

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/169920 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/26 (2006.01) *G02B 5/22* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G02B 5/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010980
- (22) 国際出願日: 2017年3月17日(17.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-065472 2016年3月29日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 亮司(GOTO Ryoji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

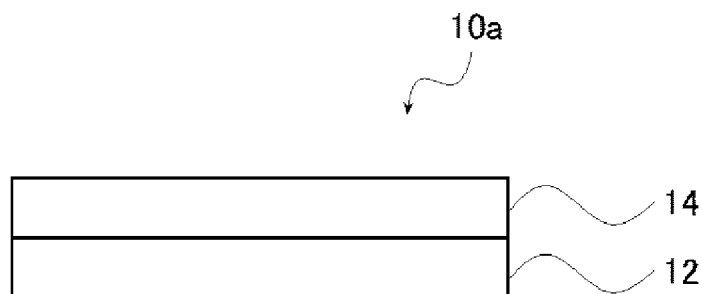
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: REFLECTIVE LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING SAME, BANDPASS FILTER AND WAVELENGTH SELECTIVE SENSOR

(54) 発明の名称: 反射積層体およびその製造方法、バンドパスフィルター、選択波長センサー



(57) Abstract: The present invention provides: a reflective laminate which is capable of efficiently reflecting light in a wide wavelength band; a method for producing this reflective laminate; a bandpass filter; and a wavelength selective sensor. A reflective laminate according to the present invention comprises at least one first reflective layer that reflects right-handed circularly-polarized light and at least one second reflective layer that reflects left-handed circularly-polarized light. The respective selective reflection wavelengths of the first reflective layer and the second reflective layer are 600 nm or more; and the first reflective layer and the second reflective layer are respectively obtained by immobilizing dichroic dyes, each of which has a maximum absorption wavelength at a wavelength longer than 400 nm, in cholesterically oriented states.

(57) 要約: 本発明は、幅広い波長帯域の光を効率よく反射することができる反射積層体、反射積層体の製造方法、バンドパスフィルター、および、選択波長センサーを提供する。本発明の反射積層体は、右円偏光を反射する第1反射層と、左円偏光を反射する第2反射層とを、それぞれ少なくとも1層以上有する、反射積層体であって、第1反射層および第2反射層の選択反射波長がそれぞれ600nm以上であり、第1反射層および第2反射層が、それぞれ、400nmよりも長波長側に吸収極大波長を有する二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層である。



WO 2017/169920 A1

明 細 書

発明の名称：

反射積層体およびその製造方法、バンドパスフィルター、選択波長センサ
—

技術分野

[0001] 本発明は、反射積層体およびその製造方法、バンドパスフィルター、並びに、選択波長センサーに関する。

背景技術

[0002] バンドパスフィルターは所定の波長領域の光を透過させることができ、各種光学センサーに適用されている。このようなバンドパスフィルターを用いることにより、例えば、光学センサーに含まれる光源から出射された光のうち、被対象物にて反射された光のみを選択的に透過させ、各種素子にて受光させることができる。

例えば、特許文献1においては、バンドパスフィルターとして、コレステリック液晶相の選択反射特性を利用した反射層を用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-344634号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、反射層に関して、その性能の向上が求められている。具体的には、幅広い波長帯域の光を効率よく反射できる反射層が求められている。

一般的に、コレステリック液晶相の選択反射特性を利用した反射層を用いる場合、選択反射波長が異なる複数の反射層を積層することにより、幅広い波長帯域の光を反射している。しかし、幅広い波長帯域の光を効率よく反射

することができる反射層であれば、反射層の積層数を減らすことができ、薄型化にもつながる。

本発明者は、特許文献1に記載されるような、公知のコレステリック液晶相の選択反射特性を利用した反射層の特性について検討を行ったところ、反射波長帯域が必ずしも広くなく、かつ、その反射特性も十分ではなく、更なる改良が必要であることを知見している。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、幅広い波長帯域の光を効率よく反射できる、反射積層体を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記反射積層体の製造方法、バンドパスフィルター、および、選択波長センサーを提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層を使用することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] (1) 右円偏光を反射する第1反射層と、左円偏光を反射する第2反射層とを、それぞれ少なくとも1層以上有する、反射積層体であって、

第1反射層および第2反射層の選択反射波長がそれぞれ600nm以上であり、

第1反射層および第2反射層が、それぞれ、400nmよりも長波長側に吸収極大波長を有する二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層である、反射積層体。

(2) 第1反射層および第2反射層の少なくとも1つにおいて、二色性色素の含有量が、層全質量に対して、45質量%以上である、(1)に記載の反射積層体。

(3) 二色性色素が液晶性を有する、(1)または(2)に記載の反射積層体。

(4) 第1反射層の膜厚および第2反射層の膜厚の合計値が $10\mu\text{m}$ 以下である、(1)～(3)のいずれかに記載の反射積層体。

(5) さらに、紫外線吸収層を有する、(1)～(4)のいずれかに記載の反射積層体。

(6) 紫外線吸収層が、可視光領域に吸収を有する、(5)に記載の反射積層体。

(7) さらに、可視光および近赤外光の少なくとも一方を吸収する光吸収層を有する、(1)～(6)のいずれかに記載の反射積層体。

(8) (1)～(7)のいずれかに記載の反射積層体を含む、バンドパスフィルター。

(9) (8)に記載のバンドパスフィルターを含む、選択波長センサー。

(10) (1)～(7)のいずれかに記載の反射積層体の製造方法であって、

重合性基を有する二色性色素、右旋回性のキラル剤、および、重合開始剤を含む組成物をコレステリック配向状態にした後に、固定化することによって、第1反射層を形成する工程と、

重合性基を有する二色性色素、左旋回性のキラル剤、および、重合開始剤を含む組成物をコレステリック配向状態にした後に、固定化することによって、第2反射層を形成する工程と、を有する反射積層体の製造方法。

(11) 重合性基を有する二色性色素の含有量が、組成物中の全固形分に対して、45質量%以上である、(10)に記載の反射積層体の製造方法。

(12) 組成物が、重合性基を有する液晶化合物であって、 400nm よりも長波長側に吸収極大波長を有さない液晶化合物を含む、(10)または(11)に記載の反射積層体の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、幅広い波長帯域の光を効率よく反射できる、反射積層体を提供できる。

また、本発明によれば、上記反射積層体の製造方法、バンドパスフィルタ

一、および、選択波長センサーを提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の反射積層体の第1実施態様の断面図である。

[図2]本発明の反射積層体の第2実施態様の断面図である。

[図3]反射層(F R 1)の透過スペクトルである。

[図4]反射層(F R 2)の透過スペクトルである。

[図5]反射層(F L 1)の透過スペクトルである。

[図6]反射層(C F R 1)の透過スペクトルである。

[図7]反射層(C F L 1)の透過スペクトルである。

[図8]反射積層体(F 1)の透過スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の好適態様について説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされるが、本発明はそのような実施態様に制限されるものではない。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0011] <第1実施態様>

図1は、本発明の反射積層体の第1実施態様の断面図を示す。

図1に示すように、反射積層体10aは、右円偏光を反射する第1反射層12と、左円偏光を反射する第2反射層14とを備える。

第1反射層12および第2反射層14は、同程度の螺旋ピッチを有するとともに、互いに逆向きの旋回性を示している。そのため、第1反射層12の選択反射波長と第2反射層14の選択反射波長とは等しい。従って、反射積層体10aによって、同程度の波長の右円偏光および左円偏光のいずれも反射できる。

また、後段で詳述するように、第1反射層12および第2反射層14は、二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層であり、所定の波長帯域の光を反射する。また、第1反射層12および第2反射層14

は、二色性色素の特性に由来して可視光領域の光を吸収する。そのため、例えば、第1反射層12および第2反射層14によって赤外光領域の所定の波長の光が反射される場合、反射積層体10aに光が入射すると、可視光領域の光は吸収され、かつ、赤外光領域の所定の波長の光は反射され、特定の波長領域の光のみが反射積層体10aを透過できる。つまり、反射積層体10aは、特定の波長領域に透過帯域を有する、選択波長透過フィルター（バンドパスフィルター）として利用可能である。

[0012] 第1反射層12の選択反射波長とは、第1反射層12の波長（横軸）－反射率（縦軸）の反射率曲線（反射率グラフ）において、反射率が最も高くなるピークを示す波長（極大反射波長）を意図する。

第2反射層14の選択反射波長とは、第2反射層14の波長（横軸）－反射率（縦軸）の反射率曲線（反射率グラフ）において、反射率が最も高くなるピークを示す波長（極大反射波長）を意図する。

選択反射波長の測定方法としては、絶対反射率スペクトル測定システムV-670およびARMN-735（日本分光株式会社製）などが用いられる。

なお、上記では、反射率を用いて選択反射波長を求めているが、透過率より選択反射波長を求めてよい。透過率とは、試料に入射した光のうち、反射率、吸収率および散乱率を差し引いた値であると考えることができ、本明細書中においては、散乱が少ない試料の吸収の影響がない波長領域における透過率を測定することで、選択反射波長を評価できる。つまり、反射層（第1反射層12、第2反射層14）の選択反射波長とは、反射層の波長（横軸）－透過率（縦軸）の透過率曲線において、吸収の影響がない波長領域における透過率が最も低くなるピークを示す波長（極大反射波長）として求めることもできる。

透過率の測定方法としては、紫外可視近赤外分光光度計UV-3100PC（株式会社島津製作所製）などが用いられる。

[0013] また、上述したように、第1反射層12の選択反射波長と第2反射層14

の選択反射波長とは等しい。2つの反射層の選択反射波長同士が「等しい」とは、厳密に等しいことを意味するものではなく、光学的に影響のない範囲の誤差は許容される。本明細書中、2つの反射層の選択反射波長同士が「等しい」とは、2つの反射層の選択反射波長の差が20 nm以下であることを意図し、この差は15 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることがより好ましい。

選択反射波長が互いに等しく、左右異なる旋回性を有する2つの反射層を積層することで、反射積層体の透過スペクトルは、この選択反射波長において1つの強いピークを示し、反射性能の観点から好ましい。

なお、図1では、第1反射層12の選択反射波長と第2反射層14の選択反射波長とが等しい態様について述べるが、両者の選択反射波長は異なってもよい。

[0014] 反射積層体10aは、所定の波長の光が透過する透過帯域を有する。

透過帯域の範囲は特に制限されず、第1反射層および第2反射層中の螺旋ピッチ、および、積層数などを変えることにより、適宜調整可能である。透過帯域は、750～1050 nmの範囲内にあることが好ましく、820～880 nmまたは910～970 nmの範囲内にあることがより好ましい。

上述したように、反射積層体10aは、二色性色素の特性に由来して、可視光領域の光を吸収できる。反射積層体10aによって吸収される可視光領域の光としては、例えば、400～700 nmの波長帯域の光が挙げられる。

[0015] 反射積層体10a中の第1反射層12の膜厚および第2反射層14の膜厚の合計値は特に制限されないが、薄型化の観点から、10 μm以下が好ましく、5 μm以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、取り扱い性の点から、1 μm以上の場合が多い。

[0016] 図1に示す反射積層体10aは、第1反射層12および第2反射層14をそれぞれ1層ずつ有するが、この態様には制限されず、後述するように、反射積層体中には第1反射層12および第2反射層14が複数層含まれていて

もよい。

また、後述するように、反射積層体 10a には、第 1 反射層 12 および第 2 反射層 14 以外の部材が含まれていてもよい。

[0017] 以下、反射積層体に含まれる第 1 反射層および第 2 反射層について詳述する。

[0018] [第 1 反射層および第 2 反射層]

第 1 反射層は、右円偏光を反射する層である。第 1 反射層は、後述するように、所定の二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層（二色性色素のコレステリック液晶相を固定化してなる層）である。言い換えれば、第 1 反射層は、厚み方向に沿って延びる螺旋軸に沿って右回転方向にて捩れ配向した二色性色素を含む層である。

第 2 反射層は、左円偏光を反射する層である。第 2 反射層は、後述するように、所定の二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層（二色性色素のコレステリック液晶相を固定化してなる層）である。言い換えれば、第 2 反射層は、厚み方向に沿って延びる螺旋軸に沿って左回転方向にて捩れ配向した二色性色素を含む層である。

[0019] 第 1 反射層および第 2 反射層の選択反射波長は、それぞれ 600 nm 以上である。なかでも、第 1 反射層および第 2 反射層の選択反射波長は、600 ~ 2000 nm の範囲に位置していることが好ましく、600 ~ 800 nm または 950 ~ 1200 nm の範囲の位置していることがより好ましい。

なお、選択反射波長の定義は、上述の通りである。

[0020] 第 1 反射層および第 2 反射層の膜厚は特に制限されないが、光路長短縮の点から、1 ~ 5 μm が好ましく、1 ~ 3 μm がより好ましい。

[0021] 第 1 反射層および第 2 反射層が、それぞれ、400 nm よりも長波長側に吸収極大波長を有する二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層である。このような層であれば、二色性色素の高い屈折率異方性 Δn に由来して、反射層の反射帯域が広がると共に、反射効率も向上する。

なお、第 1 反射層および第 2 反射層の好適態様としては、後述するように

、重合性基を有する二色性色素を含む組成物を塗布し、塗布された組成物中の二色性色素をコレステリック配向させた後、組成物に対して硬化処理を施し、コレステリック配向状態を固定化してなる層であることが好ましい。

[0022] (二色性色素)

第1反射層および第2反射層には、少なくとも二色性色素が含まれる。

二色性色素とは、分子の長軸方向における吸光度と、短軸方向における吸光度とが異なる性質を有する色素をいう。

[0023] 第1反射層および第2反射層の少なくとも1つにおいて、二色性色素の含有量が、層全質量に対して、45質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。二色性色素の含有量が上記範囲内であれば、反射層の反射帯域がより広がると共に、反射効率もより向上する。

なお、第1反射層および第2反射層の少なくとも1つにおいて、二色性色素およびキラル剤のみから構成されることが好ましい。

[0024] 上記二色性色素は、400nmよりも長波長側に吸収極大波長を有する。なかでも、二色性色素の屈折率異方性 Δn を高める点で、二色性色素の極大吸収波長は、450～700nmの範囲にあることが好ましく、500～700nmの範囲にあることがより好ましい。

二色性色素の吸収極大波長の測定方法としては、紫外可視吸収測定装置UV-3100PC（株式会社島津製作所製）を用いた溶液吸収スペクトル測定および膜吸収スペクトル測定などが挙げられる。

[0025] 二色性色素は、液晶性を有することが好ましい。より具体的には、二色性色素は、サーモトロピック液晶性、即ち、熱によって液晶相に転移して、液晶性を示すのが好ましい。二色性色素は、30～200℃（好ましくは、30～150℃）でネマチック液晶性を示すことが好ましい。

[0026] 二色性色素の屈折率異方性 Δn は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、0.5以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、2.0以下の場合が多い。

屈折率異方性 Δn の測定方法としては、液晶便覧（液晶便覧編集委員会編

、丸善株式会社刊) 202頁に記載の楔形液晶セルを用いた方法が一般的である。なお、結晶化しやすい化合物の場合は、他の液晶との混合物による評価を行い、その外挿値から見積もることもできる。近赤外光領域(例えば、波長700nm超800nmの波長領域)における Δn を簡易的に見積もる方法としては、水平配向セルまたは配向膜上で水平一軸配向状態(Aプレート)を取らせた二色性色素の液晶膜をAXOMETRICS社製AXOScanで測定し、膜厚で換算する方法なども挙げられる。

なお、上記屈折率異方性 Δn は、35℃における波長800nmでの測定値に該当する。

[0027] 二色性色素としては、例えば、アクリジン色素、オキサジン色素、シアニン色素、ナフタレン色素、アゾ色素、および、アントラキノン色素などが挙げられ、なかでもアゾ色素が好ましい。アゾ色素としては、モノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素、テトラキシアゾ色素、および、スチルベンアゾ色素などが挙げられる。

二色性色素は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0028] なお、後段で詳述するように、第1反射層および第2反射層は、重合性基を有する二色性色素(以後、「重合性二色性色素」とも称する)を用いることにより形成することもできる。

二色性色素が有する重合性基の種類は特に制限されず、付加重合反応が可能な官能基が好ましく、重合性エチレン性不飽和基または環重合性基が好ましい。より具体的には、重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基、エポキシ基、または、オキセタン基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましい。

[0029] 第1反射層および第2反射層には、二色性色素以外の成分が含まれていてもよい。例えば、液晶化合物、および、配向剤などが挙げられ、これらの成分に関しては後段で詳述する。

[0030] [反射層の製造方法]

第1反射層および第2反射層の製造方法は特に制限されず、公知の方法を

採用できる。なかでも、反射層の特性（例えば、選択反射波長）を制御しやすい点で、以下の工程 1 および工程 2 を有する製造方法が好ましい。

工程 1：二色性色素を含む組成物を用いて塗膜（組成物層）を形成し、塗膜に対して加熱処理を施して、二色性色素をコレステリック配向状態（コレステリック液晶相）とする工程

工程 2：コレステリック配向状態を固定化する工程

以下、各工程について詳述する。

[0031] [工程 1]

工程 1 で使用される組成物には、少なくとも二色性色素が含まれる。二色性色素としては、上述したように重合性二色性色素を用いてもよい。

工程 1 で使用される組成物には、必要に応じて、二色性色素以外の他の成分が含まれていてもよい。

[0032] (キラル剤)

組成物には、キラル剤が含まれていてもよい。

キラル剤としては、右旋回性のキラル剤および左旋回性のキラル剤を用いることができる。具体的には、第 1 反射層には右旋回性のキラル剤が含まれることが好ましく、第 2 反射層には左旋回性のキラル剤が含まれることが好ましい。

キラル剤の種類は、特に制限されない。キラル剤は液晶性であっても、非液晶性であってもよい。キラル剤は、公知の種々のキラル剤（例えば、液晶デバイスハンドブック、第 3 章 4-3 項、TN (twisted nematic)、STN (Super Twisted Nematic) 用カイラル剤、199 頁、日本学術振興会第 142 委員会編、1989 に記載）から選択することができる。キラル剤は、一般に不斉炭素原子を含む。ただし、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物または面性不斉化合物を、キラル剤として用いることもできる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ピナフチル、ヘリセン、パラシクロファンおよびこれらの誘導体が含まれる。キラル剤は、重合性基を有していてもよい。

[0033] 組成物中でのキラル剤の含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、0.5～30質量%であることが好ましい。キラル剤としては、少量でも所望の螺旋ピッチの捩れ配向を達成可能なように、強い捩り力のある化合物が好ましい。

このような強い捩り力を示すキラル剤としては、例えば、特開2003-287623号公報、特開2002-302487号公報、特開2002-80478号公報、特開2002-80851号公報、および、特開2014-034581号公報に記載のキラル剤、ならびに、BASF社製のLC-756などが挙げられる。

[0034] (液晶化合物)

組成物は、液晶化合物を含んでいてもよい。この液晶化合物は、二色性色素とは異なる化合物である。

液晶化合物の種類は特に制限されず、公知の液晶化合物を用いることができる。液晶化合物はその形状から、棒状タイプ（棒状液晶化合物）と円盤状タイプ（ディスコティック液晶化合物、円盤状液晶化合物）とに分類できる。さらに、棒状タイプおよび円盤状タイプには、それぞれ低分子タイプと高分子タイプとがある。高分子とは一般に重合度が100以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス，土井 正男 著，2頁，岩波書店，1992）。本発明では、いずれの液晶化合物を用いることもできる。また、2種以上の液晶化合物を併用してもよい。

[0035] 液晶化合物は、重合性基を有していてもよい。重合性基の種類は特に制限されず、例えば、上述した重合性二色性色素に含まれる重合性基の説明で例示した基が挙げられる。

[0036] 液晶化合物の好適態様としては、重合性基を有する液晶化合物であって、400nmよりも長波長側に吸収極大波長を有さない液晶化合物が挙げられる。この液晶化合物を用いることにより、液晶化合物の結晶化抑制による液晶相の安定性の向上、および、硬化性の向上などが期待できる。

液晶化合物の吸収極大波長の測定方法としては、紫外可視近赤外分光光度

計UV-3100PC（株式会社島津製作所製）を用いた溶液吸収スペクトル測定および膜吸収スペクトル測定などが挙げられる。

[0037] 組成物中での液晶化合物の含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、1～50質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。

[0038]（重合開始剤）

組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。

重合開始剤としては、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤であることが好ましい。光重合開始剤としては、 α -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）、ならびに、オキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）などが挙げられる。

組成物中での重合開始剤の含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、0.1～20質量%が好ましく、1～8質量%がより好ましい。

[0039]（配向制御剤）

組成物は、配向制御剤を含んでいてもよい。配向制御剤が組成物に含まれることにより、安定的または迅速なコレステリック配向の形成が可能となる。

配向制御剤としては、例えば、含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマー、WO2011/162291に記載の一般式（X1）～（X3）で表される化合物、および、特開2013-47204の段落[0020]～[0031]に記載の化合物が挙げられる。これらから選択される2種以上を含有

していてもよい。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶化合物（または、液晶性を有する二色性色素）の分子のチルト角を低減または実質的に水平配向させることができる。なお、本明細書で「水平配向」とは、液晶分子長軸と層面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が 20° 未満の配向を意味するものとする。

配向制御剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

組成物中での配向制御剤の含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましく、0.02～1質量%がさらに好ましい。

[0040] (溶剤)

組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤としては、有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、アミド（例えばN,N-ジメチルホルムアミド）；スルホキシド（例えばジメチルスルホキシド）；ヘテロ環化合物（例えばピリジン）；炭化水素（例えばベンゼン、ヘキサン）；アルキルハライド（例えばクロロホルム、ジクロロメタン）；エステル（例えば酢酸メチル、酢酸ブチル）；ケトン（例えばアセトン、メチルエチルケトン）；エーテル（例えばテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン）；1,4-ブタンジオールジアセテートなどが挙げられる。

[0041] 二色性色素が液晶性を有する場合は、組成物の好適態様としては、二色性色素とキラル剤とを少なくとも含む組成物が挙げられる。なお、この場合、二色性色素が重合性基を有することが好ましい。

また、二色性色素が液晶性を有さない場合、組成物の好適態様としては、二色性色素と、液晶化合物と、キラル剤とを少なくとも含む組成物が挙げられる。なお、この場合、二色性色素が重合性基を有することが好ましい。また、液晶化合物が重合性基を有することが好ましい。

[0042] (工程1の手順)

上記組成物を用いて塗膜を形成する方法は特に制限されず、組成物を塗布

する方法が挙げられる。

塗布方法としては、スピンコート法、ディップコート法、ワイヤーバーコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、および、ダイコーティング法などが挙げられる。

なお、組成物は、所定の基板上に適宜塗布できる。基板は、後述するように、反射積層体に含まれていてもよい。

上記塗膜を形成した後、必要に応じて、塗膜に対して乾燥処理を施してもよい。乾燥処理を実施することにより、塗膜から溶媒を除去できる。

[0043] 次に、塗膜に対して加熱処理を施し、二色性色素をコレステリック配向させる。

なお、二色性色素自体が液晶性を有する場合は、例えば、二色性色素とキラル剤とを含む組成物を用いて形成された塗膜に対して加熱処理を施すことにより、二色性色素をコレステリック配向させることができる。

また、二色性色素が液晶性を有さない場合は、例えば、二色性色素とは異なる液晶化合物を併用する方法が挙げられる。つまり、二色性色素、液晶化合物、および、キラル剤を含む組成物を用いて形成された塗膜に対して加熱処理を施すことにより、液晶化合物がコレステリック配向する際に、二色性色素を合わせてコレステリック配向させることができる。

[0044] 塗膜を加熱する方法は特に制限されず、例えば、一旦等方性相の温度まで加熱し、その後、液晶相転移温度まで冷却するなどによって、安定的にコレステリック配向の状態にすることができる。

塗膜中の組成物の相転移温度は、製造適性などの面から、10～250℃が好ましく、10～150℃がより好ましい。

好ましい加熱条件としては、50～120℃（好ましくは、50～100℃）で1～5分間（好ましくは、1～3分間）にわたって塗膜を加熱することが好ましい。

[0045] [工程2]

工程2は、塗膜中に形成されたコレステリック配向状態を固定化する工程

である。

固定化の方法は特に制限されないが、二色性色素、および／または、二色性色素と併用される液晶化合物が重合性基を有する場合は、コレステリック配向状態の塗膜に対して、硬化処理（例えば、光照射処理または加熱処理）を施すことにより、その配向状態を固定化できる。

また、コレステリック配向状態の固定化の方法は、上記以外の方法（例えば、急冷処理）であってもよい。

[0046] 硬化処理の方法は特に制限されず、光硬化処理および熱硬化処理が挙げられる。なかでも、光照射処理が好ましく、紫外線照射処理がより好ましい。

紫外線照射には、紫外線ランプなどの光源が利用される。

紫外線の照射エネルギー量は特に制限されないが、一般的には、 $0.1 \sim 1.0 \text{ J} / \text{cm}^2$ 程度が好ましい。また、紫外線を照射する時間は特に制限されず、得られる反射層の強度および生産性の双方の観点から適宜決定すればよい。

硬化反応を促進するため、加熱条件下で紫外線照射を実施してもよい。

[0047] 上記工程では、二色性色素のコレステリック配向（コレステリック液晶相）が固定されて、反射層が形成される。ここで、コレステリック配向（コレステリック液晶相）を「固定化した」状態は、二色性色素の配向が保持された状態が最も典型的、且つ、好ましい態様である。より具体的には、通常 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、より過酷な条件下では $-30 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度範囲において、層に流動性が無く、また、外場や外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態を意味するものとする。

なお、反射層においては、コレステリック配向（コレステリック液晶相）の光学的性質が層中において保持されていれば十分であり、最終的に反射層中の組成物がもはや液晶性を示す必要はない。

[0048] 反射積層体中の第1反射層および第2反射層は、上述した方法によりそれぞれ製造できる。

なお、第1反射層と第2反射層との製造順番は特に制限されず、どちらを先に（順不同で）製造してもよい。つまり、第1反射層を製造して第1反射層上に第2反射層を製造してもよいし、第2反射層を製造して第2反射層上に第1反射層を製造してもよい。

[0049] なかでも、特性に優れる反射積層体を製造しやすい点で、重合性基を有する二色性色素、右旋回性のキラル剤、および、重合開始剤を含む組成物をコレステリック配向状態にした後に、固定化することによって、第1反射層を形成する工程Xと、重合性基を有する二色性色素、左旋回性のキラル剤、および、重合開始剤を含む組成物をコレステリック配向状態にした後に、固定化することによって、第2反射層を形成する工程Yと、を有する反射積層体の製造方法が好ましい。

工程Xおよび工程Yは、どちらを先に実施してもよい。

工程Xおよび工程Yで用いられる組成物中における重合性基を有する二色性色素の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、組成物中の全固形分に対して、45質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

なお、組成物中の固形分は、二色性色素、キラル剤、重合開始剤、および、配向制御剤のみで構成されていることが好ましい。

[0050] [その他の部材]

反射積層体には、上述した第1反射層および第2反射層以外の部材が含まれていてもよい。以下、任意の部材について詳述する。

[0051] (基板)

例えば、反射積層体には、第1反射層および第2反射層を支持する基板が含まれていてもよい。つまり、基板と、第1反射層と、第2反射層とを有する反射積層体であってもよい。

基板としては、公知の基板を用いることができ、樹脂基板、および、ガラス基板などが挙げられる。

[0052] (配向膜)

また、反射積層体には、配向膜が含まれていてもよい。配向膜は、第1反射層および／または第2反射層の製造の際に用いることができる。

配向膜としては、公知の配向膜を用いることができる。例えば、配向膜形成材料（例えば、ポリマー）を含む溶液を基板上に塗布した後、塗膜を加熱乾燥（架橋させ）し、さらに塗膜にラビング処理を施すことにより形成できる。

ラビング処理は、LCD（liquid crystal display）の液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を適用できる。

[0053] （紫外線吸収層）

また、反射積層体には、紫外線吸収層が含まれていてもよい。光が入射する側の反射積層体の最外面側に紫外線吸収層を配置することにより、第1反射層および第2反射層の光劣化を抑制することができる。

紫外線吸収層には、紫外線吸収剤が含まれることが好ましい。紫外線吸収剤の種類は特に制限されず、公知の紫外線吸収剤を用いることができる。例えば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、マロン酸エステル系紫外線吸収剤、および、シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤などが挙げられる。

なお、紫外線吸収層には、必要に応じて、バインダーが含まれていてもよい。

[0054] 紫外線吸収層は、より広範囲の波長における吸収特性を反射積層体に付与する点で、可視光領域に吸収を有することが好ましい。より具体的には、200～500nmの波長領域に吸収を有することが好ましい。

紫外線吸収層の厚みは特に制限されないが、0.1～5μmが好ましく、1～3μmがより好ましい。

紫外線吸収層は、上述した部材（例えば、基板）とは別個の層として形成してもよい。また、上記基板に紫外線吸収剤を含有させて、紫外線吸収能のある基板を紫外線吸収層として用いてもよい。

[0055] (可視光および近赤外光の少なくとも一方を吸収する光吸収層)

また、反射積層体には可視光および近赤外光の少なくとも一方を吸収する光吸収層（以後、単に「光吸収層」とも称する）が含まれていてもよい。上記二色性色素で形成された反射波長領域および吸収波長領域を除く透過光領域における不要な波長領域を吸収するために、上記光吸収層を反射積層体中に配置することで、反射積層体を必要な波長のみを透過させるバンドパスフィルターとして用いることができる。

なお、光吸収層は、可視光および近赤外光の少なくとも一方（片方または両方）を吸収する層である。可視光としては、400～700 nmの波長帯域の光が挙げられる。また、近赤外光としては、700 nm超2000 nm以下の波長帯域の光が挙げられる。

[0056] 光吸収層に含まれる光吸収材料の種類は特に制限されず、公知の顔料および染料が挙げられる。なかでも、顔料が好ましい。

光吸収層はバインダーを含んでいてもよい。バインダーの種類は特に制限されず、公知のバインダーを用いることができる。バインダーとしては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、および、ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。

また、光吸収層に含まれるバインダーは、光吸収層を形成するために用いられる光吸収層形成用組成物中に重合性化合物を含ませ、この重合性化合物を重合させることにより合成してもよい。また、バインダーとしては、顔料分散剤、および、アルカリ可溶性樹脂が含まれていてもよい。

[0057] 光吸収層には、紫外光吸収材料および近赤外光吸収材料の少なくとも一方が含まれていてもよい。なお、光吸収層が紫外光および近赤外光の両方を吸収する場合は、光吸収層には紫外光吸収材料および近赤外光吸収材料の両方が含まれていることが好ましい。

紫外光吸収材料としては、公知の材料を用いることができる。

近赤外光吸収材料としては、ジケトピロロピロール色素化合物、銅化合物、シアニン系色素化合物、フタロシアニン系化合物、イモニウム系化合物、

チオール錯体系化合物、遷移金属酸化物系化合物、スクアリリウム系色素化合物、ナフトロシアニン系色素化合物、クオタリレン系色素化合物、ジチオール金属錯体系色素化合物、および、クロコニウム化合物などが挙げられる。

近赤外光吸収材料の極大吸収波長は、600～1000nmの範囲に位置することが好ましい。なかでも、近赤外光LED（Light Emitting Diode）光源波長として用いられる850nmよりも短波長側、または、940nmよりも短波長側に、上記近赤外光吸収材料の極大吸収波長が位置することがより好ましい。

[0058] 光吸収層の膜厚は特に制限されないが、0.1～3μmが好ましく、0.5～1μmがより好ましい。

光吸収層は、上述した部材（例えば、基板）とは別個の層として形成してもよい。また、上記基板に可視光吸収剤および近赤外光吸収材料の少なくとも一方を含有させて、可視光および近赤外光の少なくとも一方を吸収する基板を光吸収層として用いてもよい。

[0059] [用途]

上記反射積層体は、種々の用途に適用できる。例えば、バンドパスフィルターなどが挙げられる。なお、バンドパスフィルターとは、特定の波長帯域の光のみを通すように設定されたフィルターのことを指す

また、上記反射積層体を含むバンドパスフィルターは、例えば、選択波長センサーなどに含まれる。なお、選択波長センサーには、受光部が含まれていてもよい。

[0060] <第2実施態様>

図2は、本発明の反射積層体の第2実施態様の断面図を示す。

図2は、第1反射層12および第2反射層14を2層以上有する場合の反射積層体の一例を示した断面図を示す。図2に示す反射積層体10bは、第1反射層12a、第2反射層14a、第1反射層12b、および、第2反射層14bを備える。

図2に示す反射積層体10aと、図1に示す反射積層体10bとは、第1反射層および第2反射層の層数が異なる点以外は、同様の構成を有する。

[0061] 第1反射層12aおよび第1反射層12bはいずれも右円偏光を反射する層であり、それぞれの選択反射波長は異なる。より具体的には、第1反射層12aの選択反射波長は、第1反射層12bの選択反射波長よりも長波長側に位置する。

また、第2反射層14aおよび第2反射層14bはいずれも左円偏光を反射する層であり、それぞれの選択反射波長は異なる。より具体的には、第2反射層14aの選択反射波長は、第2反射層14bの選択反射波長よりも長波長側に位置する。

また、第1反射層12aおよび第2反射層14aは、概ね同一の螺旋ピッチを有し、両者の選択反射波長は等しい。また、第1反射層12bおよび第2反射層14bは、概ね同一の螺旋ピッチを有し、両者の選択反射波長は等しい。

このような態様の場合、第1反射層12aおよび第2反射層14aは、より長波長側の光を反射する役割を担い、第1反射層12bおよび第2反射層14bは、より短波長側の光を反射する役割を担う。すなわち、4層の反射層を用いることによって相補的に幅広い波長範囲の光を反射する。

[0062] 第1反射層の総層数と第2反射層の総層数は、互いに独立であり、同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

反射積層体は、1層の第1反射層および1層の第2反射層からなる組をそれぞれ2組以上有していてもよい。このとき、各組にそれぞれ含まれる第1反射層の選択反射波長および第2反射層の選択反射波長が互いに等しいことがより好ましい。

[0063] 反射積層体に含まれる第1反射層が複数存在する場合は、各第1反射層の選択反射波長は互いに異なること好ましい。その理由としては、同じ選択反射波長の第1反射層が複数あっても反射効率は高くないためである。ここで、2つの第1反射層の選択反射波長が互いに異なるとは、2つの選択反

射波長の差が少なくとも20nmを超えることを意図する。例えば、第1反射層が複数存在する場合は、各第1反射層同士の選択反射波長の差は20nmを超えることが好ましく、30nm以上とすることがより好ましく、40nm以上とすることがさらに好ましい。

また、反射積層体に含まれる第2反射層が複数存在する場合は、各第2反射層の選択反射波長は互いに異なることが同様に好ましい。第2反射層が複数存在する場合は、各第2反射層同士の選択反射波長の差は20nmを超えることが好ましく、30nm以上とすることがより好ましく、40nm以上とすることがさらに好ましい。

[0064] 反射積層体が1層の第1反射層および1層の第2反射層からなる組をそれぞれ2組以上有している場合、異なる組に含まれる第1反射層の選択反射波長が互いに異なることが好ましく、かつ、異なる組に含まれる第2反射層の選択反射波長が互いに異なることが好ましい。

実施例

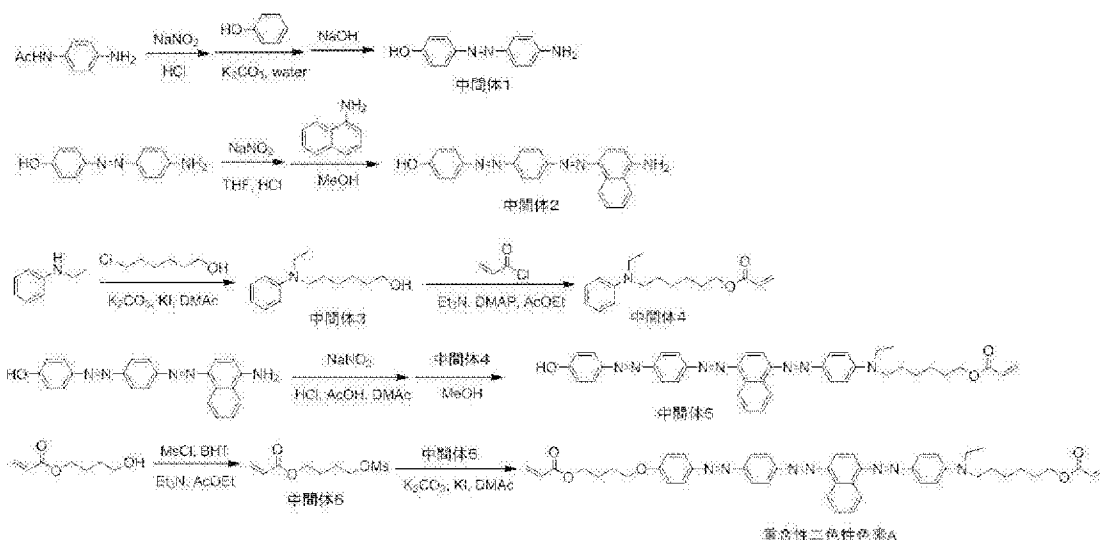
[0065] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、および、処理手順などは、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0066] <重合性二色性色素Aの合成>

重合性二色性色素Aを下記スキームに従って合成した。

[0067]

[化1]



[0068] (中間体 1 の合成)

4-アミノ-N-アセチルアニリン (27.0 g) を 0.9 N 塩酸水 (865 mL) に溶解させた溶液 A を 5℃以下で攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム (13.5 g) を水 (40 mL) に溶解させた溶液 B を上記溶液 A に少しずつ添加した。なお、溶液 A と溶液 B との混合液の温度を 5℃以下に保ちながら、溶液 B を溶液 A に添加した。得られた反応液の温度を 5℃以下に保った状態で 1 時間程度攪拌した。その後、反応液中においてジアゾニウム塩の生成を確認した後に、フェノール (17.4 g) および炭酸カリウム (138 g) を水 (500 mL) に溶解させ、0℃に氷冷した溶液 C に、上記反応液を少しずつ滴下した。なお、溶液 C と反応液との混合液の温度を 5℃以下に保ちながら、反応液を溶液 C に滴下した。滴下終了後、得られた反応液を室温まで昇温し、塩酸で中和した。析出した生成物をろ過して回収した後、得られた生成物を 2 N 水酸化ナトリウム水 (500 mL) に加えて、得られた反応液を 120℃に加熱攪拌し、脱アセチル化を行った。反応液を室温に冷却後、塩酸で中和し、析出した固体をろ過して回収した。得られた固形物を水洗した後、乾燥し、中間体 1 (34.2 g) を得た (収率 89%)。

[0069] (中間体 2 の合成)

中間体1 (10.0 g) を2 N塩酸水 (100 mL) およびTHF (テト

ラヒドロフラン) (100 mL) に溶解させた溶液 D を 5℃以下で攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム (3.56 g) を水 (20 mL) に溶解させた溶液 E を上記溶液 D に少しずつ添加した。なお、溶液 D と溶液 E との混合液の温度を 5℃以下に保ちながら、溶液 E を溶液 D に添加した。得られた反応液の温度を 5℃以下に保った状態で 1 時間程度攪拌した。その後、反応液中においてジアゾニウム塩の生成を確認した後に、1-アミノナフタレン (7.39 g) をメタノール (80 mL) に溶解させ、0℃に氷冷した溶液 F に、上記反応液を少しずつ滴下した。なお、溶液 F と反応液との混合液の温度を 5℃以下に保ちながら、反応液を溶液 F に滴下した。滴下終了後、得られた反応液を室温まで昇温し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。析出した生成物をろ過して回収した。得られた固形物を水洗した後、乾燥し、中間体 2 (16.9 g) を得た (収率 98%)。

[0070] (中間体 3 の合成)

N-エチルアニリン (24.2 g)、6-クロロヘキサノール (27.4 g)、炭酸カリウム (30.4 g) およびヨウ化カリウム (3.4 g) を N,N-ジメチルアセトアミド (100 mL) に加えて、得られた反応液を 100℃で 2 時間攪拌した。反応液を室温まで降温し、塩化アンモニウム水溶液および酢酸エチル中で分液して、有機層を回収した。その後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。有機層から硫酸マグネシウムをろ別した後、ろ液を濃縮して、得られた固形物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 3 (38.5 g) を得た (収率 87%)。

[0071] (中間体 4 の合成)

中間体 3 (38.5 g)、トリエチルアミン (21.1 g) およびジメチルアミノピリジン (2.1 g) を酢酸エチル (100 mL) に溶解させた溶液 G を 0℃以下で攪拌しながら、アクリル酸クロライド (18.9 g) を上記溶液 G に少しずつ滴下した。なお、アクリル酸クロライドと溶液 G との混合液の温度を 5℃以下に保ちながら、アクリル酸クロライドを溶液 G に添加した。得られた混合液を室温で 1 時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液

および酢酸エチル中で分液し、有機層を回収した。その後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。有機層から硫酸マグネシウムをろ別した後、ろ液を濃縮して、得られた固形物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体4（14.6 g）を得た（収率31％）。

[0072]（中間体5の合成）

中間体2（3.0 g）を、12 N塩酸水（2.7 mL）、酢酸（7.5 mL）およびN, N-ジメチルアセトアミド（60 mL）に溶解させた溶液Hを5℃以下で攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム（0.62 g）を水（1 mL）に溶解させた溶液Iを上記溶液Hに少しずつ添加した。なお、溶液Hと溶液Iとの混合液の温度を5℃以下に保ちながら、溶液Iを溶液Hに添加した。得られた反応液を5℃以下に保った状態で1時間程度攪拌した。反応液中にジアゾニウム塩の生成を確認した後に、中間体4（2.47 g）をメタノール30 mLに溶解させ、0℃に氷冷した溶液Jの中に上記反応液を少しずつ滴下した。なお、溶液Jと反応液との混合液の温度を5℃以下に保ちながら、反応液を溶液Jに滴下した。滴下終了後、得られた反応液を室温まで昇温し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。析出した生成物をろ過した後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体5（1.50 g）を得た（収率28％）。

[0073]（中間体6の合成）

4-ヒドロキシブチルアクリレート（10.0 g）、トリエチルアミン（8.2 g）およびジブチルヒドロキシルエン（0.31 g）を酢酸エチル（50 mL）中に溶解させた溶液Kを0℃以下で攪拌しながら、メタンスルホン酸クロライド（8.4 g）を上記溶液Kに少しずつ滴下した。なお、メタンスルホン酸クロライドと溶液Kとの混合液の温度を5℃以下に保ちながら、メタンスルホン酸クロライドを溶液Kに添加した。得られた反応液を室温で1時間攪拌した後、反応液に水50 mLを加え、有機層を分液処理にて回収した。次に、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。有機層から硫酸マグネシウムをろ別した後、有機層を濃縮し、中間体6（15.3 g

)を得た(収率99%)。

[0074] (重合性二色性色素Aの合成)

中間体5 (1.0 g)、中間体6 (0.34 g)、炭酸カリウム (0.21 g) およびヨウ化カリウム (0.023 g) をN, N-ジメチルアセトアミド (10 mL) 中において、80℃で2時間攪拌した。反応液を室温まで降温し、メタノールを加えて析出した生成物をろ過により回収した。回収された生成物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、重合性二色性色素A (0.92 g) を得た(収率78%)。

なお、¹H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) (CDCl₃) の詳細は、9.05 (m, 2H)、8.20 (d, 2H)、8.02 (m, 8H)、7.72 (m, 2H)、7.03 (d, 1H)、6.78 (d, 2H)、6.40 (m, 2H)、6.15 (m, 2H)、5.82 (m, 2H)、4.28 (t, 2H)、4.19 (t, 2H)、4.11 (t, 2H)、3.50 (t, 2H)、3.40 (t, 2H)、1.94 (m, 4H)、1.71 (m, 4H)、1.45 (m, 4H)、1.25 (t, 3H) であった。

重合性二色性色素Aは液晶性を有しており、等方相転移温度118℃のネマチック液晶であることが確認された。また、偏光顕微鏡での観察により二色性色素であることが確認された。

また、重合性二色性色素Aの吸収極大波長は、542 nmであった。また、温度35℃における波長800 nmでのΔnは1.18であった。

[0075] <塗布液(R1)の調製>

重合性液晶1、重合性二色性色素A、フッ素系水平配向剤1、キラル剤、重合開始剤、および、溶剤を混合し、下記組成の塗布液(R1)を調製した。

・重合性液晶1	50質量部
・重合性二色性色素A	50質量部
・フッ素系水平配向剤1	0.1質量部
・右旋回性キラル剤LC756 (BASF社製)	1.5質量部

- ・重合開始剤（IRGACURE 819（チバジャパン社製）） 4 質量部
- ・溶剤（クロロホルム） 溶質濃度が 15 質量％となる量

[0076] ＜塗布液（R2）の調製＞

重合性液晶 1、重合性二色性色素 A、フッ素系水平配向剤 1、キラル剤、重合開始剤、および、溶剤を混合し、下記組成の塗布液（R2）を調製した。

- ・重合性液晶 1 40 質量部
- ・重合性二色性色素 A 60 質量部
- ・フッ素系水平配向剤 1 0.1 質量部
- ・右旋回性キラル剤 LC756（BASF 社製） 1.65 質量部
- ・重合開始剤 IRGACURE 819（チバジャパン社製） 4 質量部
- ・溶剤（クロロホルム） 溶質濃度が 15 質量％となる量

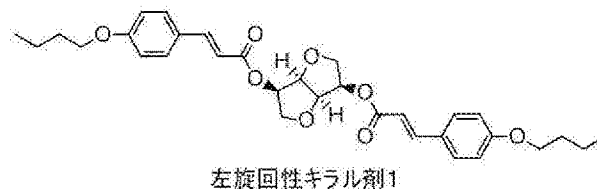
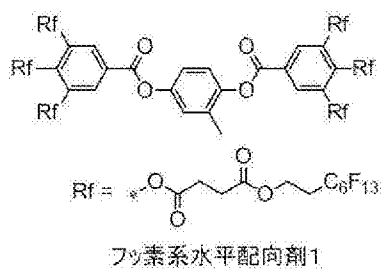
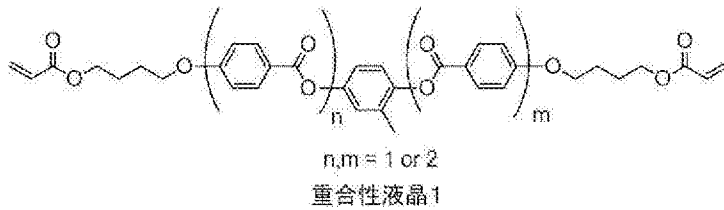
[0077] ＜塗布液（L1）の調製＞

重合性液晶 1、重合性二色性色素 A、フッ素系水平配向剤 1、キラル剤、重合開始剤、および、溶剤を混合し、下記組成の塗布液（L1）を調製した。

- ・重合性液晶 1 50 質量部
- ・重合性二色性色素 A 50 質量部
- ・フッ素系水平配向剤 1 0.1 質量部
- ・左旋回性キラル剤 1 5 質量部
- ・重合開始剤 IRGACURE 819（チバジャパン社製） 4 質量部
- ・溶剤（クロロホルム） 溶質濃度が 15 質量％となる量

[0078]

[化2]



[0079] なお、上記重合性液晶1の極大吸収波長は266nmであった。

[0080] <反射層の形成>

配向膜（日産化学工業（株）製SE-130）付きガラス基板中の配向膜表面をラビング処理した。次に、上記にて調製した塗布液（R1）を用いて、下記の手順にて、約1000nmに選択反射波長を有する反射層を配向膜表面上に製造した。

（1）配向膜（日産化学工業（株）製SE-130）付きガラス基板中の配向膜上に、乾燥後の膜の厚みが2.5μmになるように、室温にて塗布液（R1）をスピコーターで塗布した。

（2）塗膜を室温にて30秒間乾燥させて溶剤を除去した後、塗膜を100℃の雰囲気中で1分間加熱し、二色性色素をコレステリック配向させ、コレステリック液晶相を形成した。次に、HOYA CANDEO OPTRONICS（株）製HOYA-SCHOTT EXECURE-3000Wを用

いて、窒素雰囲気下、80℃にて、塗膜に対してUV（紫外光）照射（28.6 mW/cm²、35秒間）して、コレステリック液晶相を固定し、ガラス基板上に二色性色素をコレステリック配向状態にて固定してなる反射層（FR1）を作製した。

また、塗布液（R1）の代わりに塗布液（R2）および（L1）を用いた以外は反射層（FR1）を作製した方法と同様の方法で、反射層（FR2）および（FL1）を作製した。

[0081] <反射積層体の作製>

（1）乾燥後の膜の厚みが2.5 μmになるように、塗布液（L1）をスピンコーターで、反射層（FR1）上に室温にて塗布した。

（2）塗膜を室温にて30秒間乾燥させて溶剤を除去した後、塗膜を100℃の雰囲気中で1分間加熱し、二色性色素をコレステリック配向させ、コレステリック液晶相を形成した。次に、HOYA CANDEO OPTRONICS（株）製HOYA-SCHOTT EXECURE-3000Wを用いて、窒素雰囲気下、80℃にて、塗膜に対してUV照射（28.6 mW/cm²、35秒間）して、コレステリック液晶相を固定し、反射積層体（F1）を作製した。

[0082] <塗布液（CR1）の調製>

重合性液晶1、フッ素系水平配向剤1、キラル剤、重合開始剤、および、溶剤を混合し、下記組成の塗布液（CR1）を調製した。

・重合性液晶1	100質量部
・フッ素系水平配向剤1	0.1質量部
・右旋回性キラル剤LC756（BASF社製）	1.65質量部
・重合開始剤IRGACURE819（チバジャパン社製）	4質量部
・溶剤（クロロホルム）	溶質濃度が15質量%となる量

[0083] <塗布液（CL1）の調製>

重合性液晶1、フッ素系水平配向剤1、キラル剤、重合開始剤、および、溶剤を混合し、下記組成の塗布液（CL1）を調製した。

・重合性液晶 1	100 質量部
・フッ素系水平配向剤 1	0.1 質量部
・左旋回性キラル剤 1	5.5 質量部
・重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (チバジャパン社製)	4 質量部
・溶剤 (クロロホルム)	溶質濃度が 15 質量%となる量

[0084] <反射層の形成>

塗布液 (R 1) の代わりに塗布液 (C R 1) および (C L 1) を用いた以外は反射層 (F R 1) を作製した方法と同様の方法で、反射層 (C F R 1) および (C F L 1) を作製した。

[0085] <反射層および反射積層体の評価>

反射層 (F R 1)、(F R 2)、(F L 1)、(C F R 1)、(C F L 1) および反射積層体 (F 1) の透過スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計 UV-3100PC (株式会社島津製作所製) にて測定した結果を図 3~8 にそれぞれ示す。なお、測定は、配向膜付きガラス基板でベースライン処理をして行った。

反射層 (F R 1) の選択反射波長は 1040 nm であり、反射層 (F R 2) の選択反射波長は 990 nm であり、反射層 (F L 1) の選択反射波長は 1000 nm であり、反射層 (C F R 1) の選択反射波長は 1020 nm であり、反射層 (C F L 1) の選択反射波長は 1000 nm であった。

[0086] 図 3~7 から明らかなように、二色性色素を用いていない比較例に該当する反射層 (C F R 1) および (C F L 1) に対して、反射層 (F R 1)、(F R 2)、および (F L 1) は幅広い波長帯域の光を効率よく反射することができる。このような反射層を含む反射積層体も、幅広い波長帯域の光を効率よく反射することができる。

また、反射層 (F R 1)、(F R 2)、および (F L 1) は、700 nm 以下の波長帯域においては、色素の吸収による遮光性を有していることがわかる。

また、図 8 から明らかなように、右円偏光に対する反射特性を有する反射

層（F R 1）および左円偏光に対する反射特性を有する（F L 1）の積層により、近赤外光領域で広い反射帯域を有する反射積層体（F 1）が得られることが分かる。

符号の説明

- [0087] 1 0 a, 1 0 b 反射積層体
- 1 2, 1 2 a, 1 2 b 第 1 反射層
- 1 4, 1 4 a, 1 4 b 第 2 反射層

請求の範囲

- [請求項1] 右円偏光を反射する第1反射層と、左円偏光を反射する第2反射層とを、それぞれ少なくとも1層以上有する、反射積層体であって、
前記第1反射層および前記第2反射層の選択反射波長がそれぞれ600nm以上であり、
前記第1反射層および前記第2反射層が、それぞれ、400nmよりも長波長側に吸収極大波長を有する二色性色素をコレステリック配向状態において固定化してなる層である、反射積層体。
- [請求項2] 前記第1反射層および前記第2反射層の少なくとも1つにおいて、前記二色性色素の含有量が、層全質量に対して、45質量%以上である、請求項1に記載の反射積層体。
- [請求項3] 前記二色性色素が液晶性を有する、請求項1または2に記載の反射積層体。
- [請求項4] 前記第1反射層の膜厚および前記第2反射層の膜厚の合計値が10μm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の反射積層体。
- [請求項5] さらに、紫外線吸収層を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の反射積層体。
- [請求項6] 前記紫外線吸収層が、可視光領域に吸収を有する、請求項5に記載の反射積層体。
- [請求項7] さらに、可視光および近赤外光の少なくとも一方を吸収する光吸収層を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の反射積層体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の反射積層体を含む、バンドパスフィルター。
- [請求項9] 請求項8に記載のバンドパスフィルターを含む、選択波長センサー。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の反射積層体の製造方法であって、
重合性基を有する二色性色素、右旋回性のキラル剤、および、重合

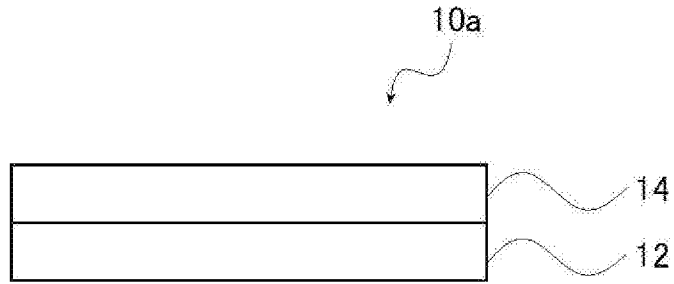
開始剤を含む組成物をコレステリック配向状態にした後に、固定化することによって、前記第1反射層を形成する工程と、

重合性基を有する二色性色素、左旋回性のキラル剤、および、重合開始剤を含む組成物をコレステリック配向状態にした後に、固定化することによって、前記第2反射層を形成する工程と、を有する反射積層体の製造方法。

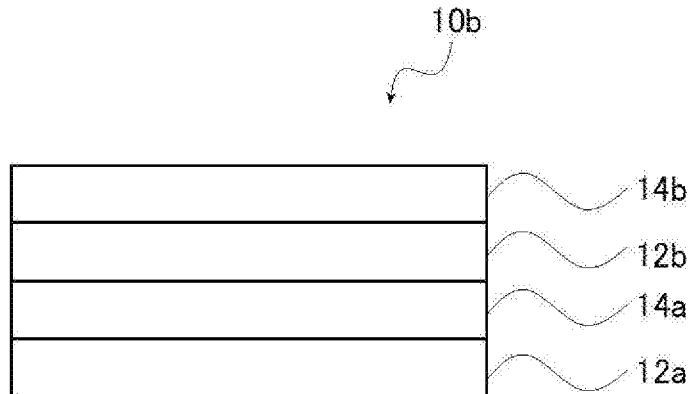
[請求項11] 前記重合性基を有する二色性色素の含有量が、前記組成物中の全固形分に対して、45質量%以上である、請求項10に記載の反射積層体の製造方法。

[請求項12] 前記組成物が、重合性基を有する液晶化合物であって、400nmよりも長波長側に吸収極大波長を有さない液晶化合物を含む、請求項10または11に記載の反射積層体の製造方法。

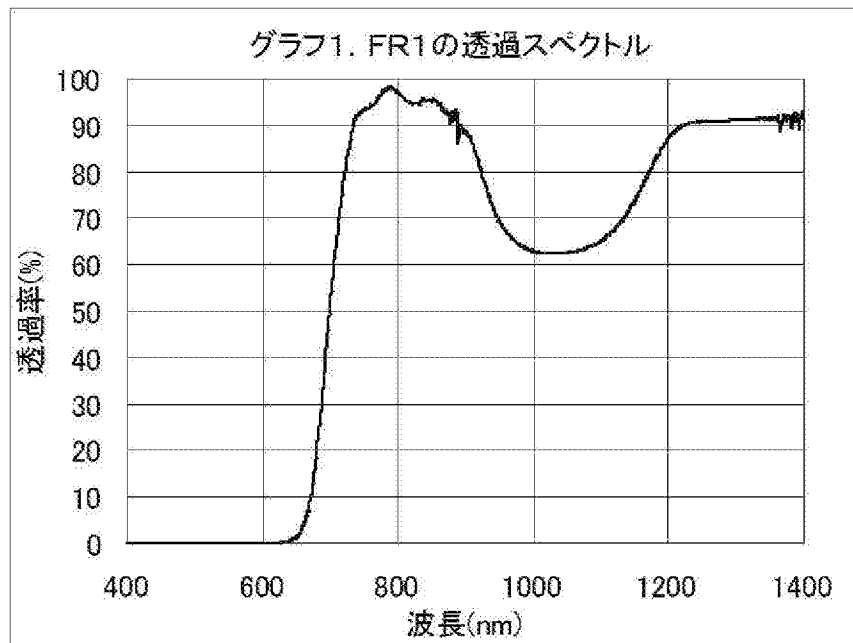
[図1]



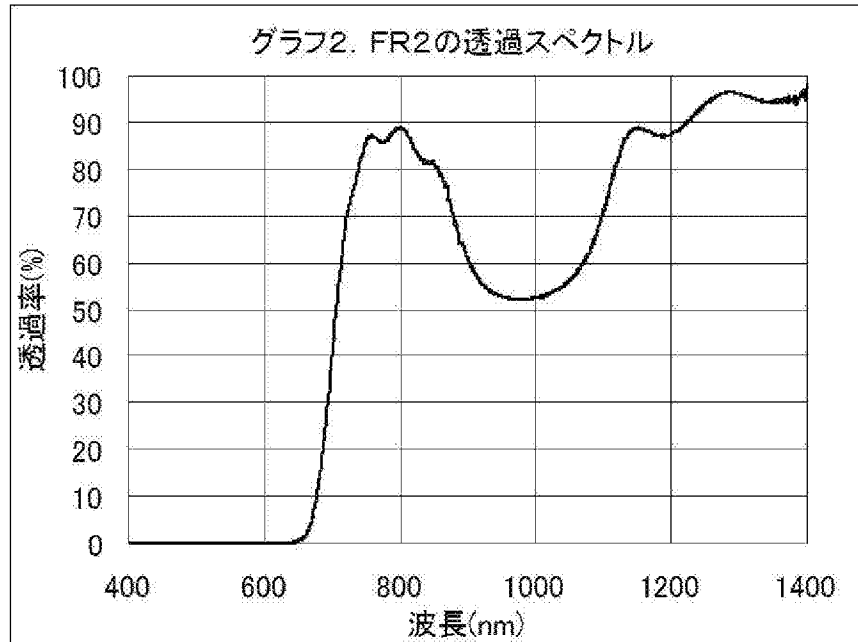
[図2]



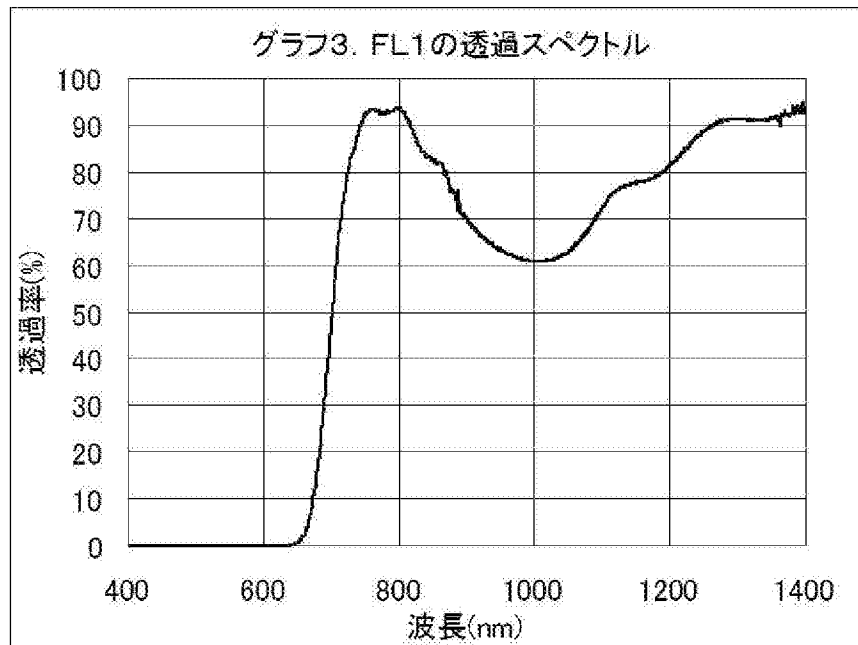
[図3]



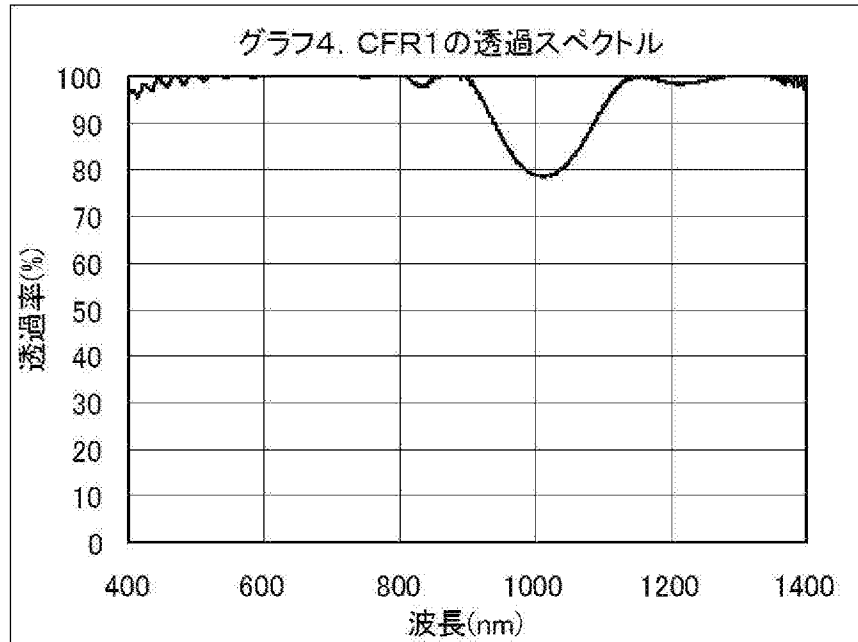
[図4]



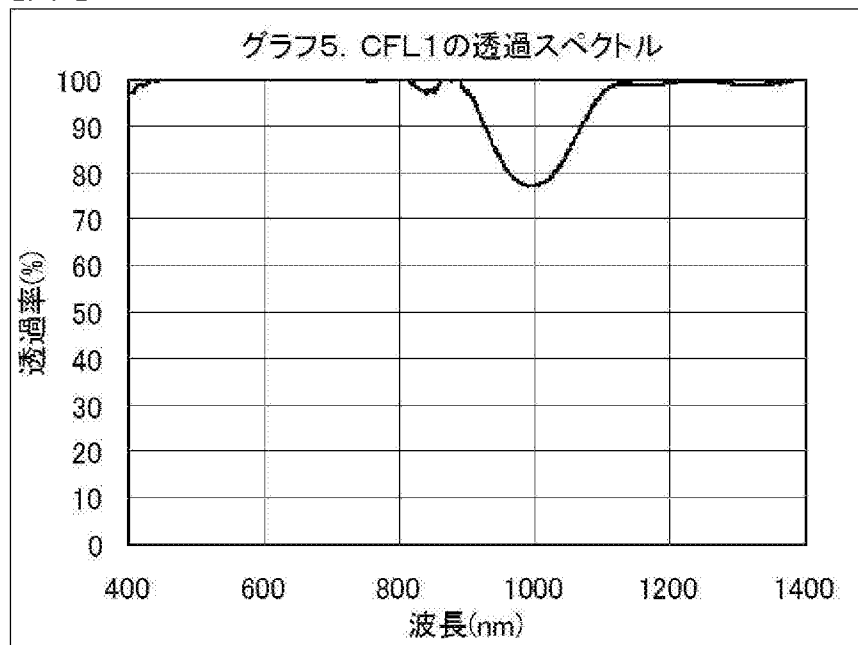
[図5]



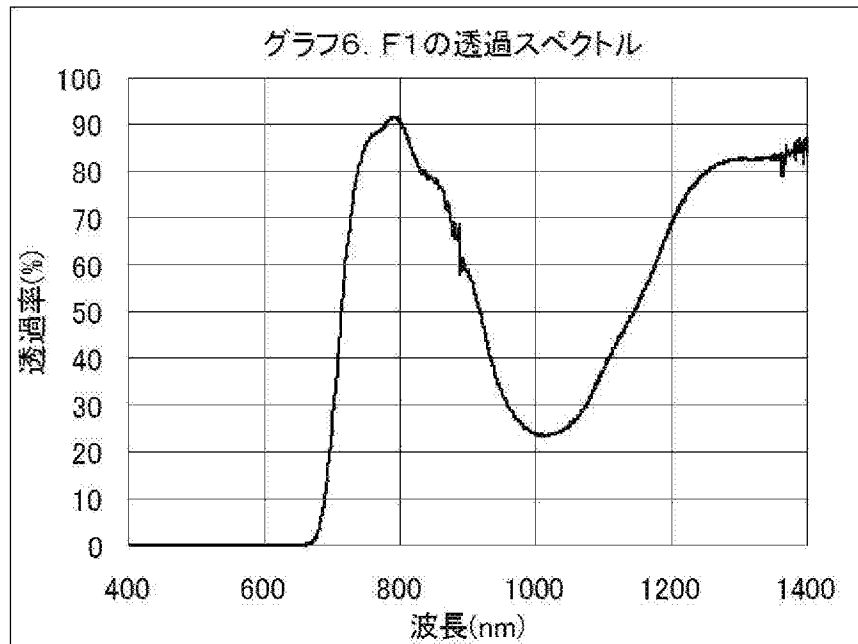
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/26(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/26, B32B7/02, G02B5/22, G02B5/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-004211 A (Fujifilm Corp.), 12 January 2016 (12.01.2016), entire text; all drawings & US 2015/0369983 A1 entire text; all drawings	1-12
A	JP 2015-135474 A (JNC Corp.), 27 July 2015 (27.07.2015), entire text & US 2016/0011349 A1 entire text	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May 2017 (16.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010980

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-158750 A (Fujifilm Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), entire text; all drawings & US 2011/0187973 A1 entire text; all drawings & CN 102189735 A	1-12
A	JP 2001-013490 A (Eastman Kodak Co.), 19 January 2001 (19.01.2001), entire text; all drawings & EP 1058147 A2 entire text; all drawings	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/26(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/26, B32B7/02, G02B5/22, G02B5/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-004211 A（富士フイルム株式会社）2016.01.12, 全文全図 & US 2015/0369983 A1（全文全図）	1 - 1 2
A	JP 2015-135474 A（J N C株式会社）2015.07.27, 全文 & US 2016/0011349 A1（全文）	1 - 1 2
A	JP 2011-158750 A（富士フイルム株式会社）2011.08.18, 全文全図 & US 2011/0187973 A1（全文全図） & CN 102189735 A	1 - 1 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 6 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大竹 秀紀

2 0

4 0 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-013490 A (イーストマン コダック カンパニー) 2001.01.19, 全文全図 & EP 1058147 A2 (全文全図)	1 - 12