关于组合物的表面温度,在从与测定面相反的一侧(即,背侧)的表面至10cm以内没有反射物的状态下进行测定。

[0154] -组合物的厚度-

[0155] 从形成取向精度高的胆甾醇型液晶层等观点考虑,施加剪切力之前的组合物的厚度优选在 $30\mu\text{m}$ 以下的范围内,更优选在 $1\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 的范围内,尤其优选在 $3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 的范围内。

[0156] 从形成取向精度高的胆甾醇型液晶层等观点考虑,施加剪切力之后的组合物的厚度优选在 $20\mu\text{m}$ 以下的范围内,更优选在 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内。施加剪切力之后的组合物的厚度的下限并无限制。施加剪切力之后的组合物的厚度优选在 $0.5\mu\text{m}$ 以上的范围内。

[0157] [工序(C)]

[0158] 在工序(C)中,向施加了剪切力的组合物照射包含使手性试剂的螺旋扭转力发生

变化的波长的紫外线。以下,对工序(C)进行具体说明。

[0159] 紫外线的波长只要包含使手性试剂的螺旋扭转力发生变化的波长,则并无限制。关于紫外线的波长是否包含使手性试剂的螺旋扭转力发生变化的波长,根据工序(C)前后的螺旋轴的倾斜角的变化来确认。在与工序(C)之前的螺旋轴的倾斜角相比,工序(C)之后的螺旋轴的倾斜角增大或减小的情况下,视为紫外线的波长包含使手性试剂的螺旋扭转力发生变化的波长。

[0160] 关于使螺旋扭转力发生变化的波长,例如只要根据手性试剂的种类确定即可。使螺旋扭转力发生变化的波长优选在180nm~400nm的范围内,更优选在200nm~380nm的范围内,尤其优选在300nm~370nm的范围内。

[0161] 在组合物包含聚合引发剂的情况下(尤其,聚合引发剂的紫外线吸收波长与手性试剂的紫外线吸收波长重叠的情况下),在工序(C)中照射的紫外线的波长优选不包含聚合引发剂的紫外线吸收波长。通过使在工序(C)中照射的紫外线的波长不包含聚合引发剂的紫外线吸收波长,能够在抑制组合物的固化的同时,能够使组合物中所包含的手性试剂的螺旋扭转力发生变化。上述结果,更加提高螺旋轴的倾斜角的控制性。“不包含聚合引发剂的紫外线吸收波长”并不限于完全不包含聚合引发剂的紫外线吸收波长的情况,还包括为了抑制由聚合引发剂引起的组合物的固化而尽可能不包含聚合引发剂的紫外线吸收波长的情况。例如,通过使用后述长波长截止滤光片或照射波长带窄的LED(发光二极管)紫外线照射机,能够向组合物照射不包含聚合引发剂的紫外线吸收波长的紫外线。

[0162] 在工序(C)中,可以使用选择性地透射或屏蔽特定波长的部件(以下,称为“具有波长选择性的部件”)。例如,通过经由具有波长选择性的部件向组合物照射紫外线,能够调节到达组合物的紫外线的波长区域。作为具有波长选择性的部件,例如可以举出长波长截止滤光片(Asahi Spectra Co.,Ltd.、SH0325)、短波长截止滤光片及带通滤光片。

[0163] 紫外线的曝光量(也称为积算光量)并无限制。根据紫外线的曝光量,例如能够调节手性试剂的螺旋扭转力的变化量。随着紫外线的曝光量增大而手性试剂的螺旋扭转力的变化量趋于增大。随着紫外线的曝光量减少而手性试剂的螺旋扭转力的变化量趋于减少。关于紫外线的曝光量,例如只要在 $1\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内确定即可。

[0164] 作为紫外线的光源,例如可以举出灯(例如,钨灯、卤素灯、氙气灯、氙气闪光灯、汞灯、汞氙灯、LED灯、LED-UV(紫外线)灯及碳弧灯)、激光器(例如,半导体激光器、氦氖激光器、氙离子激光器、氦镉激光器及YAG(Yttrium Aluminum Garnet:钇铝石榴石)激光器)、发光二极管及阴极射线管。

[0165] (其他工序)

[0166] 根据需要,本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法可以具有除了上述工序以外的工序(以下,在本段中称为“其他工序”)。以下,对其他工序进行具体说明。其中,其他工序并不限于以下所示的工序。

[0167] -工序(D)-

[0168] 本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法可以在工序(A)之前具有在基材上形成取向层的工序(以下,有时称为“工序(D)”)。取向层能够向液晶性化合物施加取向控制力。

[0169] 取向层的形成方法并无限制。作为取向层的形成方法,能够利用公知的方法。作为

取向层的形成方法,例如可以举出有机化合物(优选为聚合物)的摩擦处理、无机化合物的倾斜蒸镀及具有微槽的层的形成。

[0170] (工序(E))

[0171] 在组合物包含溶剂的情况下,本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法可以在工序(A)与工序(B)之间具有将涂布于基材上的组合物中的溶剂的含有率相对于上述组合物的总质量调整在50质量%以下的范围内的工序(以下,有时称为“工序(E)”)。通过将组合物中的溶剂的含有率调整在50质量%以下的范围内,能够形成取向精度高的胆甾醇型液晶层。

[0172] 在工序(E)中,组合物中的溶剂的含有率相对于上述组合物的总质量优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下。所涂布的组合物中的溶剂的含有率的下限并无限制。所涂布的组合物中的溶剂的含有率相对于上述组合物的总质量可以为0质量%,或者也可以超过0质量%。从容易抑制所涂布的组合物表面状态的恶化等观点考虑,所涂布的组合物中的溶剂的含有率优选为10质量%以上。

[0173] 关于组合物中的溶剂的含有率,通过绝干法来进行测定。以下,对测定方法的具体步骤进行说明。将从组合物中采集的试样在60°C下干燥24小时之后,求出干燥前后的试样的质量变化(即,干燥后的试样的质量与干燥前的试样的质量之差)。根据干燥前后的试样的质量变化来求出试样中的溶剂的含有率。将通过进行3次上述操作而获得的值的算术平均设为溶剂的含有率。

[0174] 在工序(E)中,作为调整所涂布的组合物中的溶剂的含有率的方法,例如可以举出干燥。

[0175] 作为组合物的干燥机构,能够利用公知的干燥机构。作为干燥机构,例如可以举出烘箱、暖风机及红外线(IR)加热器。

[0176] 在使用暖风机进行干燥时,可以对组合物直接吹暖风,或者也可以对基材的与配置有组合物的面相反的一侧的面吹暖风。并且,为了抑制组合物的表面因暖风而流动,可以设置扩散板。

[0177] 干燥可以通过吸气来进行。在通过吸气进行干燥时,例如能够使用具有排气机构的减压室。通过吸入组合物的周围的气体,能够减少组合物中的溶剂的含有率。

[0178] 关于干燥条件,只要能够将组合物中的溶剂的含有率调整在50质量%以下的范围内,则并无限制。关于干燥条件,例如只要根据组合物中所包含的成分、组合物的涂布量及输送速度确定即可。

[0179] (工序(F))

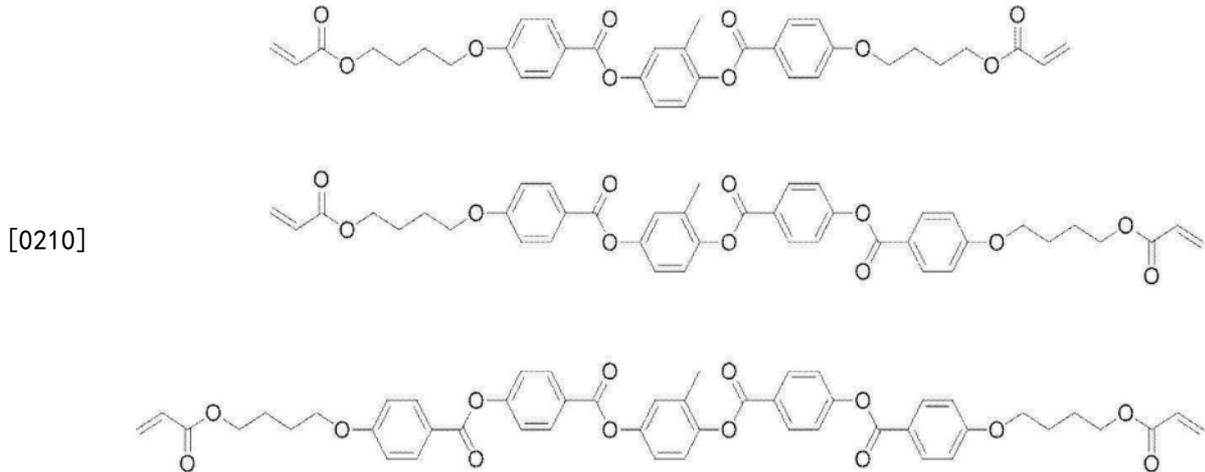
[0180] 本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法可以在工序(C)之后,包括使照射了紫外线的组合物固化的工序(以下,有时称为“工序(F)”)。通过在工序(F)中使组合物固化,能够固定液晶性化合物的分子排列。

[0181] 作为使组合物固化的方法,例如可以举出加热及活性能量射线的照射。从制造适用性的观点考虑,使组合物固化的方法优选为活性能量射线的照射。

[0182] 作为活性能量射线,例如可以举出 α 射线、 γ 射线、X射线、紫外线、红外线、可见光线及电子束。从固化灵敏度及装置的获取容易性的观点考虑,活性能量射线优选为紫外线。

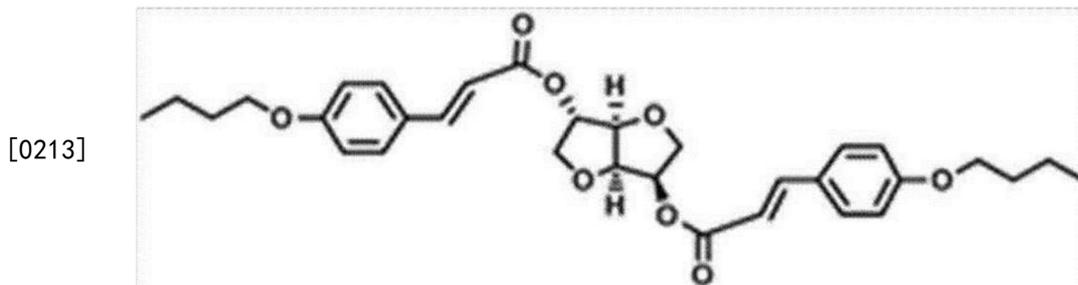
[0183] 作为紫外线的光源,例如可以举出在上述“工序(C)”一项中所说明的光源。

- [0184] 从紫外线的光源发出的紫外线的峰值波长优选为200nm~400nm。
- [0185] 紫外线的曝光量(也称为积算光量。)优选为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。
- [0186] (制造方式)
- [0187] 本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法可以通过卷对卷(Roll to Roll)方式来实施。在卷对卷方式中,例如一边连续输送长条的基材一边实施各工序。本发明所涉及的胆甾醇型液晶层的制造方法可以使用逐一输送的基材来实施。
- [0188] 实施例
- [0189] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。其中,本发明并不限于以下实施例。
- [0190] <实施例1>
- [0191] 通过以下步骤,在基材上依次形成了取向层及胆甾醇型液晶层。
- [0192] [基材的准备]
- [0193] 作为基材,准备了三乙酰纤维素(TAC)薄膜(FUJIFILM Corporation、折射率:1.48、厚度:40 μm 、长度:300mm、宽度:200mm)。
- [0194] [取向层的形成:工序(D)]
- [0195] 在80 $^{\circ}\text{C}$ 下保温的容器中,搅拌包含纯水(96质量份)及PVA-205(KURARAY CO., LTD.、聚乙烯醇)的混合物,从而制备了取向层形成用组合物。使用棒(棒的编号:6)在基材(三乙酰纤维素薄膜)上涂布上述取向层形成用组合物,接着在100 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥了10分钟。通过以上步骤,在基材上形成了取向层(厚度:2 μm)。
- [0196] [胆甾醇型液晶层的形成]
- [0197] 通过以下步骤,在取向层上形成了胆甾醇型液晶层(厚度:10 μm)。
- [0198] (液晶层形成用涂布液(1)的制备)
- [0199] 在混合下述所示的各成分之后,使用聚丙烯制过滤器(孔径:0.2 μm)进行过滤,从而制备了液晶层形成用涂布液(1)。
- [0200] -成分-
- [0201] (1)棒状热致液晶性化合物(下述化合物(A)):100质量份
- [0202] (2)手性试剂(下述化合物(B)):1质量份
- [0203] (3)光聚合引发剂(PM758、Nippon Kayaku Co.,Ltd.):3质量份
- [0204] (4)光聚合抑制剂(IRGANOX(注册商标)1010、BASF公司):1质量份
- [0205] (5)取向控制剂(下述化合物(C)):0.5质量份
- [0206] (6)溶剂(甲基乙基酮):184质量份
- [0207] (7)溶剂(环己酮):31质量份
- [0208] 化合物(A)为以下所示的3种化合物的混合物。混合物中的各化合物的含有率从上到下依次为84质量%、14质量%及2质量%。
- [0209] [化学式5]



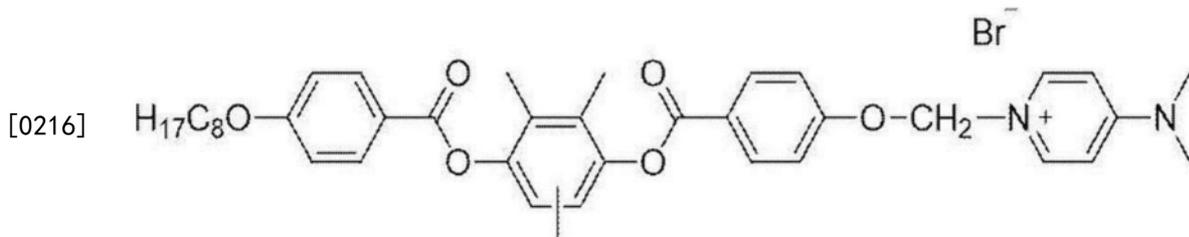
[0211] 将化合物(B)的化学结构示于以下中。化合物(B)具有异山梨醇骨架。化合物(B)为诱导右旋螺旋结构的手性试剂。化合物(B)的螺旋扭转力通过光照射(具体而言,后述第1紫外线照射)而发生变化。

[0212] [化学式6]



[0214] 将化合物(C)的化学结构示于以下中。

[0215] [化学式7]



[0217] (涂布:工序(A))

[0218] 将具有取向层的基材在70°C下进行加热,接着使用棒(棒的编号:18)在取向层上涂布了液晶层形成用涂布液(1)。

[0219] (干燥:工序(E))

[0220] 将涂布于取向层上的液晶层形成用涂布液(1)在70°C的烘箱内干燥1分钟,从而形成了涂膜(厚度:10μm)。涂膜中的溶剂的含有率相对于上述涂膜的总质量为1质量%以下。

[0221] (剪切力的施加:工序(B))

[0222] 在将涂膜加热至70°C的状态下,使加热至70°C的不锈钢制刮板与涂膜接触,接着在与上述涂膜接触的状态下使上述刮板以1.5m/分钟的速度移动,从而向上述涂膜施加了剪切力。上述刮板的与涂膜的接触部的长度为30mm。剪切速度为2,500秒⁻¹。

[0223] (第1紫外线照射(手性试剂的螺旋扭转力的变化):工序(C))

[0224] 使用超高压汞灯 (HOYA Corporation.、UL750), 向施加了剪切力的涂膜照射紫外线 (曝光量: $5\text{mJ}/\text{cm}^2$), 从而使上述涂膜中所包含的手性试剂改性。在上述方法中, 经由长波长截止滤光片 (Asahi Spectra Co., Ltd.、SH0325) 向涂膜照射了紫外线。向涂膜照射的紫外线包含使光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的螺旋扭转力发生变化的波长 (例如, 315nm)。

[0225] (第2紫外线照射 (固化): 工序 (F))

[0226] 在第1紫外线照射之后, 使用金属卤化物灯向涂膜照射紫外线 (曝光量: $500\text{mJ}/\text{cm}^2$), 从而使上述涂膜固化。

[0227] <实施例2>

[0228] 将第1紫外线照射中的曝光量变更为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$, 除此以外, 通过与实施例1相同的步骤, 在基材上依次形成了取向层及胆甾醇型液晶层。

[0229] <实施例3>

[0230] 将手性试剂 (化合物 (B)) 变更为以下所示的成分, 将光聚合引发剂 (PM758) 的添加量变更为1质量份及将第1紫外线照射中的曝光量变更为 $750\text{mJ}/\text{cm}^2$, 除此以外, 通过与实施例1相同的步骤, 在基材上依次形成了取向层及胆甾醇型液晶层。

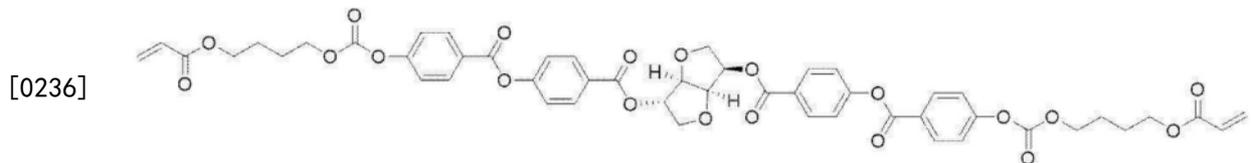
[0231] -成分-

[0232] (1) 手性试剂 (下述化合物 (D)、Paliocolor (注册商标) LC756、BASF公司): 2.4质量份

[0233] (2) 手性试剂 (下述化合物 (E)): 1.7质量份

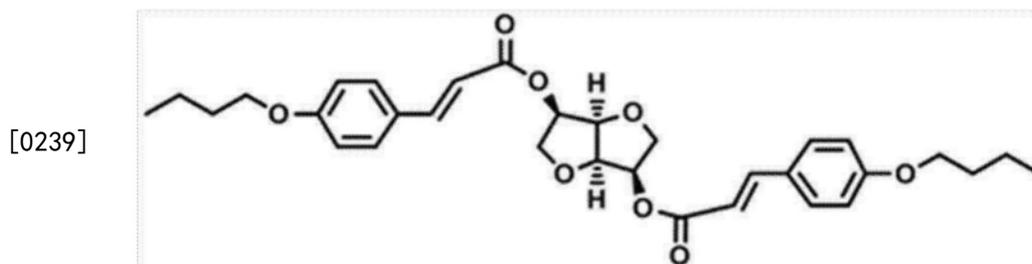
[0234] 将化合物 (D) 的化学结构示于以下中。化合物 (D) 具有异山梨醇骨架。化合物 (D) 为诱导右旋螺旋结构的手性试剂。其中, 化合物 (D) 的螺旋扭转力通过光照射而不会发生变化。

[0235] [化学式8]



[0237] 将化合物 (E) 的化学结构示于以下中。化合物 (E) 具有异甘露糖醇骨架。化合物 (E) 为诱导左旋螺旋结构的手性试剂。化合物 (E) 的螺旋扭转力通过光照射而发生变化。

[0238] [化学式9]



[0240] <比较例1>

[0241] 没有实施第1紫外线照射, 除此以外, 通过与实施例1相同的步骤, 在基材上依次形成了取向层及胆甾醇型液晶层。

[0242] <比较例2>

[0243] 没有实施第1紫外线照射,除此以外,通过与实施例3相同的步骤,在基材上依次形成了取向层及胆甾醇型液晶层。

[0244] <比较例3>

[0245] 将手性试剂(化合物(B))变更为手性试剂(化合物(D)、1.2质量份)及没有实施第1紫外线照射,除此以外,通过与实施例1相同的步骤,在基材上依次形成了取向层及胆甾醇型液晶层。

[0246] <比较例4>

[0247] 将手性试剂(化合物(B))变更为手性试剂(化合物(D)、1.2质量份),除此以外,通过与实施例1相同的步骤,在基材上依次形成了取向层及胆甾醇型液晶层。

[0248] <螺旋轴的倾斜角>

[0249] 用偏振光显微镜(Nikon Corporation制NV100LPOL、物镜的倍率:100倍)观察了各胆甾醇型液晶层的厚度方向的截面。在各胆甾醇型液晶层的截面图像中,分别测定5个螺旋轴与和胆甾醇型液晶层的主表面正交的直线所形成的角,并对测定值进行算术平均,从而算出螺旋轴的倾斜角。将测定结果示于表1中。

[0250] [表1]

	手性试剂的种类	第1紫外线照射	螺旋轴的倾斜角 [度]
		曝光量 [mJ/cm ²]	
实施例 1	B	5	88
实施例 2	B	10	88
实施例 3	D 及 E	750	32
比较例 1	B	-	47
比较例 2	D 及 E	-	44
比较例 3	D	-	42
比较例 4	D	5	42

[0252] 在表1中,“手性试剂”一栏中所记载的字母为对用作手性试剂的化合物标注的字母。

[0253] 在表1中,“第1紫外线照射”一栏中所记载的“-”表示没有实施第1紫外线照射。

[0254] 表1所示的结果显示,通过向包含液晶性化合物和光照射下螺旋扭转力会发生变化的手性试剂的组合物照射包含使上述手性试剂的螺旋扭转力发生变化的波长的紫外线来提高了螺旋轴的倾斜角的控制性。例如,若比较实施例1~实施例2及比较例1,则通过实施第1紫外线照射而螺旋轴的倾斜角变大。若比较实施例3及比较例2,则通过实施第1紫外线照射而螺旋轴的倾斜角变小。另一方面,在仅使用光照射下螺旋扭转力不会发生变化的手性试剂(即,化合物(D))作为手性试剂的比较例3~比较例4中,实施了第1紫外线照射的比较例4中的螺旋轴的倾斜角与没有实施第1紫外线照射的比较例3中的螺旋轴的倾斜角相同。

[0255] 关于2019年12月26日申请的日本专利申请2019-237297号的发明,其全部内容通过参考援用于本说明书中。关于本说明书中所记载的所有文献、日本专利申请及技术标准,以与具体且单独地记载有通过参考而援用的每个文献、日本专利申请及技术标准的情况相

同程度地通过参考援用于本说明书中。