

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 9 月 14 日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154907 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 69/10 (2006.01) C09B 31/043 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C09B 62/465 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) C09B 67/22 (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C09B 29/12 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009011
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 7 日(07.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-044908 2016 年 3 月 8 日(08.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 渉(HOSHINO Wataru); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). ▲高▼田 佳明(TAKADA Yoshiaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 茨木 絢子(IBARAKI Jyunko); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COLORED COMPOSITION, LIGHT ABSORPTION ANISOTROPIC FILM, LAMINATE, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

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

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a colored composition with which a light absorption anisotropic film that maintains an excellent dichroic ratio and has good pressing resistance can be formed, as well as providing a light absorption anisotropic film, a laminate, and an image display device that use the colored composition. The colored composition according to the present invention comprises: a polymer compound having a repeating unit that includes a crosslinking group and a mesogenic group in the same side chain, or a polymer compound having separately a repeating unit that includes a crosslinking group in the side chain and a repeating unit that includes a mesogenic group in the side chain; and a dichroic dye compound.

(57) 要約: 本発明は、優れた 2 色比を維持し、耐押圧性が良好な光吸収異方性膜を形成できる着色組成物、ならびに、それを用いた光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置を提供することを課題とする。本発明の着色組成物は、架橋性基およびメソゲン基を同一の側鎖に含む繰り返し単位を有する高分子化合物、または、架橋性基を側鎖に含む繰り返し単位とメソゲン基を側鎖に含む繰り返し単位とを別々に有する高分子化合物と、2 色性色素化合物とを含有する。

WO 2017/154907 A1

明 細 書

発明の名称：

着色組成物、光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置

技術分野

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

背景技術

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

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

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

例えば、特許文献１には、「少なくとも１種のサーモトロピック液晶性二色性色素、及び少なくとも１種のサーモトロピック液晶性高分子を含有し、上記サーモトロピック液晶性二色性色素の光吸収異方性膜中における質量含有率が３０％以上であることを特徴とする光吸収異方性膜。」が記載されている（〔請求項１〕）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-237513号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献1に記載された光吸収異方性膜について検討したところ、光吸収異方性膜の2色比は良好であったが、光吸収異方性膜の形成に用いられるサーモトロピック液晶性高分子の種類によっては、押圧部分の色または光学性能に変化が生じる場合があり、耐押圧性の改善に余地があることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、優れた2色比を維持し、耐押圧性が良好な光吸収異方性膜を形成できる着色組成物、ならびに、それを用いた光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、2色性色素化合物とともに、架橋性基および所定のメソゲン基を繰り返し単位に有する特定の高分子化合物を用いることにより、優れた2色比を維持し、耐押圧性が良好な光吸収異方性膜を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] [1] 後述する式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、または、後述する式(2)で表される繰り返し単位および後述する式(3)で表される繰り返し単位をいずれも有する高分子化合物と、2色性色素化合物とを含有する、着色組成物。

[2] 高分子化合物の極大吸収波長が380nm以下である、[1]に記載の着色組成物。

[3] 2色性色素化合物が、波長370～550nmの範囲に極大吸収波長を有する少なくとも1種の色素化合物と、波長500～700nmの範囲に極大吸収波長を有する少なくとも1種の色素化合物とを含む、[1]または[2]に記載の着色組成物。

〔４〕 ２色性色素化合物が、架橋性基を有する、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の着色組成物。

〔５〕 ２色性色素化合物の含有量が、高分子化合物１００質量部に対して５～３００質量部である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の着色組成物。

〔６〕 高分子化合物のメソゲン基に含まれるベンゼン環の数が３個以上である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の着色組成物。

〔７〕 〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の着色組成物を用いて形成される、光吸収異方性膜。

〔８〕 基材と、基材上に設けられる〔７〕に記載の光吸収異方性膜とを有する、積層体。

〔９〕 さらに、光吸収異方性膜上に設けられる $\lambda/4$ 板を有する、〔８〕に記載の積層体。

〔１０〕 〔７〕に記載の光吸収異方性膜、または、〔８〕もしくは〔９〕に記載の積層体を有する、画像表示装置。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、優れた２色比を維持し、耐押圧性が良好な光吸収異方性膜を形成できる着色組成物、ならびに、それを用いた光吸収異方性膜、積層体および画像表示装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下、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。

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

〔００１１〕 〔着色組成物〕

本発明の着色組成物は、後述する式（１）で表される繰り返し単位を有す

る高分子化合物（以下、「高分子化合物A」とも略す。）、または、後述する式（2）で表される繰り返し単位および後述する式（3）で表される繰り返し単位をいずれも有する高分子化合物（以下、「高分子化合物B」とも略す。）と、2色性色素化合物とを含有する、着色組成物である。

ここで、高分子化合物Aは、後述する式（1）に示す通り、架橋性基およびメソゲン基を同一の側鎖に含む繰り返し単位を有する重合体であり、高分子化合物Bは、後述する式（2）および（3）に示す通り、架橋性基を側鎖に含む繰り返し単位とメソゲン基を側鎖に含む繰り返し単位とを別々に有する重合体である。

なお、本発明の着色組成物は、高分子化合物Aおよび高分子化合物Bのいずれか一方を含有していればよいが、高分子化合物Aおよび高分子化合物Bをいずれも含有する態様を除外するものではないことは明らかである。

[0012] 本発明の着色組成物は、2色性色素化合物とともに、高分子化合物Aまたは高分子化合物Bを含有することにより、形成される光吸収異方性膜の優れた2色比を維持し、耐押圧性が良好となる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

すなわち、繰り返し単位の側鎖に架橋性基と、アゾ基などを有する所定のメソゲン基とを含むことにより、2色性色素化合物を高配向で維持した状態で硬化させることが可能になったためと考えられる。

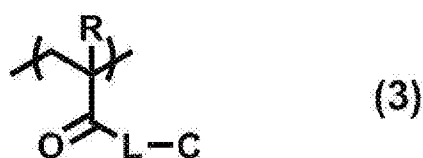
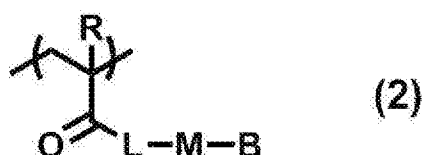
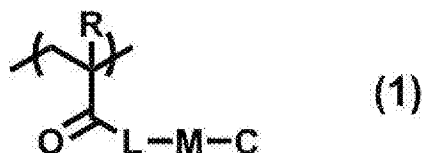
[0013] 本発明の着色組成物は、上述した通り、形成される光吸収異方性膜の優れた2色比を維持し、耐押圧性が良好となるため、ロール形態による連続生産が容易となり、また、光吸収異方性膜に対して機能層を積層することが容易となり、さらに、光吸収異方性膜を表示装置に貼合することが容易となるなどの効果も有しているため、有用である。

以下、本発明の着色組成物に含まれる必須成分および任意成分について説明する。

[0014] [高分子化合物]

本発明の着色組成物が含有する高分子化合物は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、または、下記式（２）で表される繰り返し単位および下記式（３）で表される繰り返し単位をいずれも有する高分子化合物である。

[化1]

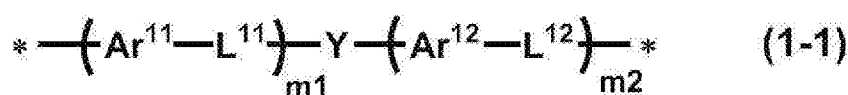


[0015] ここで、上記式（１）中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Lは単結合または２価の連結基を表し、Cは架橋性基を表し、Mは下記式（１－１）で表されるメソゲン基を表す。

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

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

[0016] [化2]



[0017] ここで、上記式（１－１）中、Ar¹¹およびAr¹²は、それぞれ独立に、置

換基を有していてもよいフェニレン基またはビフェニレン基を表し、 L^{11} および L^{12} は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表し、 Y は、アゾ基、イミノ基、 $-OCO-CH=CH-$ 基、または、 $-CH=CH-CO_2-$ 基を表し、 m_1 および m_2 は、それぞれ独立に、1～3の整数を表す。

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

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

[0018] 上記式(1)～(3)中の L が表す2価の連結基について説明する。

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

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

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

[0019] 上記式(1)または(3)中の C が表す架橋性基について説明する。

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

[0020] 上記式(1)または(2)中の M が表す、上記式(1-1)で表されるメソゲン基について説明する。なお、上記式(1-1)中、 $*$ は、上記式(1)においては、上記式(1)中の L または C との結合位置を表し、上記式(

2) においては、上記式(2)中のLまたはBとの結合位置を表す。

[0021] 上記式(1-1)中、 $A r^{11}$ および $A r^{12}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基またはビフェニレン基を表す。

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

[0022] 上記式(1-1)中、 L^{11} および L^{12} は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

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

[0023] 上記式(1-1)中、Yは、アゾ基、イミノ基、 $-OCO-CH=CH-$ 基、または、 $-CH=CH-CO_2-$ 基を表す。

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

[0024] 上記式(1-1)中、 m_1 および m_2 は、それぞれ独立に、1~3の整数を表す。

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

[0025] 上記式(2)中のBについて説明する。

Bは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、(ポリ)アルキレンオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキ

ルチオ基、フルホニル基、スルフィニル基、または、ウレイド基を表す。

これらのうち、高分子化合物の液晶性発現または相転移温度調整の観点、および、溶解性の観点などから、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、（ポリ）アルキレンオキシ基、または、アルキルチオ基であることが好ましく、アルキル基、アルコキシ基、または、（ポリ）アルキレンオキシ基であることがより好ましい。

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

[0026] 本発明においては、光吸収異方性膜の2色比がより向上する理由から、上記高分子化合物が液晶性高分子であることが好ましい。

ここで、液晶性は、ネマチック性およびスメクチック性のいずれを示してもよいが、少なくともネマチック性を示すことが好ましい。

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

[0027] また、本発明においては、上記式（2）で表される繰り返し単位および上記式（3）で表される繰り返し単位をいずれも有する高分子化合物である場合、上記式（2）で表される繰り返し単位と、上記式（3）で表される繰り返し単位の比は、モル比換算で、99.9：0.1～20：80の範囲であることが好ましく、99.5：0.5～35：65の範囲であることがより好ましく、99：1～50：50の範囲であることがさらに好ましい。

[0028] さらに、本発明においては、上記高分子化合物の重量平均分子量（Mw）が、1000～100000であることが好ましく、2000～60000であることがより好ましい。また、数平均分子量（Mn）が、500～80000であることが好ましく、1000～30000であることがより好ましい。

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

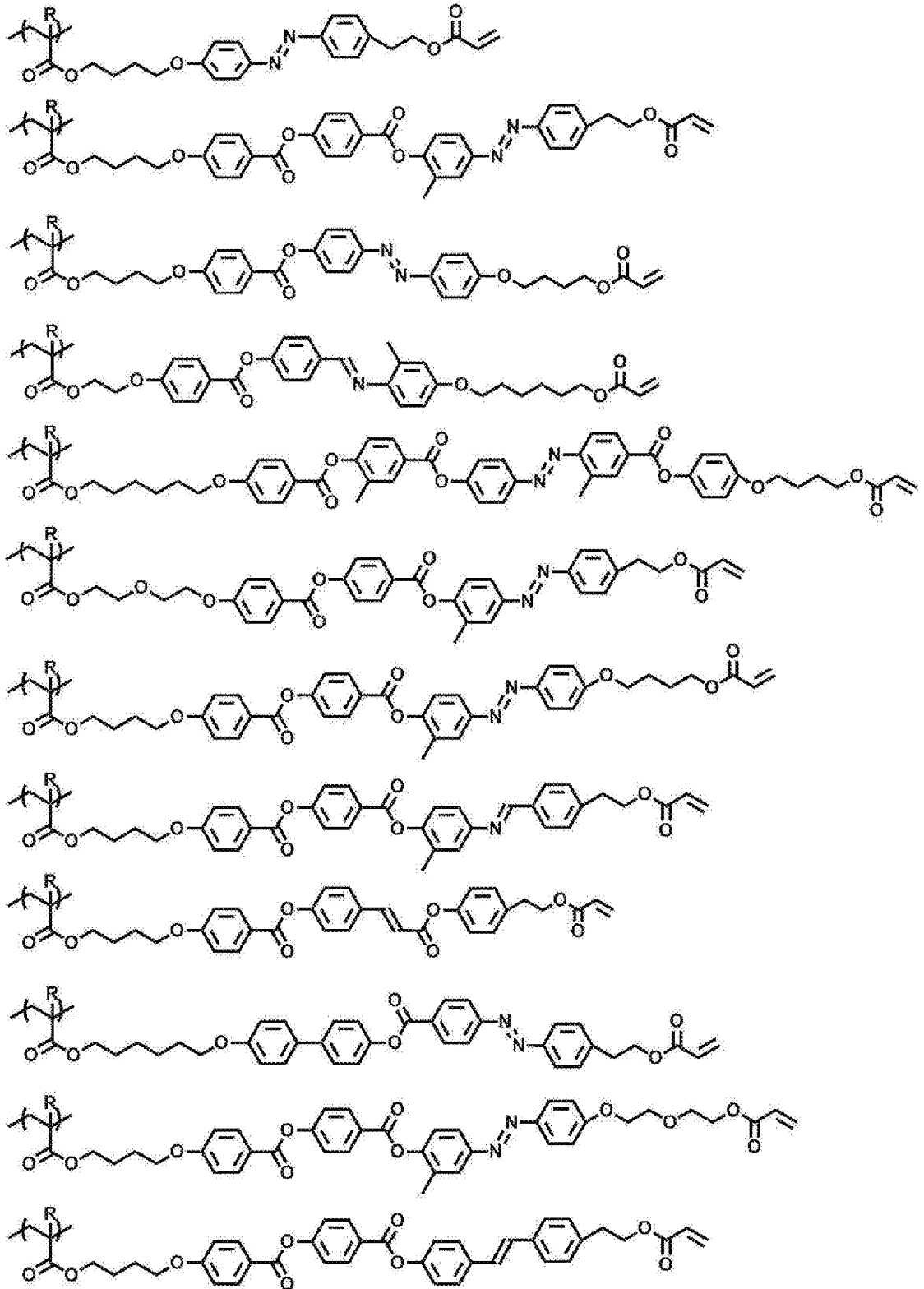
- ・溶媒（溶離液）：テトラヒドロフラン
- ・装置名：TOSOH HLC-8220GPC
- ・カラム：TOSOH TSK gel Super HZM-H（4.6mm×15cm）を3本接続して使用
- ・カラム温度：25℃
- ・試料濃度：0.1質量%
- ・流速：0.35ml/min
- ・校正曲線：TOSOH製TSK標準ポリスチレン $M_w = 280000$ 0～1050（ $M_w/M_n = 1.03 \sim 1.06$ ）までの7サンプルによる校正曲線を使用

[0029] 本発明においては、可視光領域での吸収が少なく、可視光領域での2色性色素化合物の配向をより維持しやすくなる理由から、上記高分子化合物の極大吸収波長が380nm以下であることが好ましい。

[0030] また、本発明においては、光吸収異方性膜の2色比がより向上する理由から、上記高分子化合物のメソゲン基に含まれるベンゼン環の数が3個以上であることが好ましく、4個以上であることがより好ましい。

[0031] 本発明の着色組成物が含有する高分子化合物のうち、上記式（1）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物としては、具体的には、例えば、下記構造式で表される高分子化合物が挙げられる。なお、下記構造式中、Rは、水素原子またはメチル基を表す。

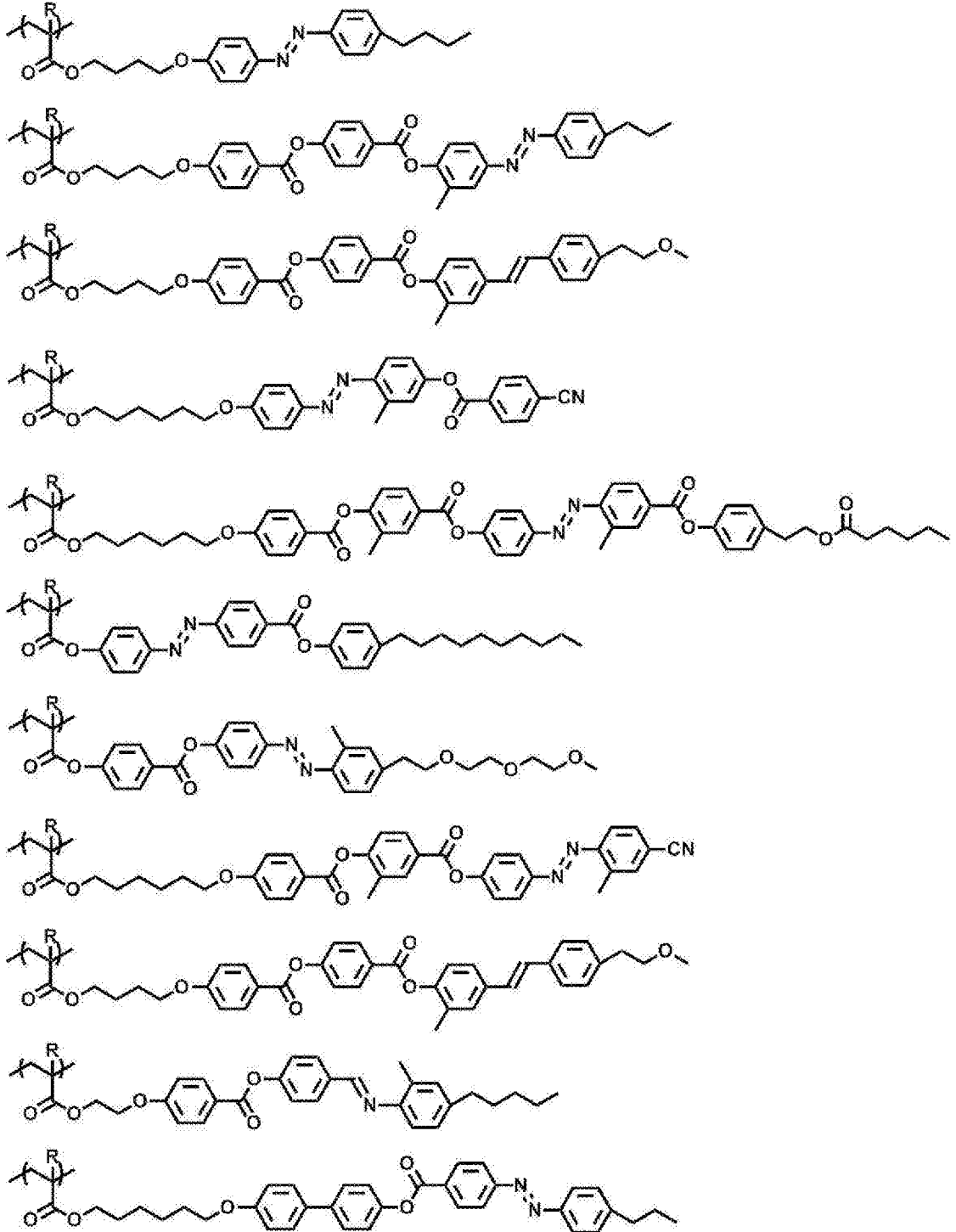
[化3]



[0032] 本発明の着色組成物が含有する高分子化合物のうち、上記式（２）で表される繰り返し単位および上記式（３）で表される繰り返し単位をいずれも有

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

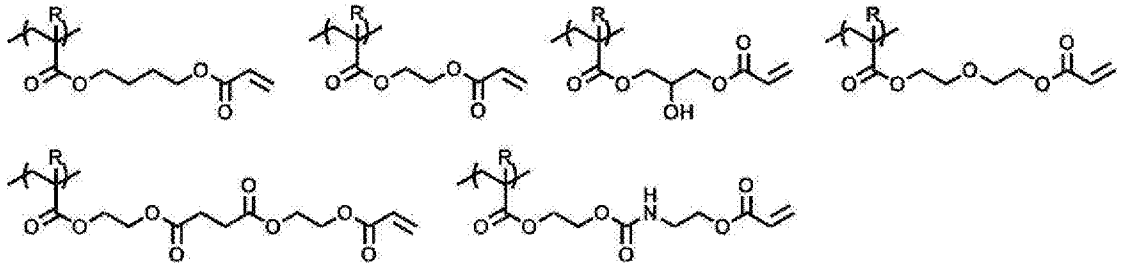
[化4]



[0033] 一方、上記式（２）で表される繰り返し単位および上記式（３）で表され

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

[化5]



[0034] 〔２色性色素化合物〕

本発明の着色組成物が含有する２色性色素化合物は、特に限定されず、従来公知の二色性色素を使用することができる。

具体的には、例えば、特開２０１３－２２８７０６号公報の〔００６７〕～〔００７１〕段落、特開２０１３－２２７５３２号公報の〔０００８〕～〔００２６〕段落、特開２０１３－２０９３６７号公報の〔０００８〕～〔００１５〕段落、特開２０１３－１４８８３号公報の〔００４５〕～〔００５８〕段落、特開２０１３－１０９０９０号公報の〔００１２〕～〔００２９〕段落、特開２０１３－１０１３２８号公報の〔０００９〕～〔００１７〕段落、特開２０１３－３７３５３号公報の〔００５１〕～〔００６５〕段落、特開２０１２－６３３８７号公報の〔００４９〕～〔００７３〕段落、特開平１１－３０５０３６号公報の〔００１６〕～〔００１８〕段落、特開２００１－１３３６３０号公報の〔０００９〕～〔００１１〕段落、特開２０１１－２１５３３７号公報の〔００３０〕～〔０１６９〕段落などが挙げられる。

[0035] 本発明においては、２種以上の２色性色素化合物を併用してもよく、例えば、光吸収異方性膜を黒色に近づける観点から、波長３７０～５５０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する少なくとも１種の色素化合物と、波長５００～７００ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する少なくとも１種の色素化合物とを

併用することが好ましい。

[0036] 本発明においては、耐押圧性がより良好となる理由から、2色性色素化合物が架橋性基を有していることが好ましい。

架橋性基としては、具体的には、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、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0037] 本発明においては、2色性色素化合物の含有量は、光吸収異方性膜の配向度および均一性のバランスが良好となる観点から、高分子化合物100質量部に対して5～400質量部であることが好ましく、20～300質量部であることがより好ましく、20～200質量部であることがさらに好ましい。

[0038] [溶媒]

本発明の着色組成物は、作業性等の観点から、溶媒を含有するのが好ましい。

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

ルアセトアミドなど）、および、ヘテロ環化合物（例えば、ピリジンなど）などの有機溶媒、ならびに、水が挙げられる。これらの溶媒は、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、有機溶媒を用いることが好ましく、ハロゲン化炭素類またはケトン類を用いることがより好ましい。

本発明の着色組成物が溶媒を含有する場合、溶媒の含有量は、着色組成物の全質量に対して、７０～９９．５質量％であることが好ましく、８０～９９質量％であることがより好ましく、８５～９７質量％であることがさらに好ましい。

[0039] 〔界面改良剤〕

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

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

本発明の着色組成物が界面改良剤を含有する場合、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質量部に対して、０．００１～５質量部が好ましく、０．０１～３質量部がより好ましい。

[0040] 〔重合開始剤〕

本発明に用いられる着色組成物は、重合開始剤を含有することが好ましい。

重合開始剤としては特に制限はないが、感光性を有する化合物、すなわち光重合開始剤であることが好ましい。

光重合開始剤としては、各種の化合物を特に制限なく使用できる。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許第２３６７６６１号、同２３６７６７０号の各明細書）、アシロインエーテル（米国特許第２４４８

828号明細書)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許第2722512号明細書)、多核キノン化合物(米国特許第3046127号および同2951758号の各明細書)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許第3549367号明細書)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報および米国特許第4239850号明細書)、オキサジアゾール化合物(米国特許第4212970号明細書)、および、アシルフォスフィンオキシド化合物(特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報および特開平10-29997号公報)等が挙げられる。

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

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

[0041] [光吸収異方性膜]

本発明の光吸収異方性膜は、上述した本発明の着色組成物を用いて形成される光吸収異方性膜である。

本発明の光吸収異方性膜の製造方法の一例としては、上記着色組成物を基材上に塗布して塗布膜を形成する工程(以下、「塗布膜形成工程」ともいう。)と、塗布膜に含まれる2色性色素化合物を配向させる工程(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。

以下、本発明の光吸収異方性膜を作製する製造方法の各工程について説明

する。

[0042] 〔塗布膜形成工程〕

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

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

着色組成物の塗布方法としては、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコート法、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、スプレー法、および、インクジェット法などの公知の方法が挙げられる。

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

[0043] 〔配向工程〕

配向工程は、塗布膜に含まれる2色性色素化合物を配向させる工程である。これにより、光吸収異方性膜が得られる。

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

ここで、着色組成物に含まれる2色性色素化合物は、上述した塗布膜形成工程または乾燥処理によって、配向する場合がある。例えば、着色組成物が溶媒を含む塗布液として調製されている態様では、塗布膜を乾燥して、塗布膜から溶媒を除去することで、光吸収異方性を持つ塗布膜（すなわち、光吸収異方性膜）が得られる。

[0044] 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２色性色素化合物を配向させることができるため、加熱処理後の塗布膜を光吸収異方性膜として好適に使用できる。

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

[0045] 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２色性色素化合物の配向を固定することができる。冷却手段としては、特に限定されず、公知の方法により実施できる。

以上の工程によって、光吸収異方性膜を得ることができる。

なお、本態様では、塗布膜に含まれる２色性色素化合物を配向する方法として、乾燥処理および加熱処理などを挙げているが、これに限定されず、公知の配向処理によって実施できる。

[0046] 〔他の工程〕

光吸収異方性膜の製造方法は、上記配向工程後に、光吸収異方性膜を硬化させる工程（以下、「硬化工程」ともいう。）を有していてもよい。

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

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

また、露光は、窒素雰囲気下で行われてもよい。ラジカル重合によって光吸収異方性膜の硬化が進行する場合において、酸素による重合の阻害が低減されるため、窒素雰囲気下で露光することが好ましい。

[0047] 光吸収異方性膜の膜厚は、０．１～５．０μmが好ましく、０．３～１．

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

[0048] [積層体]

本発明の積層体は、基材と、基材上に設けられる本発明の光吸収異方性膜とを有する。

また、本発明の積層体は、上記光吸収異方性膜上に、 $\lambda/4$ 板を有していてもよい。

さらに、本発明の積層体は、上記基材と上記光吸収異方性膜との間に、配向膜を有していてもよい。

以下、本発明の積層体を構成する各層について説明する。

[0049] [基材]

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

基材としてポリマーフィルムを用いる場合には、光学的等方性のポリマーフィルムを用いるのが好ましい。ポリマーの具体例および好ましい態様は、特開 2002-22942 号公報の [0013] 段落の記載を適用できる。また、従来知られているポリカーボネートまたはポリスルホンのような複屈折の発現しやすいポリマーであっても国際公開第 2000/26705 号公報に記載の分子を修飾することで発現性を低下させたものを用いることもできる。

[0050] [光吸収異方性膜]

光吸収異方性膜については、上述した通りであるので、その説明を省略する。

[0051] [$\lambda/4$ 板]

「 $\lambda/4$ 板」とは、 $\lambda/4$ 機能を有する板であり、具体的には、ある特定

の波長の直線偏光を円偏光に（または円偏光を直線偏光に）変換する機能を有する板である。

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

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

[0052] 〔配向膜〕

本発明の積層体は、基材と光吸収異方性膜との間に、配向膜を有していてもよい。

配向膜は、配向膜上において本発明の着色組成物に含まれる2色性色素化合物を所望の配向状態とすることができるのであれば、どのような層でもよい。

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

[0053] <ラビング処理配向膜>

ラビング処理により形成される配向膜に用いられるポリマー材料としては、多数の文献に記載があり、多数の市販品を入手することができる。本発明

においては、ポリビニルアルコールまたはポリイミド、および、その誘導体が好ましく用いられる。配向膜については国際公開第2001/88574 A1号公報の43頁24行～49頁8行の記載を参照することができる。配向膜の厚さは、0.01～10 μm であることが好ましく、0.01～1 μm であることがより好ましい。

[0054] <光配向膜>

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

[0055] 上記材料から形成した光配向膜に、直線偏光または非偏光照射を施し、光配向膜を製造する。

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

しく、光のピーク波長が400nm以下の紫外光がより好ましい。

[0056] 光照射に用いる光源は、通常使われる光源、例えばタングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀ランプ、水銀キセノンランプおよびカーボンアークランプ等のランプ、各種のレーザー〔例、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザーおよびYAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）レーザー〕、発光ダイオード、ならびに、陰極線管などを挙げることができる。

[0057] 直線偏光を得る手段としては、偏光板（例えば、ヨウ素偏光板、2色性色素偏光板、および、ワイヤーグリッド偏光板）を用いる方法、プリズム系素子（例えば、グラントムソンプリズム）もしくはブリュースター角を利用した反射型偏光子を用いる方法、または、偏光を有するレーザー光源から出射される光を用いる方法が採用できる。また、フィルタまたは波長変換素子等を用いて必要とする波長の光のみを選択的に照射してもよい。

[0058] 照射する光は、直線偏光の場合には、配向膜に対して上面、または裏面から配向膜表面に対して垂直、または斜めから光を照射する方法が採用される。光の入射角度は、光配向材料によって異なるが、0～90°（垂直）が好ましく、40～90°がより好ましい。

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

照射時間は、1分～60分が好ましく、1分～10分がより好ましい。

[0059] パターン化が必要な場合には、フォトマスクを用いた光照射をパターン作製に必要な回数施す方法、または、レーザー光走査によるパターンの書き込みによる方法を採用できる。

[0060] 〔用途〕

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

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

一方、本発明の積層体が上記 $\lambda/4$ 板を有する場合には、積層体は円偏光板として使用できる。

[0061] 〔画像表示装置〕

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

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

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

[0062] 〔液晶表示装置〕

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

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

以下に、液晶表示装置を構成する液晶セルについて詳述する。

[0063] <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。

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 $60 \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT (Thin Film Transistor) 液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

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

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

公報、特開平 11-202323 号公報、特開平 9-292522 号公報、特開平 11-133408 号公報、特開平 11-305217 号公報、および、特開平 10-307291 号公報などに開示されている。

[0064] [有機 EL 表示装置]

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

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

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

実施例

[0065] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容および処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

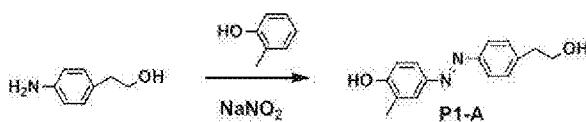
[0066] [合成例 1]

[高分子化合物 P 1 の合成]

下記ステップ 1～3 に従い、高分子化合物 P 1 を合成した。

[0067] <ステップ 1>

[化 6]



4-（2-ヒドロキシエチル）アニリン 20 g を、濃塩酸 37 mL および

水 300 mL に溶解させ、外設 0℃ で得られた溶液を 30 分撹拌した。外設 0℃ で内温を 10℃ 以下に維持して、得られた溶液に対して、亜硝酸ナトリウム 10.4 g を水 80 mL に溶解させた溶液を滴下した。内温 10℃ 以下で 20 分撹拌し、ジアゾニウム溶液を調製した。

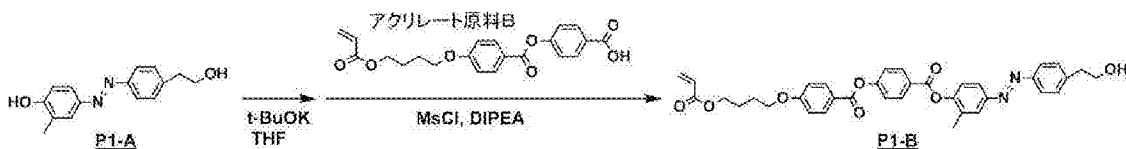
また、水酸化ナトリウム 18.6 g を水 500 mL に溶解させ、得られた溶液に *o*-メチルフェノール 16.2 g を滴下し、外設 0℃ で 10 分撹拌し、カプラー溶液を調製した。

次いで、調製したカプラー溶液に、上記で調製したジアゾニウム溶液を、内温 10℃ 以下を維持して滴下した。滴下終了後、得られた溶液を室温で 1 時間撹拌した。

次いで、希塩酸水を用いて得られた溶液の pH が 8～9 になるまで中和し、固体を析出させた。析出した固体を濾別し、水で洗浄後、40℃ で乾燥し、黄色固体 P1-A を 35 g 得た。

[0068] <ステップ 2>

[化7]



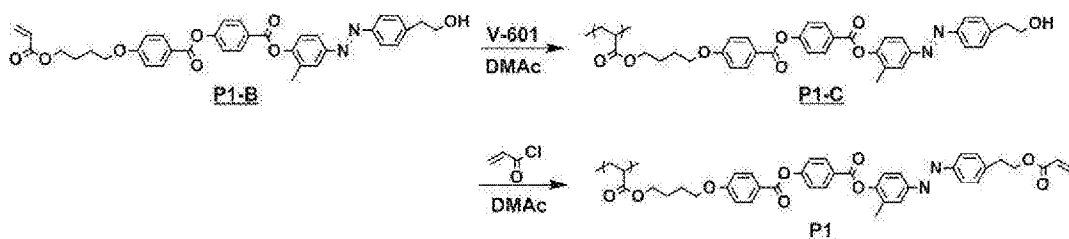
35 g のアクリレート原料 B をテトラヒドロフラン (THF) 400 mL に溶解させ、メタンスルホニルクロライド 10.66 g を添加した。得られた溶液を外設 0℃ で 5 分撹拌し、内温 10℃ 以下を維持して、ジイソプロピルエチルアミン 12.03 g を滴下した。さらに、得られた溶液を内温 10℃ 以下で 30 分撹拌し、アクリレート原料溶液を調製した。

次いで、得られた溶液に対して、*t*-ブトキシカリウム 11.36 g と THF 200 mL を外設 0℃ で撹拌し、内温 10℃ 以下を維持して、THF 200 mL に黄色固体 P1-A を 19.88 g 溶解させた溶液を、滴下した。得られた反応液を室温で 1 時間撹拌後、メタノール 100 mL と水 1000 mL を加えて晶析した。得られた固体を、外設 80℃ で酢酸エチル 500 mL

Lに溶解させ、*n*-ヘキサン550mLを加え、室温まで降温することで、固体を析出させた。得られた固体を*n*-ヘキサンで洗浄し、室温で乾燥することで、黄色固体P1-Bを32g得た。

[0069] <ステップ3>

[化8]



31.13gの黄色固体P1-Bをジメチルアセトアミド125mLに溶解させ、窒素を流しながら1時間攪拌した。得られた溶液を外設90℃で加熱し、重合開始剤V-601を0.52gのジメチルアセトアミド10mL溶液を添加し、2時間加熱した。重合開始剤の添加と外設90℃での2時間加熱を2回繰り返し、黄色固体P1-Bを重合させた。反応終了後、反応液を100℃で2時間加熱した。その後、反応液の内温を60℃まで下げ、ジメチルアセトアミド125mLを添加した。

次いで、反応液を外設0℃で冷却し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール0.2gを添加し、内温15℃以下を維持してアクリル酸クロライド45.6gを滴下した。室温で2時間反応後、酢酸エチル500mLを添加し、メタノール2000mLに滴下してポリマー固体を析出させた。濾別したポリマー固体をメタノールで洗浄し、室温で乾燥し、黄色固体の高分子化合物P1を31.6g得た。得られた高分子化合物P1をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で分析したところ、数平均分子量(M_n)は9000であり、重量平均分子量(M_w)は19000(いずれもポリスチレン換算)であった。

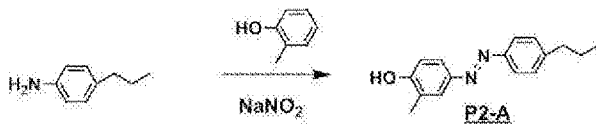
[0070] [合成例2]

[高分子化合物P2の合成]

下記ステップ1～3に従い、高分子化合物P2を合成した。

[0071] <ステップ1>

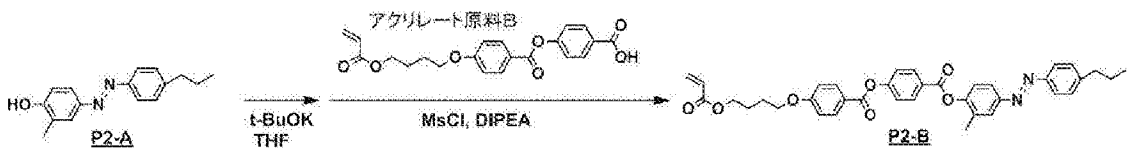
[化9]



原料の4-(2-ヒドロキシエチル)アニリンを4-プロピルアニリンに変更した以外は、黄色固体P1-Aの合成と同様の方法で、黄色固体P2-Aを合成した。

[0072] <ステップ2>

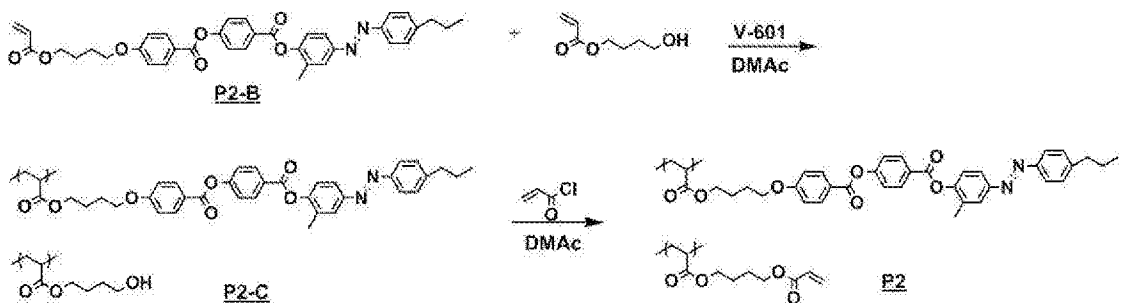
[化10]



原料の黄色固体P1-Aを黄色固体P2-Aに変更した以外は、黄色固体P1-Bの合成と同じ方法で、黄色固体P2-Bを合成した。

[0073] <ステップ3>

[化11]



27.0gの黄色固体P2-Bと、3.0gの4-ヒドロキシブチルアクリレートをジメチルアセトアミド120mLに溶解させ、窒素を流しながら1時間攪拌した。得られた溶液を外設90℃で加熱し、重合開始剤V-601を0.55のジメチルアセトアミド10mL溶液を添加し、2時間加熱した。重合開始剤の添加と外設90℃での2時間加熱を2回繰り返し、黄色固体P2-Bおよび4-ヒドロキシブチルアクリレートを重合させた。反応終了後、反応液を100℃で2時間加熱した。その後、内温を60℃まで下げ

、ジメチルアセトアミド 120 mL を添加した。

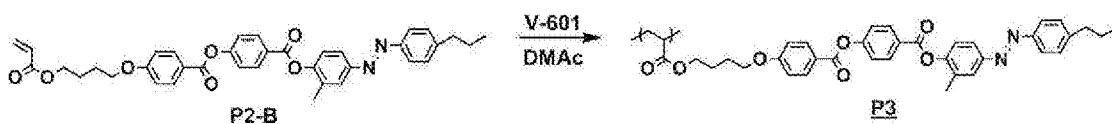
次いで、反応液を外設 0℃ で冷却し、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 0.2 g を添加し、内温 15℃ 以下を維持してアクリル酸クロライド 12.5 g を滴下した。室温で 2 時間反応後、酢酸エチル 500 mL を添加し、メタノール 2000 mL に滴下してポリマー固体を析出させた。濾別したポリマー固体をメタノールで洗浄し、室温で乾燥し、黄色固体の高分子化合物 P2 を 29.1 g 得た。得られた高分子化合物 P2 をゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で分析したところ、数平均分子量 (M_n) は 10000 であり、重量平均分子量 (M_w) は 23000 (いずれもポリスチレン換算) であった。

[0074] [合成例 3]

[高分子化合物 P3 の合成]

下記ステップ 1 に従い、高分子化合物 P3 を合成した。

[0075] [化12]



30 g の黄色固体 P2-B を、ジメチルアセトアミド 120 mL に溶解させ、窒素を流しながら 1 時間攪拌した。得られた溶液を外設 90℃ で加熱し、重合開始剤 V-601 を 0.60 のジメチルアセトアミド 10 mL 溶液を添加し、2 時間加熱した。重合開始剤の添加と外設 90℃ での 2 時間加熱を 2 回繰り返す、黄色固体 P2-B を重合させた。反応終了後、100℃ で 2 時間加熱した。その後、内温を 60℃ まで下げ、酢酸エチル 150 mL を添加し、メタノール 2000 mL に滴下してポリマー固体を析出させた。濾別したポリマー固体をメタノールで洗浄し、室温で乾燥し、黄色固体の高分子化合物 P3 を 29 g 得た。得られた高分子化合物 P3 をゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で分析したところ、数平均分子量 (M_n) は 6600 であり、重量平均分子量 (M_w) は 14000 (いずれもポリスチレン換算) であった。

[0076] [実施例 1]

<配向膜の形成>

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

乾燥後のガラス基材上に、下記の配向膜形成用組成物 1 を # 12 のバーを用いて塗布し、110℃ 2 分間乾燥した。

得られた塗布膜にラビング処理（1000 回転、ステージ速度 1.8 m/min）を 1 回施し、ガラス基材上に配向膜 1 を形成した。

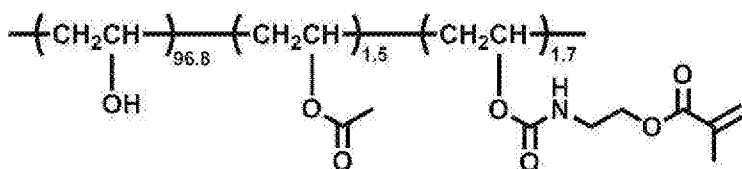
[0077] -----

配向膜形成用組成物 1 の組成

・ 下記変性ポリビニルアルコール	2.00 質量部
・ 水	74.08 質量部
・ メタノール	23.76 質量部
・ 光重合開始剤	
（イルガキュア 2959、BASF 社製）	0.06 質量部

[0078] （変性ポリビニルアルコール）

[化13]



（式中、繰り返し単位に付された数値は、各繰り返し単位のモル比率を表す。）

[0079] <光吸収異方性膜の作製>

得られた配向膜 1 上に、下記の着色組成物 1 を 1000 回転でスピンコートして、塗布膜を形成した。

塗布膜を室温で30秒間乾燥させた後、さらに180℃で15秒間加熱した。

次いで、塗布膜を室温になるまで冷却した後、80℃にて高圧水銀灯を用いて照度28mW/cm²の照射条件で60秒間照射することにより、配向膜1上に光吸収異方性膜1を作製した。

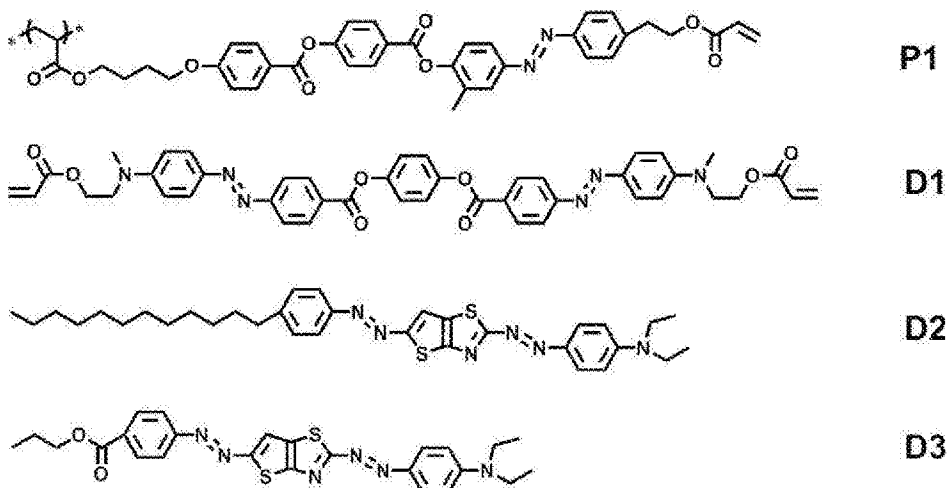
[0080] -----

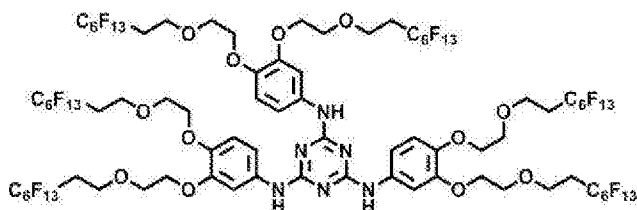
着色組成物1の組成

・ 下記高分子化合物P1	2.95質量部
・ 下記2色性色素化合物D1	1.33質量部
・ 下記2色性色素化合物D2	0.53質量部
・ 下記2色性色素化合物D3	0.80質量部
・ 下記界面改良剤F1	0.02質量部
・ 重合開始剤Irg-819 (BASF社製)	0.17質量部
・ クロロホルム	94.20質量部

なお、クロロホルム中、高分子化合物P1、2色性色素化合物D1、2色性色素化合物D2および2色性色素化合物D3の極大吸収波長は、それぞれ、333nm、448nm、591nmおよび618nmであった。

[0081] [化14]





F1

[0082] [实施例 2]

＜配向膜の形成＞

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

下記の配向膜形成用組成物 2 を # 4 のバーを用いて乾燥後のガラス基材上に塗布し、塗布した配向膜形成用組成物 2 を 8 0 ° C で 1 5 分間乾燥後、2 5 0 ° C で 1 時間加熱して、ガラス基材上に塗布膜を形成した。

得られた塗布膜にラビング処理（1000回転、ステージ速度1.8m/分）を1回施して、ガラス基材上に配向膜2を作製した。

[0083] -----

配向膜形成用組成物 2 の組成

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

[0084] <光吸収異方性膜の作製>

得られた配向膜 2 上に、下記の着色組成物 2 を 500 回転でスピコート
して、塗布膜を形成した。

塗布膜を室温で30秒間乾燥させた後、さらに160℃で15秒間加熱した。

次いで、塗布膜を室温になるまで冷却した後、80℃にて高圧水銀灯を用いて照度28 mW/cm²の照射条件で60秒間照射することにより、配向膜2上に光吸収異方性膜2を作製した。

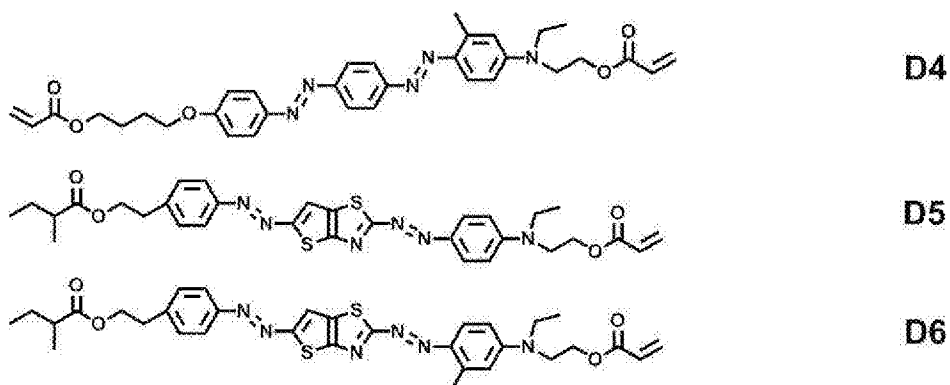
[0085] -----

着色組成物 2 の組成

・ 上記高分子化合物 P 1	3. 03 質量部
・ 下記 2 色性色素化合物 D 4	1. 21 質量部
・ 下記 2 色性色素化合物 D 5	1. 09 質量部
・ 下記 2 色性色素化合物 D 6	1. 04 質量部
・ 上記界面改良剤 F 1	0. 02 質量部
・ 重合開始剤 I r g - 8 1 9 (B A S F 社製)	0. 23 質量部
・ シクロペンタノン (以下、「C P O」と略す。)	93. 00 質量部

なお、C P O 中、高分子化合物 P 1、2 色性色素化合物 D 4、2 色性色素化合物 D 5 および 2 色性色素化合物 D 6 の極大吸収波長は、それぞれ、335 nm、420 nm、590 nm および 603 nm であった。

[0086] [化15]



[0087] [実施例 3～5、7、8、10 および 11、比較例 1～3]

着色組成物における高分子化合物、2 色性色素化合物、重合開始剤、界面改良剤および溶剤の種類または含有量を下記表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、配向膜 1 上に光吸収異方性膜を作製した。ただし、実施例 4 および比較例 2 については、ガラス基材に代えて、ポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム (コスモシャイン、東洋紡社製) を用いた。

[0088] [実施例 6 および 9]

着色組成物における高分子化合物、2色性色素化合物、重合開始剤、界面改良剤および溶剤の種類または含有量を下記表 1 に示すように変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で、配向膜 2 上に光吸収異方性膜を作製した。

[0089] [評価]

<2色比>

光学顕微鏡（株式会社ニコン製、製品名「ECLIPSE E600 POL」）の光源側に直線偏光子を挿入した状態で、サンプル台に実施例および比較例の各光吸収異方性膜をセットし、マルチチャンネル分光器（Ocean Optics社製、製品名「QE65000」）を用いて400～700nmの波長域における光吸収異方性膜の吸光度を測定し、以下の式により2色比を算出した。結果を下記表 1 に示す。なお、2色比が15.0以上であると、優れた2色比を維持していると評価できる。

$$2\text{色比}(DO) = Az0 / Ay0$$

上記式において、「Az0」は光吸収異方性膜の吸収軸方向の偏光に対する吸光度を表し、「Ay0」は光吸収異方性膜の偏光軸方向の偏光に対する吸光度を表す。

[0090] <耐押圧性>

実施例および比較例の各光吸収異方性膜を指で押圧し、目視にて押圧部分を観察し、以下の基準で評価した。結果を下記表 1 に示す。

A：色の変化、傷などが全く見られない。

B：色の変化、傷などがごくわずかに見られる。

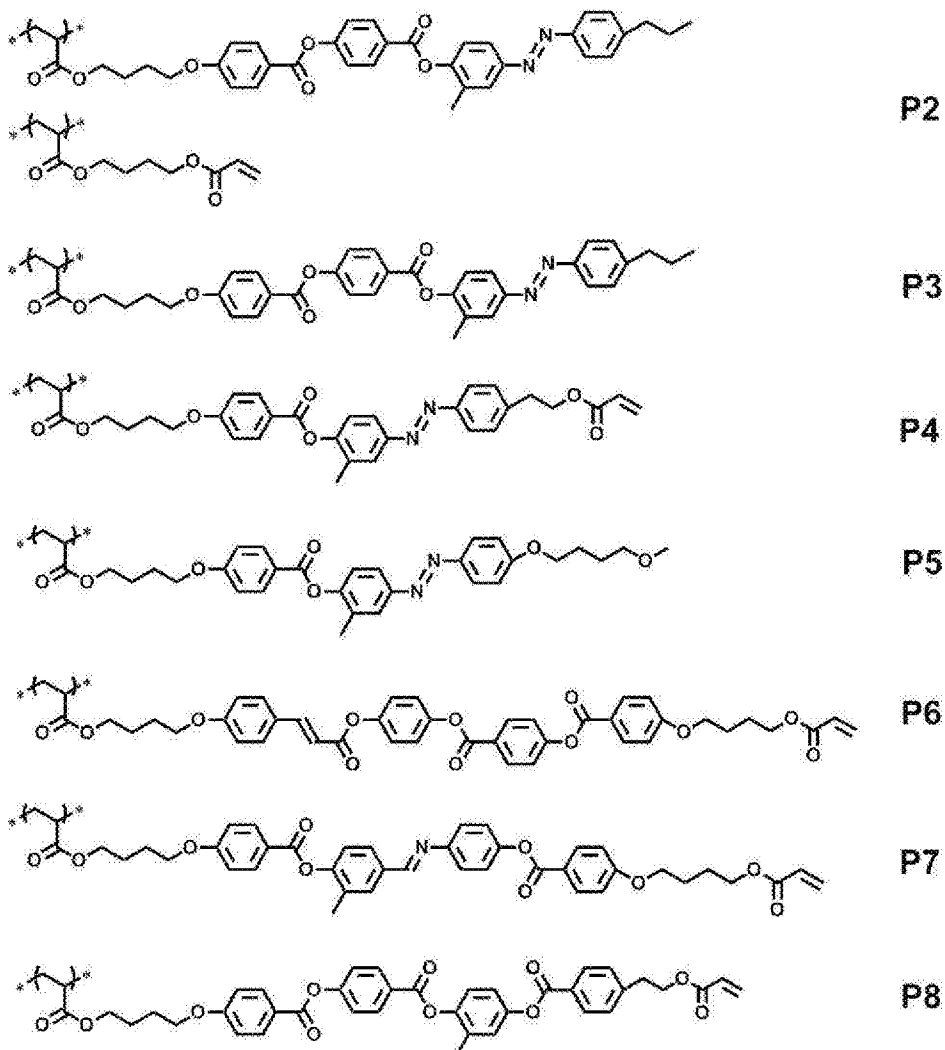
C：色の変化、または、傷などが見られる。

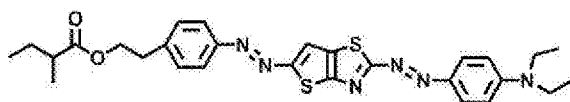
[0091]

[0092] 上記表 1 中、高分子化合物 P 2～P 8、ならびに、2 色性色素化合物 D 7 および D 8 の構造式は、以下の通りである。

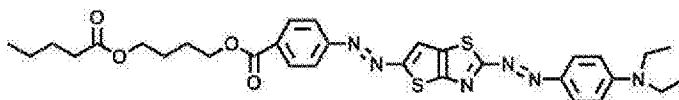
なお、高分子化合物 P 4 (M_n : 8 0 0 0、M_w : 1 6 5 0 0)、高分子化合物 P 5 (M_n : 9 5 0 0、M_w : 1 6 5 0 0)、高分子化合物 P 6 (M_n : 1 2 0 0 0、M_w : 2 3 0 0 0)、高分子化合物 P 7 (M_n : 1 0 0 0 0、M_w : 1 9 5 0 0) および高分子化合物 P 8 (M_n : 1 1 0 0 0、M_w : 2 2 0 0 0) については、上述した高分子化合物 P 1～P 3 と同様の合成方法により合成することができる。

[化16]





D7



D8

[0093] 表1に示す結果から、繰り返し単位の側鎖に架橋性基を有していない高分子化合物を用いた場合は、光吸収異方性膜の耐押圧性が劣ることが分かった（比較例1および2）。

また、繰り返し単位の側鎖に架橋性基を有する場合であっても、メソゲン基にアゾ基などの所定の構造を含まない場合は、優れた2色比を維持できないことが分かった（比較例3）。

これに対し、架橋性基およびメソゲン基を同一の側鎖に含む繰り返し単位を有する高分子化合物、または、架橋性基を側鎖に含む繰り返し単位とメソゲン基を側鎖に含む繰り返し単位とを別々に有する高分子化合物を用いた場合は、光吸収異方性膜の優れた2色比を維持し、耐押圧性が良好であることが分かった（実施例1～11）。

また、実施例1と実施例2との対比から、架橋性基を有する2色性色素化合物が多い方が光吸収異方性膜の耐押圧性がより良好となることが分かった。

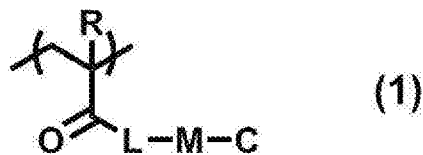
また、実施例6と実施例7との対比から、2色性色素化合物の含有量が多い方が優れた2色比を維持しやすくなることが分かった。

また、実施例7と実施例8との対比、および、実施例6と実施例9との対比から、メソゲン基に含まれるベンゼン環の数が多い方が優れた2色比を維持しやすくなることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、または、下記式（２）で表される繰り返し単位および下記式（３）で表される繰り返し単位をいずれも有する高分子化合物と、２色性色素化合物とを含有する、着色組成物。

[化1]



ここで、前記式（１）中、

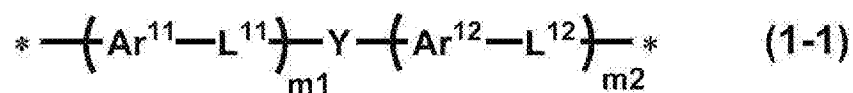
Rは、水素原子またはメチル基を表し、

Lは、単結合または２価の連結基を表し、

Cは、架橋性基を表し、

Mは、下記式（１－１）で表されるメソゲン基を表す。

[化2]



ここで、前記式（１－１）中、

Ar¹¹およびAr¹²は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニレン基またはビフェニレン基を表し、

L¹¹およびL¹²は、それぞれ独立に、単結合または２価の連結基を表し、

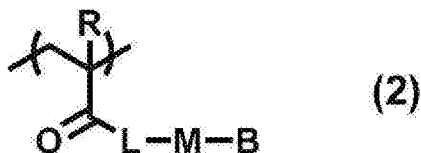
Yは、アゾ基、イミノ基、－OCO－CH＝CH－基、または、－CH＝CH－CO₂－基を表し、

m₁およびm₂は、それぞれ独立に、１～３の整数を表す。

m₁が２～３の整数の場合、複数のAr¹¹はそれぞれ同一であっても異なってもよく、複数のL¹¹はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

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

[化3]

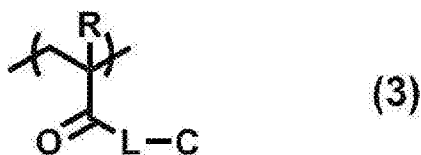


ここで、前記式 (2) 中、

R、L および M は、それぞれ、前記式 (1) における R、L および M と同様の原子、基または結合を表し、

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

[化4]



ここで、前記式 (3) 中、

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

[請求項2] 前記高分子化合物の極大吸収波長が 380 nm 以下である、請求項 1 に記載の着色組成物。

[請求項3] 前記 2 色性色素化合物が、波長 370 ～ 550 nm の範囲に極大吸収波長を有する少なくとも 1 種の色素化合物と、波長 500 ～ 700 nm の範囲に極大吸収波長を有する少なくとも 1 種の色素化合物とを含む、請求項 1 または 2 に記載の着色組成物。

[請求項4] 前記 2 色性色素化合物が、架橋性基を有する、請求項 1 ～ 3 のいづ

れか 1 項に記載の着色組成物。

- [請求項5] 前記 2 色性色素化合物の含有量が、前記高分子化合物 100 質量部に対して 5 ～ 300 質量部である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。
- [請求項6] 前記高分子化合物の前記メソゲン基に含まれるベンゼン環の数が 3 個以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の着色組成物を用いて形成される、光吸収異方性膜。
- [請求項8] 基材と、前記基材上に設けられる請求項 7 に記載の光吸収異方性膜とを有する、積層体。
- [請求項9] さらに、前記光吸収異方性膜上に設けられる $\lambda/4$ 板を有する、請求項 8 に記載の積層体。
- [請求項10] 請求項 7 に記載の光吸収異方性膜、または、請求項 8 もしくは請求項 9 に記載の積層体を有する、画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B69/10(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, C08F290/12(2006.01)i, C09B29/12(2006.01)i, C09B31/043(2006.01)i, C09B62/465(2006.01)i, C09B67/22(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B69/10, C08F2/50, C08F20/10, C08F290/12, C09B29/12, C09B31/043, C09B62/465, C09B67/22, G02B5/30, G02F1/1335

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-237513 A (Fujifilm Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims 1, 3, 6 to 9, 11 to 14; paragraphs [0036] to [0055], [0085], [0145], [0249]; examples 1, 4 (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-2927 A (Nitto Denko Corp.), 08 January 2003 (08.01.2003), claims 1 to 2, 4; paragraphs [0008], [0025]; examples 3 to 4, 6 (Family: none)	1-10

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May 2017 (26.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-141206 A (Nippon Oil Corp.), 02 June 2005 (02.06.2005), claim 1; paragraphs [0006] to [0007]; examples & US 2005/0082513 A1 claim 1; paragraphs [0006] to [0007]; examples & EP 1524309 A1 & DE 602004001116 D & AT 328982 T & KR 10-2005-0036759 A & CN 1607436 A & TW 200517476 A	1-10
Y	JP 2002-062425 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 February 2002 (28.02.2002), paragraph [0002] (Family: none)	9-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B69/10(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, C08F290/12(2006.01)i, C09B29/12(2006.01)i, C09B31/043(2006.01)i, C09B62/465(2006.01)i, C09B67/22(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B69/10, C08F2/50, C08F20/10, C08F290/12, C09B29/12, C09B31/043, C09B62/465, C09B67/22, G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-237513 A (富士フイルム株式会社) 2011.11.24, 請求項 1、3、6-9、11-14、段落 36-55、85、145、249、実施例 1、4 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2003-2927 A (日東電工株式会社) 2003.01.08, 請求項 1-2、4、段落 8、25、実施例 3-4、6 (ファミリーなし)	1-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日

26.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桜田 政美

4H

3771

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-141206 A (新日本石油株式会社) 2005. 06. 02, 請求項 1、段落 6-7、実施例 & US 2005/0082513 A1, claim 1, paragraphs 6-7, EXAMPLES & EP 1524309 A1 & DE 602004001116 D & AT 328982 T & KR 10-2005-0036759 A & CN 1607436 A & TW 200517476 A	1-10
Y	JP 2002-062425 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 02. 28, 段落 2 (ファミリーなし)	9-10