

(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9月14日(14.09.2017)

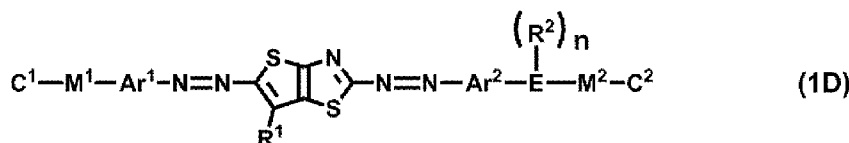


(10) 国際公開番号
WO 2017/154695 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 31/043 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
C08F 20/34 (2006.01) C09B 62/465 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008071
- (22) 国際出願日: 2017年3月1日(01.03.2017)
- (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 2016-044910 2016年3月8日(08.03.2016) JP
特願 2016-075385 2016年4月4日(04.04.2016) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 渉(HOSHINO Wataru); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 太田 雅紀(OTA Masaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 水村理俊(MIZUMURA Masatoshi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 隆志(KATOU Takashi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). ▲高▼田佳明(TAKADA Yoshiaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 伊藤 洋士(ITO Yoji); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 柏木 大助(KASHIWAGI Daisuke); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼
- 210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 濱口 侑也(HAMAGUCHI Yuya); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210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: COLORING COMPOSITION, LIGHT-ABSORBING ANISOTROPIC FILM, LAYERED BODY, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 着色組成物、光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置



(57) Abstract: The present invention provides a coloring composition whereby a light-absorbing anisotropic film having excellent durability can be formed, a light-absorbing anisotropic film, a layered body, and an image display device. This coloring composition contains a dichroic dye compound having a structure represented by formula (1D), and a liquid crystalline compound.

(57) 要約: 本発明は、耐久性に優れた光吸収異方性膜を形成できる着色組成物、光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置を提供する。本発明の着色組成物は、式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物と、液晶性化合物と、を含有する。



WO 2017/154695 A1

明 細 書

発明の名称：

着色組成物、光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、着色組成物、光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、レーザー光または自然光を含む照射光の減衰機能、偏光機能、散乱機能または遮光機能等が必要となった際には、それぞれの機能ごとに異なった原理によって作動する装置を利用していた。そのため、上記の機能に対応する製品も、それぞれの機能別に異なった製造工程によって製造されていた。

例えば、液晶ディスプレイ（liquid crystal display：LCD）では、表示における旋光性または複屈折性を制御するために直線偏光板または円偏光板が用いられている。また、有機発光ダイオード（Organic Light Emitting Diode：OLED）においても、外光の反射防止のために円偏光板が使用されている。

[0003] 従来、これらの偏光板（偏光素子）には、ヨウ素が2色性物質として広く使用されてきたが、ヨウ素の代わりに有機色素を2色性物質として使用する偏光素子についても検討されている。

近年、偏光素子の高性能化にともなって、より高い配向度を有する2色性色素であることが求められている。このような高い配向度を示す2色性色素として、例えば特許文献1には、チエノチアゾールアゾ構造を有する2色性色素が開示されている（段落0134等）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-237513号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが、特許文献1に記載されているチエノチアゾールアゾ構造を有する2色性色素化合物を含有する着色組成物を用いて得られる光吸収異方性膜について検討したところ、チエノチアゾールアゾ構造を有する2色性色素化合物の種類によっては、2色性色素化合物が光吸収異方性膜中において十分に固定されないことを見出した。このように、2色性色素化合物の固定が不十分であると、着色組成物の硬化性が低下して、光吸収異方性膜の耐久性が劣る場合がある。

[0006] そこで、本発明は、耐久性に優れた光吸収異方性膜を形成できる着色組成物、光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、チエノチアゾールアゾ基を有する2色性色素化合物において、少なくとも一方の末端に架橋性基を有し、かつ、原子の個数が所定数以上の基を有することにより、着色組成物の硬化性が良好となり、光吸収異方性膜の耐久性が向上することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、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。

[0008] [1]

後述する式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物と、液晶性化合物と、を含有する、着色組成物。

後述する式(1D)中、 C^1 および C^2 は、それぞれ独立に、1価の置換基を表す。ただし、 C^1 および C^2 の少なくとも一方は、架橋性基を表す。

後述する式(1D)中、 M^1 および M^2 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表す。ただし、 M^1 および M^2 の少なくとも一方は、主鎖の原子の数が4個以上である。

後述する式(1D)中、 $A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基および置換基を有していてもよいビフェニレン基のいずれかの基を表す。

後述する式(1D)中、Eは、窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかの原子を表す。

後述する式(1D)中、 R^1 は、水素原子または置換基を表す。

後述する式(1D)中、 R^2 は、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

後述する式(1D)中、nは、0または1を表す。ただし、Eが窒素原子である場合には、nは1であり、Eが酸素原子または硫黄原子である場合には、nは0である。

ただし、後述する式(1D)において、下記条件1および下記条件2の少なくとも一方の条件を満たす。

条件1： C^1 が架橋性基であり、かつ、 M^1 の主鎖の原子の数が4個以上であること

条件2： C^2 が架橋性基であり、かつ、 M^2 の主鎖の原子の数が4個以上であること

[2]

後述する式(1D)において、 M^1 および M^2 の少なくとも一方は、主鎖の原子の数が7個以上である、上記[1]に記載の着色組成物。

[3]

後述する式(1D)において、 C^1 および C^2 の両方が架橋性基である、上記[1]または[2]に記載の着色組成物。

[4]

上記架橋性基が、アクリロイル基またはメタクリロイル基である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の着色組成物。

[5]

上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の着色組成物を用いて形成され

る、光吸収異方性膜。

[6]

基材と、

上記基材上に形成された上記 [5] に記載の光吸収異方性膜と、
を有する、積層体。

[7]

さらに、上記光吸収異方性膜上に形成された $\lambda/4$ 板を有する、上記 [6]
] に記載の積層体。

[8]

さらに、上記光吸収異方性膜上に形成された酸素遮断層を有する、上記 [6]
] に記載の積層体。

[9]

上記 [5] に記載の光吸収異方性膜、または、上記 [6] ~ [8] のいずれか1つに記載の積層体を有する、画像表示装置。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、耐久性に優れた光吸収異方性膜を形成できる着色組成物、光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明について説明する。

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ことがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本発明において「～」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] [着色組成物]

本発明の着色組成物は、後述する式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物と、液晶性化合物と、を含有する。

[0012] 本発明の着色組成物によれば、後述する式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物を有することにより、耐久性に優れた光吸収異方性膜を形成できる。ここで、後述する式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物は、チエノチアゾールアゾ構造を有し、式(1D)中のM¹およびM²の少なくとも一方における主鎖の原子の数が4個以上であり、C¹およびC²の少なくとも一方が架橋性基である。

このように、式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物(以下、「特定2色性色素化合物」ともいう。)が、上記の優れた効果を奏する理由の詳細は未だ明らかになっていないが、概ね以下の理由によるものと推定される。

チエノチアゾールアゾ構造を有する色素(以下、単に「チエノチアゾールアゾ色素」ともいう。)は、0.8以上の非常に高い配向度を示す。単結晶の配向度が1.0であることを考慮すると、チエノチアゾールアゾ色素は結晶状態に近い状態で配向していると考えられる。

このように結晶状態に近い状態では、チエノチアゾールアゾ色素が架橋性基(重合性基)を有する場合、光吸収異方性膜中において架橋性基同士が近くに配置されにくくなることから、チエノチアゾールアゾ色素の重合が進行しない可能性が考えられる。

また、チエノチアゾール骨格自体に重合を阻害する性質があるため、チエノチアゾールアゾ色素のコア部と架橋性基との距離が近い場合には、チエノチアゾール色素のコア部が活性種をトラップしてしまい、チエノチアゾールアゾ色素の重合が進行しない可能性が考えられる。

しかしながら、チエノチアゾールアゾ色素が長い連結基(式(1D)における主鎖の原子の数が4個以上のM¹またはM²)の先に架橋性基(式(1D)におけるC¹またはC²)を持つ場合には、上記連結基が部分的に柔軟性を持つために、チエノチアゾールアゾ色素のコア部分が結晶状態に近い状態であっても、架橋性基同士が近づくことができること、および、チエノチアゾールアゾ色素のコア部と架橋性基との距離が離れているために活性種のトラ

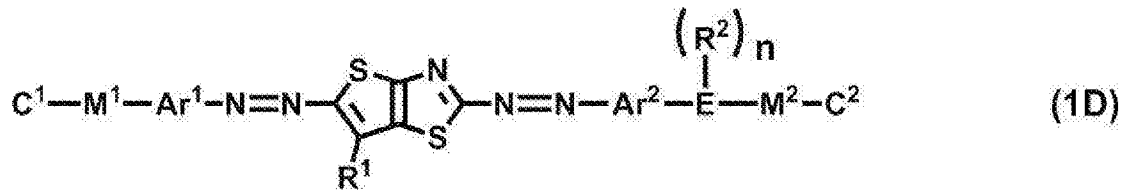
ップが起こりにくいこと、などの理由によって、チエノチアゾールアゾ色素の重合が進行しやすいと推定している。これにより、特定2色性色素化合物が光吸収異方性膜中において十分に固定化されるため、着色組成物の硬化性が向上し、光吸収異方性膜の耐久性が優れたものになると推測される。

[0013] 以下、本発明の着色組成物に含まれる成分および含まれ得る成分について説明する。

[0014] <2色性色素化合物>

本発明の着色組成物は、式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物(特定2色性色素化合物)を含有する。

[0015] [化1]



[0016] 上記式(1D)中、 C^1 および C^2 は、それぞれ独立に、1価の置換基を表す。ただし、 C^1 および C^2 の少なくとも一方は、架橋性基を表す。

上記式(1D)中、 M^1 および M^2 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表す。ただし、 M^1 および M^2 の少なくとも一方は、主鎖の原子の数が4個以上である。

上記式(1D)中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基および置換基を有していてもよいピフェニレン基のいずれかの基を表す。

上記式(1D)中、Eは、窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかの原子を表す。

上記式(1D)中、 R^1 は、水素原子または置換基を表す。

上記式(1D)中、 R^2 は、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

上記式(1D)中、nは、0または1を表す。ただし、Eが窒素原子である場合には、nは1であり、Eが酸素原子または硫黄原子である場合には、

nは0である。

ただし、上記式(1D)において、下記条件1および下記条件2の少なくとも一方の条件を満たす。

条件1：C¹が架橋性基であり、かつ、M¹の主鎖の原子の数が4個以上であること

条件2：C²が架橋性基であり、かつ、M²の主鎖の原子の数が4個以上であること

[0017] 式(1D)において、C¹およびC²が表す1価の置換基について説明する。

C¹およびC²が表す1価の置換基としては、アゾ化合物の溶解性またはネマチック液晶性を高めるために導入される基、色素としての色調を調節するために導入される電子供与性や電子吸引力を有する基、または、配向を固定化するために導入される架橋性基(重合性基)が好ましい。

例えば、置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、および、シクロヘキシル基などが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリール基、2-ブテニル基、および、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、および、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、例えば、フェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、3,5-ジトリフルオロメチルフェニル基、スチリル基、ナフチル基、および、ビフェニル基などが挙げられる)、置換もしくは無置換のアミノ基(好まし

くは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、および、アニリノ基などが挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~15であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、および、ブトキシ基などが挙げられる)、オキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~15、特に好ましくは2~10であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、および、フェノキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは2~6であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、アクリロイル基、および、メタクリロイル基などが挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは炭素数2~6であり、例えば、アセチルアミノ基、および、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは炭素数2~6であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、および、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、および、フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチル

カルバモイル基、および、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えば、メチルチオ基、および、エチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えば、メシル基、および、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えば、メタンスルフィニル基、および、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、および、フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、および、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、および、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、アゾ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~12のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、および、ベンズチアゾリル基などが挙げられる)、および、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、および、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。

これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基を2つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

[0018] 式(1D)において、 C^1 および C^2 の少なくとも一方は、架橋性基を表し、光吸収異方性膜の耐久性がより優れるという点から、 C^1 および C^2 の両方が架橋性基であることが好ましい。

架橋性基としては、具体的には、特開2010-244038号公報の[0040]～[0050]段落に記載された重合性基が挙げられ、反応性および合成適性の観点から、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、または、スチリル基が好ましく、アクリロイル基またはメタクリロイル基が好ましい。

[0019] 式(1D)において、 M^1 および M^2 が表す2価の連結基について説明する。

2価の連結基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR^N-$ 、 $-O-CO-NR^N-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、および、アルケニレン基、ならびに、これらの基を2つ以上組み合わせた基などが挙げられる。

これらの中でも、アルキレン基と、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NR^N-$ 、 $-O-CO-NR^N-$ 、 $-SO_2-$ および $-SO-$ からなる群より選択される1種以上の基と、を組み合わせた基が好ましい。なお、 R^N は、水素原子またはアルキル基を表す。

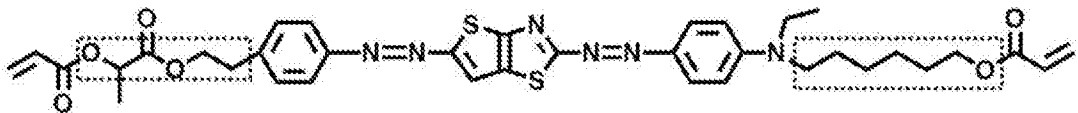
[0020] また、 M^1 および M^2 の少なくとも一方は、主鎖の原子の数が4個以上であり、7個以上であることが好ましく、10個以上であることがより好ましい。また、主鎖の原子の数の上限値は、20個以下であることが好ましく、15個以下であることがより好ましい。

ここで、 M^1 における「主鎖」とは、式(1D)における「 C^1 」と「 Ar^1 」

」とを直接連結するために必要な部分を指し、「主鎖の原子の数」とは、上記部分を構成する原子の個数のことを指す。同様に、M²における「主鎖」とは、式(1D)における「C²」と「E」とを直接連結するために必要な部分を指し、「主鎖の原子の数」とは、上記部分を構成する原子の数のことを指す。なお、「主鎖の原子の数」には、後述する分岐鎖の原子の数は含まない。

具体的には、下記式(D7)においては、M¹の主鎖の原子の数は6個(下記式(D7)の左側の点線枠内の原子の数)であり、M²の主鎖の原子の数は7個(下記式(D7)の右側の点線枠内の原子の数)である。

[0021] [化2]



D7

[0022] 本発明においては、M¹およびM²の少なくとも一方が、主鎖の原子の数が4個以上の基であればよく、M¹およびM²の一方の主鎖の原子の数が4個以上であれば、他方の主鎖の原子数は3個以下であってもよい。

M¹およびM²の主鎖の原子の数の合計は、5~30個が好ましく、7~27個がより好ましい。主鎖の原子の数の合計が5個以上であることで、特定2色性色素化合物がより重合しやすくなり、主鎖の原子の数の合計が30個以下であることで、配向度に優れた光吸収異方性膜が得られたり、特定2色性色素化合物の融点が上がり耐熱性に優れた光吸収異方性膜が得られたりする。

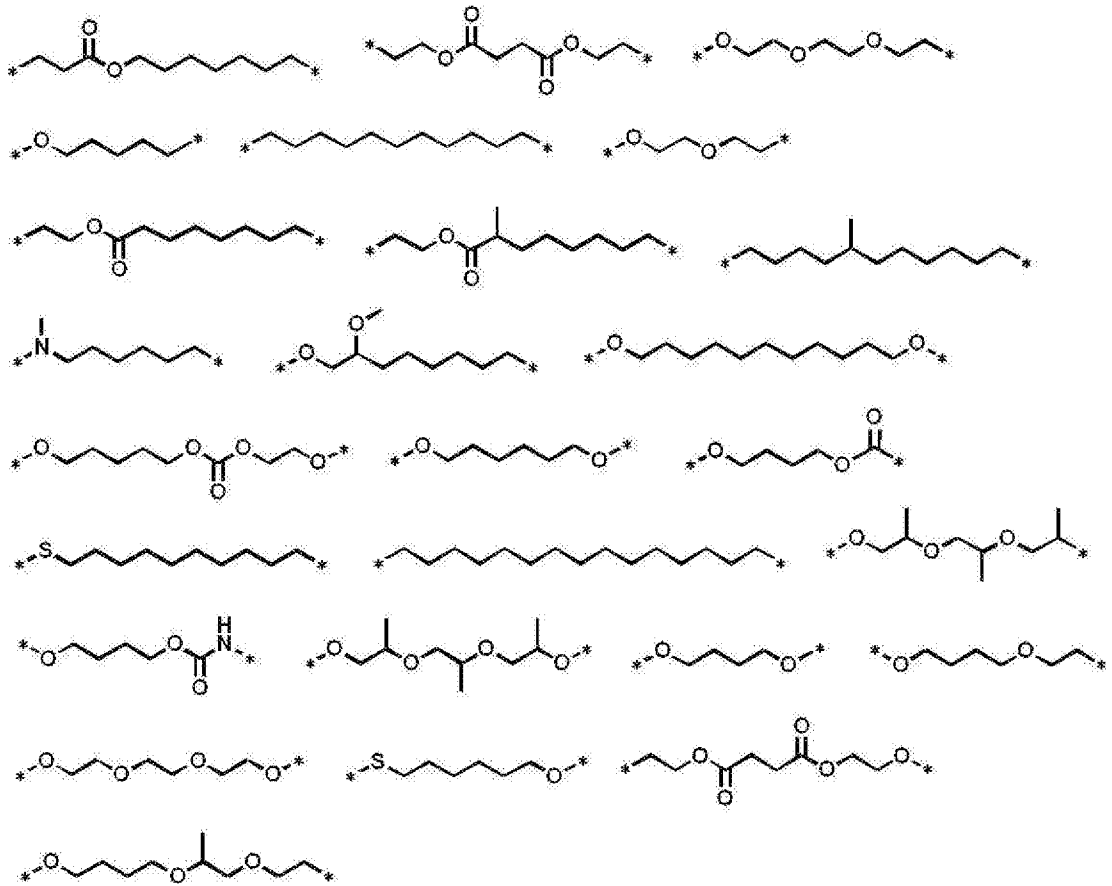
[0023] M¹およびM²は、分岐鎖を有していてもよい。ここで、M¹における「分岐鎖」とは、式(1D)におけるC¹とAr¹とを直接連結するために必要な部分以外の部分をいう。同様に、M²における「分岐鎖」とは、式(1D)におけるC²とEとを直接連結するために必要な部分以外の部分をいう。

分岐鎖の原子の数は、3個以下であることが好ましい。分岐鎖の原子の数

が3個以下であることで、光吸収異方性膜の配向度がより向上するなどの利点がある。なお、分岐鎖の原子の数には、水素原子の数は含まれない。

[0024] 以下にM¹およびM²の好ましい構造を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記構造中「*」は、C¹とA r¹との連結部、または、C²とEとの連結部を表す。

[0025] [化3]



[0026] 式(1D)におけるA r¹およびA r²が表す、「置換基を有していてもよいフェニレン基」、「置換基を有していてもよいナフチレン基」、および、「置換基を有していてもよいピフェニレン基」について説明する。

置換基としては、特に限定されず、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、オキシカルボニル基、チオアルキル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルフィニル基、および、ウレイド基などが挙げられる。これらの置換基はさらにこれらの置換基で置換

されていてもよい。これらの中でも、アルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がさらに好ましく、原材料の入手が容易であることおよび配向度の観点から、メチル基およびエチル基が好ましい。

$A r^1$ および $A r^2$ は、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基、または、置換基を有していてもよいビフェニレン基であるが、置換基を有していてもよい原材料の入手が容易であることおよび配向度の観点から、フェニレン基であることが好ましい。

式(1D)において、 $A r^1$ と連結する「 M^1 」および「N」は、 $A r^1$ におけるパラ位に位置することが好ましい。また、 $A r^2$ と連結する「E」および「N」は、 $A r^1$ におけるパラ位に位置することが好ましい。

[0027] 特定2色性色素化合物は、下記条件1および下記条件2の少なくとも一方の条件を満たす。これにより、特定2色性色素化合物のコア部（すなわち、チエノチアゾールアゾ構造）と架橋性基との距離を十分に離すことができるため、特定2色性色素化合物の重合をより促進することができる。

条件1：C¹が架橋性基であり、かつ、 M^1 の主鎖の原子の数が4個以上であること

条件2：C²が架橋性基であり、かつ、 M^2 の主鎖の原子の数が4個以上であること

[0028] 上記式(1D)中、Eは、窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかの原子を表し、合成適性の観点からは窒素原子であることが好ましい。

また、特定2色性色素化合物を短波長側に吸収を持つもの（例えば、500～530nm付近に極大吸収波長を持つもの）にすることが容易になるという観点からは、上記式(1D)におけるEは、酸素原子であることが好ましい。

一方、特定2色性色素化合物を長波長側に吸収を持つもの（例えば、600nm付近に極大吸収波長を持つもの）にすることが容易になるという観点からは、上記式(1D)におけるEは、窒素原子であることが好ましい。

[0029] 上記式(1D)中、 R^1 は、水素原子または置換基を表す。

R¹が表す「置換基」の具体例および好適態様は、上述したA^{r1}およびA^{r2}における置換基と同じであり、好ましい態様も同じであるので、その説明を省略する。

[0030] 上記式(1D)中、R²は、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表し、置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、エーテル基、および、チオエーテル基等が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が挙げられる。中でも、炭素数1～6の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基またはエチル基がさらに好ましい。

なお、R²は、Eが窒素原子である場合に式(1D)中で存在する基となる(すなわち、n=1の場合を意味する)。一方で、R²は、Eが酸素原子または硫黄原子である場合、式(1D)中で存在しない基となる(すなわち、n=0の場合を意味する)。

[0031] 上記式(1D)中、nは、0または1を表す。ただし、Eが窒素原子である場合には、nは1であり、Eが酸素原子または硫黄原子である場合には、nは0である。

[0032] 以下に、特定2色性色素化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0033]

対して、0.5～500質量部であることが好ましく、5～300質量部であることがより好ましく、10～200質量部であることがさらに好ましい。

[0035] <液晶性化合物>

本発明の着色組成物は、液晶性化合物を含有する。液晶性化合物を含むことで、2色性色素化合物の析出を抑止しながら、2色性色素化合物を高い配向度で配向させることができる。

液晶性化合物としては、低分子液晶性化合物および高分子液晶性化合物のいずれも用いることができる。ここで、「低分子液晶性化合物」とは、化学構造中に繰り返し単位を有さない液晶性化合物のことをいう。また、「高分子液晶性化合物」とは、化学構造中に繰り返し単位を有する液晶性化合物のことをいう。

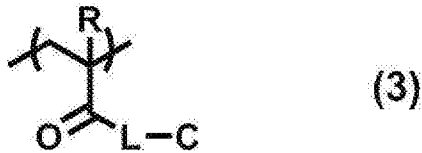
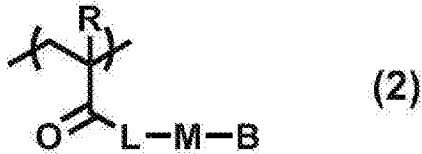
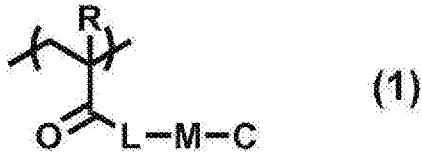
低分子液晶性化合物としては、例えば、特開2013-228706号公報に記載されている液晶性化合物が挙げられる。

高分子液晶性化合物としては、例えば、特開2011-237513号公報に記載されているサーモトロピック液晶性高分子、および、特開2016-4055号公報に記載のサーモトロピック液晶性を有する2色性色素ポリマーが挙げられる。また、高分子液晶性化合物は、末端に架橋性基（例えば、アクリロイル基およびメタクリロイル基）を有していてもよい。

上記高分子液晶性化合物としては、下記式（1）で表される繰り返し単位を有する高分子液晶性化合物、または、下記式（2）で表される繰り返し単位および下記式（3）で表される繰り返し単位をいずれも有する高分子液晶性化合物も好ましく用いられる。以下、「高分子液晶性化合物」を「高分子化合物」と略記する場合がある。

[0036]

[化5]

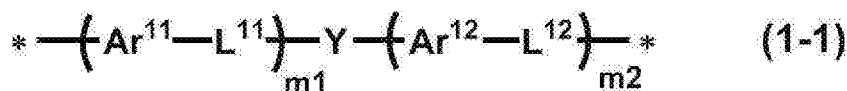


[0037] ここで、上記式(1)中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Lは単結合または2価の連結基を表し、Cは架橋性基を表し、Mは下記式(1-1)で表されるメソゲン基を表す。

また、上記式(2)中、R、LおよびMは、それぞれ、上記式(1)におけるR、LおよびMと同様の原子、基または結合を表し、Bは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、オキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、フルボニル基、スルフィニル基、または、ウレイド基を表す。

また、上記式(3)中、R、LおよびCは、それぞれ、上記式(1)におけるR、LおよびCと同様の原子、基または結合を表す。

[0038] [化6]



[0039] ここで、上記式(1-1)中、Ar¹¹およびAr¹²は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基またはビフェニレン基を表し、L¹¹およびL¹²は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表し、Yは、アゾ基、イミノ基、-OCO-CH=CH-基、または、-CH=CH-CO₂-基を表し、m1およびm2は、それぞれ独立に、1~3の整数を表す。

m_1 が 2～3 の整数の場合、複数の $A r^{11}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、複数の L^{11} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

m_2 が 2～3 の整数の場合、複数の $A r^{12}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、複数の L^{12} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0040] 上記式 (1)～(3) 中の L が表す 2 価の連結基について説明する。

2 価の連結基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NR^NCO-$ 、 $-CONR^N-$ 、アルキレン基、または、これらの基を 2 以上組み合わせた 2 価の基などが挙げられる。なお、 R^N は、水素原子またはアルキル基を表す。

これらのうち、 $-O-$ 、 $-COO-$ および $-OCO-$ からなる群から選択される 1 種以上の基とアルキレン基とを組み合わせた 2 価の基であることが好ましい。

また、アルキレン基の炭素数は、高分子化合物が液晶性を示す観点から、2～16 であることが好ましい。

[0041] 上記式 (1) または (3) 中の C が表す架橋性基について説明する。

架橋性基としては、例えば、特開 2010-244038 号公報の [0040]～[0050] 段落に記載された重合性基が挙げられ、中でも、反応性および合成適性の観点から、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、または、スチリル基が好ましく、アクリロイル基またはメタクリロイル基（以下、「(メタ)アクリロイル基」とも略す。）がより好ましい。

[0042] 上記式 (1) または (2) 中の M が表す、上記式 (1-1) で表されるメソゲン基について説明する。なお、上記式 (1-1) 中、 $*$ は、上記式 (1) においては、上記式 (1) 中の L または C との結合位置を表し、上記式 (2) においては、上記式 (2) 中の L または B との結合位置を表す。

[0043] 上記式 (1-1) 中、 $A r^{11}$ および $A r^{12}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基またはビフェニレン基を表す。

ここで、置換基としては、特に限定されず、ハロゲン原子、アルキル基、

アルキルオキシ基、アルキルチオ基、オキシカルボニル基、チオアルキル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルフィニル基、および、ウレイド基などが挙げられる。

[0044] 上記式(1-1)中、 L^{11} および L^{12} は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

ここで、2価の連結基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NR^NCO-$ 、 $-CONR^N-$ 、アルキレン基、および、これらの基を2以上組み合わせた2価の基などが挙げられる。なお、 R^N は、水素原子またはアルキル基を表す。

[0045] 上記式(1-1)中、 Y は、アゾ基、イミノ基、 $-OCO-CH=CH-$ 基、または、 $-CH=CH-CO_2-$ 基を表す。

これらのうち、光吸収異方性膜の2色比がより向上する理由から、アゾ基であることが好ましい。

[0046] 上記式(1-1)中、 m_1 および m_2 は、それぞれ独立に、1~3の整数を表す。

ここで、 m_1 および m_2 は、高分子化合物が液晶性を示す観点から、合計して2~5の整数であることが好ましく、合計して2~4の整数であることが好ましい。

[0047] 上記式(2)中の B について説明する。

B は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、(ポリ)アルキレンオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、フルホニル基、スルフィニル基、または、ウレイド基を表す。

これらのうち、高分子化合物の液晶性発現や相転移温度調整の観点、溶解性の観点などから、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、(ポリ)アルキレンオキシ基、または、ア

ルキルチオ基であることが好ましく、アルキル基、アルコキシ基、または、(ポリ)アルキレンオキシ基であることがより好ましい。

また、Bのうち、水素原子、ハロゲン原子およびシアノ基以外のアルキル基等は、高分子化合物の液晶性発現や相転移温度調整の観点、溶解性の観点などから、炭素数が1~20であることが好ましく、1~11であることがより好ましい。

[0048] 上記高分子化合物は、ネマチック性およびスメクチック性のいずれを示してもよいが、少なくともネマチック性を示すことが好ましい。

ネマチック相を示す温度範囲は、室温(23℃)~300℃であることが好ましく、取り扱いや製造適性の観点から、50℃~200℃であることが好ましい。

[0049] また、本発明においては、上記式(2)で表される繰り返し単位および上記式(3)で表される繰り返し単位をいずれも有する高分子化合物である場合、上記式(2)で表される繰り返し単位と、上記式(3)で表される繰り返し単位の比は、モル比換算で、99.9:0.1~20:80の範囲であることが好ましく、99.5:0.5~35:65の範囲であることがより好ましく、99:1~50:50の範囲であることがさらに好ましい。

[0050] さらに、本発明においては、上記高分子化合物の重量平均分子量(Mw)が、1000~100000であることが好ましく、2000~60000であることがより好ましい。また、数平均分子量(Mn)が、500~80000であることが好ましく、1000~30000であることがより好ましい。

ここで、本発明における重量平均分子量および数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)法により測定された値である。

・溶媒(溶離液):テトラヒドロフラン

・装置名:TOSOH HLC-8220GPC

・カラム:TOSOH TSK gel Super HZM-H(4.6mm×15cm)を3本接続して使用

- ・ カラム温度：25℃
- ・ 試料濃度：0.1質量%
- ・ 流速：0.35ml/min
- ・ 校正曲線：TOSOH製TSK標準ポリスチレン Mw=280000
0~1050 (Mw/Mn=1.03~1.06) までの7サンプルによる
校正曲線を使用

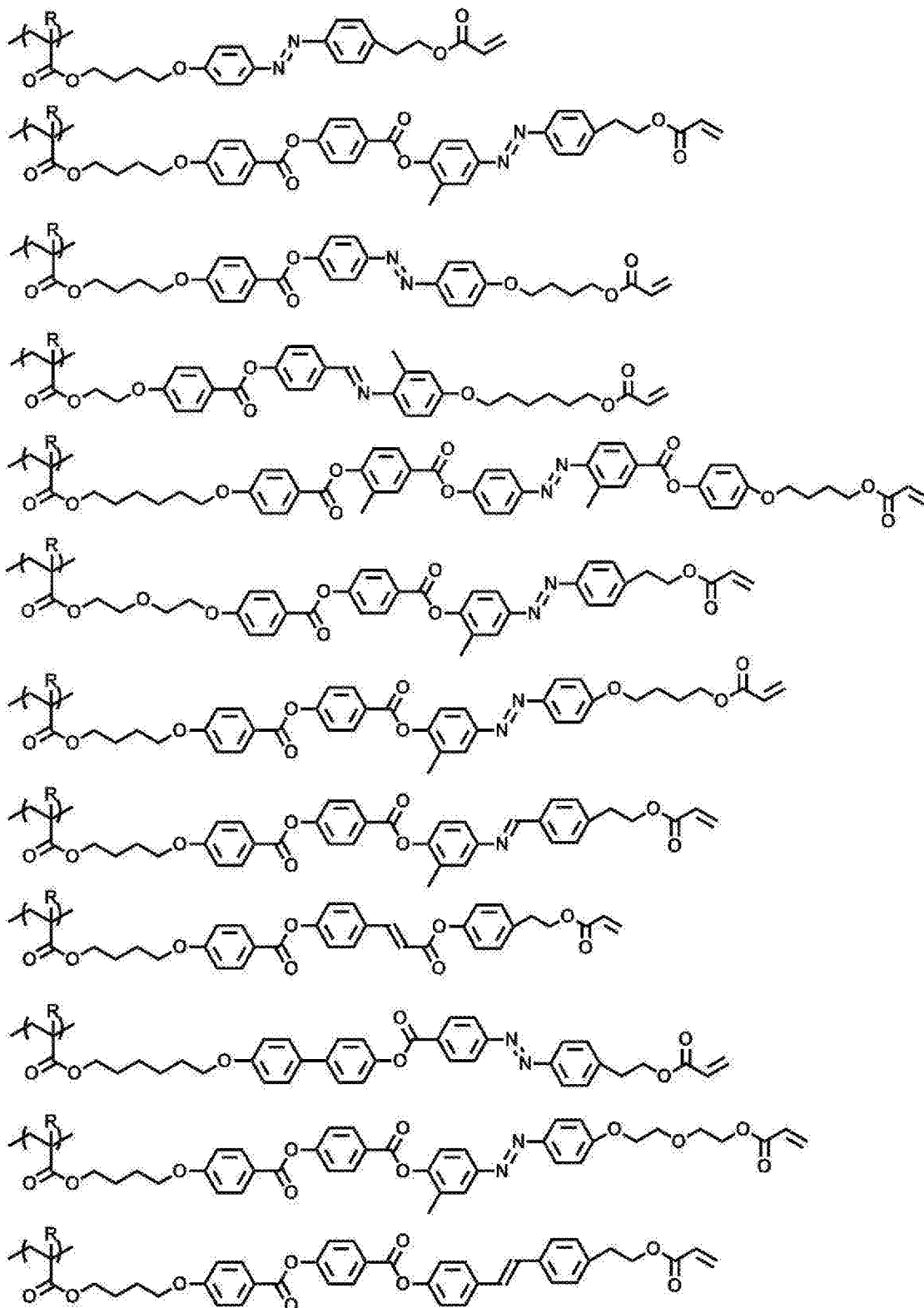
[0051] 本発明においては、可視光領域での吸収が少なく、可視光領域での2色性色素化合物の配向をより維持しやすくなる理由から、上記高分子化合物の極大吸収波長が380nm以下であることが好ましい。

[0052] また、本発明においては、光吸収異方性膜の2色比がより向上する理由から、上記高分子化合物のメソゲン基に含まれるベンゼン環の数が3個以上であることが好ましく、4個以上であることがより好ましい。

[0053] 本発明の着色組成物が含有する高分子化合物のうち、上記式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物としては、具体的には、例えば、下記構造式で表される高分子化合物が挙げられる。なお、下記構造式中、Rは、水素原子またはメチル基を表す。

[0054]

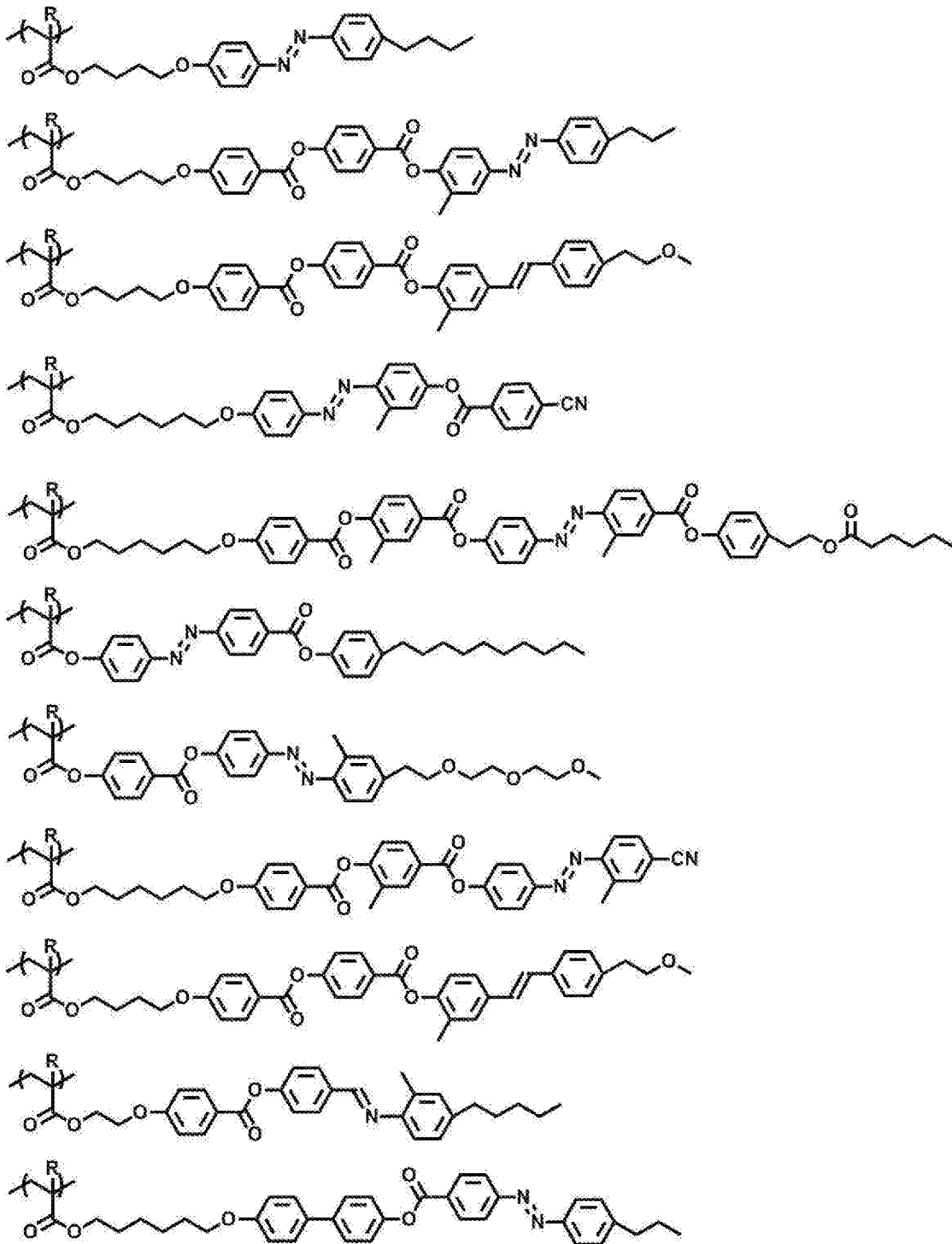
[化7]



[0055] 本発明の着色組成物が含有する高分子化合物のうち、上記式(2)で表される繰り返し単位および上記式(3)で表される繰り返し単位をいずれも有

する高分子化合物における上記式（２）で表される繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記構造式で表される繰り返し単位が挙げられる。なお、下記構造式中、Rは、水素原子またはメチル基を表す。

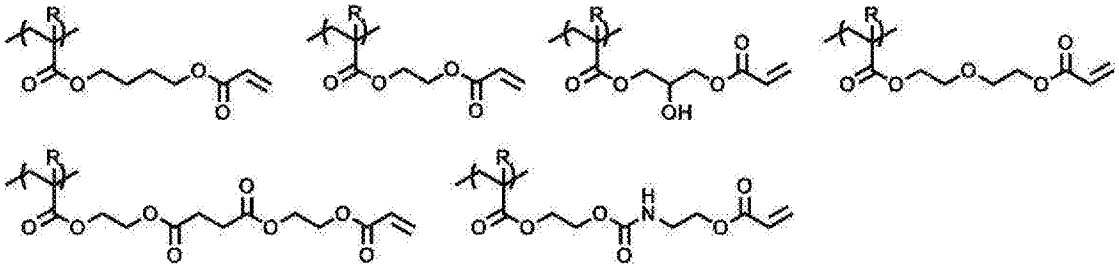
[0056] [化8]



[0057] 一方、上記式（２）で表される繰り返し単位および上記式（３）で表され

る繰り返し単位をいずれも有する高分子化合物における上記式（3）で表される繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記構造式で表される繰り返し単位が挙げられる。なお、下記構造式中、Rは、水素原子またはメチル基を表す。

[0058] [化9]



[0059] <溶媒>

本発明の着色組成物は、作業性等の観点から、溶媒を含有するのが好ましい。

溶媒としては、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、および、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、および、シクロペンチルメチルエーテルなど）、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（例えば、シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、および、トリメチルベンゼンなど）、ハロゲン化炭素類（例えば、ジクロロメタン、トリクロロメタン（クロロホルム）、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、および、クロロトルエンなど）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、および、酢酸ブチルなど）、アルコール類（例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、および、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、および、1,2-ジメトキシエタンなど）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシドなど）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、および、ヘテロ環化合物（例えば、ピリジンなど）などの有機溶媒、ならびに、水が挙げられる。この溶媒は、1種単独で用いてもよ

く、2種以上を併用してもよい。

これらの溶媒のうち、有機溶媒を用いることが好ましく、ハロゲン化炭素類またはケトン類を用いることがより好ましい。

本発明の着色組成物が溶媒を含有する場合において、溶媒の含有量は、着色組成物の全質量に対して、70～99.5質量%であることが好ましく、85～99.0質量%であることがより好ましく、80～97質量%であることがさらに好ましい。

[0060] <界面改良剤>

本発明の着色組成物は、界面改良剤を含むことが好ましい。界面改良剤を含むことにより、塗布表面の平滑性が向上し、配向度が向上したり、ハジキおよびムラを抑制して、面内の均一性の向上が見込まれる。

界面改良剤としては、液晶性化合物を塗布表面側で水平にさせるものが好ましく、特開2011-237513号公報の[0253]～[0293]段落に記載の化合物（水平配向剤）を用いることができる。

本発明の着色組成物が界面改良剤を含む場合、界面改良剤の含有量は、着色組成物中の上記2色性色素化合物と上記液晶性化合物との合計100質量部に対し、0.001～5質量部が好ましく、0.01～3質量部がより好ましい。

[0061] <重合開始剤>

本発明に用いられる着色組成物は、重合開始剤を含有することが好ましい。

重合開始剤としては特に制限はないが、感光性を有する化合物、すなわち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、各種の化合物を特に制限なく使用できる。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書）、 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）、多核キノン化合物（米国特許第3046127

号および同2951758号の各明細書)、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)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報および米国特許第4239850号明細書)、オキサジアゾール化合物(米国特許第4212970号明細書)、および、アシルフォスフィンオキシド化合物(特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報および特開平10-29997号公報)等が挙げられる。

このような光重合開始剤としては、市販品も用いることができ、BASF社製のイルガキュア184、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア651、イルガキュア819、イルガキュアOXE-01およびイルガキュアOXE-02等が挙げられる。

本発明の着色組成物が重合開始剤を含有する場合、重合開始剤の含有量は、着色組成物中の上記2色性色素化合物と上記液晶性化合物との合計100質量部に対し、0.01~30質量部が好ましく、0.1~15質量部がより好ましい。重合開始剤の含有量が0.01質量部以上であることで、光吸収異方性膜の耐久性が良好となり、30質量部以下であることで、光吸収異方性膜の配向が良好となる。

[0062] <他の成分>

本発明の着色組成物は、さらに上記特定2色性色素化合物以外の2色性色素化合物を含有してもよいし、上記特定2色性色素化合物を複数含有してもよい。複数の2色性色素化合物を含有する場合、本発明の着色組成物をより硬化する観点からは、上記特定2色性色素化合物と架橋する架橋基を持つ2色性色素化合物を含有することが好ましく、上記特定2色性色素化合物を複数含有することがさらに好ましい。

[0063] 上記特定2色性色素化合物以外の2色性色素化合物としては特に限定はなく、例えば、特開2013-227532号公報の[0008]~[0026]段落、および、特開2013-109090号公報の[0012]~[

0029] 段落などに記載されている2色性色素化合物等が挙げられる。

[0064] また、可視領域全域で良好な偏光性能を持つ偏光素子（偏光板）を作製する場合には、上記特定2色性色素化合物以外の2色性色素化合物は、波長380～550nmの範囲に極大吸収波長を持つ色素であることが好ましい。このような2色性色素化合物としては、例えば特開2016-006502号公報の[0005]～[0031]段落、特開2013-228706号公報の[0067]～[0071]段落、特開2013-210624号公報の[0012]～[0018]段落、特開2013-209367号公報の[0008]～[0015]段落、特開平11-305036号公報の[0016]～[0018]段落、および、特開2011-215337号公報の[0030]～[0169]段落に記載の2色性色素化合物などが挙げられる。

[0065] [光吸収異方性膜]

本発明の光吸収異方性膜は、上述した着色組成物を用いて形成される。

本発明の光吸収異方性膜の製造方法の一例としては、上記着色組成物を基材上に塗布して塗布膜を形成する工程（以下、「塗布膜形成工程」ともいう。）と、塗布膜に含まれる液晶性成分を配向させる工程（以下、「配向工程」ともいう。）と、をこの順に含む方法が挙げられる。なお、液晶性成分とは、上記特定2色性色素化合物および液晶性化合物の両方を指す。

以下、工程毎に光吸収異方性膜の製造方法を説明する。

[0066] <塗布膜形成工程>

塗布膜形成工程は、上記着色組成物を基材上に塗布して塗布膜を形成する工程である。

上述した溶媒を含有する着色組成物を用いたり、着色組成物を加熱などによって熔融液などの液状物としたものを用いたりすることにより、基材上に着色組成物を塗布することが容易になる。

着色組成物の塗布方法としては、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコート法、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法

、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、ダイコーティング法、スプレー法、および、インクジェット法などの公知の方法が挙げられる。

本態様では、着色組成物が基材上に塗布されている例を示したが、これに限定されず、例えば、基材上に設けられた配向膜上に着色組成物を塗布してもよい。配向膜の詳細については後述する。

[0067] <配向工程>

配向工程は、塗布膜に含まれる液晶性成分を配向させる工程である。これにより、光吸収異方性膜が得られる。

配向工程は、乾燥処理を有していてもよい。乾燥処理によって、溶媒などの成分を塗布膜から除去することができる。乾燥処理は、塗布膜を室温下において所定時間放置する方法（例えば、自然乾燥）によって行われてもよいし、加熱および／または送風する方法によって行われてもよい。

ここで、着色組成物に含まれる液晶性成分は、上述した塗布膜形成工程または乾燥処理によって、配向する場合がある。例えば、着色組成物が溶媒を含む塗布液として調製されている態様では、塗布膜を乾燥して、塗布膜から溶媒を除去することで、光吸収異方性を持つ塗布膜（すなわち、光吸収異方性膜）が得られる。

乾燥処理が塗布膜に含まれる液晶性成分の液晶相への転移温度以上の温度により行われる場合には、後述する加熱処理は実施しなくてもよい。

[0068] 塗布膜に含まれる液晶性成分の液晶相への転移温度は、製造適性等の面から10～250℃が好ましく、25～190℃がより好ましい。上記転移温度が10℃以上であると、液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げるための冷却処理等が必要とならず、好ましい。また、上記転移温度が250℃以下であると、一旦液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の等方性液体状態にする場合にも高温を要さず、熱エネルギーの浪費、ならびに、基板の変形および変質等を低減できるため、好ましい。

[0069] 配向工程は、加熱処理を有することが好ましい。これにより、塗布膜に含

まれる液晶性成分を配向させることができるため、加熱処理後の塗布膜を光吸収異方性膜として好適に使用できる。

加熱処理は、製造適性等の面から10～250℃が好ましく、25～190℃がより好ましい。また、加熱時間は、1～300秒が好ましく、1～60秒がより好ましい。

[0070] 配向工程は、加熱処理後に実施される冷却処理を有していてもよい。冷却処理は、加熱後の塗布膜を室温（20～25℃）程度まで冷却する処理である。これにより、塗布膜に含まれる液晶性成分の配向を固定することができる。冷却手段としては、特に限定されず、公知の方法により実施できる。

以上の工程によって、光吸収異方性膜を得ることができる。

なお、本態様では、塗布膜に含まれる液晶性成分を配向する方法として、乾燥処理および加熱処理などを挙げているが、これに限定されず、公知の配向処理によって実施できる。

[0071] <他の工程>

光吸収異方性膜の製造方法は、上記配向工程後に、光吸収異方性膜を硬化させる工程（以下、「硬化工程」ともいう。）を有していてもよい。これにより、耐久性により優れた光吸収異方性膜が得られる。

硬化工程は、例えば、加熱および／または光照射（露光）によって実施される。このなかでも、硬化工程は光照射によって実施されることが好ましい。

硬化に用いる光源は、赤外線、可視光または紫外線など、種々の光源を用いることが可能であるが、紫外線であることが好ましい。また、硬化時に加熱しながら紫外線を照射してもよいし、特定の波長のみを透過するフィルタを介して紫外線を照射してもよい。

露光が加熱しながら行われる場合、露光時の加熱温度は、光吸収異方性膜に含まれる液晶性成分の液晶相への転移温度にもよるが、25～140℃であることが好ましい。

また、露光は、窒素雰囲気下で行われてもよい。ラジカル重合によって光

吸収異方性膜の硬化が進行する場合において、酸素による重合の阻害が低減されるため、窒素雰囲気下で露光することが好ましい。

[0072] 光吸収異方性膜の膜厚は、0.1～5.0 μm が好ましく、0.3～1.5 μm がより好ましい。着色組成物中の2色性色素化合物の濃度によるが、膜厚が0.1 μm 以上であると、優れた吸光度の光吸収異方性膜が得られ、膜厚が5.0 μm 以下であると、優れた透過率の光吸収異方性膜が得られる。

[0073] [積層体]

本発明の積層体は、基材と、上記基材上に形成された上記光吸収異方性膜と、を有する。本発明の積層体は、さらに上記光吸収異方性膜上に形成された $\lambda/4$ 板を有していてもよく、上記光吸収異方性膜上に形成された酸素遮断層を有していてもよい。また、本発明の積層体は上記 $\lambda/4$ 板と上記酸素遮断層の両方を有していてもよい。

また、本発明の積層体は、上記基材と上記光吸収異方性膜との間に配向膜を有することが好ましい。

以下、積層体を構成する各層について説明する。

[0074] <基材>

基材としては、光吸収異方性膜の用途に応じて選択することができ、例えば、ガラスおよびポリマーフィルムが挙げられる。基材の光透過率は、80%以上であるのが好ましい。

なお、基材が画像表示装置の基板を兼ねていてもよく、液晶表示装置としての機能層を含む積層体を兼ねていてもよい。例えば、後述する液晶表示装置の場合では、基材が、液晶セルのガラス基板を兼ねていてもよく、カラーフィルタまたは透明電極を含めた積層体を兼ねていてもよい。

[0075] 基材としてポリマーフィルムを用いる場合には、光学的等方性のポリマーフィルムを用いるのが好ましい。ポリマーの具体例および好ましい態様は、特開2002-22942号公報の[0013]段落の記載を適用できる。また、従来知られているポリカーボネートやポリスルホンのような複屈折の

発現しやすいポリマーであっても国際公開WO 00 / 2 6 7 0 5号公報に記載の分子を修飾することで発現性を低下させたものを用いることもできる。

[0076] <光吸収異方性膜>

光吸収異方性膜については、上述した通りであるので、その説明を省略する。

[0077] < $\lambda/4$ 板>

「 $\lambda/4$ 板」とは、 $\lambda/4$ 機能を有する板であり、具体的には、ある特定の波長の直線偏光を円偏光に（または円偏光を直線偏光に）変換する機能を有する板である。

$\lambda/4$ 板の具体例としては、例えば米国特許出願公開2015/0277006号などが挙げられる。

例えば、 $\lambda/4$ 板が単層構造である態様としては、具体的には、延伸ポリマーフィルム、または、支持体上に $\lambda/4$ 機能を有する光学異方性層を設けた位相差フィルム等が挙げられる。また、 $\lambda/4$ 板が複層構造である態様としては、具体的には、 $\lambda/4$ 板と $\lambda/2$ 板とを積層してなる広帯域 $\lambda/4$ 板が挙げられる。

$\lambda/4$ 板と光吸収異方性膜とは、接して設けられていてもよいし、 $\lambda/4$ 板と光吸収異方性膜との間に、他の層が設けられていてもよい。このような層としては、密着性担保のための粘着層または接着層が挙げられる。

[0078] <酸素遮断層>

本発明の積層体は、耐熱性を向上させる目的で酸素遮断層を有していてもよい。

「酸素遮断層」とは、酸素遮断機能のある酸素遮断膜であり、具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、セルロースエーテル、ポリアミド、ポリイミド、スチレン/マレイン酸共重合体、ゼラチン、塩化ビニリデン、および、セルロースナノファイバー、などの有機化合物を含む層が挙げられる。

- [0079] なお、本明細書において酸素遮断機能とは、酸素を全く通さない状態に限らず、目的の性能に応じて若干酸素を通す状態も含む。
- [0080] また、金属化合物からなる薄層（金属化合物薄層）も挙げられる。金属化合物薄層の形成方法は、目的の薄層を形成できる方法であればいかなる方法でも用いることができる。例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、および、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法などが適しており、具体的には特許第3400324号、特開2002-322561号、特開2002-361774号各公報記載の形成方法を採用することができる。
- [0081] 金属化合物薄層に含まれる成分は、酸素遮断機能を発揮できるものであれば特に限定されないが、例えば、Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、またはTa等から選ばれる1種以上の金属を含む酸化物、窒化物もしくは酸化窒化物などを用いることができる。これらの中でも、Si、Al、In、Sn、ZnおよびTiから選ばれる金属の酸化物、窒化物もしくは酸化窒化物が好ましく、特に、Si、Al、SnおよびTiから選ばれる金属酸化物、窒化物もしくは酸化窒化物が好ましい。これらは、副次的な成分として他の元素を含有してもよい。
- [0082] また酸素遮断層は、例えば米国特許第6413645号公報、特開2015-226995号公報、特開2013-202971号公報、特開2003-335880号公報、特公昭53-12953号公報、特開昭58-217344号公報、に記載されているように、上記の有機素材を含む層と金属化合物薄層の積層した形態であってもよいし、国際公開2011/11836号公報、特開2013-248832号公報、特許第3855004号公報、に記載されているように、有機化合物と無機化合物とをハイブリッドした層であってもよい。
- [0083] 本発明の積層体が上記 $\lambda/4$ 板を有し、 $\lambda/4$ 板が支持体上に $\lambda/4$ 機能を有する光学異方性層を設けた位相差フィルムである場合、上記酸素遮断層が $\lambda/4$ 機能を有する光学異方性層の配向膜を兼ねてもよい。そのような場

合、ポリビニルアルコール、ポリアミド、またはポリイミドを含む酸素遮断層であることが好ましい。

[0084] 酸素遮断層の膜厚は、有機化合物を含む層の場合は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。金属化合物薄層の場合は、酸素遮断層の膜厚は、 $5 \text{nm} \sim 500 \text{nm}$ が好ましく、 $10 \text{nm} \sim 200 \text{nm}$ がより好ましい。

[0085] なお、積層体に高熱がかかる状況で、酸素遮断層を有していれば効果を発揮するため、高熱がかかる状況の後に除去し、その後別の層を形成してもよい。

[0086] <配向膜>

本発明の積層体は、基材と光吸収異方性膜との間に、配向膜を有してもよい。

配向膜は、配向膜上において本発明の着色組成物に含まれる液晶性成分を所望の配向状態とすることができるのであれば、どのような層でもよい。

有機化合物（好ましくはポリマー）の膜表面へのラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュアプロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。なかでも、本発明では、配向膜のプレチルト角の制御し易さの点からはラビング処理により形成する配向膜が好ましく、配向の均一性の点からは光照射により形成する光配向膜も好ましい。

[0087] （ラビング処理配向膜）

ラビング処理により形成される配向膜に用いられるポリマー材料としては、多数の文献に記載があり、多数の市販品を入手することができる。本発明においては、ポリビニルアルコールまたはポリイミド、または、その誘導体が好ましく用いられる。配向膜については国際公開WO 01/88574 A

1号公報の43頁24行～49頁8行の記載を参照することができる。配向膜の厚さは、0.01～10 μ mであることが好ましく、0.01～1 μ mであることがより好ましい。

[0088] (光配向膜)

光照射により形成される配向膜に用いられる光配向材料としては、多数の文献等に記載がある。本発明においては、例えば、特開2006-285197号公報、特開2007-76839号公報、特開2007-138138号公報、特開2007-94071号公報、特開2007-121721号公報、特開2007-140465号公報、特開2007-156439号公報、特開2007-133184号公報、特開2009-109831号公報、特許第3883848号、特許第4151746号に記載のアゾ化合物、特開2002-229039号公報に記載の芳香族エステル化合物、特開2002-265541号公報、特開2002-317013号公報に記載の光配向性単位を有するマレイミドおよび／またはアルケニル置換ナジイミド化合物、特許第4205195号、特許第4205198号に記載の光架橋性シラン誘導体、特表2003-520878号公報、特表2004-529220号公報、または、特許第4162850号に記載の光架橋性ポリイミド、ポリアミドもしくはエステルが好ましい例として挙げられる。より好ましくは、アゾ化合物、光架橋性ポリイミド、ポリアミド、または、エステルである。

[0089] 上記材料から形成した光配向膜に、直線偏光または非偏光照射を施し、光配向膜を製造する。

本明細書において、「直線偏光照射」「非偏光照射」とは、光配向材料に光反応を生じせしめるための操作である。用いる光の波長は、用いる光配向材料により異なり、その光反応に必要な波長であれば特に限定されるものではない。光照射に用いる光のピーク波長は、200～700nmが好ましく、光のピーク波長が400nm以下の紫外光がより好ましい。

[0090] 光照射に用いる光源は、通常使われる光源、例えばタングステンランプ、

ハロゲンランプ、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀ランプ、水銀キセノンランプおよびカーボンアークランプ等のランプ、各種のレーザー [例、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザーおよびYAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）レーザー]、発光ダイオード、ならびに、陰極線管などを挙げることができる。

[0091] 直線偏光を得る手段としては、偏光板（例えば、ヨウ素偏光板、2色色素偏光板、および、ワイヤーグリッド偏光板）を用いる方法、プリズム系素子（例えば、グラントムソンプリズム）もしくはブリュスター角を利用した反射型偏光子を用いる方法、または、偏光を有するレーザー光源から出射される光を用いる方法が採用できる。また、フィルタまたは波長変換素子等を用いて必要とする波長の光のみを選択的に照射してもよい。

[0092] 照射する光は、直線偏光の場合には、配向膜に対して上面、または裏面から配向膜表面に対して垂直、または斜めから光を照射する方法が採用される。光の入射角度は、光配向材料によって異なるが、 $0\sim 90^\circ$ （垂直）が好ましく、 $40\sim 90^\circ$ がより好ましい。

非偏光の場合には、配向膜に対して、斜めから非偏光を照射する。その入射角度は、 $10\sim 80^\circ$ が好ましく、 $20\sim 60^\circ$ がより好ましく、 $30\sim 50^\circ$ がさらに好ましい。

照射時間は、1分～60分が好ましく、1分～10分がより好ましい。

[0093] パターン化が必要な場合には、フォトマスクを用いた光照射をパターン作製に必要な回数施す方法、または、レーザー光走査によるパターンの書き込みによる方法を採用できる。

[0094] <用途>

本発明の積層体は、偏光素子（偏光板）として使用でき、例えば直線偏光板または円偏光板として使用できる。

本発明の積層体が上記入／4板などの光学異方性層を有さない場合には、積層体は直線偏光板として使用できる。一方、本発明の積層体が上記入／4

板を有する場合には、積層体は円偏光板として使用できる。

[0095] [画像表示装置]

本発明の画像表示装置は、上述した光吸収異方性膜または上述した積層体を有する。

本発明の画像表示装置に用いられる表示素子は特に限定されず、例えば、液晶セル、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「EL」と略す。）表示パネル、および、プラズマディスプレイパネル等が挙げられる。

これらのうち、液晶セルまたは有機EL表示パネルであるのが好ましく、液晶セルであるのがより好ましい。すなわち、本発明の画像表示装置としては、表示素子として液晶セルを用いた液晶表示装置、表示素子として有機EL表示パネルを用いた有機EL表示装置であるのが好ましく、液晶表示装置であるのがより好ましい。

[0096] <液晶表示装置>

本発明の画像表示装置の一例である液晶表示装置としては、上述した光吸収異方性膜と、液晶セルと、を有する態様が好ましく挙げられる。より好適には、上述した積層体（ただし、 $\lambda/4$ 板を含まない）と、液晶セルと、を有する液晶表示装置である。

なお、本発明においては、液晶セルの両側に設けられる光吸収異方性膜（積層体）のうち、フロント側の偏光素子として本発明の光吸収異方性膜（積層体）を用いるのが好ましく、フロント側およびリア側の偏光素子として本発明の光吸収異方性膜（積層体）を用いるのがより好ましい。

以下に、液晶表示装置を構成する液晶セルについて詳述する。

[0097] (液晶セル)

液晶表示装置に利用される液晶セルは、VA (Vertical Alignment) モード、OCB (Optical Compensated Bend) モード、IPS (In-Plane-Switching) モード、またはTN (Twisted Nematic) モードであることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60~120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT (Thin Film Transistor) 液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4)SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。また、PVA(Patterned Vertical Alignment)型、光配向型(Optical Alignment)、およびPSA(Polymer-Sustained Alignment)のいずれであってもよい。これらのモードの詳細については、特開2006-215326号公報、および特表2008-538819号公報に詳細な記載がある。

IPSモードの液晶セルは、棒状液晶分子が基板に対して実質的に平行に配向しており、基板面に平行な電界が印加することで液晶分子が平面的に応答する。IPSモードは電界無印加状態で黒表示となり、上下一対の偏光板の吸収軸は直交している。光学補償シートを用いて、斜め方向での黒表示時の漏れ光を低減させ、視野角を改良する方法が、特開平10-54982号公報、特開平11-202323号公報、特開平9-292522号公報、特開平11-133408号公報、特開平11-305217号公報、および、特開平10-307291号公報などに開示されている。

[0098] <有機EL表示装置>

本発明の画像表示装置の一例である有機EL表示装置としては、例えば、視認側から、光吸収異方性膜と、 $\lambda/4$ 板と、有機EL表示パネルと、をこの順で有する態様が好適に挙げられる。

より好適には、視認側から、 $\lambda/4$ 板を有する上述した積層体と、有機EL表示パネルと、をこの順に有する態様である。この場合には、積層体は、視認側から、基材、必要に応じて設けられる配向膜、光吸収異方性膜、および、 $\lambda/4$ 板の順に配置されている。

また、有機EL表示パネルは、電極間（陰極および陽極間）に有機発光層（有機エレクトロルミネッセンス層）を挟持してなる有機EL素子を用いて構成された表示パネルである。有機EL表示パネルの構成は特に制限されず、公知の構成が採用される。

実施例

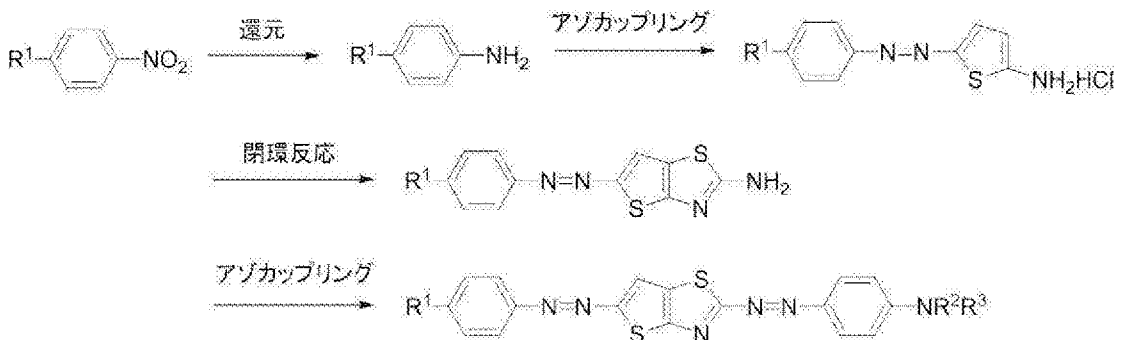
[0099] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容および処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0100] [2色性色素化合物の合成]

実施例および比較例の着色組成物に用いる2色性色素化合物は、以下のルートで合成した。

[0101] <2色性色素化合物D1>

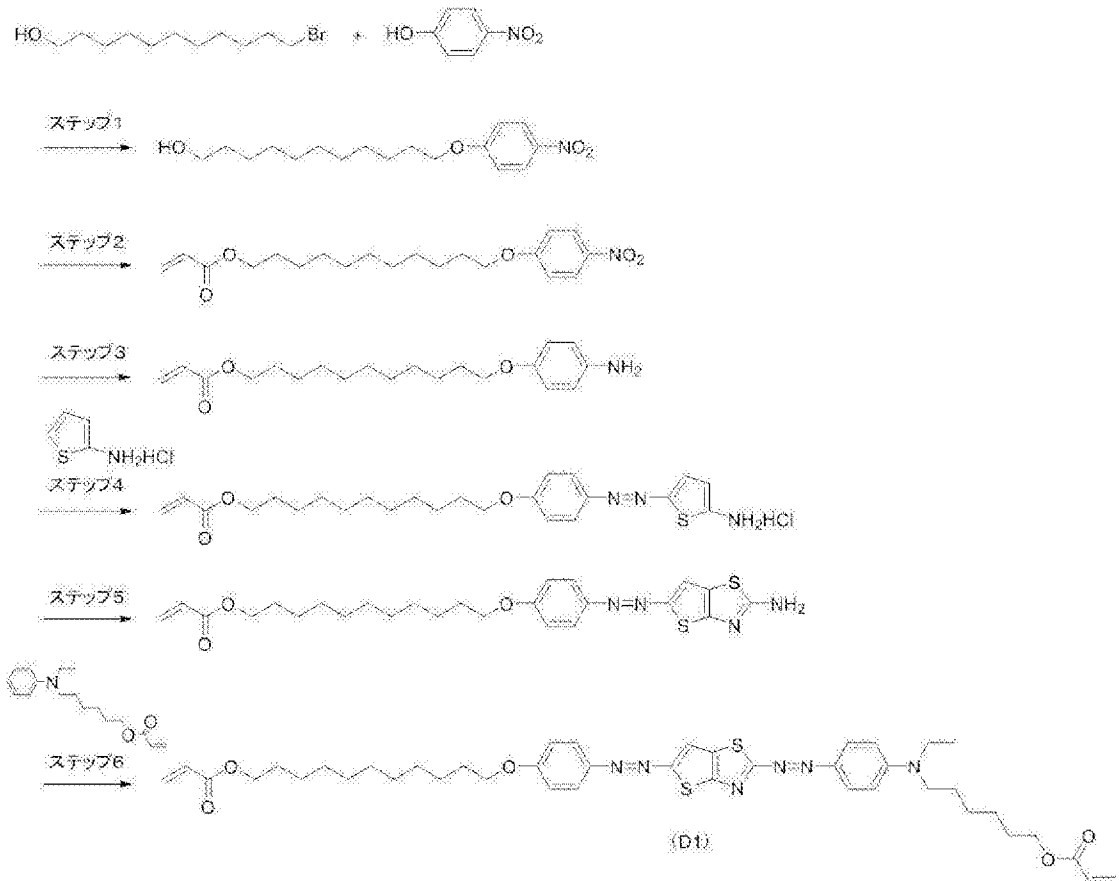
[0102] [化10]



[0103] <2色性色素化合物(D1)>

以下のステップに従い、2色性色素化合物(D1)を合成した。

[0104] [化11]



[0105] (ステップ1～ステップ3)

4-ニトロフェノール27.8g(200mmol)、11-ブロモウンデカノール50.2g(200mmol)、炭酸カリウム30.4g(220mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)150mlに溶解させ、得られた溶液を外設105℃で2時間攪拌した。溶液を室温まで降温し、酢酸エチル・10%塩化アンモニウム水溶液で分液洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し白色固体を得た。

次に、この固体にDMAc150mlに添加し、得られた溶液を氷浴下で攪拌した。反応系の温度を15℃以下に維持してアクリル酸クロライド18.1gを溶液に滴下し、滴下後に室温で1時間攪拌した。得られた溶液に対して酢酸エチル・10%塩化アンモニウム水溶液を添加して、分液洗浄した。

。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し黄色固体（A）を得た。

別途、Fe粉末89.4g（1.6mol）、塩化アンモニウム8.9g（166mmol）、2-プロパノール210ml、および、水88mlを混ぜ、得られた溶液を外設105で還流させた。この還流させた系内へ、2-プロパノール88mlに加熱溶解させた黄色固体（A）を滴下した。滴下終了後、還流下、30分反応させた。溶液を室温まで降温後、セライトろ過により鉄粉を除去し、ろ液を酢酸エチル・水で分液し、有機層を水で3回洗浄した。

有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮した。カラムで精製し、目的のアニリン誘導体を8.1gで得た（3ステップ収率12%）。

NMRデータ（DMSO-d₆） δ ：1.20-1.38（m、14H）、1.50-1.70（m、4H）4.20（d、2H）、3.80（t、2H）、4.00（t、2H）、4.50-4.70（brs、2H）、5.80-5.85（d、1H）、6.10-6.15（dd、1H）、6.38-6.43（d、1H）、6.50（d、2H）、6.60（d、2H）

[0106]（ステップ4）

2-アミノチオフェン塩酸塩は文献記載（Journal of Medicinal Chemistry、2005年、第48巻、5794ページ）の方法に従い、2-ニトロチオフェン（和光純薬製）より合成した。

ステップ3で得られたアニリン誘導体6.0g（17.9mmol）を12mol/L塩酸15ml、水30mlおよびTHF（テトラヒドロフラン）30mlの混合液に添加し、内温5℃以下となるよう冷却し、得られた溶液に、亜硝酸ナトリウム（和光純薬製）1.4gを水9mlに溶解させた溶液を滴下した。得られた溶液を内温5℃以下で1時間攪拌し、ジアゾニウム溶液を調製した。

次に、2-アミノチオフェン塩酸塩2.4g（17.9mmol）を水12ml、塩酸6ml中に溶解させて得られた溶液に、上記で調製したジアゾ

ニウム溶液を、内温0℃にて滴下した。反応液を室温にまで上昇させて、2時間攪拌した。

析出した固体をろ別、乾燥させて、橙色固体の目的物を6.5g得た。

NMRデータ (DMSO-d6) δ : 1.20–1.38 (m, 14H)、1.50–1.70 (m, 4H) 4.20 (d, 2H)、3.90 (t, 2H)、4.00 (t, 2H)、5.80–5.85 (d, 1H)、6.10–6.15 (dd, 1H)、6.38–6.43 (d, 1H)、6.78 (s, 1H) 7.00 (d, 2H)、7.42 (d, 2H)、7.85 (s, 1H)

[0107] (ステップ5)

ステップ4で得られた橙色固体6.0g (12.4mmol) を酢酸100mlに懸濁溶解させ、得られた溶液に、室温下でチオシアン酸ナトリウム1.5g (18.6mmol) 加えた。得られた溶液を水冷し、内温を20℃以下に維持しながら臭素2.0g (24.8mmol) を滴下した。

得られた溶液を室温で2時間攪拌後、水を100ml加え、得られた固体をろ別、乾燥させて、黒色固体の目的物を6.1g得た。

NMRデータ (DMSO-d6) δ : 1.20–1.38 (m, 14H)、1.50–1.70 (m, 4H) 4.00–4.20 (t×2, 4H)、5.90–5.95 (d, 1H)、6.10–6.15 (dd, 1H)、6.38–6.43 (d, 1H)、6.78 (s, 1H) 7.00 (d, 2H)、7.60–7.70 (d, 2H)、7.90 (s, 1H)、8.10 (brs, 2H)

[0108] (ステップ6)

ステップ5で得られた黒色固体5.0g (10.0mmol) を塩酸6mlと酢酸6mlに添加し、氷冷下、得られた溶液に、亜硝酸ナトリウム0.72g (10.5mmol) の水溶液5mlを0℃以下で滴下し、1時間攪拌後に0.52mgのアミド硫酸を添加しジアゾニウム溶液を得た。

N-エチル-N-(6-アクリロイルオキシヘキシル) アニリン2.8g

の10mlメタノール溶液を0℃以下に維持しながら、ジアゾニウム溶液を滴下した。得られた溶液を室温まで昇温させ、1時間攪拌後、水を30ml添加し得られた固体をろ別した。カラムにより精製し、下記式(D1)で表される黒紫色固体の化合物を0.51g得た。

なお、N-エチル-N-(6-アクリロイルオキシヘキシル)アニリンは、N-エチルアニリンを原料にして、米国特許第7601849号および公知の方法により合成した。

NMRデータ(CDCI₃) δ: 1.20-1.50 (m, 21H)、1.60-1.90 (m, 8H) 3.40 (t, 2H)、3.50 (t, 2H)、4.05 (t, 2H)、4.10 (t, 2H)、4.20 (t, 2H)、5.80-5.85 (d, 2H)、6.10-6.15 (dd, 2H)、6.38-6.43 (d×2, 2H)、6.70 (d, 2H)、7.00 (d, 2H)、7.82 (s, 1H) 7.88 (d, 2H)、7.95 (d, 2H)

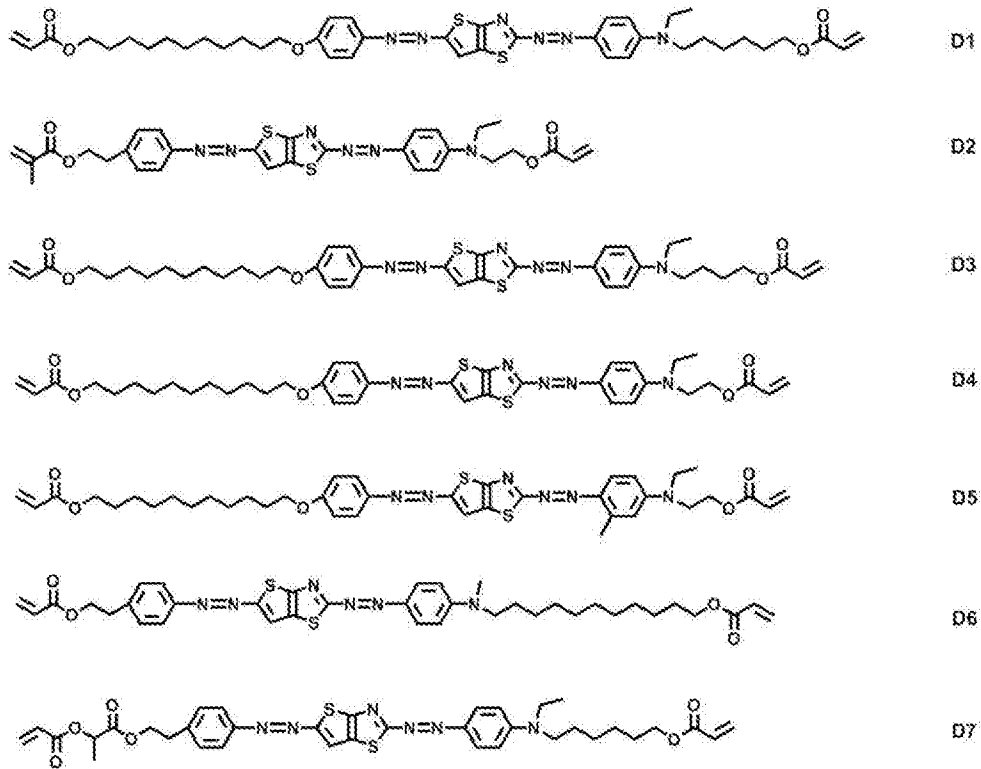
[0109] <2色性色素化合物D2~D14>

2色性色素化合物D2~D14は、上記2色性色素化合物D1と同様の方法にて製造した。

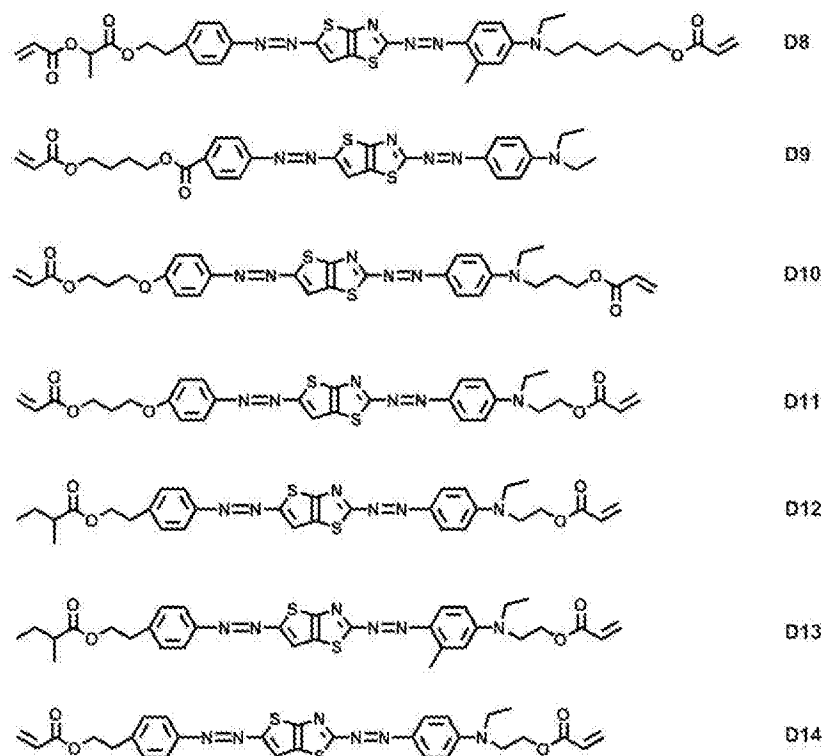
[0110] 以下において2色性色素化合物D1~D14の構造を示す。

[0111]

[化12]



[0112] [化13]



[0113] [実施例 1]

以下のようにして作製した配向膜 P I 上に、着色組成物 1（後述する第 1 表参照）を塗布して実施例 1 の光吸収異方性膜を作製した。

[0114] <配向膜の作製>

ガラス基材（セントラル硝子社製、青板ガラス、サイズ 300 mm × 300 mm、厚み 1.1 mm）をアルカリ洗剤で洗浄し、次いで純水を注いだ後、ガラス基材を乾燥させた。

下記の配向膜形成用組成物 1 を # 4 のバーを用いて乾燥後のガラス基材上に塗布し、塗布した配向膜形成用組成物 1 を 80 °C で 15 分間乾燥後、250 °C で 1 時間加熱して、ガラス基材上に塗布膜を形成した。

得られた塗布膜にラビング処理（ローラーの回転数：1000 回転 / スペーサー厚 2.6 mm、ステージ速度 1.8 m / 分）を 1 回施して、ガラス基材上に配向膜 P I を作製した。

[0115] -----

配向膜形成用組成物 1 の組成

・ SE-130（製品名、日産化学社製）	2.0 質量部
・ N-メチルピロリドン	98.0 質量部

[0116] <光吸収異方性膜の作製>

得られた配向膜 P I 上に、スピンコーターを用いて回転速度 500 回転 / 10 秒の条件にて、着色組成物 1（後述する第 1 表参照）をスピンコートして、塗布膜を形成した。塗布膜を 25 °C で 30 秒間乾燥させた後、さらに 120 °C で 15 秒間加熱した。続いて、塗布膜を室温になるまで冷却した後、高圧水銀灯を用いて照度 27 mW / cm² の照射条件で 55 秒間照射することにより（25 °C 環境下での照射、照射量 1.5 J / cm²）、実施例 1 の光吸収異方性膜を配向膜 P I 上に作製した。

[0117] [実施例 2]

以下のようにして作製した配向膜上に、着色組成物 2（後述する第 1 表参

照) を用いて作製した実施例 2 の光吸収異方性膜を作製した。

[0118] <配向膜の作製>

ガラス基材 (セントラル硝子社製、青板ガラス、サイズ 300 mm × 300 mm、厚み 1.1 mm) をアルカリ洗剤で洗浄し、次いで純水を注いだ後、ガラス基材を乾燥させた。

下記の配向膜形成用組成物 2 を # 12 のバーを用いて乾燥後のガラス基材上に塗布し、塗布した配向膜形成用組成物 2 を 110 °C で 2 分間乾燥して、ガラス基材上に塗布膜を形成した。

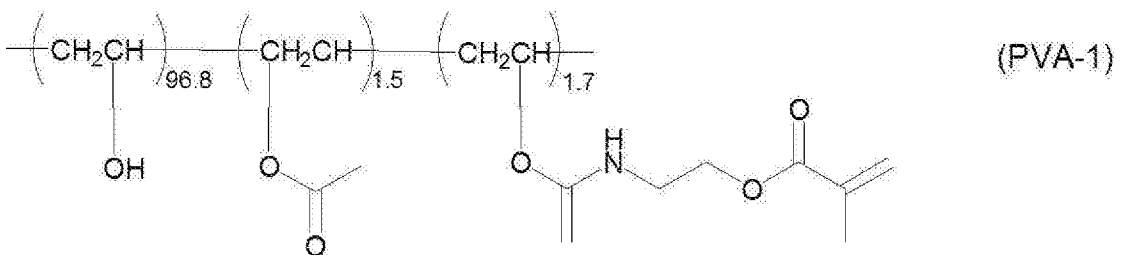
得られた塗布膜にラビング処理 (ローラーの回転数: 1000 回転/スパーサー厚 2.9 mm、ステージ速度 1.8 m/分) を 1 回施して、ガラス基材上に配向膜 PVA を作製した。

[0119] -----

配向膜形成用組成物 2 の組成

- ・変性ビニルアルコール (下記式 (PVA-1) 参照) 2.00 質量部
- ・水 74.08 質量部
- ・メタノール 23.86 質量部
- ・光重合開始剤 (イルガキュア 2959、BASF 社製) 0.06 質量部

[0120] [化14]



[0121] 上記式 (PVA-1) における繰り返し単位に付された数値は、各繰り返し単位のモル比率を表す。

[0122] <光吸収異方性膜の作製>

得られた配向膜PVA上に、着色組成物2（後述する第1表参照）を、スピナーを用いて、回転速度1000回転/10秒の条件でスピナーコートして塗布膜を形成した。塗布膜を25℃で30秒間乾燥させた後、さらに170℃で15秒間加熱した。続いて、塗布膜を室温になるまで冷却した後、高圧水銀灯を用いて照度27mW/cm²の照射条件で48秒間照射することにより（60℃環境下での照射、照射量1.3J/cm²）、実施例2の光吸収異方性膜を配向膜PVA上に作製した。

[0123] [実施例3～8、比較例1～2]

実施例3の光吸収異方性膜は、第1表に示す組成の着色組成物3を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第1表に示す条件にした以外は、実施例2と同様にして作製した。

実施例4の光吸収異方性膜は、第1表に示す組成の着色組成物4を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第1表に示す条件にした以外は、実施例1と同様にして作製した。

実施例5の光吸収異方性膜は、基材にポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名「コスモシャイン」、東洋紡社製、表中「PET」と略記する）を用い、第1表に示す組成の着色組成物5を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第1表に示す条件にした以外は、実施例2と同様にして作製した。

実施例6の光吸収異方性膜は、基材にポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、第1表に示す組成の着色組成物6を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第1表に示す条件にした以外は、実施例2と同様にして作製した。

実施例7の光吸収異方性膜は、第1表に示す組成の着色組成物7を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第1表に示す条件にした以外は、実施例2と同様にして作製した。

実施例8の光吸収異方性膜は、第1表に示す組成の着色組成物8を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第1表に示す条件に

した以外は、実施例 2 と同様にして作製した。

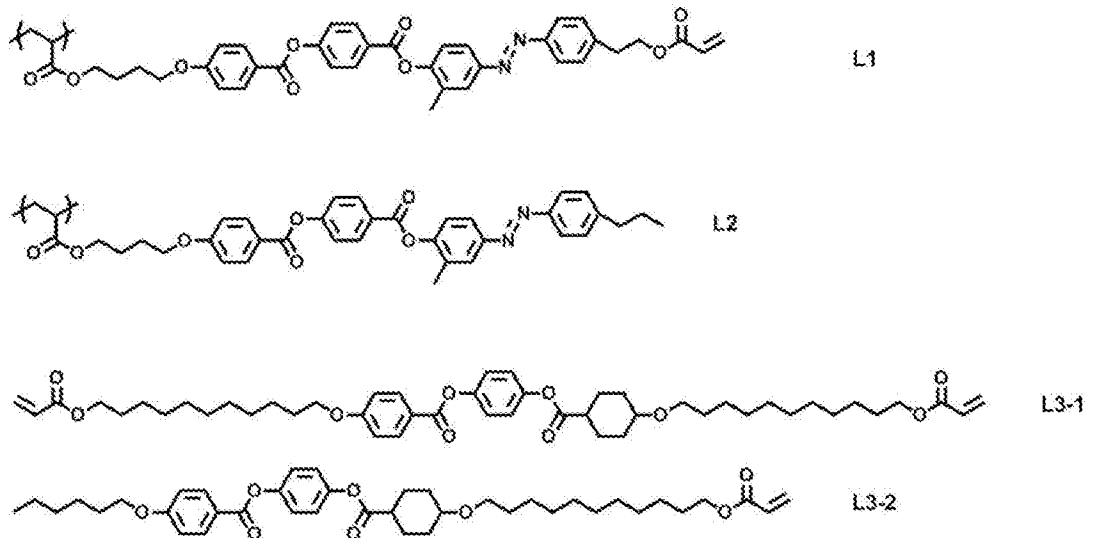
比較例 1 の光吸収異方性膜は、基材にポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、第 1 表に示す組成の着色組成物 9 を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第 1 表に示す条件にした以外は、実施例 2 と同様にして作製した。

比較例 2 の光吸収異方性膜は、第 1 表に示す組成の着色組成物 10 を用い、光吸収異方性膜の作製における露光条件（照射条件）を第 1 表に示す条件にした以外は、実施例 2 と同様にして作製した。

[0124] 第 1 表中、「CPO」は、シクロペンタノンを意味する。また、「Irg-819」はイルガキュア 819（BASF 社製）を意味し、「OXE-01」はイルガキュア OXE-01（BASF 社製）を意味する。

[0125] 第 1 表中の液晶性化合物 L1～L2 の構造を以下に示す。なお、第 1 表中の液晶性化合物 L3 は、下記構造の液晶性化合物 L3-1 と、下記構造の液晶性化合物 L3-2 と、を質量比（L3-1：L3-2）で 75：25 となるように混合した混合物である。

[0126] [化15]



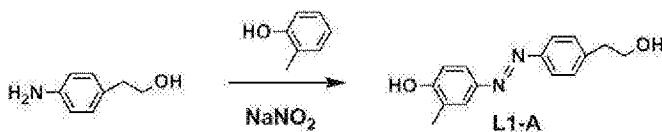
[0127] ここで、液晶性化合物 L1～L2 は、以下のようにして合成した。

[0128] <液晶性化合物 L1 の合成>

下記ステップ 1～3 に従い、液晶性化合物 L1 を合成した。

[0129] (ステップ1)

[0130] [化16]



[0131] 4-(2-ヒドロキシエチル)アニリン 20 g を、濃塩酸 37 mL および水 300 mL に溶解させ、外設 0°C で 30 分攪拌した。外設 0°C で内温を 10°C 以下に維持して、得られた溶液に、亜硝酸ナトリウム 10.4 g を水 80 mL に溶解させた溶液を滴下した。内温 10°C 以下で 20 分攪拌し、ジアゾニウム溶液を調製した。

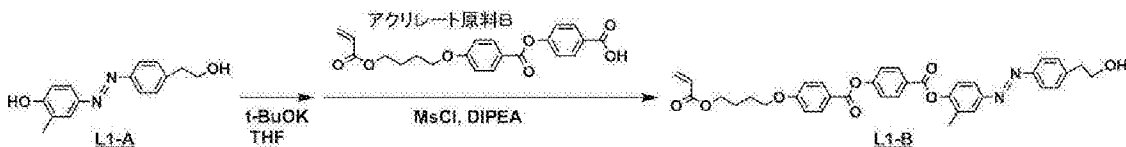
また、水酸化ナトリウム 18.6 g を水 500 mL に溶解させ、得られた溶液に *o*-メチルフェノール 16.2 g を滴下し、外設 0°C で 10 分攪拌し、カプラー溶液を調製した。

次いで、調製したカプラー溶液に、上記で調製したジアゾニウム溶液を、内温 10°C 以下を維持して滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した。

次いで、希塩酸水を用いて pH が 8~9 になるまで中和し、固体を析出させた。析出した固体を濾別し、水で洗浄後、40°C で乾燥し、黄色固体 L1-A を 35 g 得た。

[0132] (ステップ2)

[0133] [化17]



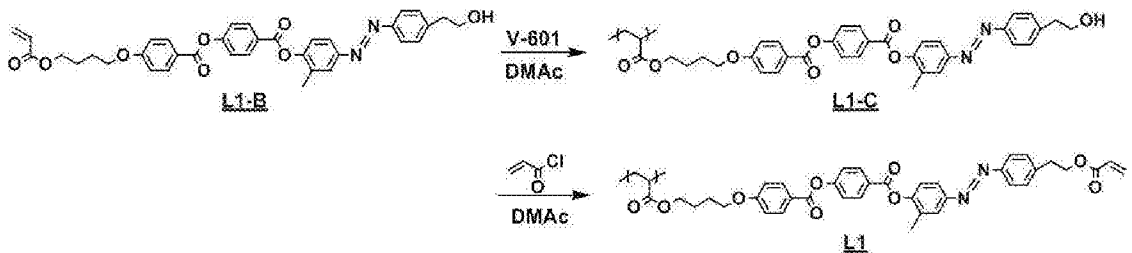
[0134] 35 g のアクリレート原料 B をテトラヒドロフラン (THF) 400 mL に溶解させ、得られた溶液に、メタンスルホニルクロライド 10.66 g を添加した。外設 0°C で 5 分攪拌し、内温 10°C 以下を維持して、ジイソプロピルエチルアミン 12.03 g を滴下した。内温 10°C 以下で 30 分攪拌し、アクリレート原料溶液を調製した。

次いで、*t*-ブトキシカリウム 11.36 g と THF 200 mL を外設 0

℃で攪拌し、内温10℃以下を維持して、得られた溶液に、THF 200 mLに黄色固体L1-Aを19.88 g溶解させた溶液を、滴下した。反応液を室温で1時間攪拌後、メタノール100 mLと水1000 mLを加えて晶析した。得られた固体を、外設80℃で酢酸エチル500 mLに溶解させ、n-ヘキサン550 mLを加え、室温まで降温することで、固体を析出させた。得られた固体をn-ヘキサンで洗浄し、室温で乾燥することで、黄色固体L1-Bを32 g得た。

[0135] (ステップ3)

[0136] [化18]



[0137] 31.13 gの黄色固体L1-Bをジメチルアセトアミド125 mLに溶解させ、窒素を流しながら1時間攪拌した。得られた溶液を外設90℃で加熱し、重合開始剤V-601を0.52 gのジメチルアセトアミド10 mL溶液を添加し、2時間加熱した。重合開始剤の添加と外設90℃での2時間加熱を2回繰り返し、黄色固体L1-Bを重合させた。反応終了後、反応液を100℃で2時間加熱した。その後、内温を60℃まで下げ、ジメチルアセトアミド125 mLを添加した。

次いで、反応液を外設0℃で冷却し、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.2 gを添加し、内温15℃以下を維持してアクリル酸クロライド45.6 gを滴下した。室温で2時間反応後、反応液に酢酸エチル500 mLを添加し、得られた溶液をメタノール2000 mLに滴下してポリマー固体を析出させた。濾別したポリマー固体をメタノールで洗浄し、室温で乾燥し、黄色固体の液晶性化合物L1を31.6 g得た。得られた液晶性化合物L1をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で分析したところ、数平均分子量(Mn)は9000であり、重量平均分子量(Mw)は19000(

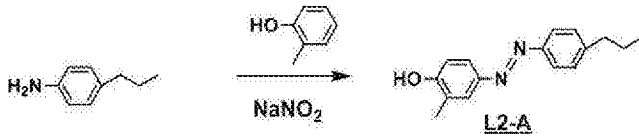
いずれもポリスチレン換算)であった。

[0138] <液晶性化合物L 2の合成>

下記ステップ1～3に従い、液晶性化合物L 2を合成した。

[0139] (ステップ1)

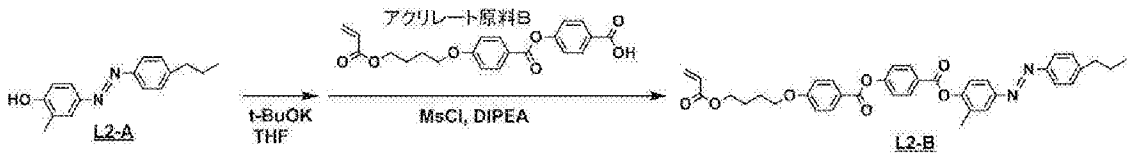
[0140] [化19]



[0141] 原料の4-(2-ヒドロキシエチル)アニリンを4-プロピルアニリンに変更した以外は、黄色固体L 1-Aの合成と同様の方法で、黄色固体L 2-Aを合成した。

[0142] (ステップ2)

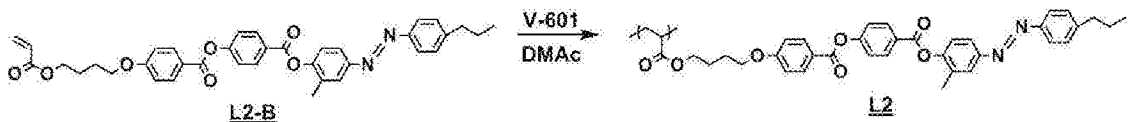
[0143] [化20]



[0144] 原料の黄色固体L 1-Aを黄色固体L 2-Aに変更した以外は、黄色固体L 1-Bの合成と同じ方法で、黄色固体L 2-Bを合成した。

[0145] (ステップ3)

[0146] [化21]

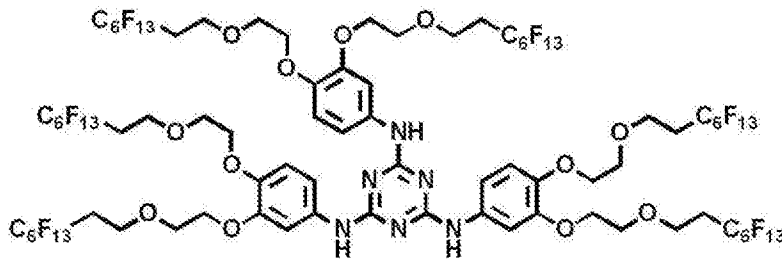


[0147] 30gの黄色固体L 2-Bを、ジメチルアセトアミド120mLに溶解させ、窒素を流しながら1時間攪拌した。得られた溶液を外設90℃で加熱し、重合開始剤V-601を0.60のジメチルアセトアミド10mL溶液を添加し、2時間加熱した。重合開始剤の添加と外設90℃での2時間加熱を2回繰り返し、黄色固体L 2-Bを重合させた。反応終了後、反応液を100℃で2時間加熱した。その後、内温を60℃まで下げ、反応液に酢酸エチル150mLを添加し、得られた溶液をメタノール2000mLに滴下して

ポリマー固体を析出させた。濾別したポリマー固体をメタノールで洗浄し、室温で乾燥し、黄色固体の液晶性化合物L2を29g得た。得られた液晶性化合物L2をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で分析したところ、数平均分子量(Mn)は6600であり、重量平均分子量(Mw)は14000(いずれもポリスチレン換算)であった。

[0148] 第1表中の界面改良剤F1の構造を以下に示す。

[0149] [化22]



(F1)

[0150] [評価試験]

<2色性色素化合物の反応率の測定>

実施例および比較例の各光吸収異方性膜を1cm×1cmの大きさにカットし、テトラヒドロフラン1mlで抽出した。抽出液をHPLC(高速液体クロマトグラフィー、東ソー社製、ODS-80Ts)によって解析して、未反応の2色性色素化合物の面積値(A1)を得た。同様に未露光状態の光吸収異方性膜をHPLCによって解析し、未反応の2色性色素化合物の面積値(A0)を得た。下記式に従い、露光前後での2色性色素化合物の反応率を算出した。なお、2色性色素化合物が2種類以上含まれている場合には、1種類ずつの反応率を算出した。評価結果を下記第1表に示す。

$$\text{反応率 (\%)} = [(A0 - A1) / A0] \times 100$$

[0151] [評価結果]

以上の評価試験の結果を第1表に示す。

[0152]

[表1]

第1表	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
着色組成物の種類	着色組成物1	着色組成物2	着色組成物3	着色組成物4	着色組成物5	着色組成物6	着色組成物7	着色組成物8	着色組成物9	着色組成物10
基材	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	PET	PET	ガラス	ガラス	PET	ガラス
配向膜	PI	PVA	PVA	PI	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
液晶性化合物	質量部	L1	L1	L2	L3	L2	L1	L1	L1	L1
	色素1	3.75	3.21	2.78	3.21	2.78	3.21	2.78	3.75	2.78
	質量部	D1	D3	D4	D6	D4	D7	D10	D12	D14
	2色性色素化合物	1.24	1.73	0.92	1.73	0.92	1.24	0.92	1.24	0.92
	色素2	D2		D5		D5	D8	D11	D13	D2
着色組成物の組成	質量部	1.70	1.27	1.27	1.27	1.71	1.73	1.27	1.70	1.27
	重合開始剤	Irg-819	Irg-819	Irg-819	Irg-819	Irg-819	OXE-01	OXE-01	Irg-819	Irg-819
	質量部	0.28	0.24	0.21	0.24	0.21	0.28	0.24	0.28	0.21
	界面改良剤	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F1
	質量部	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
露光条件	溶媒	CPO	クロホルム	クロホルム	クロホルム	CPO	クロホルム	クロホルム	CPO	クロホルム
	質量部	93.00	84.80	94.80	94.80	93.00	94.80	94.80	93.00	94.80
	照射量(J/cm ²)	1.5	1.3	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評価結果(反応率)	温度(°C)	25	60	60	60	80	80	80	80	80
	色素1	60	65	60	45	15		2	0	0
	色素2	45	—	60	—	20	5	1	0	0

[0153] 第1表に示すように、上述した式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物を含有する着色組成物を用いることで、光吸収異方性膜に含まれる2色性色素化合物が反応(重合)していることが示された(実施例1~8)。この結果から、着色組成物の硬化性が向上して、光吸収異方性膜の耐久性が優れたものになることが推測される。

なお、実施例1の着色組成物は、上述した式(1D)に該当しない2色性色素化合物D2(式(1D)におけるM¹およびM²の主鎖の原子の数がいずれも4個未満)を含有する。実施例1においては、上述した式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物D1の作用により、反応性に劣る2色性色素化合物D2が重合したと考えられる。

また、実施例1~8の対比によれば、上述した式(1D)におけるM¹およびM²の少なくとも一方の主鎖の原子の数が7個以上であることで、光吸収異方性膜に含まれる2色性色素化合物がより反応(重合)していることが示された(実施例1~7)。

一方、比較例1および2は、上述した式(1D)におけるM¹およびM²の主鎖の原子の数がいずれも4個未満であるため、光吸収異方性膜に含まれる2色性色素化合物が全く反応(重合)していないことが示された。この結果から、着色組成物の硬化性が不十分となり、光吸収異方性膜の耐久性が劣ることが推測される。

[0154] [実施例9]

実施例2で用いた配向膜PVA上に、下記組成の着色組成物11を、スピコーターを用いて、回転速度1000回転/10秒の条件でスピコートして塗布膜を形成した。塗布膜を25℃で30秒間乾燥させた後、さらに130℃で15秒間加熱した。続いて、塗布膜を室温になるまで冷却し、光吸収異方性膜を得た。得られた光吸収異方性膜をテトラヒドロフランにて抽出したところ、残膜は透明であった。

一方、同様にして得た光吸収異方性膜を、高圧水銀灯を用いて照度27 mW/cm²の照射条件で60秒間照射した(60℃環境下での照射、照射量1

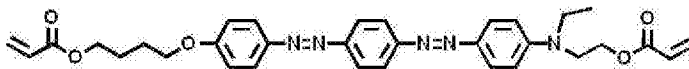
・ 6 J / c m²) 。照射後の光吸収異方性膜をテトラヒドロフランで抽出したところ、残膜の色はグレーであり、2色性色素化合物が硬化していることを確認した。

[0155] -----

着色組成物 1 1 の組成

・ 液晶性化合物 L 1 (上記式 (L 1) 参照)	2. 3 6 質量部
・ 2 色性色素化合物 D 4 (上記式 (D 4) 参照)	1. 0 6 質量部
・ 2 色性色素化合物 D 5 (上記式 (D 5) 参照)	0. 7 8 質量部
・ 2 色性色素化合物 D 1 5 (下記式 (D 1 5) 参照)	0. 8 0 質量部
・ 光重合開始剤 (イルガキュア 8 1 9 、 B A S F 社製)	0. 1 8 質量部
・ 界面改良剤 F 1 (上記式 (F 1) 参照)	0. 0 2 質量部
・ クロロホルム (溶媒)	9 4. 8 0 質量部

[0156] [化23]



D15

[0157] [実施例 1 0]

実施例 1 で作製した配向膜 P 1 上に、上記着色組成物 1 1 を、スピンコーターを用いて、回転速度 1 0 0 0 回転 / 1 0 秒の条件でスピンコートして塗布膜を形成した。塗布膜を 2 5 ° C で 3 0 秒間乾燥させた後、さらに 1 3 0 ° C で 1 5 秒間加熱した。続いて、塗布膜を室温になるまで冷却し、光吸収異方性膜を得た。得られた光吸収異方性膜を、高圧水銀灯を用いて照度 2 7 m W / c m² の照射条件で 6 0 秒間照射した (6 0 ° C 環境下での照射、照射量 1 . 6 J / c m²) 。

[0158] [実施例 1 1]

実施例 1 0 と同様にして作製した光吸収異方性膜上に、下記酸素遮断層形成用組成物 1 を、スピンコーターを用いて、回転速度 1 0 0 0 / 1 0 秒の条

件でスピンコートし塗布膜を形成した。その後、塗布膜を110℃で2分間乾燥して、光吸収異方性膜上に酸素遮断層が形成された積層体を作製した。

酸素遮断層形成用組成物1の組成

・変性ビニルアルコール（上記式（PVA-1）参照）	7.00質量部
・水	72.00質量部
・イソプロピルアルコール	21.00質量部

[0159] [実施例12]

実施例10と同様にして作製した光吸収異方性膜を、真空成膜装置内に設置し、下記条件にてプラズマCVD法により、光吸収異方性膜の表面上に、厚さ20nmのSiO_xC_yで表される酸化珪素からなる酸素遮断層を形成し、光吸収異方性膜上に酸素遮断層が形成された積層体を作製した。

使用ガス：ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）5sccm／酸素50sccmの混合ガス

印加周波数：13.56MHz

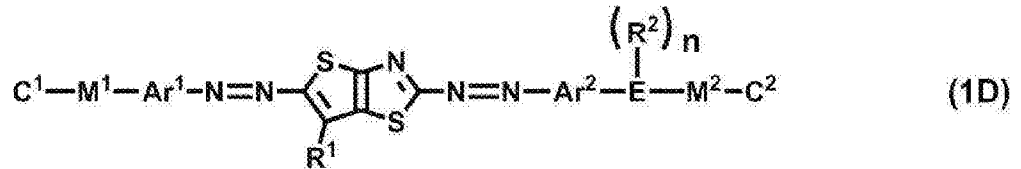
印加電力：0.5kW

[0160] 実施例10～12で作製した積層体を、235℃／2時間加熱したところ、実施例11および12で作製した、光吸収異方性膜上に酸素遮断層が形成された積層体は、実施例10で作製した積層体に比べて、偏光度の低下が抑えられていた。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1D)で表される構造を有する2色性色素化合物と、液晶性化合物と、を含有する、着色組成物。

[化1]



前記式(1D)中、 C^1 および C^2 は、それぞれ独立に、1価の置換基を表す。ただし、 C^1 および C^2 の少なくとも一方は、架橋性基を表す。

前記式(1D)中、 M^1 および M^2 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表す。ただし、 M^1 および M^2 の少なくとも一方は、主鎖の原子の数が4個以上である。

前記式(1D)中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基および置換基を有していてもよいピフェニレン基のいずれかの基を表す。

前記式(1D)中、 E は、窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかの原子を表す。

前記式(1D)中、 R^1 は、水素原子または置換基を表す。

前記式(1D)中、 R^2 は、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

前記式(1D)中、 n は、0または1を表す。ただし、 E が窒素原子である場合には、 n は1であり、 E が酸素原子または硫黄原子である場合には、 n は0である。

ただし、前記式(1D)において、下記条件1および下記条件2の少なくとも一方の条件を満たす。

条件1： C^1 が架橋性基であり、かつ、 M^1 の主鎖の原子の数が4

個以上であること

条件 2 : C^2 が架橋性基であり、かつ、 M^2 の主鎖の原子の数が 4 個以上であること

- [請求項 2] 前記式 (1 D) において、 M^1 および M^2 の少なくとも一方は、主鎖の原子の数が 7 個以上である、請求項 1 に記載の着色組成物。
- [請求項 3] 前記式 (1 D) において、 C^1 および C^2 の両方が架橋性基である、請求項 1 または 2 に記載の着色組成物。
- [請求項 4] 前記架橋性基が、アクリロイル基またはメタクリロイル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。
- [請求項 5] 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の着色組成物を用いて形成される、光吸収異方性膜。
- [請求項 6] 基材と、
前記基材上に形成された請求項 5 に記載の光吸収異方性膜と、
を有する、積層体。
- [請求項 7] さらに、前記光吸収異方性膜上に形成された $\lambda/4$ 板を有する、請求項 6 に記載の積層体。
- [請求項 8] さらに、前記光吸収異方性膜上に形成された酸素遮断層を有する、請求項 6 に記載の積層体。
- [請求項 9] 請求項 5 に記載の光吸収異方性膜、または、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の積層体を有する、画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/008071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09B31/043(2006.01)i, C08F20/34(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, C09B62/465(2006.01)n

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)
C09B31/043, C08F20/34, G02B5/30, G02F1/1335, C09B62/465

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)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-237513 A (Fujifilm Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims 1 to 14; paragraphs [0153], [0096], [0130] (Family: none)	1-6, 9 7, 8
X Y	WO 2011/024890 A1 (Fujifilm Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims 1 to 9; paragraphs [0054], [0059], [0061], [0070] & JP 2011-48308 A & TW 201125927 A	1-6, 9 7, 8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 March 2017 (23.03.17)	Date of mailing of the international search report 04 April 2017 (04.04.17)
---	--

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/JP2017/008071

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/038818 A1 (Fujifilm Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims 1 to 15; paragraphs [0060], [0067], [0069], [0080]; examples 7 to 10 & US 2010/0134726 A1 claims 1 to 12; paragraphs [0066], [0074]; examples 3 to 4 & JP 2010-150513 A & JP 2010-152351 A	1-6, 9 7, 8
X Y	WO 2010/038817 A1 (Fujifilm Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims 1 to 11; paragraphs [0076], [0081], [0083], [0095] & US 2011/0177315 A1 claims 1 to 11; paragraphs [0088], [0097] & JP 2010-107975 A	1-6, 9 7, 8
Y A	JP 2013-210624 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), claims 1 to 15; table 3 & JP 2013-209367 A & KR 10-2013-0098914 A & CN 103333083 A	7 1-6, 8, 9
Y A	JP 2011-048311 A (Fujifilm Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims 1 to 15; paragraphs [0197], [0151] to [0154] & WO 2011/024892 A1 & TW 201113332 A	8 1-7, 9
A	JP 2016-004055 A (Fujifilm Corp.), 12 January 2016 (12.01.2016), claims 1 to 9; paragraphs [0061], [0093] (Family: none)	1-9
A	JP 2013-227531 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims 1 to 12; paragraph [0022] & KR 10-2013-0109050 A	1-9
A	JP 2013-139521 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 July 2013 (18.07.2013), claims 1 to 3; table 3 (Family: none)	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09B31/043(2006.01)i, C08F20/34(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, C09B62/465(2006.01)n</p>																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09B31/043, C08F20/34, G02B5/30, G02F1/1335, C09B62/465</p>																		
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																	
日本国公開実用新案公報	1971-2017年																	
日本国実用新案登録公報	1996-2017年																	
日本国登録実用新案公報	1994-2017年																	
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 2011-237513 A (富士フイルム株式会社) 2011.11.24, 請求項 1-14, 段落 0153, 0096, 0130</td> <td style="text-align:center;">1-6, 9</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>(ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">7, 8</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>WO 2011/024890 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.03.03, 請求項 1-9, 段落 0054, 0059, 0061, 0070</td> <td style="text-align:center;">1-6, 9</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>& JP 2011-48308 A & TW 201125927 A</td> <td style="text-align:center;">7, 8</td> </tr> </tbody> </table>				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	X	JP 2011-237513 A (富士フイルム株式会社) 2011.11.24, 請求項 1-14, 段落 0153, 0096, 0130	1-6, 9	Y	(ファミリーなし)	7, 8	X	WO 2011/024890 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.03.03, 請求項 1-9, 段落 0054, 0059, 0061, 0070	1-6, 9	Y	& JP 2011-48308 A & TW 201125927 A	7, 8
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																
X	JP 2011-237513 A (富士フイルム株式会社) 2011.11.24, 請求項 1-14, 段落 0153, 0096, 0130	1-6, 9																
Y	(ファミリーなし)	7, 8																
X	WO 2011/024890 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.03.03, 請求項 1-9, 段落 0054, 0059, 0061, 0070	1-6, 9																
Y	& JP 2011-48308 A & TW 201125927 A	7, 8																
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>																
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">23.03.2017</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">04.04.2017</p>																
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;"> <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">鈴木 雅雄</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p> </td> <td style="width:10%; text-align:center;">4H</td> <td style="width:30%; text-align:center;">3493</td> </tr> </table>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">鈴木 雅雄</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>	4H	3493												
<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">鈴木 雅雄</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>	4H	3493																

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
X	WO 2010/038818 A1 (富士フイルム株式会社) 2010.04.08, 請求項 1-15, 段落 0060, 0067, 0069, 0080, 実施例 7-10	1-6, 9
Y	& US 2010/0134726 A1, 請求項 1-12, 段落 0066, 0074, 実施例 3-4 & JP 2010-150513 A & JP 2010-152351 A	7, 8
X	WO 2010/038817 A1 (富士フイルム株式会社) 2010.04.08, 請求項 1-11, 段落 0076, 0081, 0083, 0095	1-6, 9
Y	& US 2011/0177315 A1, 請求項 1-11, 段落 0088, 0097 & JP 2010-107975 A	7, 8
Y	JP 2013-210624 A (住友化学株式会社) 2013.10.10, 請求項 1-15, 表 3	7
A	& JP 2013-209367 A & KR 10-2013-0098914 A & CN 103333083 A	1-6, 8, 9
Y	JP 2011-048311 A (富士フイルム株式会社) 2011.03.10, 請求項 1-15, 段落 0197, 0151-154	8
A	& WO 2011/024892 A1 & TW 201113332 A	1-7, 9
A	JP 2016-004055 A (富士フイルム株式会社) 2016.01.12, 請求項 1-9, 段落 0061, 0093 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-227531 A (住友化学株式会社) 2013.11.07, 請求項 1-12, 段落 0022 & KR 10-2013-0109050 A	1-9
A	JP 2013-139521 A (三菱化学株式会社) 2013.07.18, 請求項 1-3, 表 3 (ファミリーなし)	1-9