

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7573609号  
(P7573609)

(45)発行日 令和6年10月25日(2024.10.25)

(24)登録日 令和6年10月17日(2024.10.17)

(51)国際特許分類	F I			
G 0 2 B	5/30 (2006.01)	G 0 2 B	5/30	
H 1 0 K	50/86 (2023.01)	H 1 0 K	50/86	
H 1 0 K	59/10 (2023.01)	H 1 0 K	59/10	
G 0 9 F	9/00 (2006.01)	G 0 9 F	9/00	3 1 3
G 0 2 F	1/1335(2006.01)	G 0 2 F	1/1335	5 1 0

請求項の数 10 (全67頁)

(21)出願番号	特願2022-528864(P2022-528864)	(73)特許権者	306037311
(86)(22)出願日	令和3年6月2日(2021.6.2)		富士フィルム株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/020986		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87)国際公開番号	WO2021/246441	(74)代理人	100152984
(87)国際公開日	令和3年12月9日(2021.12.9)		弁理士 伊東 秀明
審査請求日	令和4年11月29日(2022.11.29)	(74)代理人	100148080
(31)優先権主張番号	特願2020-98535(P2020-98535)		弁理士 三橋 史生
(32)優先日	令和2年6月5日(2020.6.5)	(72)発明者	西村 直弥
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士
(31)優先権主張番号	特願2020-110451(P2020-110451)	(72)発明者	フィルム株式会社内
(32)優先日	令和2年6月26日(2020.6.26)		加藤 隆志
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士
(31)優先権主張番号	特願2021-89433(P2021-89433)	(72)発明者	フィルム株式会社内
	最終頁に続く		伊吹 俊太郎
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学フィルム、光学積層体および画像表示装置

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

透過率中心軸と層表面の法線方向とのなす角が0～45°である光吸収異方性層と、少なくとも1種の有機色素化合物を含む色味調整層とを有し、前記光吸収異方性層が、液晶性化合物と、少なくとも1種の二色性色素化合物とを含み、前記光吸収異方性層が下記式(1)および式(2)をともに満たし、下記式(7)を満たす、光学フィルム。

$$S_P(420\text{nm}) < S_P(550\text{nm}) \quad \text{式(1)}$$

$$S_P(420\text{nm}) < S_P(650\text{nm}) \quad \text{式(2)}$$

ただし、 $S_P(n\text{m})$ は波長  $n\text{m}$ で測定される、前記光吸収異方性層の配向度を表す。

$$0.005 (c(C) \times d(C)) / (c(P) \times d(P)) = 0.06 \quad \text{式(7)}$$

前記式(7)中、 $c(C)$ は、前記色味調整層の全質量に対する、前記色味調整層中の前記有機色素化合物の質量比を表す。

前記式(7)中、 $d(C)$ は、前記色味調整層の膜厚( $\mu\text{m}$ )を表す。

前記式(7)中、 $c(P)$ は、前記光吸収異方性層の全質量に対する、前記光吸収異方性層中の前記二色性色素化合物の質量比を表す。

前記式(7)中、 $d(P)$ は、前記光吸収異方性層の膜厚( $\mu\text{m}$ )を表す。

## 【請求項2】

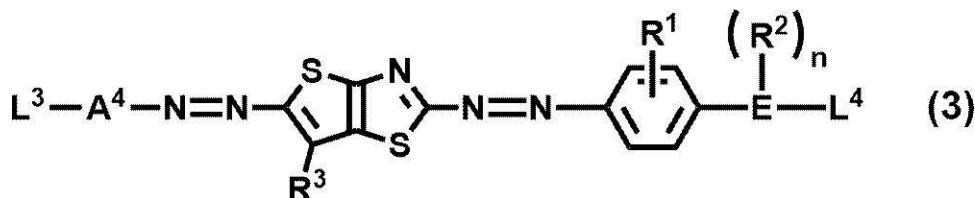
前記光吸収異方性層に含まれる二色性色素化合物のうち、少なくとも1種が下記式(3)

10

20

) で表される、請求項1に記載の光学フィルム。

**【化 1】**



前記式(3)中、 $\text{A}^4$ は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。

前記式(3)中、 $\text{L}^3$ および $\text{L}^4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

前記式(3)中、 $\text{E}$ 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(3)中、 $\text{R}^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。

前記式(3)中、 $\text{R}^2$ 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(3)中、 $\text{R}^3$ は、水素原子または置換基を表す。

前記式(3)中、 $n$ は、0または1を表す。ただし、 $\text{E}$ が窒素原子である場合には、 $n$ は1であり、 $\text{E}$ 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。

**【請求項 3】**

前記色味調整層が下記要件1～3のいずれか1つを満たすか、下記要件1～3のうち2つを満たすか、下記要件1～3の全てを満たす、請求項1または2に記載の光学フィルム。

要件1 :  $S_c(420\text{ nm}) < 0.1$

要件2 :  $S_c(550\text{ nm}) < 0.1$

要件3 :  $S_c(650\text{ nm}) < 0.1$

ただし、 $S_c(\text{nm})$ は波長  $\text{nm}$ で測定される、前記色味調整層の配向度を表す。

**【請求項 4】**

前記色味調整層に含まれる有機色素化合物の吸収ピーク波長が、500～650 nmである、請求項1～3のいずれか1項に記載の光学フィルム。

**【請求項 5】**

前記色味調整層に含まれる有機色素化合物が、ベンゼン環および複素環の少なくとも一方の構造を分子中に有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の光学フィルム。

**【請求項 6】**

前記色味調整層に含まれる有機色素化合物が、アントラキノン構造を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の光学フィルム。

**【請求項 7】**

前記透過率中心軸に沿った方向の波長550 nmの光の透過率が65%以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の光学フィルム。

**【請求項 8】**

請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルムと、二色性物質が膜面に対し水平に配向している偏光子層とを有する、光学積層体。

**【請求項 9】**

請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルムと、算術平均粗さ $R_a$ が35～125 nmの凹凸層とを有する、光学積層体。

**【請求項 10】**

請求項1～7のいずれか1項に記載の光学フィルム、または、請求項8もしくは9に記載の光学積層体を有する、画像表示装置。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、光学フィルム、光学積層体および画像表示装置に関する。

**【背景技術】**

10

20

30

40

50

**【0002】**

液晶表示装置の覗き込み防止、または、視角制御のため、厚さ方向に吸収軸を持つ光吸収異方性層を併用する技術が知られている。例えば特許文献1では、二色性物質を含有し、吸収軸とフィルム面の法線とのなす角が0°～45°であるフィルムを用いた視角制御システムに関する偏光素子が提案されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【文献】特開2009-145776号公報

10

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明者らは、二色性物質を含有した光吸収異方性層を有する光学フィルムについて検討したところ、光学フィルムの膜厚を薄くすることができるため、加工適性に優れることができた一方で、可視域における二色性物質の配向性が均一ではないため、光学フィルムを光吸収異方性層の透過率中心軸方向から見た場合の色味と、透過率中心軸から傾いた方向から見た場合の色味を共にニュートラルに制御することが困難であることを明らかにした。

**【0005】**

そこで本発明は、透過率中心軸方向から見た場合の色味、および、透過率中心軸から傾いた方向から見た場合の色味を、ともにニュートラルにすることができる光学フィルム、ならびにこれを用いた光学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。

20

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、所定の光吸収異方性層とともに、少なくとも1種の有機色素化合物を有する色味調整層を有する光学フィルムが、透過率中心軸方向から見た場合の色味と、透過率中心軸から傾いた方向から見た色味とをいずれもニュートラルにできることを見出し、本発明を完成させるに至った。

**【0007】**

すなわち、以下の構成により上記課題を達成できることを見出した。

30

**【0008】**

[1] 透過率中心軸と層表面の法線方向とのなす角が0～45°である光吸収異方性層と、少なくとも1種の有機色素化合物を含む色味調整層とを有する、光学フィルム。

[2] 上記光吸収異方性層が、液晶性化合物と、少なくとも1種の二色性色素化合物とを含む、[1]に記載の光学フィルム。

[3] 上記光吸収異方性層が後述する式(1)および式(2)をともに満たす、[1]または[2]に記載の光学フィルム。

[4] 上記光吸収異方性層に含まれる二色性色素化合物のうち、少なくとも1種が後述する式(3)で表される、[2]または[3]に記載の光学フィルム。

[5] 上記色味調整層が後述する要件1～3のいずれか1つを満たす、[1]～[4]のいずれか1つに記載の光学フィルム。

40

[6] 上記色味調整層に含まれる有機色素化合物の吸収ピーク波長が、500～650nmである、[1]～[5]のいずれか1つに記載の光学フィルム。

[7] 上記色味調整層に含まれる有機色素化合物が、ベンゼン環および複素環の少なくとも一方の構造を分子中に有する、[1]～[6]のいずれか1つに記載の光学フィルム。

[8] 上記色味調整層に含まれる有機色素化合物が、アントラキノン構造を有する、[1]～[7]のいずれか1つに記載の光学フィルム。

[9] 後述する式(7)を満たす、[1]～[8]のいずれか1つに記載の光学フィルム。

50

[10] 上記透過率中心軸に沿った方向の波長 550 nm の光の透過率が 65 % 以上である、[1]～[9]のいずれか 1 つに記載の光学フィルム。

[11] [1]～[10]のいずれか 1 つに記載の光学フィルムと、二色性物質が膜面に対し水平に配向している偏光子層とを有する、光学積層体。

[12] [1]～[10]のいずれか 1 つに記載の光学フィルムと、算術平均粗さ R<sub>a</sub> が 35～125 nm の凹凸層とを有する、光学積層体。

[13] [1]～[10]のいずれか 1 つに記載の光学フィルム、または、[11]もしくは[12]に記載の光学積層体を有する、画像表示装置。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明によれば、透過率中心軸方向から見た場合の色味、および、透過率中心軸から傾いた方向から見た場合の色味を、ともにニュートラルにすることができる光学フィルム、ならびにこれを用いた光学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、本発明について詳細に説明する。

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。

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。

本明細書において、平行および直交とは厳密な意味での平行および直交を意味するのではなく、それぞれ、平行 ± 5° の範囲、および、直交 ± 5° の範囲を意味する。

本明細書において、可視光とは、特段の断りがない限り、波長が 380～800 nm の電磁波を意味する。

本明細書において、室温とは、特段の断りがない限り、20～28 を意味する。

#### 【0011】

本明細書において、液晶性組成物、液晶性化合物とは、硬化等により、もはや液晶性を示さなくなったものも概念として含まれる。

#### 【0012】

本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を 1 種単独でも用いても、2 種以上を併用してもよい。ここで、各成分について 2 種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を表す表記であり、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を表す表記であり、「(メタ)アクリロイル」は、「アクリロイル」または「メタクリロイル」を表す表記である。

#### 【0013】

本明細書における置換基 W について説明する。

置換基 W としては、例えば、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、シクロヘキシル基等が挙げられる）、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-ペンテニル基等が挙げられる）、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-ペンチニル基等が挙げられる）、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、

10

20

30

40

50

ビフェニル基等が挙げられる)、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、アニリノ基等が挙げられる)、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、ブトキシ基等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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、メタクリロイル基等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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、エチルチオ基等が挙げられる)、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、フェニルチオ基等が挙げられる)、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、メシリル基、および、トシリル基等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、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、より好ましくは炭素数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、マレイミド基、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等が挙げられる)、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等が挙げられる)、カルボキシ基、スルホン酸基、および、リン酸基等が挙げられる。

以下、光学フィルム、光学積層体、および、画像表示装置について説明する。

なお、以下、「透過率中心軸方向から見た場合の色味、および、透過率中心軸から傾いた方向から見た場合の色味が、ともにニュートラル」である状態を、「広角色色抑制性に優れる」ともいう。

#### 【0015】

##### <光学フィルム>

本発明の光学フィルムは、透過率中心軸と層表面の法線方向とのなす角度が $0 \sim 45^\circ$ である光吸收異方性層と、少なくとも1種の有機色素化合物を含む色味調整層とを有する。

ここで、本発明の光学フィルムが、透過率中心軸方向から見た場合の色味、および、透過率中心軸から傾いた方向から見た場合の色味を、ともにニュートラルにできる機序は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。 10

光学フィルムにおける光吸收異方性層において、上記2つの方向から見た場合の色味がともにニュートラルでないのは、光吸收異方性層に含まれる物質の配向性に起因する色味が生じることが原因と推測される。ここで、少なくとも1種の有機色素化合物を含む色味調整層によって上記色味を低減し、上記2つの方向から見た場合の色味をともにニュートラルにできると考えられる。

#### 【0016】

本発明の光学フィルムは、光吸收異方性層および色味調整層の他に、透明基材フィルム、配向膜、バリア層、粘着層、および、接着層を有していてもよい。 20

以下、光吸收異方性層、色味調整層、透明基材フィルム、配向膜、および、バリア層について詳述する。

また、以下、光学フィルムの製造方法についても詳述する。粘着層、および、接着層については、光学フィルムの製造方法において説明する。

#### 【0017】

##### [光吸收異方性層]

本発明の光学フィルムが有する光吸收異方性層は、透過率中心軸と層表面の法線方向とのなす角が $0^\circ \sim 45^\circ$ である。

ここで、透過率中心軸とは、光吸收異方性層表面の法線方向に対する傾き角度（極角）と傾き方向（方位角）を変化させて透過率を測定した際に、最も高い透過率を示す方向を意味する。具体的には、A x o S c a n O P M F - 1（オプトサイエンス社製）を用いて、波長 $550\text{ nm}$ におけるミュラーマトリックスを実測する。より具体的には、測定の際には、透過率中心軸が傾いている方位角を最初に探し、次に、その方位角に沿った光吸收異方性層の法線方向を含む面（透過率中心軸を含み、層表面に直交する平面）内で、光吸收異方性層表面の法線方向に対する角度である極角を $0 \sim 90^\circ$ まで $5^\circ$ 毎に変更しつつ、波長 $550\text{ nm}$ のミュラーマトリックスを実測し、光吸收異方性層の透過率を導出する。この結果、最も透過率の高い方向を透過率中心軸とする。 30

光吸收異方性層の透過率中心軸と層表面の法線方向とのなす角をそれぞれ調整することにより、液晶表示装置の視角中心を正面から上下左右のみでなく斜め方向にもずらすことができる。

光吸收異方性層の透過率中心軸を制御するには、二色性物質を配向させる態様が好ましく、液晶性化合物の配向を利用して二色性物質を配向させる態様がさらに好ましい。したがって、光吸收異方性層は、液晶性化合物、および、二色性物質を含むことが好ましい。

一例としては、少なくとも一種の有機二色性色素を面内に対して垂直に配向させた光吸收異方性層が挙げられる。

光吸收異方性層は、後述する光吸收異方性層形成用組成物を用いて製造することが好ましい。光吸收異方性層形成用組成物は、液晶性化合物、および、二色性物質を含むことが好ましい。

光吸收異方性層形成用組成物、および、それを用いた形成方法については後段で詳述する。 50

## 【0018】

## (液晶性化合物)

本発明の光学フィルムが有する光吸収異方性層は、液晶性化合物を含有することが好ましい。光吸収異方性層を形成する際に、液晶性化合物を含有することで、二色性物質の析出を抑止しながら、光吸収異方性層における二色性物質の配向度を高めることができる。

液晶性化合物は、少なくとも可視光に対して二色性を示さない液晶性化合物のことをいう。

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を用いることも可能であり、両方を併用することも好ましい。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。10

## 【0019】

## - 低分子液晶性化合物 -

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。

## 【0020】

## - 高分子液晶性化合物 -

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が挙げられる。また、高分子液晶性化合物は、光吸収異方性膜の強度（特に、耐屈曲性）が優れるという点で、末端に架橋性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。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る。なかでも、反応性および合成適性の向上の点で、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、および、スチリル基が好ましく、アクリロイル基およびメタクリロイル基がより好ましい。20

## 【0021】

本発明における光吸収異方性層が高分子液晶性化合物を含む場合、高分子液晶性化合物は、ネマチック液晶相を形成するのが好ましい。

ネマチック液晶相を示す温度範囲は、室温以上450℃以下が好ましく、取り扱い性および／または製造適性の点で、50～400℃が好ましい。30

## 【0022】

液晶性化合物の含有量は、二色性物質の含有量100質量部に対して、25～2000質量部が好ましく、100～1300質量部がより好ましく、200～900質量部がさらに好ましい。液晶性化合物の含有量が上記範囲内にあることで、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより向上する。

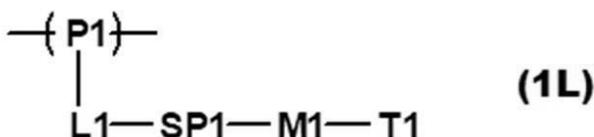
液晶性化合物は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。液晶性化合物が2種以上含まれる場合、上記液晶性化合物の含有量は、液晶性化合物の含有量の合計を意味する。

## 【0023】

液晶性化合物は、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、下記式(1L)で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位(1L)」とも言う）を含む高分子液晶性化合物であることが好ましい。40

## 【0024】

## 【化1】



## 【0025】

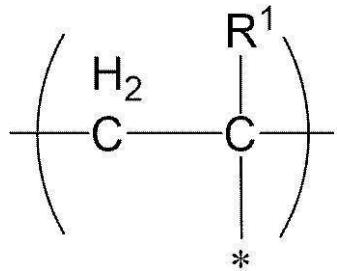
上記式(1L)中、P1は繰り返し単位の主鎖を表し、L1は単結合または2価の連結基を表し、SP1はスペーサー基を表し、M1はメソゲン基を表し、T1は末端基を表す。

## 【0026】

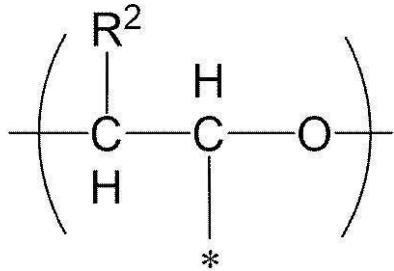
P1が表す繰り返し単位の主鎖としては、具体的には、例えば、下記式(P1-A)～(P1-D)で表される基が挙げられ、なかでも、原料となる单量体の多様性および取り扱いが容易である観点から、下記式(P1-A)で表される基が好ましい。

## 【0027】

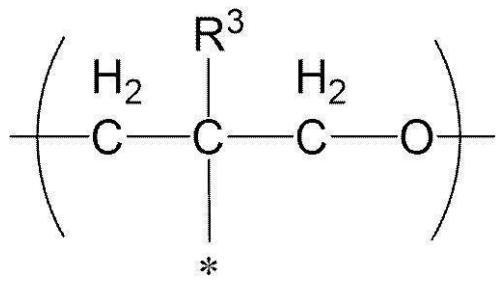
## 【化2】



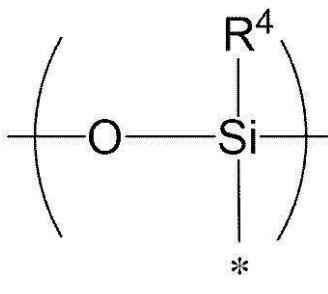
(P1-A)



(P1-B)



(P1-C)



(P1-D)

## 【0028】

式(P1-A)～(P1-D)において、「\*」は、式(1L)におけるL1との結合位置を表す。式(P1-A)～(P1-D)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基を表す。上記アルキル基は、直鎖または分岐のアルキル基であってもよいし、環状構造を有するアルキル基(シクロアルキル基)であってもよい。また、上記アルキル基の炭素数は、1～5が好ましい。

式(P1-A)で表される基は、(メタ)アクリル酸エステルの重合によって得られるポリ(メタ)アクリル酸エステルの部分構造の一単位であることが好ましい。

式(P1-B)で表される基は、エポキシ基を有する化合物のエポキシ基を開環重合して形成されるエチレングリコール単位であることが好ましい。

式(P1-C)で表される基は、オキセタン基を有する化合物のオキセタン基を開環重合して形成されるプロピレングリコール単位であることが好ましい。

式(P1-D)で表される基は、アルコキシリル基およびシラノール基の少なくとも一方の基を有する化合物の縮重合によって得られるポリシロキサンのシロキサン単位であることが好ましい。ここで、アルコキシリル基およびシラノール基の少なくとも一方の基を有する化合物としては、式SiR<sup>4</sup>(OR<sup>5</sup>)<sub>2</sub>で表される基を有する化合物が挙げられる。式中、R<sup>4</sup>は、(P1-D)におけるR<sup>4</sup>と同義であり、複数のR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表す。

## 【0029】

L1は、単結合または2価の連結基である。

10

20

30

40

50

$L_1$  が表す 2 値の連結基としては、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)NR^3-$ 、 $-NR^3C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、および、 $-NR^3R^4-$  等が挙げられる。式中、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、または、置換基  $W$  を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。

$P_1$  が式 ( $P_1 - A$ ) で表される基である場合には、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、 $L_1$  は  $-C(O)O-$  で表される基が好ましい。

$P_1$  が式 ( $P_1 - B$ ) ~ ( $P_1 - D$ ) で表される基である場合には、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、 $L_1$  は単結合が好ましい。

#### 【0030】

$S P_1$  が表すスペーサー基は、液晶性を発現しやすい点、および / または、原材料の入手性の点で、オキシエチレン構造、オキシプロピレン構造、ポリシロキサン構造およびフッ化アルキレン構造からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を含むことが好ましい。

ここで、 $S P_1$  がオキシエチレン構造を表す場合、 $* - (CH_2 - CH_2O)_{n1} - *$  で表される基が好ましい。式中、 $n_1$  は 1 ~ 20 の整数を表し、\* は、上記式 ( $1L$ ) 中の  $L_1$  または  $M_1$  との結合位置を表す。 $n_1$  は、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、2 ~ 10 の整数であることが好ましく、2 ~ 4 の整数であることがより好ましく、3 であることが最も好ましい。

また、 $S P_1$  がオキシプロピレン構造を表す場合、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、 $* - (CH(CH_3) - CH_2O)_{n2} - *$  で表される基が好ましい。式中、 $n_2$  は 1 ~ 3 の整数を表し、\* は  $L_1$  または  $M_1$  との結合位置を表す。

また、 $S P_1$  がポリシロキサン構造を表す場合、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、 $* - (Si(CH_3)_2 - O)_{n3} - *$  で表される基が好ましい。式中、 $n_3$  は 6 ~ 10 の整数を表し、\* は  $L_1$  または  $M_1$  との結合位置を表す。

また、 $S P_1$  が表すフッ化アルキレン構造は、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、 $* - (CF_2 - CF_2)_{n4} - *$  で表される基が好ましい。式中、 $n_4$  は 6 ~ 10 の整数を表し、\* は  $L_1$  または  $M_1$  との結合位置を表す。

#### 【0031】

$M_1$  が表すメソゲン基は、液晶形成に寄与する液晶分子の主要骨格を示す基である。液晶分子は、結晶状態と等方性液体状態の中間の状態（メソフェーズ）である液晶性を示す。メソゲン基については特に制限はなく、例えば、「Flüssige Kristalle in Tabellen II」(VEB Deutsche Verlag für Grundstoff Industrie, Leipzig, 1984 年刊) の特に第 7 頁 ~ 第 16 頁の記載、および、液晶便覧編集委員会編、液晶便覧（丸善、2000 年刊）の特に第 3 章の記載を参照することができる。

メソゲン基としては、例えば、芳香族炭化水素基、複素環基、および脂環式基からなる群より選択される少なくとも 1 種の環状構造を有する基が好ましい。

メソゲン基は、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、芳香族炭化水素基を有するのが好ましく、2 ~ 4 個の芳香族炭化水素基を有するのがより好ましく、3 個の芳香族炭化水素基を有することがさらに好ましい。

#### 【0032】

メソゲン基としては、液晶性の発現、液晶相転移温度の調整、原料入手性および合成適性の観点、ならびに、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、下記式 ( $M_1 - A$ ) または下記式 ( $M_1 - B$ ) で表される基が好ましく、式 ( $M_1 - B$ ) で表される基がより好ましい。

#### 【0033】

10

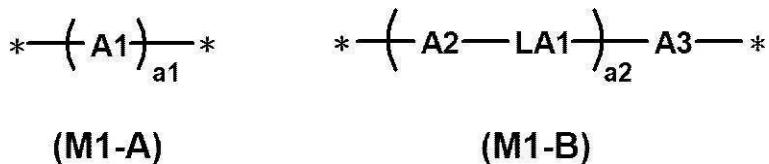
20

30

40

50

## 【化3】



## 【0034】

式(M1-A)中、A1は、芳香族炭化水素基、複素環基および脂環式基からなる群より選択される2価の基である。これらの基は、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基、または、置換基Wで置換されていてもよい。

A1で表される2価の基は、4~6員環であることが好ましい。また、A1で表される2価の基は、単環でも、縮環であってもよい。

\*は、SP1またはT1との結合位置を表す。

## 【0035】

A1が表す2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、フルオレン-ジイル基、アントラセン-ジイル基およびテトラセン-ジイル基等が挙げられ、メソゲン骨格の設計の多様性、および/または、原材料の入手性等の点で、フェニレン基またはナフチレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。

## 【0036】

A1が表す2価の複素環基としては、芳香族または非芳香族のいずれであってもよいが、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより向上するという点で、2価の芳香族複素環基であることが好ましい。

2価の芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子および酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なっていてもよい。

2価の芳香族複素環基の具体例としては、例えば、ピリジレン基(ピリジン-ジイル基)、ピリダジン-ジイル基、イミダゾール-ジイル基、チエニレン(チオフェン-ジイル基)、キノリレン基(キノリン-ジイル基)、イソキノリレン基(イソキノリン-ジイル基)、オキサゾール-ジイル基、チアゾール-ジイル基、オキサジアゾール-ジイル基、ベンゾチアゾール-ジイル基、ベンゾチアジアゾール-ジイル基、フタルイミド-ジイル基、チエノチアゾール-ジイル基、チアゾロチアゾール-ジイル基、チエノチオフェン-ジイル基、および、チエノオキサゾール-ジイル基等が挙げられる。

## 【0037】

A1が表す2価の脂環式基の具体例としては、シクロペンチレン基およびシクロヘキシリレン基等が挙げられる。

## 【0038】

式(M1-A)中、a1は1~10の整数を表す。a1が2以上である場合には、複数のA1は同一でも異なっていてもよい。

## 【0039】

式(M1-B)中、A2およびA3はそれぞれ独立に、芳香族炭化水素基、複素環基および脂環式基からなる群より選択される2価の基である。A2およびA3の具体例および好適態様は、式(M1-A)のA1と同様であるので、その説明を省略する。

式(M1-B)中、a2は1~10の整数を表し、a2が2以上である場合には、複数のA2は同一でも異なっていてもよく、複数のA3は同一でも異なっていてもよく、複数のLA1は同一でも異なっていてもよい。a2は、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、2以上の整数であることが好ましく、2であることがより好ましい。

式(M1-B)中、a2が1である場合には、LA1は2価の連結基である。a2が2以上である場合には、複数のLA1はそれぞれ独立に、単結合または2価の連結基であり、複数のLA1のうち少なくとも1つが2価の連結基である。a2が2である場合、光吸

10

20

30

40

50

収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、2つのLA1のうち、一方が2価の連結基であり、他方が単結合であることが好ましい。

#### 【0040】

式(M1-B)中、LA1が表す2価の連結基としては、-O-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>g</sub>-、-(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>g</sub>- (gは1~10の整数を表す。)、-N(Z)-、-C(Z)=C(Z')-、-C(Z)=N-、-N=C(Z)-、-C(Z)<sub>2</sub>-C(Z')<sub>2</sub>-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-O-C(O)O-、-N(Z)C(O)-、-C(O)N(Z)-、-C(Z)=C(Z')-C(O)O-、-O-C(O)-C(Z)=C(Z')-C(O)-N(Z")-、-N(Z")-C(O)-C(Z)=C(Z')-、-C(Z)=C(Z')-C(O)-S-、-S-C(O)-C(Z)=C(Z')-、-C(Z)=N-N=C(Z')- (Z、Z'、Z"は独立に、水素、炭素数1~4のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シアノ基、または、ハロゲン原子を表す。)、-C-C-、-N=N-、-S-、-S(O)-、-S(O)(O)-、-(O)S(O)O-、-O(O)S(O)O-、-SC(O)-、および、-C(O)S-等が挙げられる。なかでも、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、-C(O)O-が好ましい。LA1は、これらの基を2つ以上組み合わせた基であってもよい。

#### 【0041】

M1の具体例としては、例えば以下の構造が挙げられる。なお、下記具体例において、「Ac」は、アセチル基を表す。

20

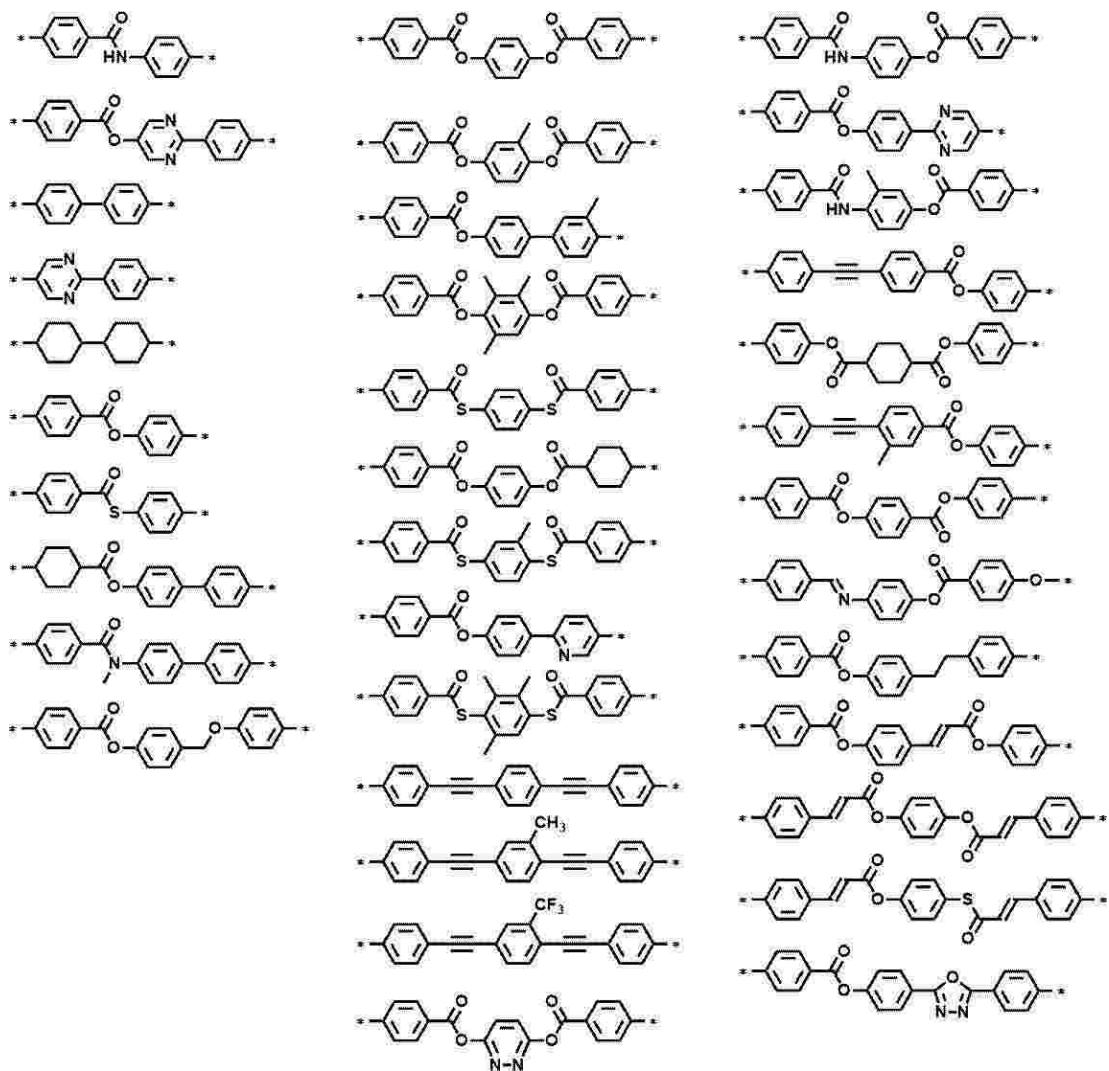
#### 【0042】

30

40

50

【化 4】



( 0 0 4 3 )

30

10

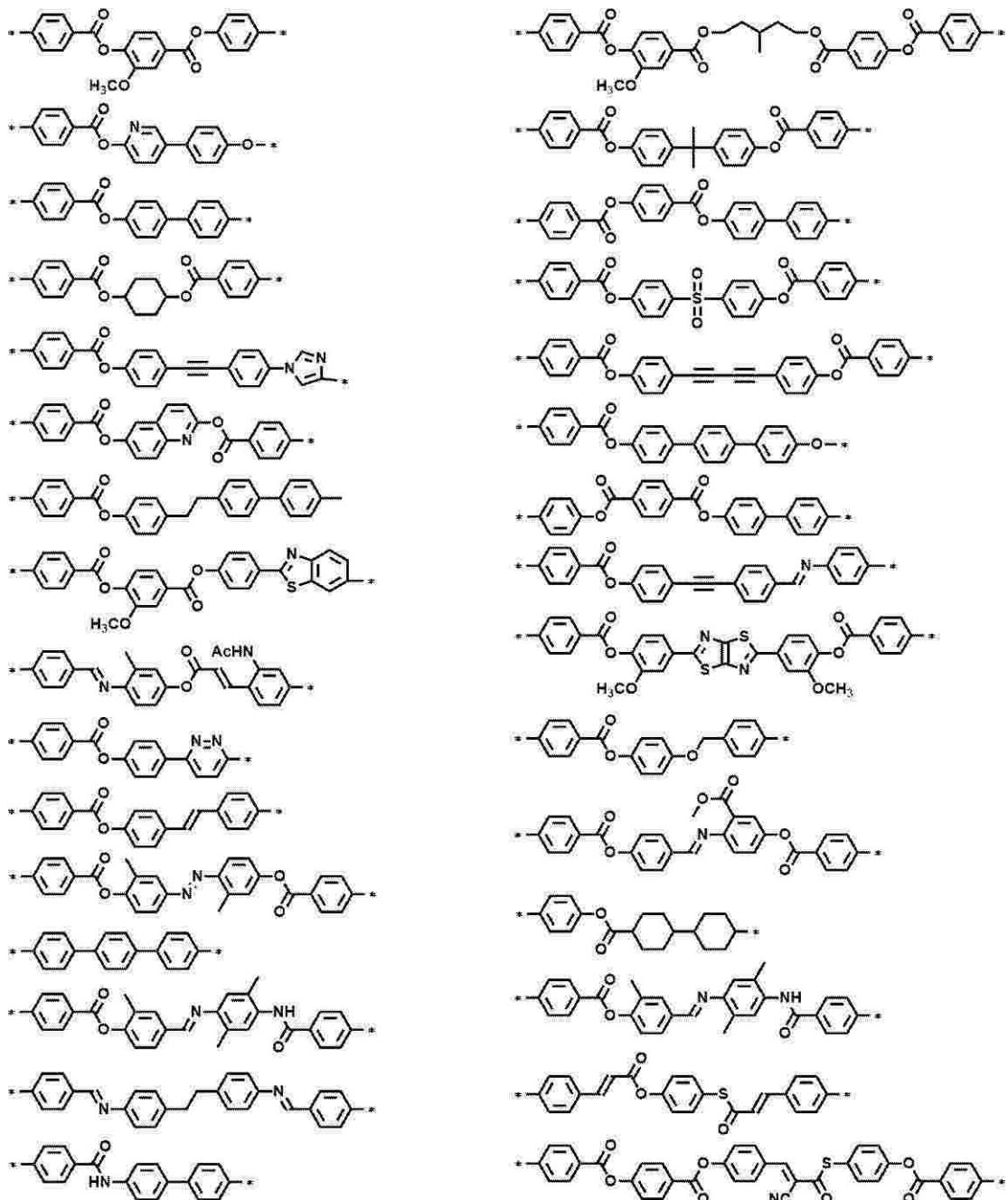
20

30

40

50

## 【化 5】



## 【 0 0 4 4 】

T 1 が表す末端基としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキカルボニル基 (R OC(O) - : R はアルキル基)、炭素数 1 ~ 10 のアシリルオキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアシリルアミノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキカルボニルアミノ基、炭素数 1 ~ 10 のスルホニルアミノ基、炭素数 1 ~ 10 のスルファモイル基、炭素数 1 ~ 10 のカルバモイル基、炭素数 1 ~ 10 のスルフィニル基、および、炭素数 1 ~ 10 のウレトイド基、(メタ)アクリロイルオキシ基含有基等が挙げられる。上記(メタ)アクリロイルオキシ基含有基としては、例えば、-L-A (L は単結合または連結基を表す。連結基の具体例は上述した L 1 および S P 1 と同じである。A は(メタ)アクリロイルオキシ基を表す)で表される基が挙げられる。

T 1 は、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシがより好ましく、メトキシ基が

10

20

30

40

50

さらに好ましい。これらの末端基は、これらの基、または、上述の架橋性基によって、さらに置換されていてもよい。

T 1 の主鎖の原子数は、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 10 がさらに好ましく、1 ~ 7 が特に好ましい。T 1 の主鎖の原子数が 20 以下であることで、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより向上する。ここで、T 1 における「主鎖」とは、M 1 と結合する最も長い分子鎖を意味し、水素原子は T 1 の主鎖の原子数にカウントしない。例えば、T 1 が n - プチル基である場合には主鎖の原子数は 4 であり、T 1 が sec - プチル基である場合の主鎖の原子数は 3 である。

#### 【0045】

繰り返し単位 (1 L) の含有量は、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、高分子液晶性化合物が有する全繰り返し単位 100 質量 % に対して、20 ~ 100 質量 % が好ましい。

本発明において、高分子液晶性化合物に含まれる各繰り返し単位の含有量は、各繰り返し単位を得るために使用される各単量体の仕込み量 (質量) に基づいて算出される。

繰り返し単位 (1 L) は、高分子液晶性化合物中において、1種単独で含まれていてよいし、2種以上含まれていてもよい。なかでも、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、繰り返し単位 (1 L) が高分子液晶性化合物中に 2種含まれているのがよい。

#### 【0046】

高分子液晶性化合物が繰り返し単位 (1 L) を 2種含む場合、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、一方 (繰り返し単位 A) において T 1 が表す末端基がアルコキシ基であり、他方 (繰り返し単位 B) において T 1 が表す末端基がアルコキシ基以外の基であることが好ましい。

上記繰り返し単位 B において T 1 が表す末端基は、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、アルコキシカルボニル基、シアノ基、または、(メタ) アクリロイルオキシ基含有基であることが好ましく、アルコキシカルボニル基、または、シアノ基であることがより好ましい。

高分子液晶性化合物中の上記繰り返し単位 A の含有量と高分子液晶性化合物中の上記繰り返し単位 B の含有量との割合 (A / B) は、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、50 / 50 ~ 95 / 5 であることが好ましく、60 / 40 ~ 93 / 7 であることがより好ましく、70 / 30 ~ 90 / 10 であることがさらに好ましい。

#### 【0047】

また、高分子液晶性化合物は、繰り返し単位 (1 L) とともに、メソゲン基を有しない繰り返し単位を有していてもよい。メソゲン基を有しない繰り返し単位としては、式 (1 L) における M 1 が単結合である繰り返し単位が挙げられる。

高分子液晶性化合物がメソゲン基を有しない繰り返し単位を有する場合、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、高分子液晶性化合物が有する全繰り返し単位 100 質量 % に対して、0 質量 % 超 30 質量 % 以下が好ましく、10 質量 % 超 20 質量 % 以下がより好ましい。

#### 【0048】

##### - 重量平均分子量 -

高分子液晶性化合物の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより優れる点で、1000 ~ 500000 が好ましく、2000 ~ 30000 0 がより好ましい。高分子液晶性化合物の M<sub>w</sub> が上記範囲内にあれば、高分子液晶性化合物の取り扱いが容易になる。

特に、塗布時のクラック抑制の点で、高分子液晶性化合物の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、10000 以上が好ましく、10000 ~ 300000 がより好ましい。

また、配向度の温度ラチチュードの点で、高分子液晶性化合物の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、10000 未満が好ましく、2000 以上 10000 未満が好ましい。

10

20

30

40

50

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（G P C）法により測定された値である。

- ・溶媒（溶離液）：N-メチルピロリドン

- ・装置名：T O S O H H L C - 8 2 2 0 G P C

- ・カラム：T O S O H T S K g e l S u p e r A W M - H ( 6 m m × 1 5 c m ) 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：0.35 mL/min

- ・校正曲線：T O S O H 製 T S K 標準ポリスチレン  $M_w = 2 8 0 0 0 0 0 \sim 1 0 5 0$  ( $M_w / M_n = 1.03 \sim 1.06$ )までの7サンプルによる校正曲線を使用

#### 【0049】

（二色性物質）

本発明の光吸收異方性層は、二色性物質を含有することが好ましい。

二色性物質は、方向によって吸光度が異なる物質を意味する。二色性物質は特に限定されず、例えば、可視光吸收物質（例えば、二色性色素化合物および二色性アゾ色素化合物）、発光物質（例えば、蛍光物質および燐光物質）、紫外線吸收物質、赤外線吸收物質、非線形光学物質、カーボンナノチューブ、および、無機物質（例えば量子ロッド）等が挙げられ、従来公知の二色性物質（二色性色素化合物）を使用することができる。

#### 【0050】

なかでも、二色性色素化合物が好ましく、二色性アゾ色素化合物がより好ましい。

二色性アゾ色素化合物は、特に限定されず、従来公知の二色性アゾ色素化合物を使用することができるが、後述の化合物が好ましく用いられる。

以下、二色性アゾ色素化合物について説明する。

#### 【0051】

二色性アゾ色素化合物は、液晶性を示してもよく、液晶性を示さなくてもよい。

二色性アゾ色素化合物が液晶性を示す場合には、ネマチック性またはスマートチック性のいずれを示してもよい。液晶相を示す温度範囲は、室温以上300以下が好ましく、取扱い性および製造適性の点で、50～200がより好ましい。

#### 【0052】

二色性アゾ色素化合物は、色味調整の点で、光吸收異方性層が、波長560～700nmの範囲に極大吸収波長を有する少なくとも1種の色素化合物（以下、「第1の二色性アゾ色素化合物」ともいう。）と、波長455nm以上560nm未満の範囲に極大吸収波長を有する少なくとも1種の色素化合物（以下、「第2の二色性アゾ色素化合物」ともいう。）とを少なくとも有していることが好ましく、具体的には、後述する式（3）で表される二色性アゾ色素化合物と、後述する式（4）で表される二色性アゾ色素化合物とを少なくとも有していることがより好ましい。

#### 【0053】

また、3種以上の二色性アゾ色素化合物を併用してもよく、例えば、光吸收異方性層を黒色に近づける点で、第1の二色性アゾ色素化合物と、第2の二色性アゾ色素化合物と、波長380nm以上455nm未満の範囲に極大吸収波長を有する少なくとも1種の色素化合物（以下、「第3の二色性アゾ色素化合物」とも略す。）とを併用することが好ましい。

#### 【0054】

また、耐押圧性が良好となる点で、二色性アゾ色素化合物は、架橋性基を有することが好ましい。

架橋性基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、および、スチリル基等が挙げられ、なかでも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

#### 【0055】

- 第1の二色性アゾ色素化合物 -

10

20

30

40

50

第1の二色性アゾ色素化合物は、上述した通り、波長560～700nmの範囲に極大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物である。

第1の二色性アゾ色素化合物は、波長560～700nmの範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることが好ましく、偏光子の色味調整の点から、波長560～650nmの範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることがより好ましく、波長560～640nmの範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であるのがさらに好ましい。

本明細書における二色性アゾ色素化合物の最大吸収波長(nm)は、二色性アゾ色素化合物を良溶媒中に溶解させた溶液を用いて、分光光度計によって測定される波長380～800nmの範囲における紫外可視光スペクトルから求められる。

第1の二色性アゾ色素化合物は、発色団と、発色団の末端に結合する側鎖とを有する化合物であることが好ましい。

発色団の具体例としては、芳香族環基(例えば、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基)、アゾ基等が挙げられ、芳香族環基およびアゾ基の両方を有する構造が好ましく、芳香族複素環基(好ましくはチエノチアゾール基)と2つのアゾ基を有するビスアゾ構造がより好ましい。

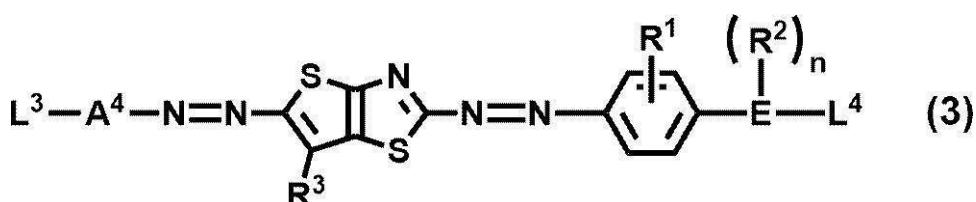
側鎖としては、特に限定されず、後述の式(3)のL<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>またはL<sup>4</sup>で表される基が挙げられる。

#### 【0056】

形成される光吸收異方性層における二色性アゾ色素化合物の配向度がさらに向上する点で、第1の二色性アゾ色素化合物が、下記式(3)で表される化合物が好ましい。

#### 【0057】

#### 【化6】



#### 【0058】

式(3)中、A<sup>4</sup>は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。

式(3)中、L<sup>3</sup>およびL<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換基を表す。

式(3)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。

式(3)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。

式(3)中、R<sup>2</sup>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。

式(3)中、R<sup>3</sup>は、水素原子または置換基を表す。

式(3)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。

なお、上記置換基は、置換基Wが好ましい。

#### 【0059】

式(3)中、A<sup>4</sup>が表す「置換基を有していてもよい2価の芳香族基」について説明する。

上記置換基としては、例えば、特開2011-237513号公報の[0237]～[0240]段落に記載された置換基群Gが挙げられ、中でも、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキカルボニル基(例えば、メトキカルボニル、エトキカルボニルなど)、アリールオキカルボニル基(例えば、フェノキカルボニル、4-メチルフェノキカルボニル、4-メトキフェニカルボニルなど)等が好適に挙げられ、アルキル基がより好適に挙げられ、炭素数1～5のアルキル基がさらに好適に挙げられる。

一方、2価の芳香族基としては、例えば、2価の芳香族炭化水素基および2価の芳香族

10

20

30

40

50

複素環基が挙げられる。

上記2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数6～12のアリーレン基が挙げられ、具体的には、フェニレン基、クメニレン基、メシチレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。中でもフェニレン基が好ましい。

#### 【0060】

式(3)中、 $L^3$ および $L^4$ が表す置換基としては、置換基Wが挙げられる。中でも、置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアシルアミノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキカルボニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルホニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルファモイル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいスルホニル基、置換基を有していてもよいウレトイド基、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基、イミノ基、アゾ基、ハロゲン原子、または、ヘテロ環基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、ニトロ基、イミノ基、または、アゾ基がより好ましい。

$L^3$ および $L^4$ の少なくとも一方は、架橋性基(重合性基)を含むことが好ましく、 $L^3$ および $L^4$ の両方に架橋性基を含むことがより好ましい。

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。

#### 【0061】

式(3)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、窒素原子であることが好ましい。

#### 【0062】

式(3)中、 $R^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基および置換基を有していてもよいアルコキシ基のいずれかの基または原子を表し、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基が好ましい。

上記置換基としては、例えば、ハロゲン原子等が挙げられる。

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。

アルコキシ基としては、炭素数1～8のアルコキシ基が挙げられる。中でも、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～3のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基またはエトキシ基がさらに好ましい。

#### 【0063】

式(3)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。

$R^2$ が表す「置換基を有していてもよいアルキル基」の具体例および好適態様は、上述した式(3)の $R^1$ における「置換基を有していてもよいアルキル基」と同様であるので、その説明を省略する。

#### 【0064】

式(3)中、 $R^3$ は、水素原子または置換基を表す。

$R^3$ が表す「置換基」の具体例および好適態様は、上述した「置換基を有していてもよい2価の芳香族基」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

10

20

30

40

50

説明を省略する。

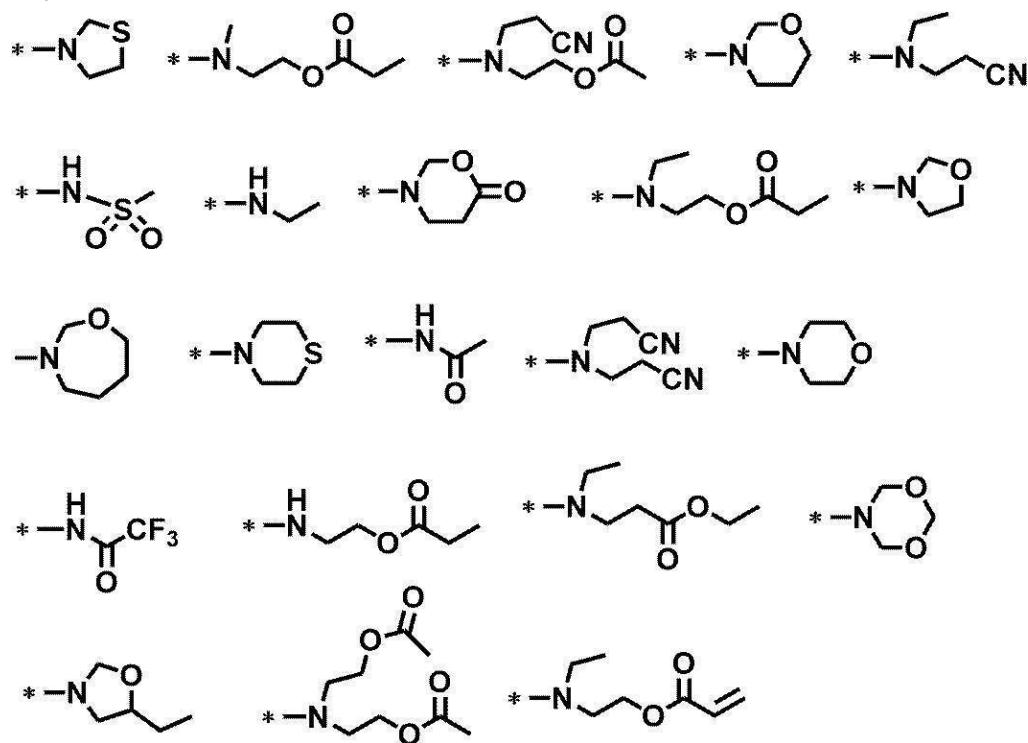
【0065】

耐光性の点では、 $L^3$ は電子吸引性基であることが好ましく、 $R^2$ および $L^4$ は電子供与性が低い基であることが好ましい。

このような基の具体例として、 $L^3$ としては、アルキルスルホニル基、アルキルカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アシリルオキシ基、アルキルスルホニアミノ基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルフィニル基、および、アルキルウレайд基等が挙げられ、 $R^2$ および $L^4$ としては、下記の構造の基等が挙げられる。なお、下記の構造の基は、上記式(3)において、 $R^2$ および $L^4$ が結合する窒素原子を含む形で示す。

【0066】

【化7】



10

20

30

【0067】

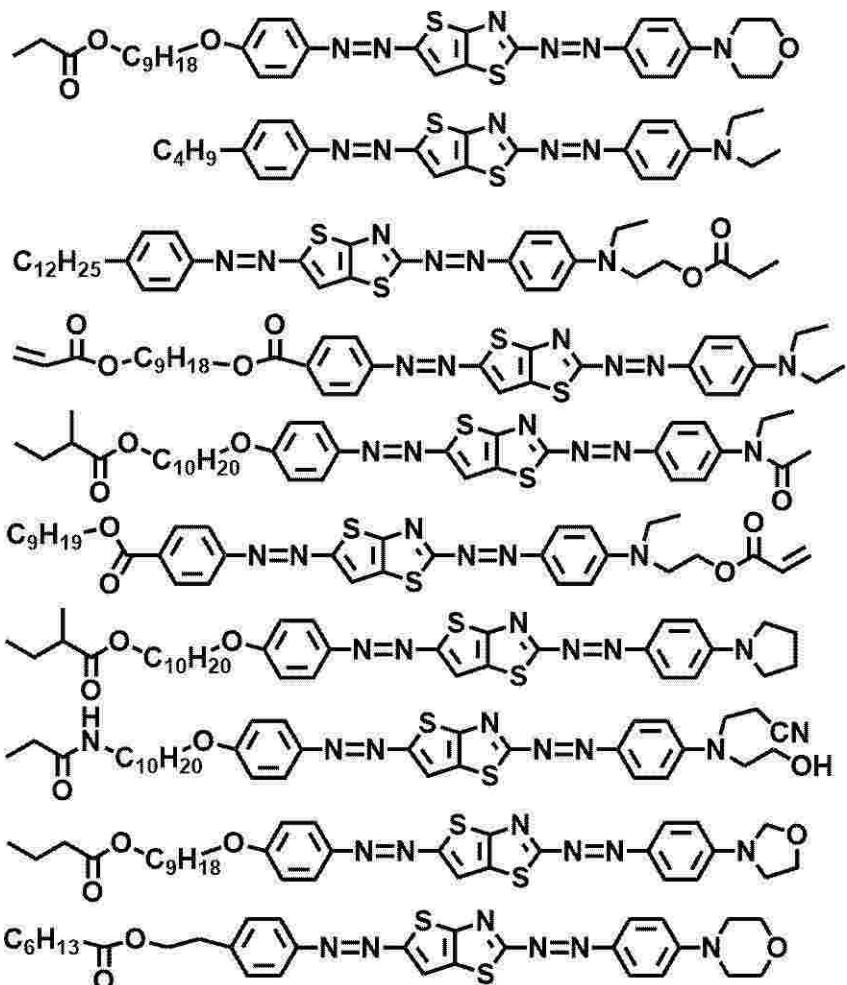
第1の二色性アゾ色素化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0068】

40

50

【化 8】



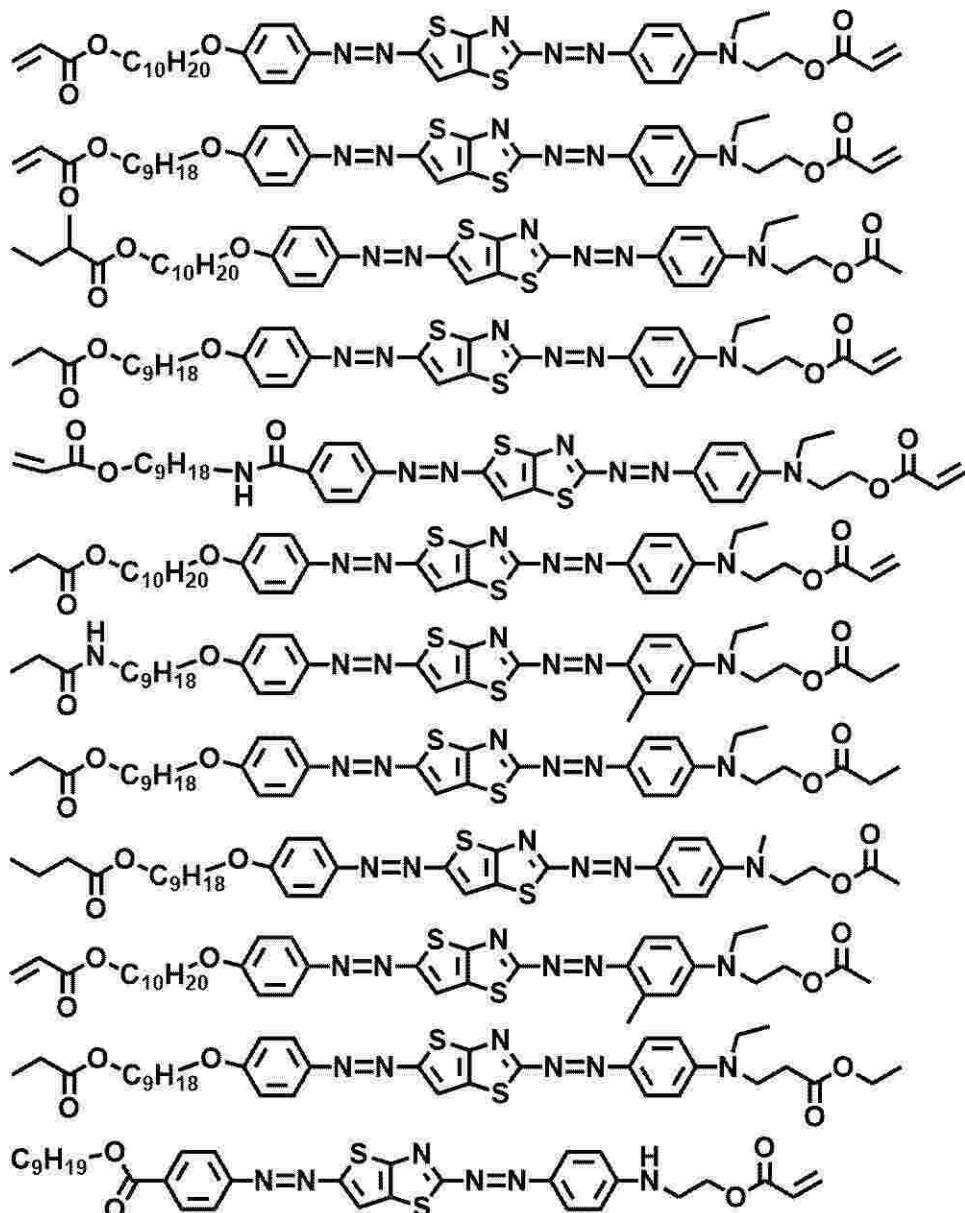
10

20

30

40

50



## 【0069】

- 第2の二色性アゾ色素化合物 -

第2の二色性アゾ色素化合物は、第1の二色性アゾ色素化合物と異なる化合物であり、具体的にはその化学構造が異なっている。

また、第2の二色性アゾ色素化合物は、上述した通り、波長455 nm以上560 nm未満の範囲に極大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物である。

第2の二色性アゾ色素化合物は、偏光子の色味調整の点から、波長455 nm以上560 nm未満の範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることが好ましく、波長455～555 nmの範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることがより好ましく、波長455～550 nmの範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることがさらに好ましい。

特に、最大吸収波長が560～700 nmである第1の二色性アゾ色素化合物と、最大吸収波長が455 nm以上560 nm未満の第2の二色性アゾ色素化合物と、を用いれば、偏光子の色味調整がより容易になる。

第2の二色性アゾ色素化合物は、二色性アゾ色素化合物の核である発色団と、発色団の末端に結合する側鎖と、を有する化合物であることが好ましい。

発色団の具体例としては、芳香族環基（例えば、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基）

10

20

30

40

50

、アゾ基等が挙げられ、芳香族炭化水素基およびアゾ基の両方を有する構造が好ましく、芳香族炭化水素基と2または3つのアゾ基とを有するビスアゾまたはトリスアゾ構造がより好ましい。

側鎖としては、特に限定されず、後述の式(4)のR4、R5またはR6で表される基が挙げられる。

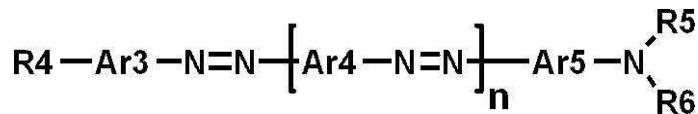
#### 【0070】

第2の二色性アゾ色素化合物は、偏光子の配向度がより向上する点から、式(4)で表される化合物であるのが好ましい。

#### 【0071】

式(4)

#### 【化9】



#### 【0072】

式(4)中、nは1または2を表す。

式(4)中、Ar3、Ar4およびAr5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、置換基を有していてもよい複素環基を表す。置換基としては、特に制限されないが、例えば、置換基Wが挙げられる。

複素環基としては、芳香族および非芳香族のいずれであってもよい。

芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子および酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なっていてもよい。

芳香族複素環基の具体例としては、例えば、ピリジレン基(ピリジン-ジイル基)、ピリダジン-ジイル基、イミダゾール-ジイル基、チエニレン(チオフェン-ジイル基)、キノリレン基(キノリン-ジイル基)、イソキノリレン基(イソキノリン-ジイル基)、オキサゾール-ジイル基、チアゾール-ジイル基、オキサジアゾール-ジイル基、ベンゾチアゾール-ジイル基、ベンゾチアジアゾール-ジイル基、フタルイミド-ジイル基、チエノチアゾール-ジイル基、チアゾロチアゾール-ジイル基、チエノチオフェン-ジイル基、および、チエノオキサゾール-ジイル基等が挙げられる。

#### 【0073】

式(4)中、R4の定義は、式(3)中のL<sup>3</sup>と同様である。

式(4)中、R5およびR6の定義はそれぞれ、式(3)中のR<sup>2</sup>およびL<sup>4</sup>と同様である。

#### 【0074】

耐光性の点では、R4は電子吸引性基であることが好ましく、R5およびR6は電子供与性が低い基であることが好ましい。

このような基のうち、R4が電子吸引性基である場合の具体例は、L<sup>3</sup>が電子吸引性基である場合の具体例と同様であり、R5およびR6が電子供与性の低い基である場合の具体例は、R<sup>2</sup>およびL<sup>4</sup>が電子供与性の低い基である場合の具体例と同様である。

#### 【0075】

第2の二色性アゾ色素化合物の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。

#### 【0076】

10

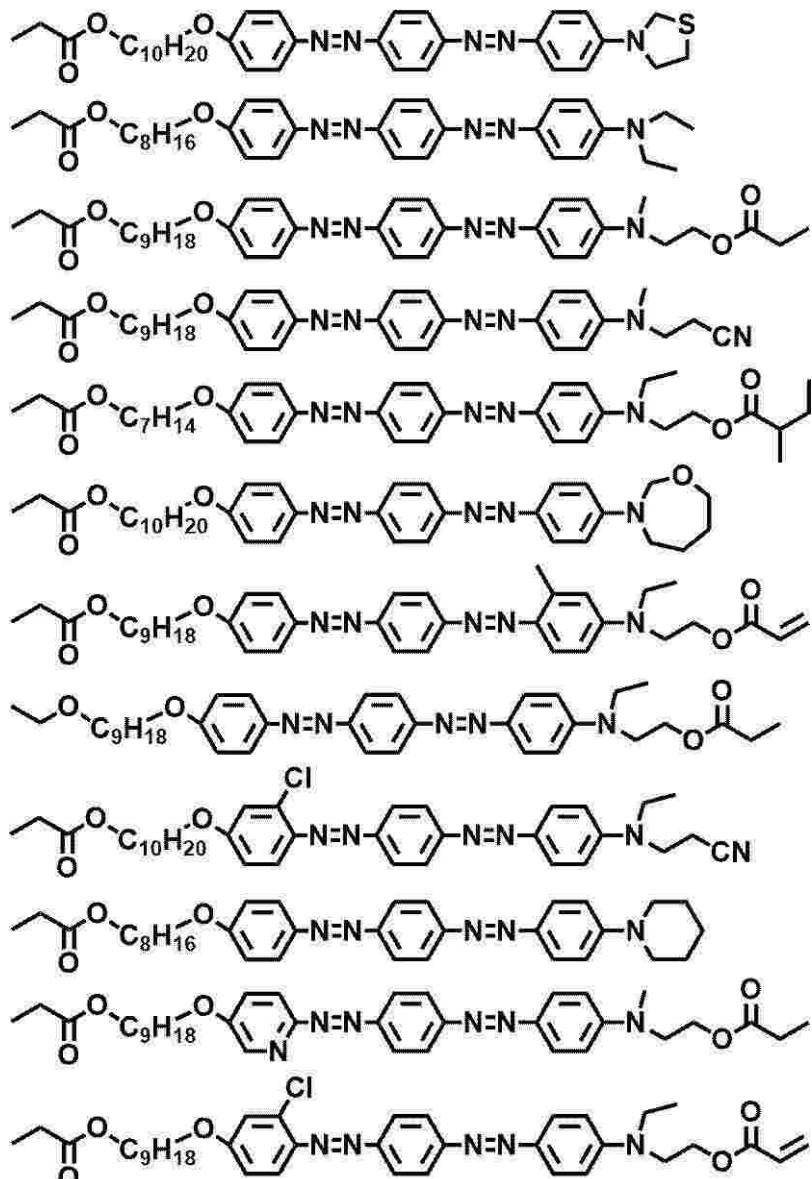
20

30

40

50

【化 10】



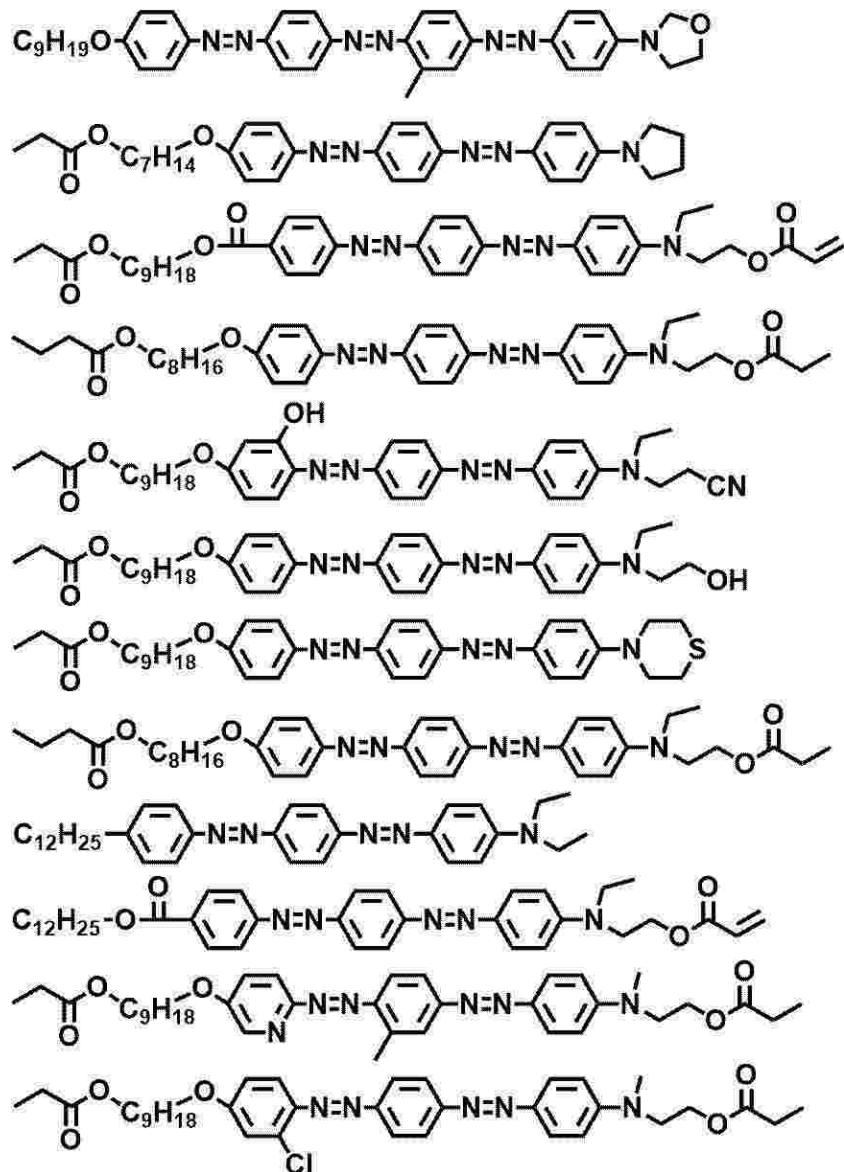
10

20

30

40

50



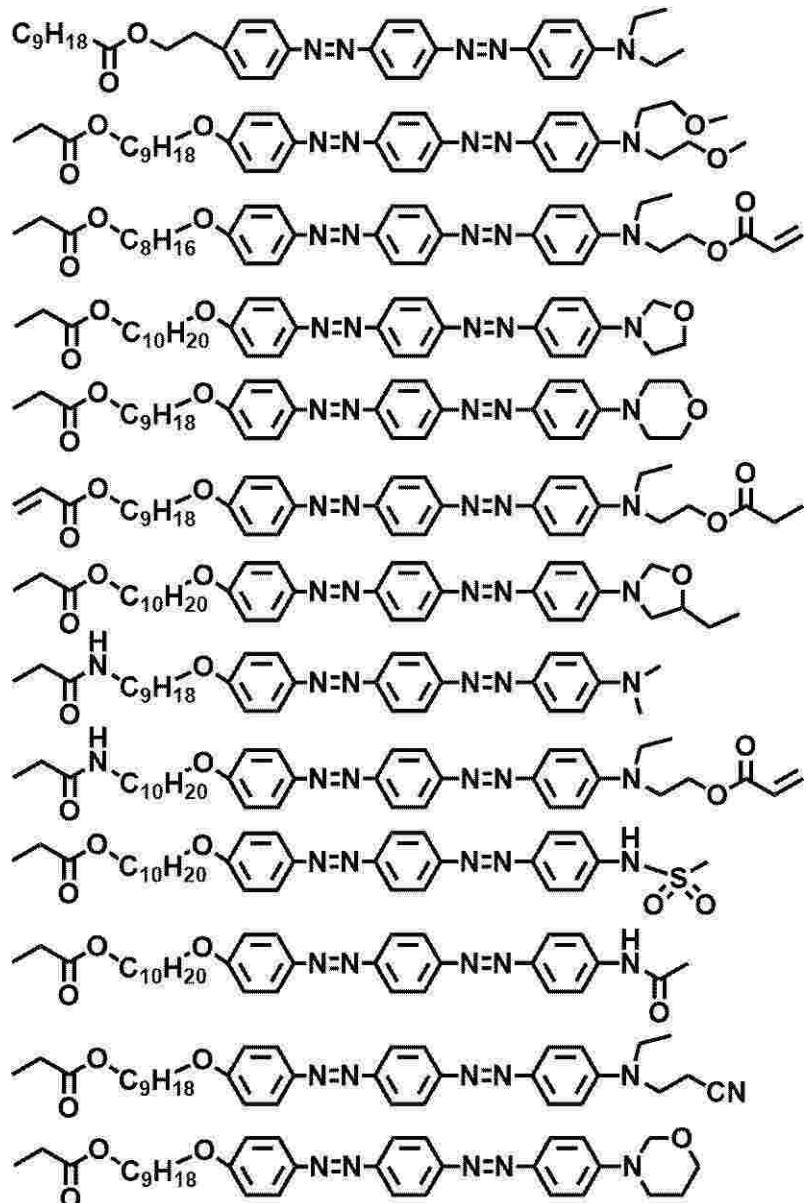
10

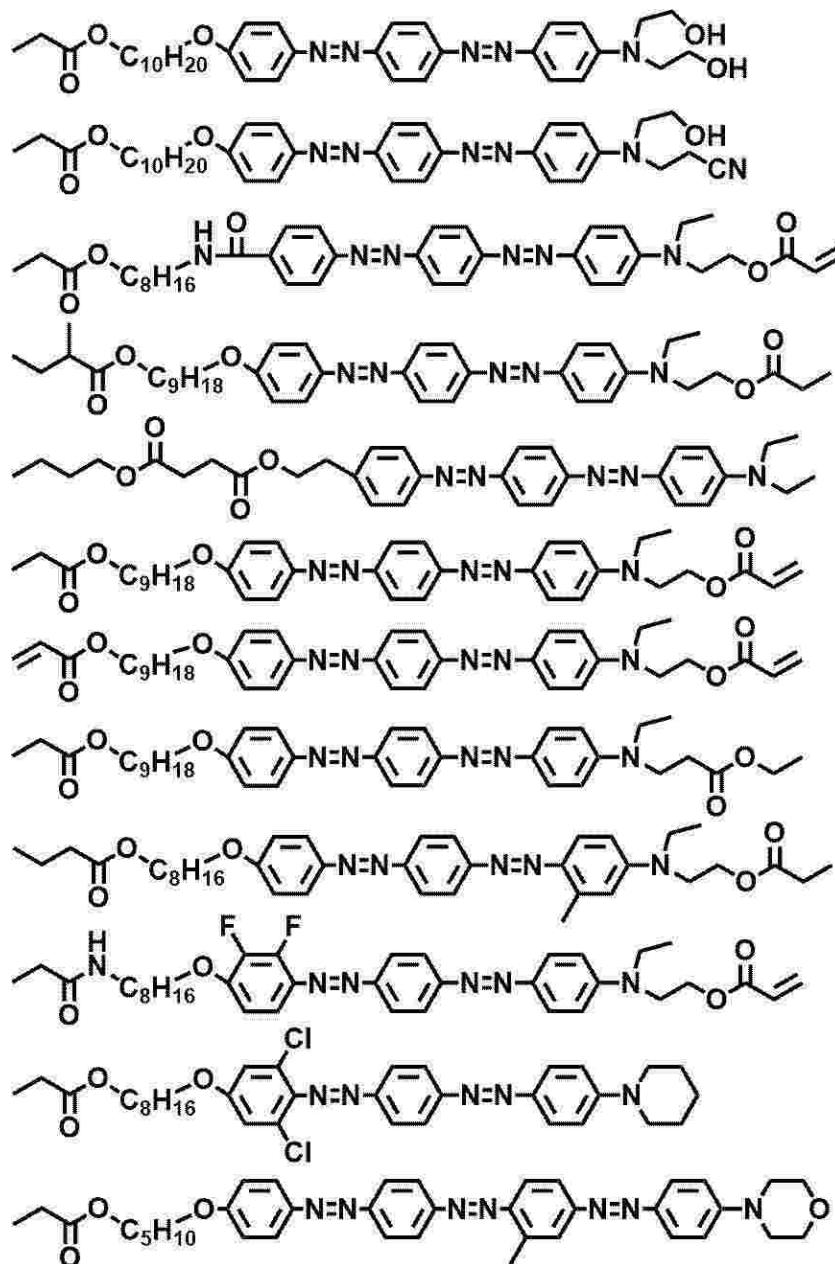
20

30

40

50





## 【0077】

- 1 o g P 値の差 -

1 o g P 値は、化学構造の親水性および疎水性の性質を表現する指標の一つである。

第 1 の二色性アゾ色素化合物の側鎖の 1 o g P 値と、第 2 の二色性アゾ色素化合物の側鎖の 1 o g P 値と、の差の絶対値（以下、「1 o g P 差」ともいう。）は、2 . 3 0 以下が好ましく、2 . 0 以下がより好ましく、1 . 5 以下がさらに好ましく、1 . 0 以下が特に好ましい。1 o g P 差が 2 . 3 0 以下であれば、第 1 の二色性アゾ色素化合物と第 2 の二色性アゾ色素化合物との親和性が高まって、配列構造をより形成しやすくなるため、二色性アゾ色素化合物の配向度がより向上する。

なお、第 1 の二色性アゾ色素化合物または第 2 の二色性アゾ色素化合物の側鎖が複数ある場合、少なくとも 1 つの 1 o g P 差が上記値を満たすことが好ましい。

ここで、第 1 の二色性アゾ色素化合物および第 2 の二色性アゾ色素化合物の側鎖とは、上述した発色団の末端に結合する基を意味する。例えば、第 1 の二色性アゾ色素化合物が式 (3) で表される化合物である場合、式 (3) 中の L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup> および R<sup>2</sup> が側鎖であり、第 2 の二色性アゾ色素化合物が式 (4) で表される化合物である場合、式 (4) 中の R<sup>4</sup>

10

20

30

40

50

、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>が側鎖である。特に、第1の二色性アゾ色素化合物が式(3)で表される化合物であり、第2の二色性アゾ色素化合物が式(4)で表される化合物である場合、L<sup>3</sup>とR<sub>4</sub>とのlog P値の差、L<sup>3</sup>とR<sub>5</sub>とのlog P値の差、L<sup>4</sup>とR<sub>4</sub>とのlog P値の差、および、L<sup>4</sup>とR<sub>5</sub>とのlog P値の差のうち、少なくとも1つのlog P差が上記値を満たすことが好ましい。

#### 【0078】

また、log P値は、親疎水パラメータと呼ばれることがある。log P値は、ChemBioDraw UltraまたはHSPiP (Ver. 4.1.07) 等のソフトウェアを用いて計算できる。また、OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Sections 1, Test No. 117 の方法等により、実験的に求めることもできる。本明細書では特に断りのない限り、HSPiP (Ver. 4.1.07) に化合物の構造式を入力して算出される値をlog P値として採用する。

10

#### 【0079】

##### - 第3の二色性アゾ色素化合物 -

第3の二色性アゾ色素化合物は、第1の二色性アゾ色素化合物および第2の二色性アゾ色素化合物以外の二色性アゾ色素化合物であり、具体的には、第1の二色性アゾ色素化合物および第2の二色性アゾ色素化合物とは化学構造が異なっている。光吸收異方性層が第3の二色性アゾ色素化合物を含有すれば、光吸收異方性層の色味の調整が容易になるという利点がある。

20

また、第3の二色性アゾ色素化合物は、上述した通り、波長380nm以上455nm未満の範囲に極大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物である。

第3の二色性アゾ色素化合物は、偏光子の色味調整の点から、波長380nm以上455nm未満の範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることが好ましく、波長400～455nmの範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることがより好ましく、波長410～455nmの範囲に最大吸収波長を有する二色性アゾ色素化合物であることがさらに好ましい。

20

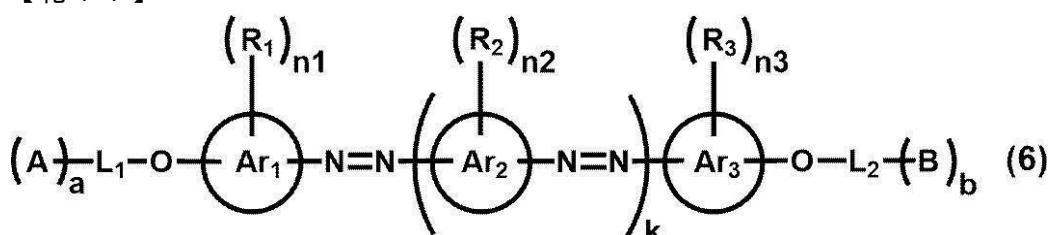
#### 【0080】

第3の二色性アゾ色素化合物は、下記式(6)で表される二色性アゾ色素化合物を含有することが好ましい。

30

#### 【0081】

#### 【化11】



#### 【0082】

40

式(6)中、AおよびBは、それぞれ独立に、架橋性基、または、1価の置換基を表す。

式(6)中、aおよびbは、それぞれ独立に、0または1を表す。420nmの配向度に優れる点においては、aおよびbは、ともに0であることが好ましい。

式(6)中、a=0の場合にはL<sub>1</sub>は1価の置換基を表し、a=1の場合にはL<sub>1</sub>は単結合または2価の連結基を表す。また、b=0の場合にはL<sub>2</sub>は1価の置換基を表し、b=1の場合にはL<sub>2</sub>は単結合または2価の連結基を表す。

式(6)中、Ar<sub>1</sub>は(n1+2)価の芳香族炭化水素基または複素環基を表し、Ar<sub>2</sub>は(n2+2)価の芳香族炭化水素基または複素環基を表し、Ar<sub>3</sub>は(n3+2)価の芳香族炭化水素基または複素環基を表す。

式(6)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、1価の置換基を表す。

2

n 1 2

50

である場合には複数の  $R_1$  は互いに同一でも異なっていてもよく、 $n_2 = 2$  である場合には複数の  $R_2$  は互いに同一でも異なっていてもよく、 $n_3 = 2$  である場合には複数の  $R_3$  は互いに同一でも異なっていてもよい。

式(6)中、 $k$  は、1～4の整数を表す。 $k = 2$  の場合には、複数の  $A_{r_2}$  は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の  $R_2$  は互いに同一でも異なっていてもよい。

式(6)中、 $n_1$ 、 $n_2$  および  $n_3$  は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。ただし、 $k = 1$  の場合には  $n_1 + n_2 + n_3 = 0$  であり、 $k = 2$  の場合には  $n_1 + n_2 + n_3 = 1$  である。

#### 【0083】

式(6)において、A および B が表す架橋性基としては、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る。これらの中でも、反応性および合成適性の向上の観点から、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、および、スチリル基が好ましく、溶解性をより向上できるという観点から、アクリロイル基およびメタクリロイル基がより好ましい。

#### 【0084】

式(6)において、A および B が表す1価の置換基としては、例えば、置換基Wが挙げられる。

#### 【0085】

$L_1$  および  $L_2$  が表す1価の置換基としては、二色性物質の溶解性を高めるために導入される基、または、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性を有する基が好ましい。置換基としては、例えば、置換基Wが挙げられる。

置換基Wは、さらに置換基W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くてもよい。

上記置換基Wがさらに上記置換基Wによって置換された基としては、例えば、アルコキシ基がアルキル基で置換された基である、 $R_B - (O - R_A)_{n_a} -$  基、および、カルボキシ基がアルキル基で置換された基である、 $R_B - OCO - R_A -$  基が挙げられる。ここで、式中、 $R_A$  は炭素数1～5のアルキレン基を表し、 $R_B$  は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $n_a$  は1～10（好ましくは1～5、より好ましくは1～3）の整数を表す。

なかでも、 $L_1$  および  $L_2$  が表す1価の置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、および、これらの基がさらにこれらの基によって置換された基（例えば、上述した $R_B - (O - R_A)_{n_a} -$  基、および、 $R_B - OCO - R_A -$  基）が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、および、これらの基がさらにこれらの基によって置換された基（例えば、上述した $R_B - (O - R_A)_{n_a} -$  基、および、 $R_B - OCO - R_A -$  基）がより好ましい。

#### 【0086】

$L_1$  および  $L_2$  が表す2価の連結基としては、例えば、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CO-NR<sub>N</sub>-、-O-CO-NR<sub>N</sub>-、-NR<sub>N</sub>-CO-NR<sub>N</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-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等が挙げられる。

なかでも、アルキレン基と、-O-、-COO-、-OCO-、および、-O-CO-O-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く、アルキレン基と、-OCO-を組み合わせた基が特に好ましい。

ここで、 $R_N$  は、水素原子またはアルキル基を表す。 $R_N$  が複数存在する場合には、複数の  $R_N$  は互いに同一でも異なっていてもよい。

#### 【0087】

二色性物質の溶解性がより向上するという点で、 $L_1$  および  $L_2$  の少なくとも一方の主鎖の原子の数は、3個以上であることが好ましく、5個以上であることがより好ましく、7個以上であることがさらに好ましく、10個以上であることが特に好ましい。また、主

10

20

30

40

50

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、12個以下であることがより好ましい。

一方で、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより向上するという点では、 $L_1$ および $L_2$ の少なくとも一方の主鎖の原子の数は、1~5個であることが好ましい。

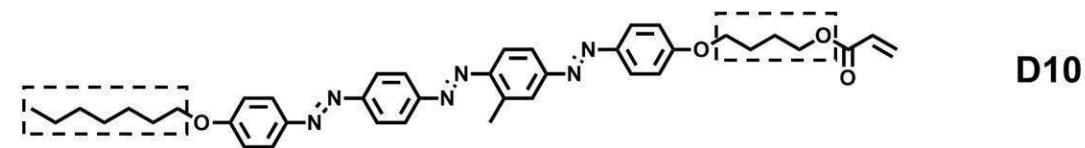
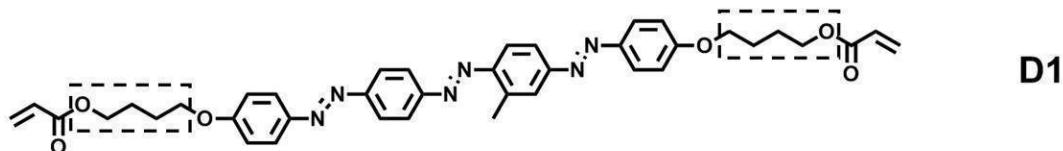
ここで、式(6)におけるAが存在する場合には、 $L_1$ における「主鎖」とは、 $L_1$ と連結する「O」原子と、「A」と、を直接連結するために必要な部分を指し、「主鎖の原子の数」とは、上記部分を構成する原子の個数のことを指す。同様に、式(6)におけるBが存在する場合には、 $L_2$ における「主鎖」とは、 $L_2$ と連結する「O」原子と、「B」と、を直接連結するために必要な部分を指し、「主鎖の原子の数」とは、上記部分を構成する原子の個数のことを指す。なお、「主鎖の原子の数」には、後述する分岐鎖の原子の数は含まれない。

また、Aが存在しない場合には、 $L_1$ における「主鎖の原子の数」とは、分岐鎖を含まない $L_1$ の原子の個数のことをいう。Bが存在しない場合には、 $L_2$ における「主鎖の原子の数」とは、分岐鎖を含まない $L_2$ の原子の個数のことをいう。

具体的には、下記式(D1)においては、 $L_1$ の主鎖の原子の数は5個(下記式(D1)の左側の点線枠内の原子の数)であり、 $L_2$ の主鎖の原子の数は5個(下記式(D1)の右側の点線枠内の原子の数)である。また、下記式(D10)においては、 $L_1$ の主鎖の原子の数は7個(下記式(D10)の左側の点線枠内の原子の数)であり、 $L_2$ の主鎖の原子の数は5個(下記式(D10)の右側の点線枠内の原子の数)である。

【0088】

【化12】



【0089】

$L_1$ および $L_2$ は、分岐鎖を有していてもよい。

ここで、式(6)においてAが存在する場合には、 $L_1$ における「分岐鎖」とは、式(6)における $L_1$ と連結する「O」原子と、「A」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、式(6)においてBが存在する場合には、 $L_2$ における「分岐鎖」とは、式(6)における $L_2$ と連結する「O」原子と、「B」と、を直接連結するために必要な部分以外の部分をいう。

また、式(6)においてAが存在しない場合には、 $L_1$ における「分岐鎖」とは、式(6)における $L_1$ と連結する「O」原子を起点として延びる最長の原子鎖(すなわち主鎖)以外の部分をいう。同様に、式(6)においてBが存在しない場合には、 $L_2$ における「分岐鎖」とは、式(6)における $L_2$ と連結する「O」原子を起点として延びる最長の原子鎖(すなわち主鎖)以外の部分をいう。

分岐鎖の原子の数は、3以下であることが好ましい。分岐鎖の原子の数が3以下であることで、光吸収異方性層における二色性物質の配向度がより向上する等の利点がある。なお、分岐鎖の原子の数には、水素原子の数は含まれない。

【0090】

式(6)において、 $A_{r1}$ は( $n_1 + 2$ )価(例えば、 $n_1$ が1であるときは3価)、 $A_{r2}$ は( $n_2 + 2$ )価(例えば、 $n_2$ が1であるときは3価)、 $A_{r3}$ は( $n_3 + 2$ )

10

20

30

40

50

価（例えば、 $n_3$  が 1 であるときは 3 価）、の芳香族炭化水素基または複素環基を表す。ここで、 $A_{r_1} \sim A_{r_3}$  はそれぞれ、 $n_1 \sim n_3$  個の置換基（後述する  $R_1 \sim R_3$ ）で置換された 2 価の芳香族炭化水素基または 2 価の複素環基と換言できる。

$A_{r_1} \sim A_{r_3}$  が表す 2 価の芳香族炭化水素基としては、単環であっても、2 環以上の縮環構造を有していてもよい。2 価の芳香族炭化水素基の環数は、溶解性がより向上するという観点から、1 ~ 4 が好ましく、1 ~ 2 がより好ましく、1（すなわちフェニレン基であること）がさらに好ましい。

2 価の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニレン基、アズレン・ジイル基、ナフチレン基、フルオレン・ジイル基、アントラセン・ジイル基およびテトラセン・ジイル基などが挙げられ、溶解性がより向上するという観点から、フェニレン基およびナフチレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。10

以下に、第 3 の二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。なお、下記具体例中、 $n$  は、1 ~ 10 の整数を表す。

【0091】

10

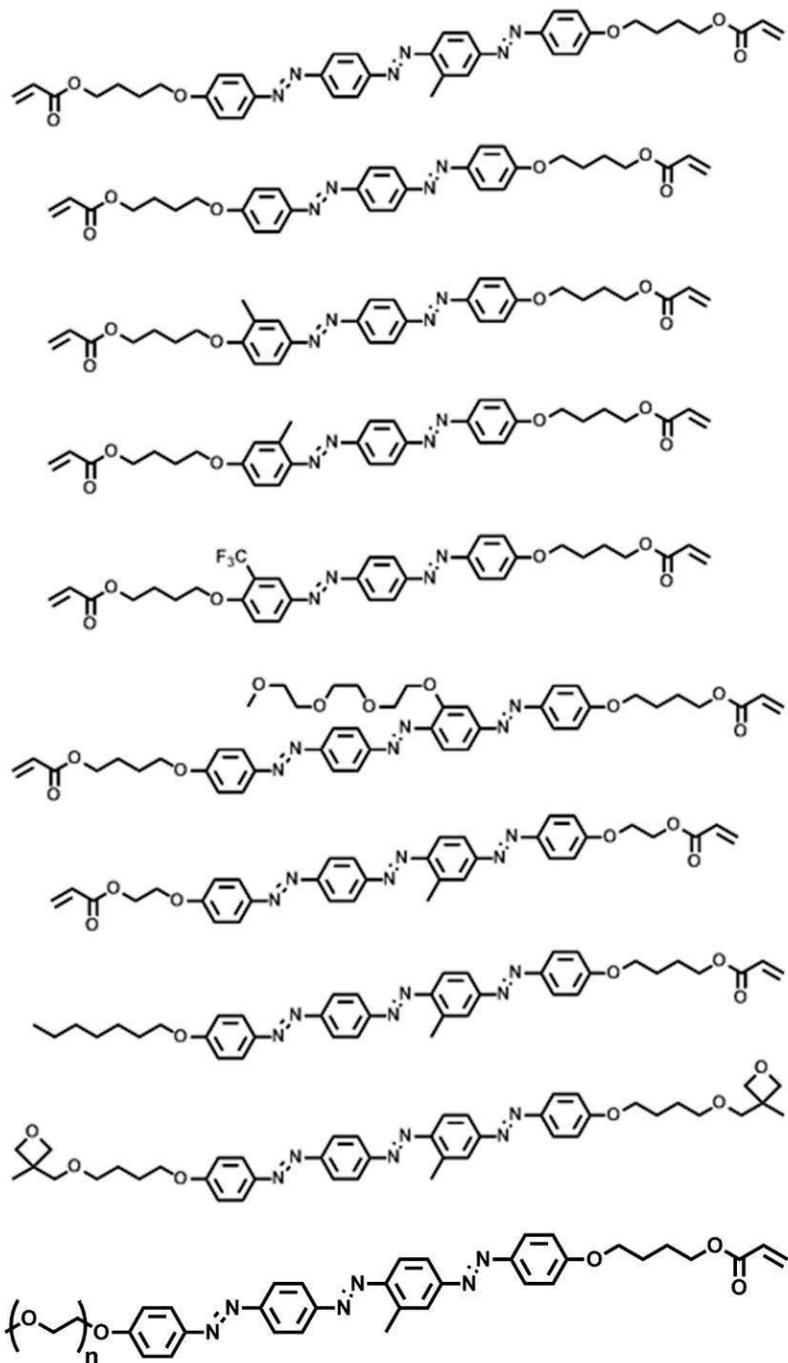
20

30

40

50

【化 1 3】

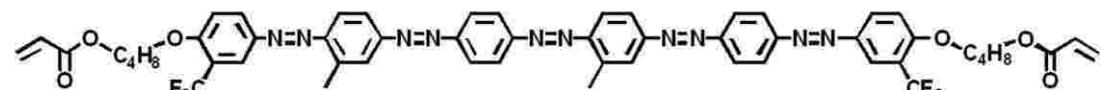
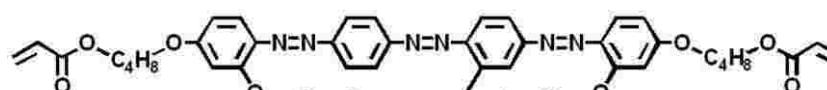
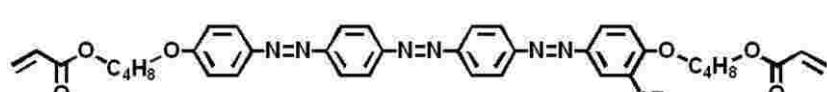
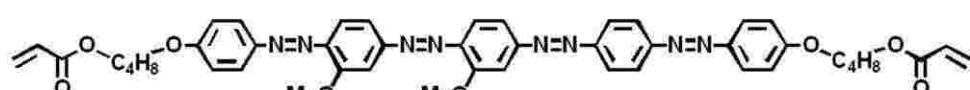
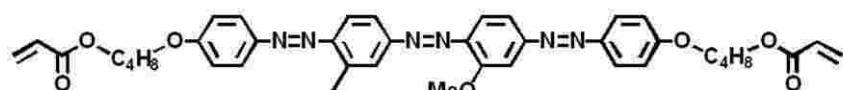
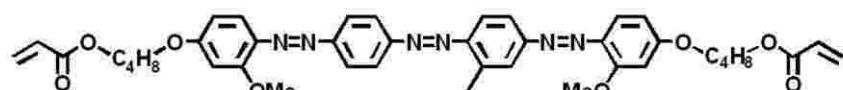
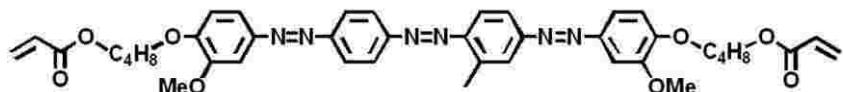
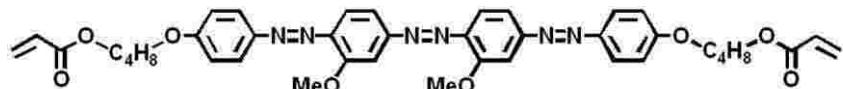


【0 0 9 2】

40

50

## 【化14】

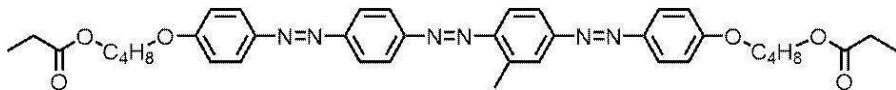
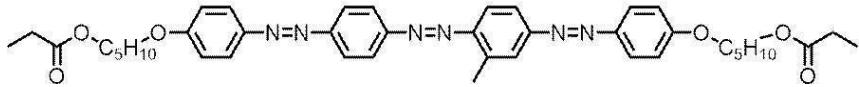
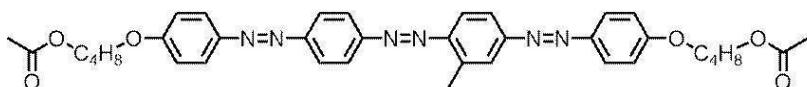


## 【0093】

また、第3の色素がラジカル重合性基を有さない構造であることも好ましい。ラジカル重合性基を有さない構造である場合、後述する配向度の測定波長が420 nmの場合の配向度に優れる。

ラジカル重合性基を有さない構造は、例えば、以下の構造が挙げられる。

## 【化15】



## 【0094】

第3の二色性アゾ色素化合物は、後述する配向度の測定波長が420 nmの場合の配向

10

20

30

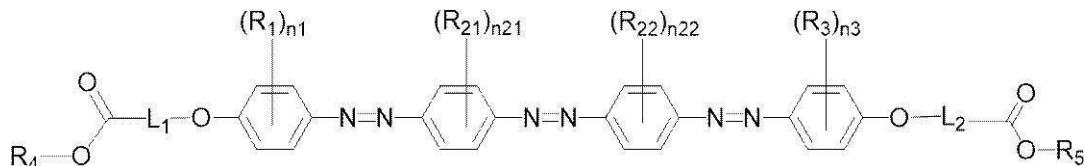
40

50

度において特に優れる点で、下記式(1-1)で表される構造を有する二色性アゾ色素化合物であることがより好ましい。

【0095】

【化16】



(1-1)

10

【0096】

式(1-1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、n<sub>1</sub>、n<sub>3</sub>、L<sub>1</sub>およびL<sub>2</sub>の定義はそれぞれ、式(6)のR<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、n<sub>1</sub>、n<sub>3</sub>、L<sub>1</sub>およびL<sub>2</sub>と同義である。

式(1-1)中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>の定義は、置換基Wと同義である。

式(1-1)中、R<sub>21</sub>およびR<sub>22</sub>の定義はそれぞれ独立に、式(6)のR<sub>2</sub>と同義である。

式(1-1)中、n<sub>21</sub>およびn<sub>22</sub>の定義はそれぞれ独立に、式(6)のn<sub>2</sub>と同義である。

n<sub>1</sub>+n<sub>21</sub>+n<sub>22</sub>+n<sub>3</sub>=1であり、n<sub>1</sub>+n<sub>21</sub>+n<sub>22</sub>+n<sub>3</sub>は、1~9が好ましく、1~5がより好ましい。

20

【0097】

以下に、第3の二色性アゾ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。

【0098】

【化17】

No	R <sub>D1</sub>	R <sub>D2</sub>	R <sub>D3</sub>	R <sub>D4</sub>	R <sub>D5</sub>	R <sub>D6</sub>	R <sub>D7</sub>	R <sub>D8</sub>
D1	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
D2	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>
D3	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>
D4	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
D5	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
D6	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	Cl	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
D7	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
D8	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	Cl	H	Cl	H	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
D9	OC <sub>9</sub> H <sub>18</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>9</sub> H <sub>18</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
D10	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
D11	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
D12	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

30

【0099】

40

50

## 【化18】

No	R_E1	R_E2	R_E3	R_E4	R_E5	R_E6	R_E7
E1	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
E2	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>
E3	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	H	Cl	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
E4	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Cl	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
E5	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
E6	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
E7	OC <sub>9</sub> H <sub>18</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OC <sub>9</sub> H <sub>18</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
E8	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>

## 【0100】

## 【化19】

No	R_F1	R_F2	R_F3	R_F4	R_F5	R_F6
F1	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H
F2	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>	H	H
F3	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Cl

## 【0101】

## [光吸收異方性層形成用組成物]

本発明の光学フィルムが有する光吸收異方性層は、例えば、液晶性化合物、および、二色性物質を含む光吸收異方性層形成用組成物を用いて作製することが好ましい。

光吸收異方性層形成用組成物は、液晶性化合物、および、二色性物質以外の成分を含んでいてもよく、例えば、溶媒、界面改良剤、垂直配向剤、重合性成分、重合開始剤（例えば、ラジカル重合開始剤）、垂直配向に適したレベリング剤等が挙げられる。この場合、本発明における光吸收異方性層は、液状成分（溶媒等）以外の固形成分を含む。

以下、光吸收異方性層形成用組成物が含んでいてよい成分について説明する。

なお、液晶性化合物、および、二色性物質は上述したもの用いることができ、好適様も上述したとおりである。

## 【0102】

## (溶媒)

光吸收異方性層形成用組成物は、溶媒を含むことが好ましい。

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、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等）、エーテル類（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、シクロペンチルメチル

エーテル、テトラヒドロピラン、および、ジオキソラン等)、脂肪族炭化水素類(例えば、ヘキサン等)、脂環式炭化水素類(例えば、シクロヘキサン等)、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等)、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、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、および、クロロトルエン等)、エステル類(例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、および、乳酸エチル等)、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、シクロヘキサノール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ジアセトンアルコール、および、ベンジルアルコール等)、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-ジメトキシエタン等)、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等)、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、N-メチルピロリドン、および、N-エチルピロリドン等)、および、ヘテロ環化合物(例えば、ピリジン等)等の有機溶媒、ならびに、水が挙げられる。これらの溶媒は、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、ケトン類(特にシクロペントナノン、シクロヘキサン)、エーテル類(特にテトラヒドロフラン、シクロペニチルメチルエーテル、テトラヒドロピラン、および、ジオキソラン)、アルコール類(特にベンジルアルコール)および、アミド類(特に、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、および、N-エチルピロリドン)が好ましい。

液晶性組成物が溶媒を含有する場合、溶媒の含有量は、液晶性組成物の全質量に対して、80~99質量%が好ましく、83~98質量%がより好ましく、85~96質量%がさらに好ましい。

溶媒が2種以上含まれる場合、上記溶媒の含有量は、溶媒の含有量の合計を意味する。

#### 【0103】

##### (界面改良剤)

光吸收異方性層形成用組成物は、界面改良剤を含むことが好ましい。

界面改良剤としては、後述する実施例欄に記載の界面改良剤を用いることができる。

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質量部が好ましい。

#### 【0104】

##### (垂直配向剤)

光吸收異方性層形成用組成物は、垂直配向剤を含むことが好ましい。

垂直配向剤とは、二色性物質を垂直に配向させる作用を有する物質のことを行う。

垂直配向剤としては、例えば、ボロン酸化合物、および、オニウム塩が挙げられる。

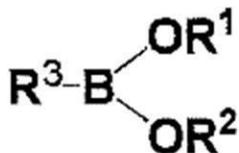
#### 【0105】

ボロン酸化合物としては、式(30)で表される化合物が好ましい。

#### 【0106】

式(30)

#### 【化20】



#### 【0107】

式(30)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

R<sup>3</sup>は、(メタ)アクリル基と結合し得る官能基を含む置換基を表す。中でもR<sup>3</sup>は、

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル基と結合し得る官能基を有する、置換もしくは無置換の、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基が好ましい。

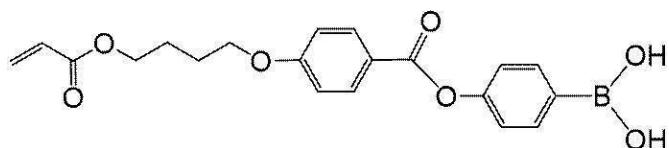
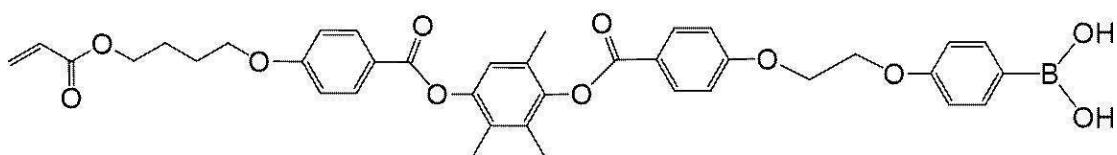
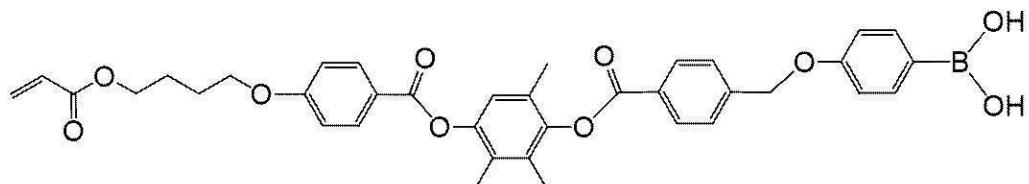
アクリル基と結合し得る官能基の例には、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、スチリル基、ビニルケトン基、ブタジエン基、ビニルエーテル基、オキシラニル基、アジリジニル基、および、オキセタン基等の重合性基が含まれる。中でも、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、スチリル基、オキシラニル基、または、オキセタン基が好ましく、ビニル基、アクリレート基、アクリルアミド基、または、スチリル基がより好ましい。

ボロン酸化合物の具体例としては、特開2008-225281号公報の段落0023～0032に記載の一般式(I)で表されるボロン酸化合物が挙げられる。

ボロン酸化合物としては、以下に例示する化合物も好ましい。

【0108】

【化21】



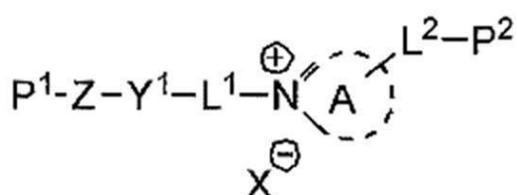
【0109】

オニウム塩としては、式(31)で表される化合物が好ましい。

【0110】

式(31)

【化22】



【0111】

式(31)中、環Aは、含窒素複素環からなる第4級アンモニウマイオンを表す。Xは、アニオンを表す。L<sup>1</sup>は、2価の連結基を表す。L<sup>2</sup>は、単結合、または、2価の連結基を表す。Y<sup>1</sup>は、5または6員環を部分構造として有する2価の連結基を表す。Zは、2～20のアルキレン基を部分構造として有する2価の連結基を表す。P<sup>1</sup>およびP<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、重合性エチレン性不飽和結合を有する一価の置換基を表す。

オニウム塩の具体例としては、特開2012-208397号公報の段落0052～0058号公報に記載のオニウム塩、特開2008-026730号公報の段落0024～0055に記載のオニウム塩、および、特開2002-37777号公報に記載のオニウム塩が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0112】

光吸收異方性層形成用組成物中の垂直配向剤の含有量は、液晶性化合物全質量に対して、0.1～400質量%が好ましく、0.5～350質量%がより好ましい。

垂直配向剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。垂直配向剤が2種以上を用いられる場合、それらの合計量が上記範囲であることが好ましい。

## 【0113】

- 垂直配向に適したレベリング剤 -

垂直配向剤を含む光吸收異方性層形成用組成物を用いて二色性物質を垂直配向させる際、光吸收異方性層形成用組成物が以下のレベリング剤を含むことが好ましい。光吸收異方性層形成用組成物がレベリング剤を含むと、異方性光吸收層の表面にかかる乾燥風による面状の荒れを抑制し、二色性物質がより均一に配向する。

レベリング剤は特に制限されず、フッ素原子を含むレベリング剤（フッ素系レベリング剤）、または、ケイ素原子を含むレベリング剤（ケイ素系レベリング剤）が好ましく、フッ素系レベリング剤がより好ましい。

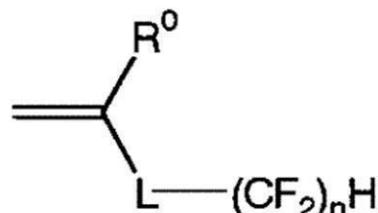
## 【0114】

フッ素系レベリング剤としては、脂肪酸の一部がフルオロアルキル基で置換された多価カルボン酸の脂肪酸エステル類、および、フルオロ置換基を有するポリアクリレート類が挙げられる。特に、二色性物質および液晶性化合物として棒状化合物を用いる場合、二色性物質および液晶性化合物の垂直配向を促進する点から、式(40)で表される化合物由来の繰り返し単位を含むレベリング剤が好ましい。

## 【0115】

式(40)

## 【化23】



## 【0116】

R<sup>0</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、または、メチル基を表す。

Lは、2価の連結基を表す。Lとしては、炭素数2～16のアルキレン基が好ましく、上記アルキレン基において隣接しない任意の-C H<sub>2</sub>-は、-O-、-C O O-、-C O-、または、-C O N H-に置換されていてよい。

nは、1～18の整数を表す。

## 【0117】

式(40)で表される化合物由来の繰り返し単位を有するレベリング剤は、さらに他の繰り返し単位を含んでいてよい。

他の繰り返し単位としては、式(41)で表される化合物由来の繰り返し単位が挙げられる。

## 【0118】

式(41)

10

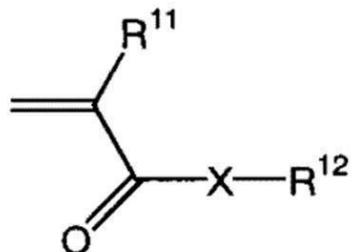
20

30

40

50

## 【化24】



## 【0119】

10

$R^{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、または、メチル基を表す。

$X$ は、酸素原子、硫黄原子、または、 $-N(R^{13})-$ を表す。 $R^{13}$ は、水素原子、または、炭素数1~8のアルキル基を表す。

$R^{12}$ は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、または、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。上記アルキル基の炭素数は、1~20が好ましい。上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、および、環状のいずれであってもよい。

また、上記アルキル基の有していてもよい置換基としては、ポリ(アルキレンオキシ)基、および、重合性基が挙げられる。重合性基の例は、上述した通りである。

## 【0120】

20

レベリング剤が、式(40)で表される化合物由来の繰り返し単位、および、式(41)で表される化合物由来の繰り返し単位を含む場合、式(40)で表される化合物由来の繰り返し単位の含有量は、レベリング剤が含む全繰り返し単位に対して、10~95モル%が好ましく、15~90モル%がより好ましい。

レベリング剤が、式(40)で表される化合物由来の繰り返し単位、および、式(41)で表される化合物由来の繰り返し単位を含む場合、式(41)で表される化合物由来の繰り返し単位の含有量は、レベリング剤が含む全繰り返し単位に対して、10~90モル%が好ましく、20~80モル%がより好ましい。

## 【0121】

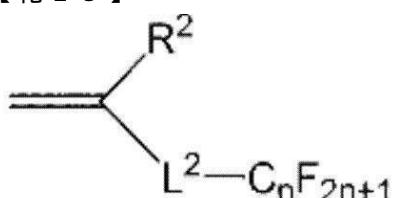
30

また、レベリング剤としては、上述した式(40)で表される化合物由来の繰り返し単位に代えて、式(42)で表される化合物由来の繰り返し単位を含むレベリング剤も挙げられる。

## 【0122】

式(42)

## 【化25】



## 【0123】

40

$R^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、または、メチル基を表す。

$L^2$ は、2価の連結基を表す。

$n$ は、1~18の整数を表す。

## 【0124】

レベリング剤の具体例としては、特開2004-331812号公報の段落0046~0052に例示される化合物、および、特開2008-257205号公報の段落0038~0052に記載の化合物が挙げられる。

## 【0125】

組成物中のレベリング剤の含有量は、液晶性化合物全質量に対して、0.001~1.0

50

質量%が好ましく、0.01~5質量%がより好ましい。

レベリング剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。レベリング剤が2種以上を用いられる場合、それらの合計量が上記範囲であることが好ましい。

#### 【0126】

##### (重合性成分)

光吸收異方性層形成用組成物は、重合性成分を含むことが好ましい。

重合性成分としては、例えば、アクリレートを含む化合物（例えば、アクリレートモノマー）が挙げられる。この場合、本発明における光吸收異方性層は、上記アクリレートを含む化合物を重合させて得られるポリアクリレートを含む。具体的には、特開2017-122776号公報の段落0058に記載の化合物が挙げられる。

光吸收異方性層形成用組成物が重合性成分を含む場合、重合性成分の含有量は、光吸收異方性層形成用組成物中の上記二色性物質と上記液晶性化合物との合計100質量部に対し、3~20質量部が好ましい。

#### 【0127】

##### (重合開始剤)

光吸收異方性層形成用組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

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、-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）、-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）、o-アシルオキシム化合物（特開2016-27384明細書[0065]）、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IRGACURE 184、IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE-01、および、IRGACURE OXE-02等が挙げられる。

#### 【0128】

光吸收異方性層形成用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、光吸收異方性層形成用組成物中の上記二色性物質と上記高分子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、光吸收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、光吸收異方性層における二色性物質の配向度がより良好となる。

重合開始剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合開始剤を2種以上含む場合、その合計量が上記範囲内であるのが好ましい。

#### 【0129】

##### (二色性物質の含有量)

二色性物質の含有量は、光吸收異方性層の全固形分質量に対して、10~30質量%が好ましく、15~30質量%がより好ましく、18~28質量%がさらに好ましく、20~26質量%が特に好ましい。全固形分質量とは、光吸收異方性層形成用組成物の質量から、溶剤成分を除いた質量を意味する。

二色性物質の含有量が上記範囲内にあれば、光吸收異方性層を薄膜にした場合であって

10

20

30

40

50

も、高配向度の光吸収異方性層を得ることができる。そのため、フレキシブル性に優れた光吸収異方性層が得られやすい。

第1の二色性アゾ色素化合物の含有量は、二色性物質全体の含有量100質量部に対して、40～90質量部が好ましく、45～75質量部がより好ましい。

第2の二色性アゾ色素化合物の含有量は、二色性物質全体の含有量100質量部に対して、6～50質量部が好ましく、8～35質量部がより好ましい。

第3の二色性アゾ色素化合物の含有量は、二色性アゾ色素化合物の含有量100質量部に対して、3～50質量部が好ましく、5～40質量部がより好ましい。

第1の二色性アゾ色素化合物と、第2の二色性アゾ色素化合物と、および必要に応じて用いられる第3の二色性アゾ色素化合物との含有比は、光吸収異方性層の色味調整するために、任意に設定することができる。ただし、第1の二色性アゾ色素化合物に対する第2の二色性アゾ色素化合物の含有比（第2の二色性アゾ色素化合物／第1の二色性アゾ色素化合物）は、モル換算で、0.1～1.0が好ましく、0.2～5がより好ましく、0.3～0.8がさらに好ましい。第1の二色性アゾ色素化合物に対する第2の二色性アゾ色素化合物の含有比が上記範囲内にあれば、配向度が高められる。10

### 【0130】

#### [光吸収異方性層の性状]

本発明の光吸収異方性層は、透過率中心軸から30°傾けた透過率（以下、特段の断りがない限り波長550nmにおける透過率を示す。）が60%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。これにより、透過率中心と透過率中心からずれた方向の照度のコントラストを高めることができ可能となり、視角を十分に狭くすることができる。20

### 【0131】

本発明に用いられる光吸収異方性層の透過率中心軸の透過率は、65%以上が好ましく、75%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましい。上限は特に制限されないが、100%未満が挙げられる。透過率が上記範囲であると、光吸収異方性層を用いた画像表示装置の視角中心の照度を上げ、視認性を良好とすることができる。

### 【0132】

本発明の液晶表示装置において、視野角中心の照度をなるべく下げないようにしつつ周辺部の照度をなるべく下げるこを達成するためには、光吸収異方性層の波長550nmで測定される配向度が、0.80以上が好ましく、0.90以上がより好ましく、0.95以上がさらに好ましい。30

なお、ここで、波長nmで測定される配向度とは、本明細書において以下の定義に従うものとする。

A x o S c a n O P M F - 1（オプトサイエンス社製）を用いて、測定の際に、光吸収異方性層の法線方向に対する角度である極角を0～90°まで5°毎に変更しつつ、各極角における波長550nmでのミュラーマトリックスを実測し、最小透過率（Tmin）を導出する。次に、表面反射の影響を除去した後、Tminが最も高くなる極角におけるTminをTm(0)、Tminの最も高い極角からさらに40°極角を大きくした方向のTminをTm(40)とする。得られたTm(0)およびTm(40)から下記式により吸光度を算出し、A(0)およびA(40)を算出する。40

$$A = -\log(T_m)$$

ここで、Tmは透過率、Aは吸光度を表す。

算出したA(0)およびA(40)より、下記式で定義された波長550nmにおける配向度Sを算出する。

$$S = (4.6 \times A(40) - A(0)) / (4.6 \times A(40) + 2 \times A(0))$$

上記波長を550nmから420nmまたは650nmに変更することにより、波長420nmおよび650nmにおける配向度Sを算出する。

### 【0133】

本発明の光吸収異方性層を用いた光学フィルムは、透過率中心軸の透過率が高く、透過50

率中心軸からずれた方向の透過率を低くすることができる。これは、以下の理由によると推定される。

透過率中心軸からずれた方向の透過率を低くするためには、光吸收異方性層の厚みを増やすことで実現し得るが、同時に透過率中心軸の透過率を低下させる。ここで、波長 550 nm で測定される配向度を 0.95 以上にすると、波長 550 nm で測定される配向度に寄与しているのは主に二色性物質であると考えられるため、二色性物質の吸収軸が透過率中心軸からずれたものの存在頻度が下がると考えられる。それにより、透過率中心軸から見た時の二色性物質による吸収を抑制できた結果、透過率中心軸方向の透過率を高くてきたと推定できる。

#### 【0134】

また、光吸收異方性層が下記式(1)および式(2)をともに満たすことが好ましい。

$$S_P(420 \text{ nm}) < S_P(550 \text{ nm}) \quad \text{式(1)}$$

$$S_P(420 \text{ nm}) < S_P(650 \text{ nm}) \quad \text{式(2)}$$

ここで、上記  $S_P(\text{ })$  は、波長 nm で測定される、光吸收異方性層の配向度を表す。

#### 【0135】

光吸收異方性層の厚さは、特に限定されないが、後述する本発明の光学積層体を偏光素子に用いた場合のフレキシブル性の点で、100 ~ 8000 nm であることが好ましく、300 ~ 5000 nm であることがより好ましい。

#### 【0136】

##### [光吸收異方性層の形成方法]

光吸收異方性層の形成方法は特に限定されず、上述した光吸收異方性層形成用組成物を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や二色性物質を配向させる工程（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、上述した液晶性化合物だけでなく、上述した二色性物質が液晶性を有している場合は、液晶性を有する二色性物質も含む成分である。

#### 【0137】

なお、有機二色性色素を所望の配向とする技術は、有機二色性色素を利用した偏光子の作製技術や、ゲスト - ホスト液晶セルの作製技術などを参考にすることができる。例えば、特開平11-305036公報や特開2002-90526号公報に記載の二色性偏光素子の作製方法、および特開2002-99388号公報や特開2016-27387公報に記載のゲストホスト型液晶表示装置の作製方法で利用されている技術を、本発明に用いられる光吸收異方性層の作製にも利用することができる。

#### 【0138】

例えば、ゲストホスト型液晶セルの技術を利用して、ホスト液晶の配向に付随させて有機二色性色素の分子を、上記のような所望の配向にすることができる。具体的には、ゲストとなる有機二色性色素と、ホスト液晶となる棒状液晶性化合物とを混合し、ホスト液晶を配向させるとともに、その液晶分子の配向に沿って有機二色性色素の分子を配向させて、その配向状態を固定することで、本発明に用いられる光吸收異方性層を作製することができる。

#### 【0139】

本発明に用いられる光吸收異方性層の光吸收特性の使用環境による変動を防止するためには、有機二色性色素の配向を、化学結合の形成によって固定するのが好ましい。例えば、ホスト液晶、有機二色性色素、または所望により添加される重合性成分の重合を進行させることで、配向を固定することができる。

#### 【0140】

また、一対の基板に、有機二色性色素とホスト液晶とを少なくとも含む液晶層を有するゲストホスト型液晶セルそのものを、本発明に用いられる光吸收異方性層として利用してもよい。ホスト液晶の配向（およびそれに付随する有機二色性色素分子の配向）は、基板内面に形成された配向膜によって制御することができ、電界等の外部刺激を与えない限り

10

20

30

40

50

、その配向状態は維持され、本発明に用いられる光吸收異方性層の光吸收特性を一定にすることができる。

#### 【0141】

また、ポリマーフィルム中に有機二色性色素を浸透させて、ポリマーフィルム中のポリマー分子の配向に沿って有機二色性色素を配向させることで、本発明に用いられる光吸收異方性層に要求される光吸收特性を満足するポリマーフィルムを作製することができる。具体的には、有機二色性色素の溶液をポリマーフィルムの表面に塗布して、フィルム中に浸透させて、作製することができる。有機二色性色素の配向は、ポリマーフィルム中のポリマー鎖の配向、その性質（ポリマー鎖またはそれが有する官能基等の化学的および物理的性質）、塗布方法、などによって調整することができる。この方法の詳細については、特開2002-90526号公報に記載されている。

10

#### 【0142】

以下、塗布膜形成工程、配向工程、および、他の工程について以下に説明する。

#### 【0143】

##### (塗布膜形成工程)

塗布膜形成工程は、光吸收異方性層形成用組成物を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光吸收異方性層形成用組成物を用いたり、光吸收異方性層形成用組成物を加熱等によって溶融液等の液状物としたものを用いたりすることにより、光吸收異方性層形成用組成物を塗布することが容易になる。

20

光吸收異方性層形成用組成物の塗布方法としては、例えば、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンドルコート法、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、インクジェット法等の公知の方法が挙げられる。

#### 【0144】

##### (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、光吸收異方性層が得られる。配向工程は、乾燥処理、加熱処理、および、冷却処理を有していてもよい。以下、上記各処理について説明する。

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、溶媒等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。

30

ここで、光吸收異方性層形成用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、光吸收異方性層形成用組成物が溶媒を含む塗布液として調製されている様では、塗布膜を乾燥して、塗布膜から溶媒を除去することで、光吸收異方性を持つ塗布膜（すなわち、光吸收異方性膜）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。

#### 【0145】

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。

40

#### 【0146】

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に、加熱処理後の塗布膜を光吸收異方性膜として好適に使用できる。

50

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。

#### 【0147】

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、光吸收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等を挙げているが、これに限定されず、公知の配向処理によって実施できる。

10

#### 【0148】

##### (他の工程)

光吸收異方性層の形成方法は、上記配向工程後に、光吸收異方性層を硬化させる工程(以下、「硬化工程」ともいう。)を有していてもよい。

硬化工程は、例えば、光吸收異方性層が架橋性基(重合性基)を有している場合には、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等、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ーを介して紫外線を照射してもよい。

20

露光が加熱しながら行われる場合、露光時の加熱温度は、液晶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液晶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。

#### 【0149】

光吸收異方性層の厚さは、特に限定されないが、後述する本発明の積層体を偏光素子に用いた場合のフレキシブル性の観点から、100 ~ 8000 nm があることが好ましく、300 ~ 5000 nm であることがより好ましい。

#### 【0150】

30

##### (光吸收異方性層のパターニング)

また、本発明の光吸收異方性層は、面内に領域Aと領域Bを有し、領域Aと領域Bの極角30°から見た斜め透過率(以下、極角30°透過率とする)が異なる、光吸收異方性層であることが可能である。この場合、領域Aの極角30°透過率が10%以下であり、領域Bの極角30°透過率が80%以上である、光吸收異方性層であることが好ましい。

上記のような領域は、パターニングを行うことで、視野角依存性を強めたり弱めたりすることができる。これにより、視野角依存性を強めた領域にのみ機密度の高い情報を表示したりすることもできる。また、表示装置として視野角依存性を自在に制御することにより、意匠性に優れた設計も可能となる。 $\mu$ LED等の表示装置において発光部から周辺領域への光漏れを防止するために、発光部以外の領域を極角30°透過率が高い領域にし、発光部を極角30°透過率が低い領域とするパターニングにすることで画面の中の明暗のコントラストを高めることも可能である。

40

#### 【0151】

##### - パターン形成方法 -

このように面内で異なる2つ以上の領域を有するパターン光吸收異方性層の形成方法には、特に制限されず、WO2019/176918号公報に記載されているような公知の各種の方法が利用可能である。一例として、パターン光吸收異方性層の厚さを面内で制御する方法、パターン光吸收異方性層中の二色性色素化合物を偏在させる方法、および、光学的に均一なパターン光吸收異方性層を後加工する方法等が挙げられる。

パターン光吸收異方性層の厚さを面内で制御する方法としては、リソグラフィを利用す

50

る方法、インプリントを利用する方法、および、凹凸構造を有する基材にパターン光吸収異方性層を形成する方法等が挙げられる。パターン光吸収異方性層中の二色性色素化合物を偏在させる方法としては、溶剤浸漬により二色性色素化合物を抽出する方法（ブリーチング）が挙げられる。さらに、光学的に均一なパターン光吸収異方性層を後加工する方法としては、レーザー加工等によって、平坦な光吸収異方性層の一部を裁断する方法が挙げられる。

#### 【 0 1 5 2 】

##### [ 色味調整層 ]

本発明の光学フィルムは、少なくとも 1 種の有機色素化合物を含む色味調整層を有する。  
以下、色味調整層によって広角色味抑制性に優れる光学フィルムが得られる説明（色味調整の原理）、色味調整層が含む有機色素化合物、および、色味調整層の性状について詳述する。

10

#### 【 0 1 5 3 】

##### ( 色味調整の原理 )

二色性物質を含む光学フィルムの色味制御は、通常、フィルムに含まれる二色性物質の添加量および / または添加量比を調整することで行う。しかし、波長によって算出される配向度が変化する場合、広角色味抑制性に優れる光学フィルムを得るためにには、二色性物質の添加量および / または添加量比の調整だけでは困難である。

例えば、上記チエノチアゾール骨格を有する二色性物質を用いる際、複数の方向に対して異なる吸収波長を有することがあり、その二色性物質の主吸収波長範囲外の波長で測定される配向度を低下させてしまうという問題が発生し得る。

20

具体的には、例えば、チエノチアゾール骨格を有する二色性色素化合物を光吸収異方性層に用いた場合、短波長域で測定される配向度が低下してしまい、各波長で測定される配向度を  $S( \quad )$  としたとき、上記式（1）および式（2）の関係を満たしやすくなる。

式（1）および式（2）の関係を満たすとき、 $S_p( 420 \text{ nm} )$  が  $S_p( 550 \text{ nm} )$  および  $S_p( 650 \text{ nm} )$  よりも小さいため、見かけ上、短波長域のみの配向度が低い状態となる。このとき、例えば、複数の二色性物質を配合し、透過率中心軸方向から見た場合の色味をニュートラルにしたとしても、斜め方向から見た場合の色味はニュートラルにならない。つまり、式（1）、および、式（2）の関係を満たすとき、光学フィルム中の二色性物質の添加量および / または添加量比の調整だけでは、広角色味抑制性に優れる光学フィルムを得ることは困難である。

30

#### 【 0 1 5 4 】

また、複数の二色性物質が光学フィルムに含まれる場合、光学フィルム中における各二色性物質の配向のしやすさが異なっても、配向度を測定する波長によって算出される配向度が変化することがあり、光学フィルム中の二色性物質の添加量および / または添加量比の調整だけでは広角色味抑制性に優れる光学フィルムを得ることが困難である。

#### 【 0 1 5 5 】

本発明においては、光吸収異方性層中の二色性物質の添加量および / または添加量比を調整して透過率中心軸方向の色味をニュートラルにした場合、透過率中心軸の斜め方向から見た色味の変化が大きくなりうる。ここで、二色性物質の添加量および / または添加量比を調整するとともに、下記要件 1 ~ 3 のいずれか 1 つを満たす色味調整層を用いて色味を調整することで、透過率中心軸方向、および、斜め方向からの見たときの色味変化を抑制することが容易となり、すなわち、広角色味抑制性がより良好な光学フィルムが得られると考えられる。

40

このとき、色味調整層が下記要件 1 ~ 3 のいずれか 1 つを満たすことで、色味調整層は透過率中心軸方向、および、斜め方向からの見たときの色味変化が小さく、光吸収異方性層の色味変化を相殺し、結果として広角色味抑制性がより良好な光学フィルムが得られると考えられる。

要件 1 :  $S_c( 420 \text{ nm} ) < 0 . 1$

要件 2 :  $S_c( 550 \text{ nm} ) < 0 . 1$

50

要件 3 :  $S_C (650\text{ nm}) < 0.1$

ただし、 $S_C (\text{nm})$  は波長  $\text{nm}$  で測定される、色味調整層の配向度を表す。

#### 【0156】

(色味調整層が含む有機色素化合物)

色味調整層は、少なくとも 1 種の有機色素化合物を含む。

色味調整層に含まれる色素化合物が有する構造として、例えば、アゾ構造、メチン構造、アントラキノン構造、トリアリールメタン構造、オキサジン構造、アゾメチレン構造、フタロシアニン構造、ポルフィリン構造、ペリレン構造、ピロロピロール構造、および、スクアリリウム構造等が挙げられる。ここで、吸收波形、耐熱性、および、耐光性に優れる点で、メチン構造、アゾメチレン構造、アゾ構造、フタロシアニン構造、および、アントラキノン構造が好ましく、アゾ構造、フタロシアニン構造、および、アントラキノン構造を有する化合物がより好ましく、アントラキノン構造を有する化合物がさらに好ましい。

上記構造を有する化合物の具体例としては、例えば、大川原信、松岡賢、平島恒亮、北尾悌次郎共著、機能性色素、講談社、1992年、および、時田澄男監修、エレクトロニクス関連材料、シーエムシー社、1998年に記載の色素化合物等が挙げられる。

#### 【0157】

また、色味調整層に含まれる色素化合物が、ベンゼン環および複素環の少なくとも一方の構造を分子中に有することも好ましい。

ベンゼン環を有する構造としては、構造の一部にベンゼン環が含まれていればよい。ベンゼン環を有する構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、および、ピレン環、ならびに、アントラキノン構造、オキサジン構造、フタロシアニン構造、ポルフィリン構造、および、ペリレン構造が挙げられる。

複素環を有する構造としては、炭素以外のヘテロ原子を含む環状構造が挙げられる。複素環を有する構造は、芳香性を有していても有していないよく、芳香性を有していることが好ましい。複素環を有する構造としては、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、プリン環、および、ベンゾトリアゾール環、ならびに、オキサジン構造、フタロシアニン構造、および、ポルフィリン構造が挙げられる。

#### 【0158】

本発明で用いられる色味調整層に含まれる色素化合物の吸収ピーク波長は 500 ~ 650 nm が好ましく、550 ~ 600 nm がより好ましい。色素化合物の吸収ピーク波長をこの範囲に設定することで、本発明における光学フィルムの色味をよりニュートラルに調整することができる。

#### 【0159】

本明細書においては、色素化合物の吸収ピーク波長は、以下の方法で測定した吸収スペクトルにおける極大吸収波長をいう。

測定対象となる色素化合物 1.0 mg をクロロホルム 100 ml または水 100 ml に溶解させた溶液を調製する。

次いで、調製した溶液を、石英セル (1 cm 長四角セル) に入れ、紫外線可視赤外分光光度計 U-3150 (島津製作所) を用いて、溶液の波長領域 200 ~ 800 nm の範囲の吸光度を測定する。

次いで、得られた吸収スペクトルにおいて、極大吸収波長を求める。

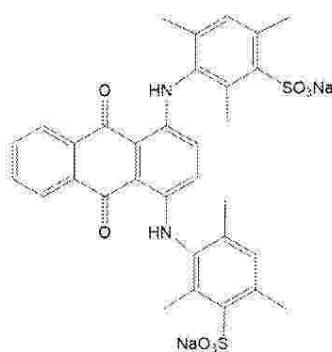
#### 【0160】

以下に、本発明に用いられる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わけではない。

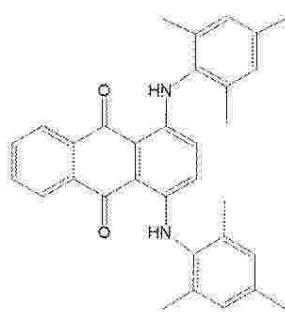
#### 【0161】

- アントラキノン構造を有する化合物 -

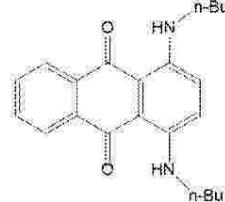
## 【化 2 6】



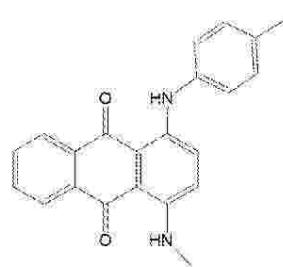
A-1



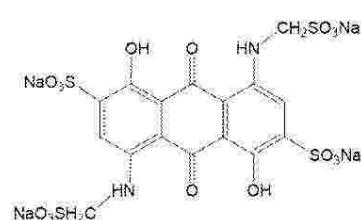
A-2



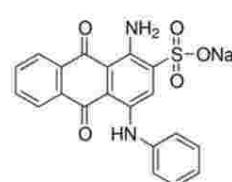
A-3



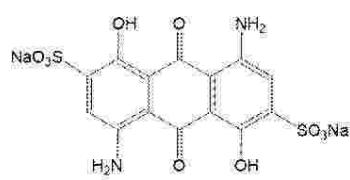
A-4



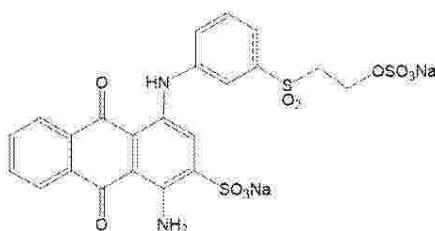
A-5



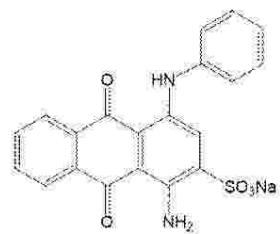
A-6



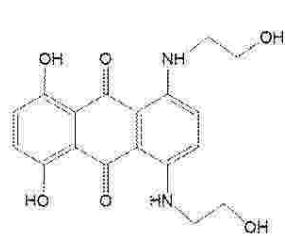
A-7



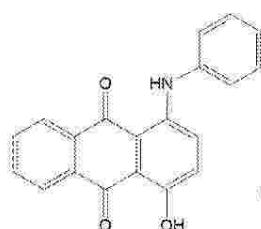
A-8



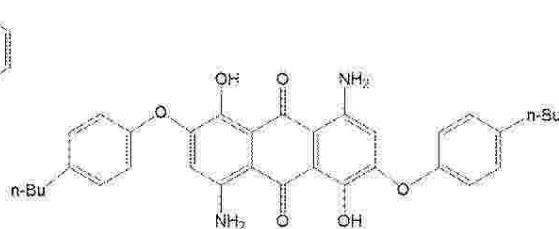
A-9



A-10



A-11



A-12

## 【0 1 6 2】

- アゾ構造を有する化合物 -

10

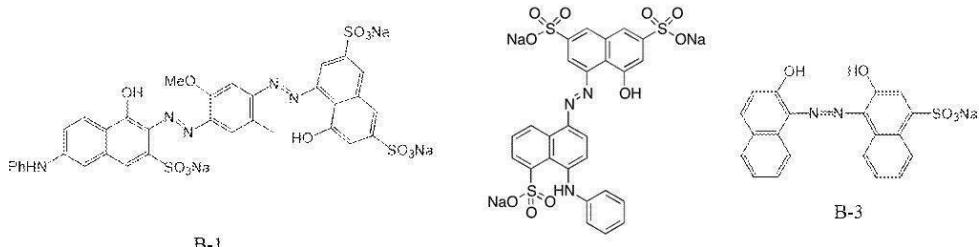
20

30

40

50

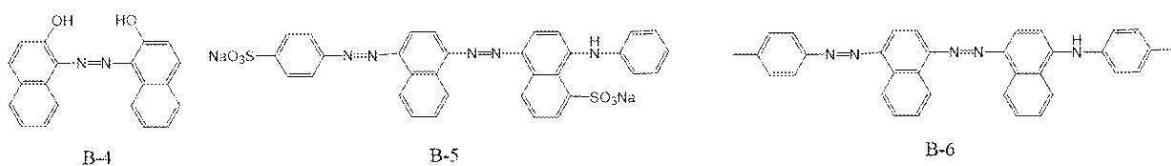
## 【化 2 7】



B-1

B-2

B-3



B-4

B-5

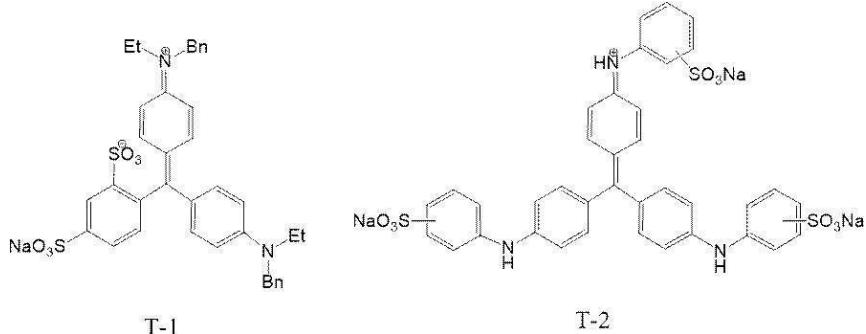
B-6

10

## 【0 1 6 3】

- トリアリールメタン構造を有する化合物 -

## 【化 2 8】



T-1

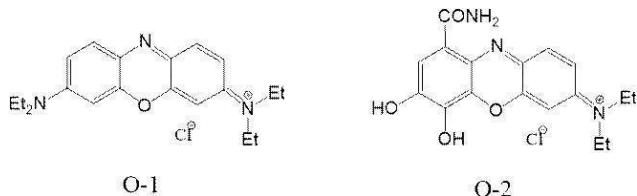
T-2

20

## 【0 1 6 4】

- オキサジン構造を有する化合物 -

## 【化 2 9】



O-1

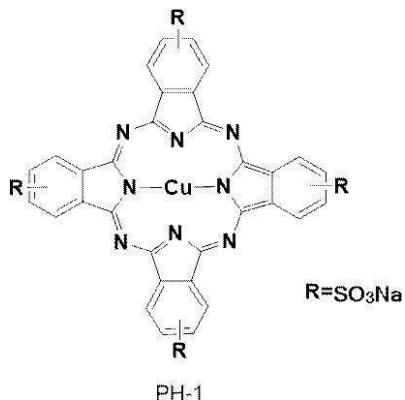
O-2

30

## 【0 1 6 5】

- フタロシアニン構造を有する化合物 -

## 【化 3 0】



PH-1

40

50

## 【0166】

(色味調整層の性状)

また、色味調整層は下記要件1～3のいずれか1つを満たすことが好ましく、下記要件1～3のうち2つを満たすことがより好ましく、要件1～3の全てを満たすことがより好ましい。

要件1： $S_C(420\text{nm}) < 0.1$

要件2： $S_C(550\text{nm}) < 0.1$

要件3： $S_C(650\text{nm}) < 0.1$

なお、 $S_C(n\text{m})$ は波長  $n\text{m}$ で測定される、色味調整層の配向度を表す。波長  $n\text{m}$ で測定される配向度は、上記光吸收異方性層の配向度の測定方法と同様であり、上記測定対象を色味調整層とすると得られる。

色味調整層を積層して光学フィルムを得る場合、転写積層前の色味調整層を測定に供してもよく、色味調整層を別の基材上に色味調整層を形成して測定に供してもよく、積層された光学フィルムから色味調整層を分離して測定に供してもよい。本明細書においては、積層された光学フィルムから色味調整層を分離したものを被測定物とした場合の配向度を記載する。

## 【0167】

色味調整層は、上記要件1～3のいずれか1つを満たすが、要件1～3全てを満たしてもよく、要件1～3から選ばれる2つを満たしてもよい。

また、色味調整層が満たす上記要件は、光吸收異方性層に含まれる二色性物質の配向度によって適宜選択されることが好ましい。以下、光吸收異方性層の配向度の関係と、その配向度の関係の場合に色味調整層が満たす好ましい要件の組合せを例示する。

例えば、下記「組合せ1： $S_P(420\text{nm}) < S_P(650\text{nm})$ ：要件3」は、光吸收異方性層が、上記第1の二色性アゾ色素化合物、および、上記第3の二色性アゾ色素化合物を含み、上記 $S_P(420\text{nm})$ が上記 $S_P(650\text{nm})$ よりも小さい場合、色味調整層は要件3を満たすことが好ましいことを意味する。

組合せ1： $S_P(420\text{nm}) < S_P(650\text{nm})$ ：要件3

組合せ2： $S_P(420\text{nm}) < S_P(550\text{nm})$ ：要件2

組合せ3： $S_P(550\text{nm}) < S_P(420\text{nm})$ ：要件1

組合せ4： $S_P(550\text{nm}) < S_P(650\text{nm})$ ：要件3

組合せ5： $S_P(650\text{nm}) < S_P(420\text{nm})$ ：要件1

組合せ6： $S_P(650\text{nm}) < S_P(550\text{nm})$ ：要件2

上記組合せのなかでも、組合せ1、2、5または6が好ましく、組合せ1または5がより好ましい。

## 【0168】

また、色味調整層は下記式(7)を満たすことが好ましい。

$$0.005 \times (c(C) \times d(C)) / (c(P) \times d(P)) = 0.06 \quad \text{式(7)}$$

式(7)中、 $c(C)$ は、色味調整層の全質量に対する、色味調整層中の前記有機色素化合物の質量比を表す。

式(7)中、 $d(C)$ は、色味調整層の膜厚( $\mu\text{m}$ )を表す。

式(7)中、 $c(P)$ は、光吸收異方性の全質量に対する、光吸收異方性層中の前記二色性色素化合物の質量比を表す。

式(7)中、 $d(P)$ は、光吸收異方性層の膜厚( $\mu\text{m}$ )を表す。

上記式(7)において、下限は0.01以上がより好ましく、上限は0.03以下がより好ましい。色味調整層が式(7)を満たすと、透過率中心軸方向から見た際の色味をニュートラルとし、透過率中心軸方向の透過率を高くすることができます。

なお、本明細書において、上記膜厚は、ミクロトーム切削機を用いて得られた光学フィルムの断面を切削し、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)で観察して測長することで測定できる。

## 【0169】

10

20

30

40

50

色味調整層は、色味調整層単独の機能のみ有してもよいし、他の層と機能を統合したものであってもよい。すなわち、光吸収異方性層、透明基材フィルム、配向膜、および、バリア層が色味調整層の機能を有していてもよい。

光学フィルムが有する色味調整層が光吸収異方性層とは別の層である場合、光学フィルムにおける色味調整層の積層位置は特に制限されないが、光吸収異方性層に直接接触していて、光吸収異方性層より視認側に設けられていることが好ましい。

#### 【0170】

##### [透明基材フィルム]

透明基材フィルムとしては、特に限定されず、例えば、公知の透明樹脂フィルム、公知の透明樹脂板、および、公知の透明樹脂シート等が挙げられる。

透明樹脂フィルムとしては、例えば、セルロースアシレートフィルム（例えば、セルローストリアセテートフィルム（屈折率1.48）、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム）、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、および、（メタ）アクリルニトリルフィルム等が挙げられる。

#### 【0171】

なかでも、透明性が高く、光学的に複屈折が少なく、製造が容易である点で、偏光板の保護フィルムとして一般に用いられているセルロースアシレートフィルムが好ましく、セルローストリアセテートフィルムがより好ましい。

透明基材フィルムの厚さは、通常20μm～100μmである。

#### 【0172】

##### [配向膜]

本発明の光学フィルムは、透明基材フィルムと光吸収異方性層との間に、配向膜を有していてもよい。

配向膜は、配向膜上において2色性色素化合物を所望の配向状態にできれば特に制限されない。例えば、多官能アクリレート化合物から形成される膜、および、ポリビニルアルコール膜が挙げられ、ポリビニルアルコール膜が好ましい。ポリビニルアルコール膜に用いるポリビニルアルコールは、変性ポリビニルアルコールであってもよい。

#### 【0173】

##### [バリア層]

本発明の光学積層体は、光吸収異方性層とともに、バリア層を有していてもよい。

ここで、バリア層は、ガス遮断層（酸素遮断層）とも呼ばれ、大気中の酸素等のガス、水分、または、隣接する層に含まれる化合物等から本発明の偏光素子を保護する機能を有する。

バリア層については、例えば、特開2014-159124号公報の[0014]～[0054]段落、特開2017-121721号公報の[0042]～[0075]段落、特開2017-115076号公報の[0045]～[0054]段落、特開2012-213938号公報の[0010]～[0061]段落、および、特開2005-169994号公報の[0021]～[0031]段落の記載を参照できる。

#### 【0174】

##### [屈折率調整層]

本発明の光学積層体は、上述した光吸収異方性層が二色性物質を有し、光吸収異方性層の高屈折率に起因する内部反射が問題となる場合がある。その場合に、屈折率調整層が存在することが好ましい。屈折率調整層は、光吸収異方性層に接するように配置される層であり、波長550nmにおける面内平均屈折率が1.55以上1.70以下であることが好ましい。屈折率調整層は、いわゆるインデックスマッチングを行うための屈折率調整層であることが好ましい。

10

20

30

40

50

**【 0 1 7 5 】****[ 光学フィルムの性状 ]**

本発明の光学フィルムの透過率中心軸方向の透過率は、65%以上が好ましく、75%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましい。上限は特に制限されないが、100%未満が挙げられる。

**【 0 1 7 6 】**

本発明の光学フィルムの膜厚は、30~90 μmが好ましく、35~70 μmがより好ましく、40~50 μmがさらに好ましい。

**【 0 1 7 7 】****<光学フィルムの製造方法 >**

本発明の光学フィルムの製造は、公知の方法を用いることができ、特に制限されない。製造における各工程についても、公知の方法を用いることができ、特に制限されない。

本発明の光学フィルムの製造方法の一例としては、配向膜形成用組成物を上記透明基材フィルム上に塗布して配向膜を形成する工程と、上記光吸収異方性層形成用組成物を配向膜上に塗布し、上記塗布膜に含まれる2色性色素化合物を配向させて上記光吸収異方性層を得る工程と、上記光吸収異方性層に隣接するように上記色味調整層を形成する工程と、をこの順に含む方法が挙げられる。

以下、光学フィルムを製造する際に設けてよい層について説明する。具体的には、粘着層、および、接着層について説明する。

**【 0 1 7 8 】****[ 粘着層 ]**

光学フィルムの製造においては、粘着層を設けてよい。

本発明における粘着層は、通常の液晶表示装置に使用されるものと同様の透明で光学的に等方性の接着剤であることが好ましく、通常は感圧型接着剤が使用される。

**【 0 1 7 9 】**

本発明における粘着層には、母材（粘着剤）、導電性粒子、および、必要に応じて用いられる熱膨張性粒子の他に、架橋剤（例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤等）、粘着付与剤（例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂等）、可塑剤、充填剤、老化防止剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、および、酸化防止剤等の添加剤を配合してもよい。

**【 0 1 8 0 】**

粘着層の厚みは通常、20~500 μmであり、好ましくは20~250 μmである。20 μm未満では必要な接着力および／またはリワーク適性が得られない場合があり、500 μmを越えると画像表示装置の周辺端部から粘着剤がはみ出したり、滲み出す場合がある。

**【 0 1 8 1 】**

粘着層の形成には、例えば、母材、導電性粒子、および必要に応じて、熱膨張性粒子、添加剤、溶媒等を含むコーティング液を保護部材用支持体110上に直接塗布して剥離ライナーを介して圧着する方法、適当な剥離ライナー（剥離紙等）上にコーティング液を塗布して熱膨張性粘着層を形成し、これを保護部材用支持体110上に圧着転写（移着）する方法等、適当な方法で行うことができる。

**【 0 1 8 2 】**

その他、保護部材としては、例えば特開2003-292916号公報等に記載の熱剥離性粘着シートの構成に、導電性粒子を添加した構成を適用することができる。

また、保護部材としては、日東电工（株）製「リバアルファ」等の市販品中の粘着層表面に導電性粒子を散布したもの用いてもよい。

粘着層の形成方法は特に制限されない。詳細は、後段の接着層の形成方法においてまとめて説明する。

**【 0 1 8 3 】****[ 接着層 ]**

10

20

30

40

50

光学フィルムの製造においては、接着層を設けてもよい。接着層は接着剤で形成される層を意味する。接着剤は、貼り合わせた後の乾燥または反応により接着性を発現する。

乾燥により接着性が発現する接着剤としては、ポリビニルアルコール系接着剤（PVA系接着剤）が挙げられる。

反応により接着性を発現する硬化型接着剤としては、（メタ）アクリレート系接着剤のような活性エネルギー線硬化型接着剤、および、カチオン重合硬化型接着剤が挙げられる。なお、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。

（メタ）アクリレート系接着剤における硬化性成分としては、例えば、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、および、ビニル基を有する化合物が挙げられる。

また、カチオン重合硬化型接着剤としては、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物も使用することができる。エポキシ基を有する化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されず、一般に知られている各種の硬化性エポキシ化合物を用いることができる。好ましいエポキシ化合物として、分子内に少なくとも2個のエポキシ基と、少なくとも1個の芳香環とを有する化合物（芳香族系エポキシ化合物）、および、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個は脂環式環を構成する隣り合う2個の炭素原子との間で形成されている化合物（脂環式エポキシ化合物）等が例として挙げられる。

なかでも、加熱変形耐性の点で、紫外線照射で硬化する紫外線硬化型接着剤が好ましく用いられる。

#### 【0184】

##### [形成方法]

接着層、および／または、粘着層の形成方法について説明する。

接着層、および／または、粘着層の各層には、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリニアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、および、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収能を有する化合物を含んでいてもよい。また、接着層、および／または、粘着層に対して紫外線を照射して処理してもよい。

#### 【0185】

光学フィルムへの粘着層および／または接着層の付設は、適当な方法で行うことができる。例えば、トルエンおよび酢酸エチル等の適当な溶剤を含む溶媒に対し、粘着層または接着層のベースポリマー、または、ポリマー組成物を分散または溶解させ、10～40質量%程度の粘着剤溶液を調製する。調製した溶液を流延、および、塗工等の適当な展開方法でフィルム上に直接付設する方法、ならびに、光学フィルムでない別の基材に粘着層または接着層を形成し、それを移着する方法等が挙げられる。

#### 【0186】

粘着層および／または接着層は、異なる組成および種類等の層を重畠して形成することができる。

また、粘着層および／または接着層は、光学フィルムの片面に設けてもよく、両面に設けてもよい。粘着層および／または接着層を、光学フィルムの両面に設ける場合は、フィルムの両面で粘着層および／または接着層の組成、種類および厚さが異なっていてもよい。

#### 【0187】

また、光学フィルムは保護フィルムを有していてもよく、保護フィルムは、接着剤または粘着剤を付設する前に、接着性の向上等を目的として表面改質処理を行ってもよい。具体的な表面改質処理として、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、プライマー処理、および、ケン化処理等が挙げられる。

#### 【0188】

##### <光学積層体>

本発明の光学積層体は、透過率中心軸とフィルム法線の角度が0°～45°である本発明の光学フィルムと、二色性物質を膜面に対して水平に配向させた偏光子層を積層した

10

20

30

40

50

光学積層体である。これにより、透過率中心軸に対して斜め方向の光の透過率を下げることが可能となり、視野角を狭めることによりプライバシーフィルム等の用途で用いることができる。

二色性物質を水平に配向させた偏光子層は、特に限定されない。偏光子層は、ポリビニルアルコール、または、その他の高分子樹脂に二色性物質を染着して延伸することで水平に配向させた偏光子でもよいし、本発明の光吸収異方性層のように液晶性化合物の配向を活用して二色性物質を水平に配向させた偏光子でもよい。なかでも、液晶性化合物の配向性を利用して二色性物質を水平に配向させた偏光子が好ましい。

液晶の配向性を利用して二色性物質を配向させた偏光子は、厚みが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度と非常に薄層化できること、特開2019-194685号公報に記載されているように折り曲げた時のクラックが入りにくいこと、熱変形が小さいこと、および、特許6483486号公報に記載されるように50%を超えるような透過率の高い偏光板でも耐久性に優れること等、多くの長所を有する。

これらの長所を生かし、本発明の光学積層体は、高輝度および/または小型軽量が求められる用途への適用、微細な光学系への適用、曲面を有する部位への成形への適用、および、フレキシブル用途への適用が可能である。

#### 【0189】

本発明の光学積層体の膜厚は、曲面を有する部位への成形への適用、および、フレキシブル用途への適用の点で、 $40 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましく、 $45 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $50 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

#### 【0190】

##### [凹凸付与した光学積層体]

本発明の光学積層体には、平滑面同士の接触に起因するブロッキングを抑止する点で、算術表面粗さ $R_a$ が $35 \sim 125 \text{ nm}$ の表面凹凸を付与することが好ましい。表面凹凸の算術表面粗さ $R_a$ は、 $50 \sim 110 \text{ nm}$ がより好ましく、 $65 \sim 95 \text{ nm}$ がさらに好ましい。算術表面粗さ $R_a$ を $35 \text{ nm}$ 以上とすることで、光学フィルムを重ねた際に、フィルム同士の貼り付きを防ぎ、フィルム接着跡を残りにくくすることができる。さらに、算術表面粗さ $R_a$ を $125 \text{ nm}$ 以下とすることで、特にプライバシーフィルム用途で使用される場合に、本発明の光学フィルムで狭めた視野角を維持できる。

#### 【0191】

なお、算術平均粗さ $R_a$ とは、JIS B 0601:2001に準拠する算術平均粗さである。算術平均粗さ $R_a$ は、触針式の表面粗さ計（例えば、ミツトヨ社製の表面粗さ測定機SJ-401など）を用いて測定できる。本明細書においては、触針式の表面粗さ計（ミツトヨ社製の表面粗さ測定機SJ-401）を用いて測定した算術表面粗さ $R_a$ を記載する。

#### 【0192】

上記表面粗さの付与する方法としては、表面凹凸を持つ他の光学フィルムと貼り合わせてもよく、表面凹凸層をさらに積層してもよく、本発明の光学積層体の最表面にあるバリア層等に直接凹凸を付与してもよい。例えば、表面凹凸を持つ他の光学フィルムとしては、特許5909454号公報に記載の、(A)平均粒径 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ で、屈折率が $1.50 \sim 1.54$ のスチレン-メチルメタクリレート共重合体樹脂粒子、(B)分子内に2個以上の硬化性可能基を有する硬化性化合物、(C)スマクタイト型粘土に下記一般式(1R)で表される4級アンモニウム塩がインターパーレーションされてなるスマクタイト型粘土有機複合体、および、(D)揮発性有機溶剤を含有する化合物で形成された防眩フィルムが挙げられる。

一般式(1R)  $[(R^1)_3(R^2)N]^+ \cdot X^- (1R)$

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一ではなく、 $R^1$ は炭素数 $4 \sim 24$ の、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 $R^2$ は炭素数 $1 \sim 10$ の、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 $X^-$ は陰イオンを表す。)

10

20

30

40

50

上記表面凹凸を持つ他の光学フィルムは、粘着剤を用いて貼り合わせてもよく、特許 5 9 0 9 4 5 4 号公報に記載の表面凹凸層だけを本発明の光学フィルムの最外層に塗設してもよい。

### 【 0 1 9 3 】

また、他の表面凹凸を持つ光学フィルムとして、特許 6 0 9 3 1 5 3 号公報に記載の、重合性基を有する(メタ)アクリル樹脂とセルロース誘導体とで構成されるポリマーと、硬化性樹脂前駆体と、ラジカル重合性基および分岐フルオロ脂肪族炭化水素基を有する樹脂からなるフッ素系レベリング剤を含む硬化性組成物の硬化物とで形成され、かつ、相分離構造を有する表面凹凸層を持つフィルムが挙げられる。上記光学フィルムを粘着剤用いて貼り合わせてもよく、相分離構造を有する表面凹凸層のみを本発明の光学フィルムにさらに塗設してもよい。

10

### 【 0 1 9 4 】

前述した表面凹凸フィルムは、内部散乱性が少ないことが好ましく、内部ヘイズが 5 % 以下であることが好ましく、3 % 以下であることがさらに好ましく、1 % 以下であることがより好ましい。内部ヘイズを 5 % 以下とすることで、特にプライバシーフィルム用途で使用される場合に、本発明の光学フィルムで狭めた視野角を維持できる。

### 【 0 1 9 5 】

#### < 画像表示装置 >

本発明の画像表示装置は、上述した本発明の光学フィルム、または、上述した本発明の光学積層体を有する。

20

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 表示パネルが好ましく、液晶セルがより好ましい。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 表示装置が好ましく、液晶表示装置がより好ましい。

### 【 0 1 9 6 】

#### [ 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、上述した本発明の光学フィルムと、液晶セルと、を有する態様が好ましい。上述した本発明の光学積層体(ただし、1/4 板を含まない)と、液晶セルと、を有する液晶表示装置の態様がさらに好ましい。

30

なお、本発明においては、液晶セルの両側に設けられる偏光素子のうち、フロント側の偏光素子として本発明の光学積層体を用いることが好ましく、フロント側およびリア側の偏光素子として本発明の光学積層体を用いることがより好ましい。

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。

### 【 0 1 9 7 】

#### ( 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 (Optically 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。

40

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、カラーティフタ (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

50

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、VAモードの液晶セルは、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、棒状液晶性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、特開平10-307291号公報等に開示されている。

#### 【0198】

##### [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、上述した本発明の偏光子と、 $\frac{1}{4}$ 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、 $\frac{1}{4}$ 板を有する上述した本発明の光学積層体と、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、光学積層体は、視認側から、基材、配向膜、本発明の偏光子、必要に応じて設けられるバリア層、および、 $\frac{1}{4}$ 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。

#### 【0199】

##### [曲面画像表示装置]

本発明の曲面画像表示装置の一例としては、特開2017-181821号広報、特開2017-181819号広報、特開2017-102456号広報、特開2014-95901号広報等に開示されている。

#### 【実施例】

##### 【0200】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質量とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明は以下の実施例に限定され制限されるものではない。

##### 【0201】

##### <実施例1>

##### [配向膜の形成]

セルロースアシレートフィルム（厚み40μmのTAC基材；TG40 富士フィルム社）の表面をアルカリ液で鹹化し、その上に、下記配向膜形成用組成物1をワイヤーバーで塗布した。塗膜が形成された支持体を60°の温風で60秒間、さらに100°の温風で120秒間乾燥して配向膜AL1を形成し、配向膜付きTACフィルム1を得た。配向膜AL1の膜厚は1μmであった。

##### 【0202】

（配向膜形成用組成物1）

10

20

30

40

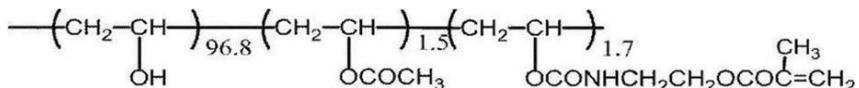
50

- ・下記変性ポリビニルアルコール P V A - 1 3 . 8 0 質量部
  - ・ I R G A C U R E 2 9 5 9 0 . 2 0 質量部
  - ・水 7 0 質量部
  - ・メタノール 3 0 質量部

[ 0 2 0 3 ]

## 変性ポリビニルアルコール PVA - 1

【化 3 1】



10

[ 0 2 0 4 ]

## [光吸收異方性層P1の形成]

得られた配向膜付きTACフィルム1上に、下記光吸收異方性層形成用組成物P1をワイヤーバーで連続的に塗布し、120°で60秒間加熱した後、室温(23°)になるまで冷却した。

次いで、80°で60秒間加熱し、再び室温になるまで冷却した。

その後、LED灯(中心波長365nm)を用いて、照度200mW/cm<sup>2</sup>の照射条件で2秒間照射することにより、配向膜AL1上に光吸收異方性層P1を作製した。

20

光吸收異方性層 P 1 の膜厚は 3 . 5  $\mu$ m であった。

[ 0 2 0 5 ]

## 光吸收異方性層形成用組成物 P 1 の組成

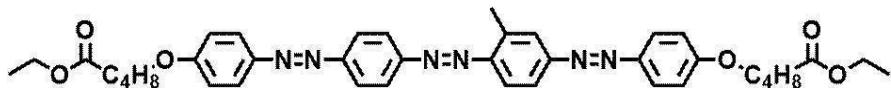
- |  |           |     |
|--|-----------|-----|
| ・下記二色性物質 D - 1                             | 0 . 6 3   | 質量部 |
| ・下記二色性物質 D - 2                             | 0 . 1 7   | 質量部 |
| ・下記二色性物質 D - 3                             | 1 . 1 3   | 質量部 |
| ・下記高分子液晶性化合物 P - 1                         | 8 . 1 8   | 質量部 |
| ・I R G A C U R E O X E - 0 2 ( B A S F 社製) | 0 . 1 6   | 質量部 |
| ・下記化合物 E - 1                               | 0 . 1 2   | 質量部 |
| ・下記化合物 E - 2                               | 0 . 1 2   | 質量部 |
| ・下記界面活性剤 F - 1                             | 0 . 0 0 5 | 質量部 |
| ・シクロペンタノン                                  | 8 5 . 0 0 | 質量部 |
| ・ベンジルアルコール                                 | 4 . 5 0   | 質量部 |

30

【 0 2 0 6 】

二色性物質 D - 1

【化 3 2】

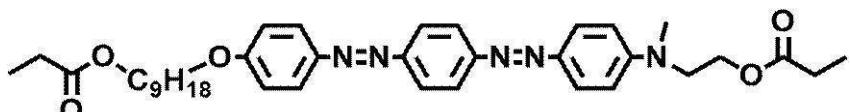


40

【 0 2 0 7 】

二色性物質 D - 2

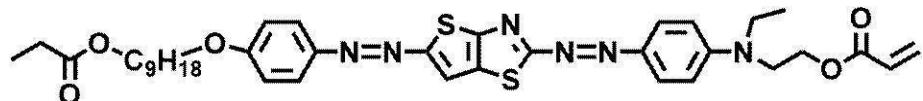
【化 3 3】



( 0 2 0 8 )

## 二色性物質 D - 3

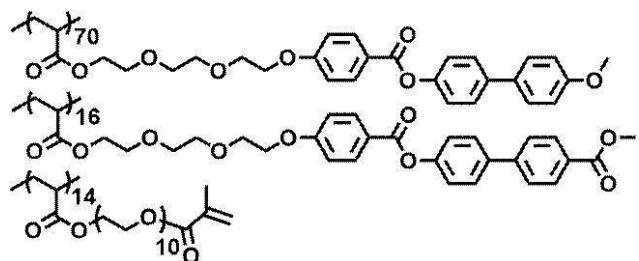
【化 3 4】



【0209】

## 高分子液晶性化合物 P - 1

【化 3 5】

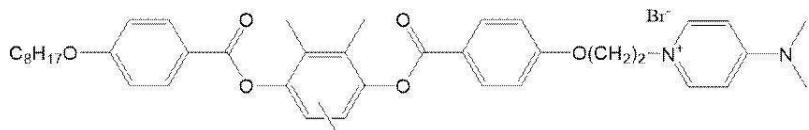


10

【0210】

## 化合物 E - 1

【化 3 6】

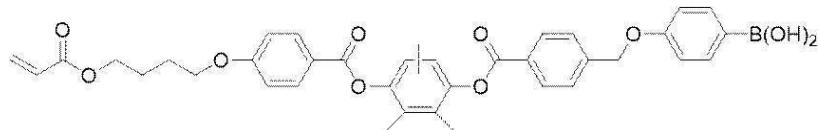


20

【0211】

## 化合物 E - 2

【化 3 7】

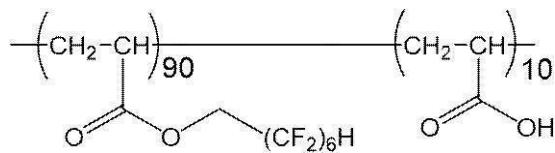


30

【0212】

## 界面活性剤 F - 1

【化 3 8】



40

【0213】

[ 色味調整層 C 1 の形成 ]

得られた光吸收異方性層 P 1 上に、下記色味調整層形成用組成物 C 1 をワイヤーバーで連続的に塗布し、塗膜を形成した。

次いで、塗膜が形成された支持体を 60 °C の温風で 60 秒間、さらに 100 °C の温風で 120 秒間乾燥して色味調整層 C 1 を形成し、光学フィルム 1 とした。色味調整層の膜厚は 0.5 μm であった。

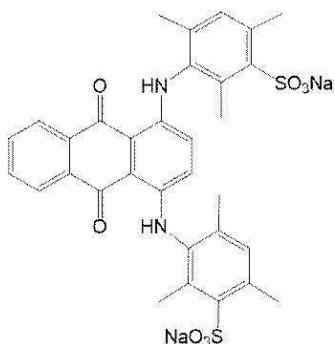
( 色味調整層形成用組成物 C 1 )

• I R G A C U R E 2 9 5 9	0 . 2 0 質量部
• 下記色素化合物 G - 1	0 . 0 8 質量部
• 水	7 0 質量部
• メタノール	3 0 質量部

## 【0214】

色素化合物 G - 1

## 【化39】



10

## 【0215】

## [光学積層体 A 1 の作製]

20

国際公開第 2015 / 166991 号記載の片面保護膜付偏光板 02 と同様の方法で、偏光子の厚さが 8 μm で、偏光子の片面がむき出しの偏光板 1 を作製した。

前記偏光板 1 の偏光子がむき出しの面と、作製した光学フィルム 1 の光吸収異方性層表面をコロナ処理し、下記の PVA 接着剤 1 を用いて貼合し、光学積層体 A 1 を作製した。

## 【0216】

## (PVA 接着剤 1 の調製)

アセトアセチル基を含有するポリビニルアルコール系樹脂（平均重合度：1200、ケン化度：98.5 モル%、アセトアセチル化度：5 モル%）100 部に対し、メチロールメラミン 20 部を、30 の温度条件下で純水に溶解し、固体分濃度 3.7% に調整した水溶液を調製した。

30

## 【0217】

## [画像表示装置 I 1 の作製]

I P S モードの液晶表示装置である i Pad Air (登録商標) Wi-Fi モデル 16 GB (APPLE 社製) を分解し、液晶セルを取り出した。液晶セルから視認側偏光板を剥離し、視認側偏光板を剥離した面に、上記作製した光学積層体 A 1 を、偏光板 1 側が液晶セル側になるようにして、下記の粘着剤シート 1 を用いて貼合した。このとき、偏光板 1 の吸収軸の方向は、製品に貼合されていた視認側偏光板の吸収軸と同じになるように貼合した。貼合後、組み立て直し、画像表示装置 I 1 を作製した。

## 【0218】

## (粘着剤シート 1 の作製)

40

以下の手順に従い、アクリレート系ポリマーを調製した。

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器において、アクリル酸ブチル 95 質量部、アクリル酸 5 質量部を混合し、溶液重合法により重合させて、平均分子量 200 万、分子量分布 (Mw / Mn) 3.0 のアクリレート系重合体 PL 1 を得た。

## 【0219】

次に、得られたアクリレート系ポリマー PL 1 (100 質量部) に加えて、コロネット L (トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物の 75 質量% 酢酸エチル溶液、1 分子中のイソシアネート基数：3 個、日本ポリウレタン工業株式会社製) (1.0 質量部)、および、シランカップリング剤 K B M - 403 (信越化学工業社製) (0.2 質量部) を混合し、最後に全固体分濃度が 10 質量% となるように酢酸エチルを添加し

50

て、粘着剤形成用組成物を調製した。この組成物を、シリコーン系剥離剤で表面処理したセパレートフィルムにダイコーラーを用いて塗布し90℃の環境下で1分間乾燥させ、アクリレート系粘着剤シートを得た。粘着剤シートの膜厚は25μm、貯蔵弾性率は0.1MPaであった。

### 【0220】

#### <実施例2>

実施例1の光学フィルム1において、色味調整層形成用組成物C1を色味調整層形成用組成物C2に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の光学フィルム2を作製した。

10

#### (色味調整層形成用組成物C2)

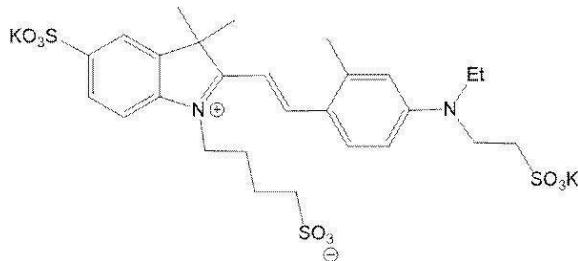
- ・上記変性ポリビニルアルコールPVA-1 3.80質量部
- ・IRGACURE 2959 0.20質量部
- ・下記色素化合物G-2 0.01質量部
- ・水 70質量部
- ・メタノール 30質量部

### 【0221】

色素化合物G-2

20

#### 【化40】



### 【0222】

30

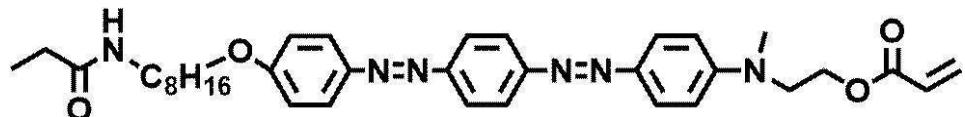
#### <実施例3>

実施例1の光吸収異方性層形成用組成物P1において、二色性物質D-3を二色性物質D-4に変更した光吸収異方性層形成用組成物P2を用いたこと以外は実施例1と同様にして、光学フィルム3を作製した。

### 【0223】

色素化合物D-4

#### 【化41】



40

### 【0224】

#### <実施例4>

実施例1の光吸収異方性層形成用組成物P1に代えて、光吸収異方性層形成用組成物P3を用いたこと以外は実施例1と同様にして、光学フィルム4を作製した。

#### 光吸収異方性層形成用組成物P3の組成

- ・上記二色性物質D-1 0.63質量部
- ・上記二色性物質D-2 0.17質量部

50

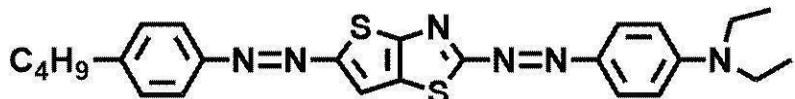
・下記二色性物質 D - 5	1 . 1 3 質量部
・下記液晶性化合物 L - 1	5 . 4 5 質量部
・下記液晶性化合物 L - 2	2 . 7 2 質量部
・I R G A C U R E O X E - 0 2 (B A S F 社製)	0 . 1 6 質量部
・上記化合物 E - 1	0 . 1 2 質量部
・上記化合物 E - 2	0 . 1 2 質量部
・上記界面活性剤 F - 1	0 . 0 0 5 質量部
・シクロペンタノン	8 5 . 0 0 質量部
・ベンジルアルコール	4 . 5 0 質量部

10

## 【0225】

二色性物質 D - 5

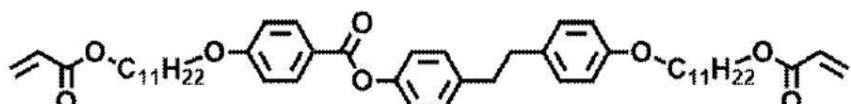
## 【化42】



## 【0226】

液晶性化合物 L - 1

## 【化43】

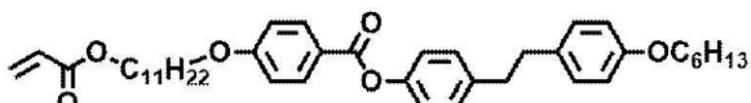


20

## 【0227】

液晶性化合物 L - 2

## 【化44】



30

## 【0228】

## &lt;実施例5&gt;

実施例1の光学フィルム1において、色味調整層形成用組成物C1を色味調整層形成用組成物C3に変更した以外は、実施例1と同様にして、光学フィルム5を作製した。

## (色味調整層形成用組成物C3)

・上記変性ポリビニルアルコールPVA - 1	3 . 8 0 質量部
・I R G A C U R E 2 9 5 9	0 . 2 0 質量部
・下記色素化合物G - 3	0 . 1 6 質量部
・水	7 0 質量部
・メタノール	3 0 質量部

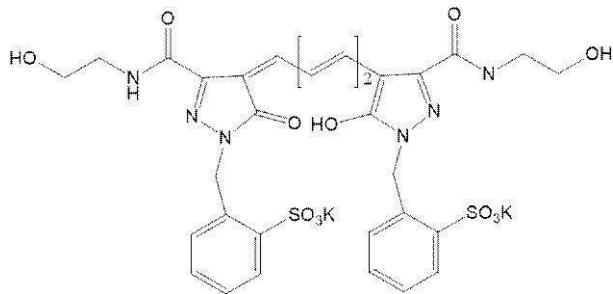
40

## 【0229】

色素化合物G - 3

50

## 【化45】



10

## 【0230】

## &lt;比較例1&gt;

実施例1の光学フィルム1において、色味調整層を設けなかった以外は実施例1と同様にして、光学フィルム6を作製した。

## 【0231】

## &lt;比較例2&gt;

比較例1の光学フィルム6において、光吸收異方性層形成用組成物を下記P4としたこと以外は比較例1と同様にして、光学フィルム7を作製した。

## 光吸收異方性層形成用組成物P4の組成

20

・上記二色性物質D-1	0.75質量部
・上記二色性物質D-2	0.34質量部
・上記二色性物質D-3	1.13質量部
・上記高分子液晶性化合物P-1	7.88質量部
・IRGACURE OXE-02 (BASF社製)	0.16質量部
・上記化合物E-1	0.12質量部
・上記化合物E-2	0.12質量部
・上記界面活性剤F-1	0.005質量部
・シクロペンタノン	85.00質量部
・ベンジルアルコール	4.50質量部

30

## 【0232】

## &lt;比較例3&gt;

実施例3の光学フィルム3において、色味調整層を設けなかったこと以外は実施例3と同様にして、光学フィルム8を作製した。

## 【0233】

## &lt;実施例6&gt;

## [光配向層の形成]

実施例1と同様にして、配向膜付きTACフィルム1を作製し、配向膜AL1上に下記光配向層形成用組成液E1を塗布し、60°で2分間乾燥した。その後、得られた塗布膜に、紫外線露光装置を用いて紫外線（照射量2000mJ/cm<sup>2</sup>）を膜法線方向を基準として極角15°方向より照射し、厚み0.03μmの光配向層E1を作製した。

40

## 【0234】

## [光配向層形成用組成液E1の調製]

下記の組成にて、光配向層形成用組成液E1を調製し、攪拌しながら1時間溶解し、溶解後、0.45μmフィルターでろ過し、光配向層形成用組成液E1を得た。

## 光配向層形成用組成液E1

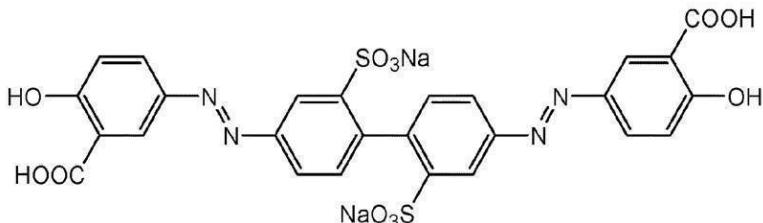
50

- ・下記光配向材料 E - 3 0 . 3 質量部
- ・2 - ブトキシエタノール 4 1 . 6 質量部
- ・ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 4 1 . 6 質量部
- ・純水 1 6 . 5 質量部

## 【 0 2 3 5 】

光配向材料 E - 3

## 【 化 4 6 】



10

## 【 0 2 3 6 】

## [ 光吸收異方性層 P 9 の形成 ]

得られた光配向層 E 1 上に、光吸收異方性層形成用組成物 P 1 をワイヤーバーで連続的に塗布し、120 で 60 秒間加熱した後、室温(23)になるまで冷却した。

20

次いで、80 で 60 秒間加熱し、再び室温になるまで冷却した。

その後、LED 灯(中心波長 365 nm)を用いて照度 200 mW/cm<sup>2</sup> の照射条件で 2 秒間照射することにより、配向膜 A L 1 上に光吸收異方性層 P 9 を作製した。

光吸收異方性層 P 9 の膜厚は 3.5 μm であった。光吸收異方性層 P 9 の透過率中心軸とフィルム法線の角度は 15 度であった。

## 【 0 2 3 7 】

## [ 色味調整層 C 9 の形成 ]

得られた光吸收異方性層 P 9 上に、色味調整層形成用組成物 C 1 を塗布し、実施例 1 と同様にして光学フィルム 9 を得た。

## 【 0 2 3 8 】

30

## &lt; 実施例 7 ~ 10 &gt;

実施例 1 の光学フィルム 1 において、色味調整層の膜厚 d(C) を変更し、上記式(7) 中の c(C) × d(C) / (c(P) × d(P)) で表される値を表 2 に示す値に調整したこと以外は実施例 1 と同様にして、光学フィルム 10 ~ 13 を作製した。

## 【 0 2 3 9 】

## &lt; 実施例 11 &gt;

実施例 1 の光学フィルム 1 において、光吸收異方性層 P 1 を形成した後、再度配向膜形成用組成物 1 を用いて配向膜 A L 1 と同様に配向膜を形成し、その後色味調整層形成用組成物 C 1 を色味調整層形成用組成物 C 4 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 11 の光学フィルム 14 を作製した。

40

## ( 色味調整層形成用組成物 C 4 )

- ・上記二色性物質 D - 3 1 . 1 3 質量部
- ・上記高分子液晶性化合物 P - 1 9 . 2 2 質量部
- ・I R G A C U R E O X E - 0 2 (B A S F 社製) 0 . 1 6 質量部
- ・界面活性剤 F - 1 0 . 0 0 5 質量部
- ・シクロペンタノン 8 5 . 0 0 質量部
- ・ベンジルアルコール 4 . 5 0 質量部

50

## 【0240】

&lt;評価&gt;

## [配向度の評価]

## (光吸收異方性層)

得られた光吸收異方性層の波長 550 nm における配向度は以下の方法によって算出した。

Axoscan OPMF-1 (オプトサイエンス社製) を用いて、測定の際に、光吸收異方性層の法線方向に対する角度である極角を 0 ~ 90°まで 5°ごとに変更しつつ、各極角における波長 550 nm のミュラーマトリックスを実測し、最小透過率 ( $T_{min}$ ) を導出した。次に、表面反射の影響を除去した後、 $T_{min}$  が最も高くなる極角における  $T_{min}$  を  $T_m(0)$ 、 $T_{min}$  の最も高い極角からさらに 40° 極角を大きくした方向の  $T_{min}$  を  $T_m(40)$  とする。得られた  $T_m(0)$  および  $T_m(40)$  から下記式により吸光度 ( $A$ ) を算出し、 $A(0)$  および  $A(40)$  を算出した。

$$A = -\log(T_m)$$

ここで、 $T_m$  は透過率、 $A$  は吸光度を表す。

算出した  $A(0)$  および  $A(40)$  より、下記式で定義された波長 550 nm における配向度  $S_P$  を算出した。

$$S_P = (4.6 \times A(40) - A(0)) / (4.6 \times A(40) + 2 \times A(0))$$

上記波長を 550 nm から 420 nm または 650 nm に変更することにより、波長 420 nm および 650 nm における配向度  $S_P$  を算出した。

## 【0241】

## (色味調整層)

得られた光学フィルムから、粘着剤を介して色味調整層のみをセルロースアシレートフィルム（厚み 40 μm の TAC 基材；TG40 富士フィルム社）に転写した。色味調整層の配向度  $S_C$  はこの転写したフィルムを用い、光吸收異方性層と同様にして求めた。

## 【0242】

## [透過率および色味の評価]

上記作製した画像表示装置 I-1 を、測定機 (EZ-Contrast XL88、ELDIM 社製) を用いて、白表示画面の透過率中心軸の輝度  $Y(0)A1$ 、透過率中心軸とフィルム法線のなす面における、透過率中心軸から 30° ずらした方向（斜め方向）の輝度  $Y(30)A1$ 、透過率中心軸の色味  $a^*(0)A1$ 、 $b^*(0)A1$ 、透過率中心軸とフィルム法線のなす面における、透過率中心軸から 30° ずらした方向の色味  $a^*(30)A1$ 、 $b^*(30)A1$  を測定した。

また、画像表示装置 I-1 の作製において、光吸收異方性層がない光学積層体を液晶セルに貼合した以外は、実施例 1 と同様にして、画像表示装置 B を作製し、上記記載と同様にして、白表示画面の極角 0°（正面方向）の輝度  $Y(0)B$  を測定した。光吸收異方性層を含まない画像表示装置 B の輝度と比較することで、正面透過率  $T(0)$  を求めた。

具体的には、下記式を用いて算出した。

$$T(0) = Y(0)A1 / Y(0)B$$

透過率および色味はそれぞれ下記の評価基準に従って評価した。

## 【0243】

## (透過率の評価基準)

A :  $T(0)$  が 75% 以上

B :  $T(0)$  が 65% 以上 75% 未満

C :  $T(0)$  が 65% 未満

## 【0244】

## (色味の評価基準)

A :  $|a^*(0)|$  が 3 未満

B :  $|a^*(0)|$  が 3 以上 5 未満

C :  $|a^*(0)|$  が 5 以上

10

20

30

40

50

また、 $b^*(0)$ 、 $a^*(30)$ 、および、 $b^*(30)$ も同様にして評価した。

**【0245】**

また、光学フィルム1を光学フィルム2～8に代えて作製した画像表示装置をそれぞれI2～I8とし、同様の方法で透過率および色味の評価を行った。

**【0246】**

評価結果を表1に示す。

**【0247】**

表1中、「極角」は、光学フィルムの法線方向に対する、光学フィルムの透過率中心軸の角度を表す。

表1中、「配向度」列の「A」表記は、上記方法を用い、420 nm、550 nm、および、650 nmで測定した色味調整層の配向度 $S_C$ が、いずれも0.1未満であったことを表す。すなわち、「配向度」列の「A」表記は、上記要件1～3の全てを満たすことを表す。また、表1中、「色味調整層の配向度」列の「B」の表記は、420 nm、550 nm、および、650 nmで測定した色味調整層の配向度 $S_C$ のいずれかが0.1以上であったことを表す。

表1中、「 $S_P(420)$ 」、「 $S_P(550)$ 」、および、「 $S_P(650)$ 」は、それぞれ420 nm、550 nm、および、650 nmで測定した光学フィルムの配向度を表す。

表1中、「 $S_P(420) < S_P(550)$ 」、および、「 $S_P(420) < S_P(650)$ 」列の「A」表記は、それぞれの不等式が成立することを表し、「B」表記はそれぞれの不等式が成立しないことを表す。なお、「 $S_P(420) < S_P(550)$ 」、および、「 $S_P(420) < S_P(650)$ 」は、それぞれ上記式(1)および式(2)に対応する。

**【0248】**

10

20

30

40

50

【表1】

表1	光学異方性層			色味調整層			配向度	a*(0)	b*(0)	a*(30)	b*(30)	色味	透過率	極角	$S_p(420) < S_p(550)$	$S_p(420) < S_p(650)$
	二色性物質	色素化合物	吸収ビーム波長(nm)	D-1	D-2	D-3	G-1	A	A	A	A	A	T(0)	$\theta(^\circ)$		
実施例1	D-1	D-2	D-3	G-1	630	A	A	A	A	A	A	A	0	A	A	A
実施例2	D-1	D-2	D-3	G-2	580	A	A	A	A	A	A	A	0	A	A	A
実施例3	D-1	D-2	D-4	G-1	630	A	A	A	A	A	A	B	0	B	B	B
実施例4	D-1	D-2	D-5	G-1	630	A	A	A	A	A	A	B	0	A	A	A
実施例5	D-1	D-2	D-3	G-3	670	A	B	A	B	A	B	A	0	A	A	A
比較例1	D-1	D-2	D-3	なし	-	-	A	C	A	A	A	0	A	A	A	A
比較例2	D-1	D-2	D-3	なし	-	-	A	C	C	A	A	0	A	A	A	A
比較例3	D-1	D-2	D-4	なし	-	-	B	B	B	B	B	0	B	B	B	B
実施例6	D-1	D-2	D-3	G-1	630	A	A	A	A	A	A	15	A	A	A	A
実施例11	D-1	D-2	D-3	D-3	590	B	A	A	A	B	A	0	A	A	A	A

## 【0 2 4 9】

表1より、実施例および比較例の結果を比較すると、実施例の光学フィルムは広角色味抑制性に優れることができた。

表1より、実施例の結果を比較すると、光吸收異方性層が上記式(1)および(2)を満たすと、光学フィルムは透過率により優れることが確認された。

表1より、光吸收異方性層に含まれる二色性色素化合物のうち、少なくとも1種が上記式(3)で表される二色性色素化合物であると、光学フィルムは透過率により優れることが確認された。

表1より、色味調整層が、上記要件1～3を満たす場合、光学フィルムは広角色味抑制

性により優れることが確認された。

表1より、色味調整層に含まれる有機色素化合物の吸収ピーク波長が、500～650 nmである場合、光学フィルムは広角色味抑制性により優れることが確認された。

#### 【0250】

表2に、実施例1、7～10、および、比較例1について上記式(7)と色味について評価した結果を示す。

なお、色味調整層の配向度は420 nm、550 nm、および、650 nmのいずれで測定しても0であった。

表2中、「 $(c(C) \times d(C)) / (c(P) \times d(P))$ 」の表記は上記式(7)に対応する値である。

#### 【0251】

##### 【表2】

表2	$(c(C) \times d(C)) / (c(P) \times d(P))$	色味				透過率 T(0)
		a*(0)	b*(0)	a*(30)	b*(30)	
比較例1	0	A	C	A	A	A
実施例7	0.003	A	B	A	A	A
実施例8	0.006	A	A	A	A	A
実施例1	0.015	A	A	A	A	A
実施例9	0.055	A	A	A	A	B
実施例10	0.07	B	B	A	B	C

#### 【0252】

表2より、光学フィルムが上記式(7)を満たす場合、光学フィルムは広角色味抑制性により優れることが確認された。

#### 【0253】

(曲面加工適正確認)

##### [曲面加工適正性]

曲面を有するスマートフォン(Galaxy Note9 サムスン製)の表示画面に、実施例1で作製した光学積層体A1を光学フィルム1側が表示画面側になるようにして、市販の粘着剤SK2057(総研化学製)を用いて貼合した。光学積層体A1は膜厚が100 μm以下で柔軟性が高く、表示画面の曲面部分においても気泡が入らず、きれいに貼合できた。

続いて、本発明の光学フィルムと同様の性能を持つ、市場に多く普及しているルーパータイプの光学フィルム(3M(商標)セキュリティ/プライバシーフィルターPF12H2シリーズ)を上記スマートフォンの表示画面上に、市販の粘着剤SK2057(総研化学製)を用いて貼合した。上記ルーパータイプの光学フィルムは、膜厚が500 μmで柔軟性が低く、表示画面の曲面部分において気泡が入ってしまい、きれいに貼合することができなかった。

#### 【0254】

##### [パターン形成品の評価]

上記領域Aと領域Bのパターンを有する光吸收異方性層を下記のように作製し、評価した。

#### 【0255】

(パターン光吸收異方性層の形成)

実施例1の配向膜AL1上に、上記の光吸收異方性層形成用組成物P1をワイヤーバーで連続的に塗布し、塗布層P1を形成した。

次いで、塗布層P1を140℃で30秒間加熱し、塗布層P1を室温(23℃)になるまで冷却した。

次いで、80℃で60秒間加熱し、再び室温になるまで冷却した。

10

20

30

40

50

その後、高圧水銀灯が出射する光を、マスクを介して、照度  $2.8 \text{ mW/cm}^2$  の照射条件で 60 秒間照射することにより、配向膜 A L 1 上に、面内に液晶性化合物の硬化領域と未硬化領域とを有する光吸収異方性層を作製した。なお、マスクは、領域 A として縦 10 mm × 横 50 mm の長方形の光透過部を有する、遮光部（領域 B）と光透過部とを有するマスクパターンとした。

作製した面内に液晶性化合物の硬化領域（領域 A）と未硬化領域（領域 B）とを有する偏光層を有するフィルムを、エタノール中に 3 分間浸漬して、重合していない液晶性化合物を洗浄除去し、面内に偏光度の異なる領域 A および領域 B を有するパターン光吸収異方性層を有するパターン光学フィルム 10 を形成した。領域 A は、極角  $30^\circ$  透過率が 10 % 以下であり、正面透過率が 80 % 以上であった。領域 B は、極角  $30^\circ$  透過率も正面透過率も 80 % 以上であった。  
10

#### - 光学積層体 A 10 の作製 -

偏光板 1 の偏光子がむき出し面と、前記作製したパターン光学フィルム 10 の光吸収異方性層表面とを、上記粘着剤シート 1 を用いて貼合し、光学積層体 A 10 を作製した。

#### 【 0256 】

#### - 画像表示装置 I 10 の作製 -

上記画像表示装置 I 1 と同じにして、光学積層体 A 1 を光学積層体 A 10 に変更して、画像表示装置 I 10 を作製した。領域 A の部分のみが狭視野角であり、正面からのみはっきりと視認できた。

#### 【 0257 】

#### [ 表面凹凸付与品評価 ]

上記表面凹凸付与した光学積層体を下記のように作製し、評価した。

#### 【 0258 】

#### ( 画像表示装置 I 11 の作製 )

R<sub>a</sub> 90 nm の表面凹凸を付与するために、特許 6093153 号公報の実施例 3 に記載の表面凹凸フィルムを、偏光板 1 の偏光子がむき出しの面に、上記粘着剤シート 1 を用いて貼合し、光学積層体 A 11 を作製した。

上記画像表示装置 I 1 と同じにして、光学積層体 A 1 を光学積層体 A 11 に変更して、画像表示装置 I 11 を作製した。

#### 【 0259 】

#### ( 画像表示装置 I 12 の作製 )

R<sub>a</sub> 50 nm の表面凹凸を付与するために、特許 5909454 号公報の実施例 101 に記載の表面凹凸フィルムを、偏光板 1 の偏光子がむき出しの面に、上記粘着剤シート 1 を用いて貼合し、光学積層体 A 12 を作製した。

上記画像表示装置 I 1 と同じにして、光学積層体 A 1 を光学積層体 A 12 に変更して、画像表示装置 I 12 を作製した。

#### 【 0260 】

#### ( 画像表示装置 I 13 の作製 )

R<sub>a</sub> 130 nm の表面凹凸を付与するために、特許 6093153 号公報の実施例 7 に記載の表面凹凸フィルムを、偏光板 1 の偏光子がむき出し面に、上記粘着剤シート 1 を用いて貼合し、光学積層体 A 13 を作製した。  
40

上記画像表示装置 I 1 と同じにして、光学積層体 A 1 を光学積層体 A 13 に変更して、画像表示装置 I 13 を作製した。

#### 【 0261 】

#### ( 評価 : アンチブロッキング性 )

実施例の各光学積層体について、光学積層体の最表面同士を貼り合わせた際の貼り付き性を、下記基準で評価した。貼り合わせた光学積層体は同じ実施例の光学積層体である。例えば、光学積層体 A 1 は、2 枚の光学積層体 A 1 を貼り合わせた。このように同じ実施例の光学積層体同士を貼り合わせて評価を行うことにより、他の表面と貼り合わせてアンチブロッキング性を評価する場合と比べて、光学積層体のアンチブロッキング性を、貼り  
50

合わせる他の表面の物性の影響を受けることなく、より正確に評価することができる。

アンチブロッキング性は下記評価基準に従って評価した。

#### 【0262】

- アンチブロッキング性の評価基準 -

A : 貼り付き感が全く無い。

B : 貼り付き感が殆ど無い。

C : 貼り付き感が強い。

#### 【0263】

(評価：狭視野角性)

実施例の各画像表示装置について、正面から視認した場合と、横方向に20度傾斜させて視認した場合の狭視野角性を、下記基準で評価した。 10

#### 【0264】

- 狹視野角性の評価基準 -

A : 正面と斜めの視認性に明確な差がある。

B : 正面と斜めの視認性に差が分かる。

C : 斜めからも視認されてしまう。

#### 【0265】

光学積層体A1、A11、A12、および、A13のアンチブロッキング性、ならびに、画像表示装置I1、I11、I12、および、I13の狭視野角性の評価結果を、それぞれ実施例1、11、12、13として表3に示す。 20

#### 【表3】

表3		Ra(nm)	アンチ ブロッキング性	狭視野角性
実施例1	光学積層体A1	2	C	A
実施例11	光学積層体A11	90	A	A
実施例12	光学積層体A12	50	B	A
実施例13	光学積層体A13	130	A	B

#### 【0266】

表3から、本発明の光学積層体の表面凹凸の算術表面粗さRaが50nm以上であると、フィルムを重ねた際のアンチブロッキング性により優れることが確認された。一方、表面凹凸の算術表面粗さRaが130nm未満であると、狭視野角性がより優れることが確認された。 30

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(32)優先日 令和3年5月27日(2021.5.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

前置審査

ファイルム株式会社内

審査官 池田 博一

(56)参考文献 特開2018-045175 (JP, A)

特開2016-027387 (JP, A)

米国特許第3005814 (US, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 02 B 5 / 30

H 10 K 50 / 86

H 10 K 59 / 10

G 09 F 9 / 00

G 02 F 1 / 1335