(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/129170 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02C 7/12* (2006.01)
C09B 33/052 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053921

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 19 日(19.02.2013)

(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 2012-041024 2012 年 2 月 28 日(28.02.2012) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目１１番２号 Tokyo (JP). 株式会社ポラテクノ (POLATECHNO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9440101 新潟県上越市板倉区稲増字下川原１９２番地６ Niigata (JP).

(72) 発明者: 望月 典明 (MOCHIZUKI Noriaki); 〒1158588 東京都北区志茂３－３１－１２ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岩瀬 吉和, 外 (IWASE, Yoshikazu et al.); 〒1066036 東京都港区六本木一丁目６番１号 泉ガーデンタワー アンダーソン・毛利・友常法律事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

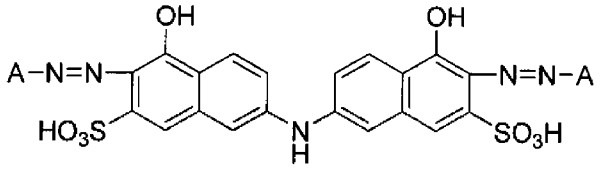
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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**: DYE-BASED POLARIZING ELEMENT, AND POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称 : 染料系偏光素子及び偏光板



（１）

(57) **Abstract**: [Problem] To develop a polarizing element exhibiting excellent polarizing properties and high durability. [Solution] A polarizing element containing a polyvinyl alcohol resin or a derivative thereof, and a dichroic dye, and formed from a stretched film, wherein at least one of the dichroic dyes is characterized by being an azo compound represented by formula (1) in the form of a free acid, or a salt of said azo compound. (In the formula, A represents a phenyl group having at least one carboxyl group functioning as a substituent.)

(57) 要約: 【課題】 良好な偏光特性を有し、かつ、高い耐久性をも有する偏光素子の開発 【解決手段】 ポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体及び二色性染料を含有し、延伸してなるフィルムからなる偏光素子であって、該二色性染料の少なくとも一つが遊離酸の形式で式（１）で示されるアゾ化合物又はその塩であることを特徴とする該偏光素子。（１） （式中、Ａは、置換基として、少なくとも１つのカルボキシ基を有するフェニル基を示す。）

WO 2013/129170 A1

明　細　書

発明の名称 ： 染料系偏光素子及び偏光板

技術分野

[0001] 本発明は、染料系偏光素子及びこれを用いた偏光板に関する。

背景技術

[0002] 偏光素子は一般に、二色性染料であるヨウ素又は二色性染料をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに吸着配向させることにより製造されている。この偏光素子の少なくとも片面に接着剤層を介してトリアセチルセルロースなどからなる保護フィルムを貼合して偏光板とされ、液晶表示装置などに用いられる。二色性染料としてヨウ素を用いた偏光板はヨウ素系偏光板と呼ばれ、一方、二色性染料として二色性染料を用いた偏光板は染料系偏光板と呼ばれる。これらのうち染料系偏光板は、同じ偏光度を有するヨウ素系偏光板と比較すると透過率が低い、すなわち、コントラストが低い問題点があったが、高耐熱性、高湿熱耐久性、高安定性を有し、かつ、様々な色彩を有する染料が開発され、かつ、配合による色の選択性が高いことが特徴である。

[0003] また、近年では光学用途として光源の強度が上がってきており、その強い光、および、それに伴って発生する熱によって偏光板が変色するといった問題がある。さらに、特に屋外で使用されることが想定されるデジタルサイネージ等の液晶表示へ使用される偏光板への要求も、偏光度とその耐光性が要求されており、その改善の要求は高い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許公報第３７６９１４０号

特許文献2：特開２００３－３１３４５１

特許文献3：特公昭６４－５６２３

特許文献4：特開２００４－０７５７１９号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：機能性色素の応用第１刷発行版，（株）ＣＭＣ出版，入江正浩監修，Ｐ９８－１００

非特許文献2：染料化学；細田豊著；技報堂

発明の概要

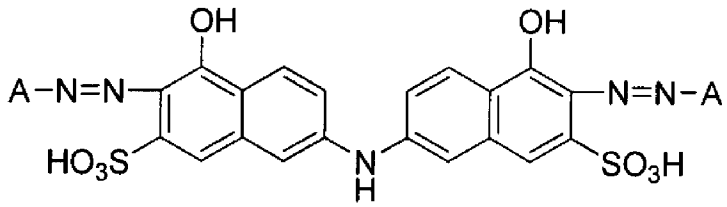
発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１や特許文献２に耐光性が要求される偏光板や、偏光板に用いられる染料に関する特許が開示されている。特許文献３の実施例５では、アミノアゾ化合物をジアゾ化したジJ酸が開示されている。

[0007] しかしながら、特許文献１、特許文献２のような技術が開示されているものの市場の要求を満たすまでにいたっておらず、また、特許文献３に開示される染料では染料の耐久性は比較的高いものの偏光特性が低かった。よって、良好な偏光特性を有し、かつ、高い耐久性をも有する偏光素子の開発が求められていた。

[0008] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、ポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体及び二色性染料を含有し、延伸してなるフィルムからなる偏光素子であって、該二色性染料の少なくとも一つが式（１）で示されるアゾ化合物又はその塩であることを特徴とする該偏光素子は、良好な偏光特性を有し、かつ、高い耐久性をも有する偏光素子を新規に見出した。

[0009] [化1]



（１）

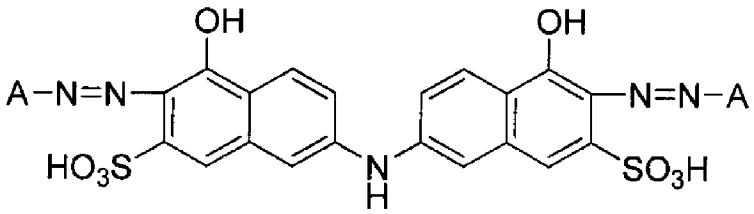
課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は、

「（１）ポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体及び二色性染料を含有し、延伸してなるフィルムからなる偏光素子であって、該二色性染料の少な

くとも一つが遊離酸の形式で式（１）で示されるアゾ化合物又はその塩であることを特徴とする該偏光素子、

[化2]



（１）

（式中、Ａは、置換基として、少なくとも１つのカルボキシ基を有するフェニル基を示す。）

（２）（１）に記載の偏光素子の片面、もしくは両面に保護層が設けられている偏光板、

（３）（１）に記載の偏光素子、または、（２）に記載の偏光板を有する液晶表示装置、

（４）（１）に記載の偏光素子、または、（２）に記載の偏光板を有する偏光レンズ」に関する。

発明の効果

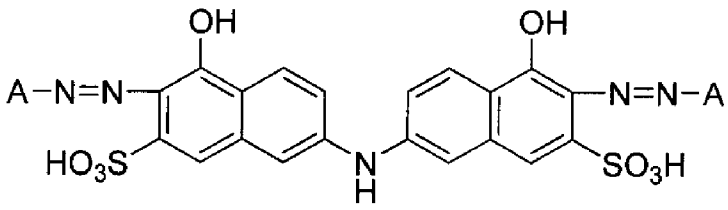
[0011] 本発明のポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体及び二色性染料を含有した偏光素子又は偏光板は、高い耐久性と、良好な偏光特性を有する。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、ポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体及び二色性染料を含有し、延伸してなるフィルムからなる偏光素子であって、該二色性染料の少なくとも一つが遊離酸の形式で式（１）で示されるアゾ化合物又はその塩であることを特徴とする該偏光素子であって、良好な偏光特性を有し、かつ、高い耐久性をも有することが特徴である。式（１）に示される染料の少なくとも一つをポリビニルアルコール系フィルムに含有させ、延伸されてなるフィルムであることによって特徴を達成しうる。

[化3]

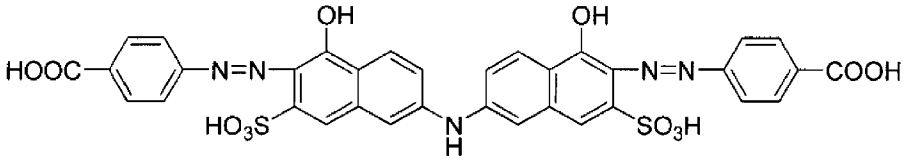


（1）

（式中、Ａは、置換基として、少なくとも１つのカルボキシ基を有するフェニル基を示す。）

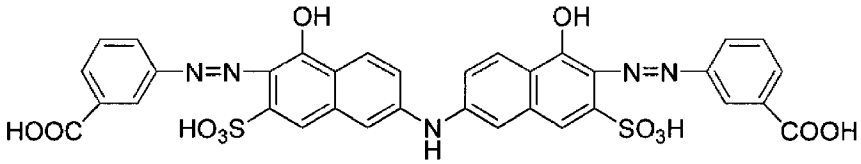
[0013] 次に、本発明で使用する前記式（１）で表されるアゾ化合物の具体例を以下に挙げる。尚、式中のスルホ基、カルボキシ基及びヒドロキシ基は遊離酸の形で表す。

[0014] [化4]



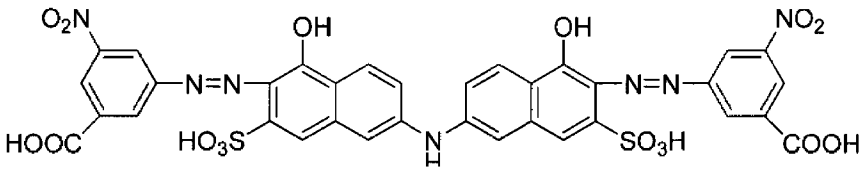
（2）

[0015] [化5]



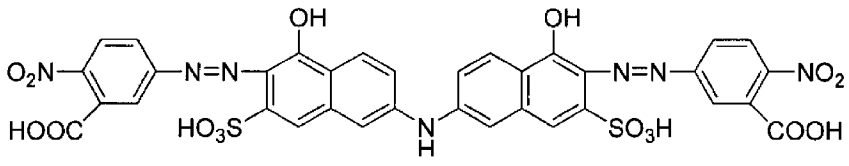
（3）

[0016] [化6]



（4）

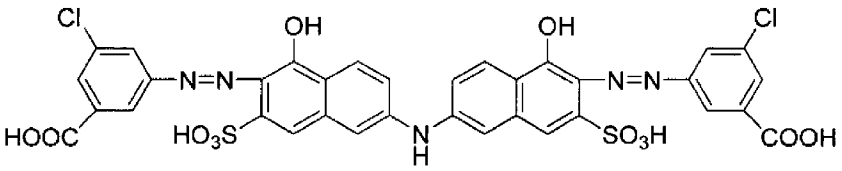
[0017] [化7]



（5）

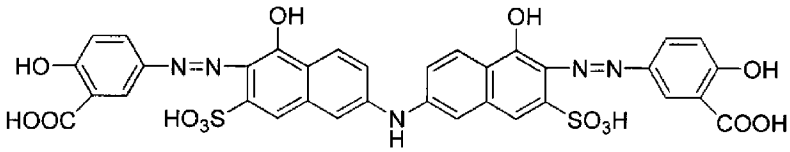
[0018]

[化8]



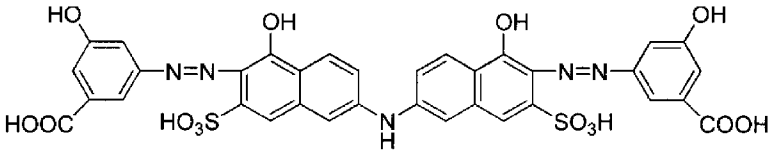
(6)

[0019] [化9]



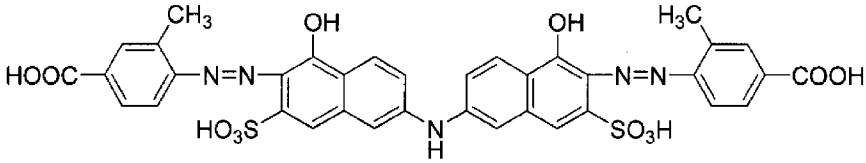
(7)

[0020] [化10]



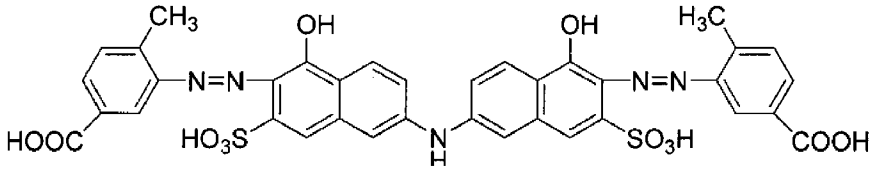
(8)

[0021] [化11]



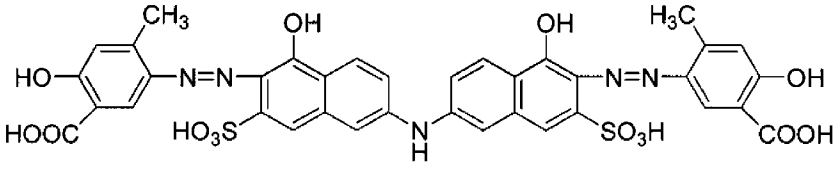
(9)

[0022] [化12]



(10)

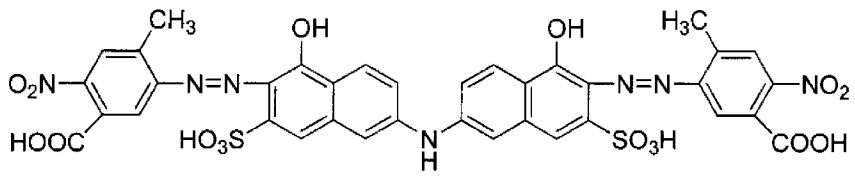
[0023] [化13]



(11)

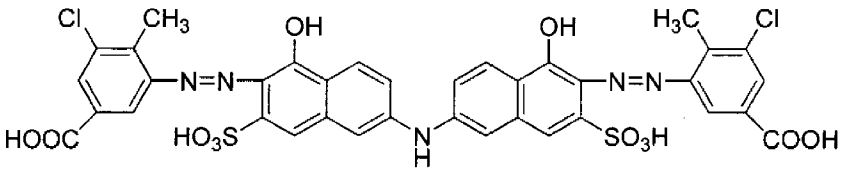
[0024]

[化14]



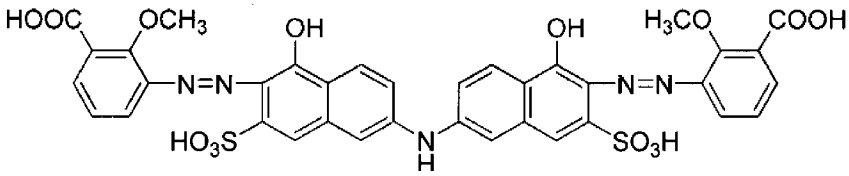
(12)

[0025] [化15]



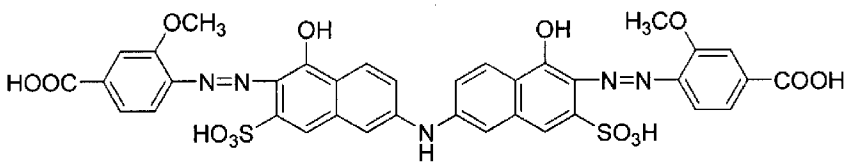
(13)

[0026] [化16]



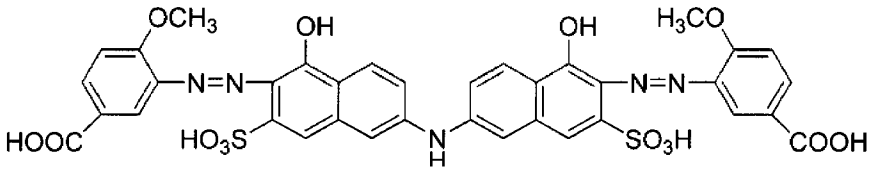
(14)

[0027] [化17]



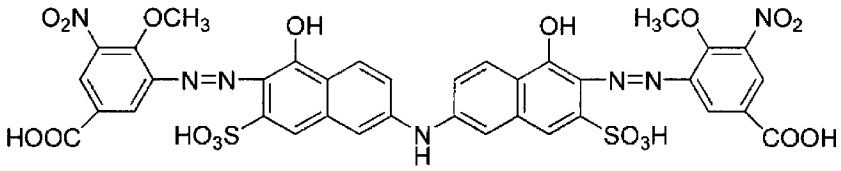
(15)

[0028] [化18]



(16)

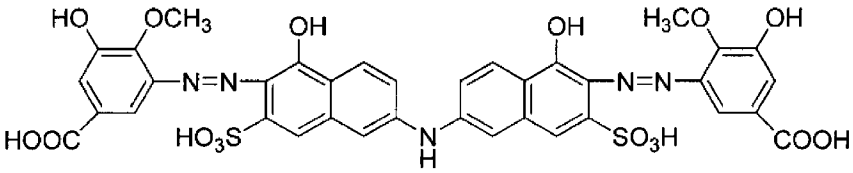
[0029] [化19]



(17)

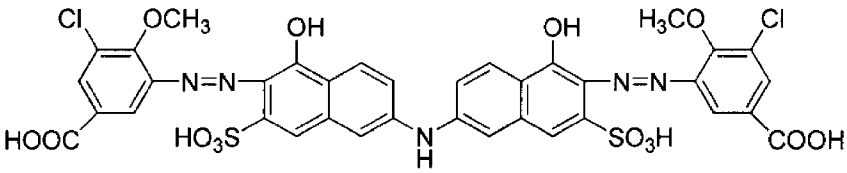
[0030]

[化20]



（１８）

[0031] [化21]

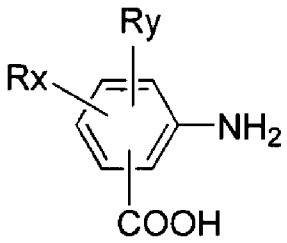


（１９）

[0032] 合成方法

式（１）で表されるアゾ化合物又はその塩は、非特許文献２に記載されるような通常のアゾ染料の製法に従い、カップリングを行うことにより容易に製造できる。具体的な製造方法としては、例えば、式（２０）で表されるアミノ化合物を公知の方法でジアゾ化し、Ｎ，Ｎ－ビス（１－ヒドロキシ－３－スルホ－６－ナフチル）アミン（慣用名：ジJ酸）に１０～２０℃でアルカリカップリングしてジスアゾ化合物を得て、式（１）の化合物を含有する溶液を得る。

[0033] [化22]



（２０）

（式中、ＲｘまたはＲｙは、それぞれ水素原子、炭素数１乃至４を有する低級アルキル基、炭素数１乃至４を有する低級アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、または、ハロゲン原子を示す。）

[0034] 次いでこの溶液を、蒸発乾固、または、塩析ろ過乾燥し、粉砕して粉末化された本願の式（１）の化合物を得る。このようにして得られる式（１）の

化合物は一般的にナトリウム塩として用いられるが、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩などとして用いることも出来る。

[0035] 式（１）の染料は、他の有機色素と併用することによって、色相の補正、および、偏光性能を向上させることが可能である。この場合に用いられる有機色素としては、本発明に用いる色素と吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する色素であって、偏光特性が高いものであれば、いかなる染料でも良く、二色性染料とは、特に限定しないが、親水性高分子を染色するものであればよく、アゾ系、アントラキノン系、キノフタロン系などの二色性染料が挙げられ、また、カラーインデックスに記載の色素も例示される。例えば、シー．アイ．ダイレクト．イエロー１２、シー．アイ．ダイレクト．イエロー２８、シー．アイ．ダイレクト．イエロー４４、シー．アイ．ダイレクト．オレンジ２６、シー．アイ．ダイレクト．オレンジ３９、シー．アイ．ダイレクト．オレンジ１０７、シー．アイ．ダイレクト．レッド２、シー．アイ．ダイレクト．レッド３１、シー．アイ．ダイレクト．レッド７９、シー．アイ．ダイレクト．レッド８１、シー．アイ．ダイレクト．レッド２４７、シー．アイ．ダイレクト．グリーン８０、シー．アイ．ダイレクト．グリーン５９、及び特開２００１－３３６２７、特開２００２－２９６４１７、特開２００３－２１５３３８、ＷＯ２００４／０９２２８２、特開２００１－０５６４１２、特開２００１－０２７７０８、特開平１１－２１８６１１、特開平１１－２１８６１０、特開昭６０－１５６７５９号公報、非特許文献１に記載された有機染料等が挙げられる。これらの有機染料は遊離酸の他、アルカリ金属塩（例えばＮａ塩、Ｋ塩、Ｌｉ塩）、アンモニウム塩、又はアミン類の塩として用いることができる。ただし、二色性染料はこれらに限定されず公知の二色性染料を用いることが出来るが、アゾ系の染料が好ましい。これらに示された二色性染料以外にも、必要に応じて、他の有機染料を併用させることが出来る。

[0036] 目的とする偏光素子が、中性色の偏光素子、液晶プロジェクター用カラー偏光素子、あるいはその他のカラー偏光素子であるかによって、それぞれ配

合する有機染料の種類は異なる。その配合割合は特に限定されず、光源、耐久性、求められる色相などの要望に応じて、配合量を任意に設定できる。

[0037] 式（１）の染料は、ポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体のフィルムに含浸される。偏光素子を構成するポリビニルアルコール樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ポリ酢酸ビニル樹脂をケン化すればよい。ポリ酢酸ビニル樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルのほか、酢酸ビニル及びこれと共重合可能な他の単量体の共重合体などが挙げられる。酢酸ビニルと共重合する他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類又は不飽和スルホン酸類などが挙げられる。ポリビニルアルコール樹脂のケン化度は、通常８５～１００モル％が好ましく、９５モル％以上がより好ましい。このポリビニルアルコール樹脂は、さらに変性されていてもよく、例えば、アルデヒド類で変性したポリビニルホルマールやポリビニルアセタールなども使用できる。またポリビニルアルコール樹脂の重合度は、通常１，０００～１０，０００が好ましく、１，５００～６，０００がより好ましい。本発明で使用できるポリビニルアルコール樹脂の誘導体は、前記変性処理を施した樹脂等が挙げられる。

[0038] ポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体（以下、両者を併せてポリビニルアルコール系樹脂という）を製膜したものが、原反フィルムとして用いられる。ポリビニルアルコール樹脂を製膜する方法は特に限定されるものでなく、公知の方法で製膜することができる。この場合、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは可塑剤としてグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール又は低分子量ポリエチレングリコールなどを含有することができる。可塑剤量は５～２０重量％が好ましく、８～１５重量％がより好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂からなる原反フィルムの膜厚は特に限定されないが、例えば、５～１５０μｍが好ましく、１０～１００μｍがより好ましい。

[0039] 前記ポリビニルアルコール系樹脂フィルムには、まず膨潤工程が施される

。膨潤工程とは２０～５０℃の溶液にポリビニルアルコール系樹脂フィルムを３０秒～１０分間浸漬させることによって行われる。溶液は水が好ましい。偏光素子を製造する時間を短縮する場合には、染料の染色処理時にも膨潤するので膨潤工程を省略することもできる。

[0040] 膨潤工程の後に、染色工程が施される。染色工程とは、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性染料を含有した溶液に浸漬させることによって、染料を含浸させる工程である。この工程での溶液温度は、５～６０℃が好ましく、２０～５０℃がより好ましく、３５～５０℃が特に好ましい。溶液に浸漬する時間は適度に調節できるが、３０秒～２０分で調節するのが好ましく、１～１０分がより好ましい。染色方法は、該溶液に浸漬することが好ましいが、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに該溶液を塗布することによって行うことも出来る。

[0041] 二色性染料を含有した溶液は、染色助剤として、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、無水硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウムなどを含有することが出来る。それらの含有量は、染料の染色性による時間、温度によって任意の濃度で調整できるが、それぞれの含有量としては、０～５重量％が好ましく、０．１～２重量％がより好ましい。

[0042] 染料を含浸させる方法としては、二色性染料を含有した溶液に浸漬させることによって行っても良いが、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの原反を成型加工する段階で、染料を含有させる方法でも良い。

[0043] 染色工程後、次の工程に入る前に洗浄工程（以降洗浄工程１という）を行うことが出来る。染浄工程１とは、染色工程でポリビニルアルコール系樹脂フィルムの表面に付着した染料溶媒を洗浄する工程である。洗浄工程１を行うことによって、次に処理する液中に染料が移行するのを抑制することができる。洗浄工程１では、一般的には水が用いられる。

洗浄方法は、該溶液に浸漬することが好ましいが、該溶液をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに塗布することによって洗浄することも出来る。洗浄の時間は、特に限定されないが、好ましくは１～３００秒、より好ましく

は１～６０秒である。洗浄工程１での溶媒の温度は、親水性高分子が溶解しない温度であることが必要となる。一般的には５～４０℃で洗浄処理される。

[0044] 染色工程又は洗浄工程１の後、架橋剤及び／又は耐水化剤を含有させる工程を行うことが出来る。架橋剤としては、例えば、ホウ酸、ホウ砂又はホウ酸アンモニウムなどのホウ素化合物、グリオキザール又はグルタルアルデヒドなどの多価アルデヒド、ビウレット型、イソシアヌレート型又はブロック型などの多価イソシアネート系化合物、チタニウムオキシサルフェイトなどのチタニウム系化合物などを用いることができるが、他にもエチレングリコールグリシジルエーテル、ポリアミドエピクロルヒドリンなどを用いることができる。耐水化剤としては、過酸化コハク酸、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カルシウム、ベンゾインエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、塩化アンモニウム又は塩化マグネシウムなどが挙げられるが、好ましくはホウ酸が用いられる。以上に示された少なくとも１種以上の架橋剤及び／又は耐水化剤を用いて架橋剤及び／又は耐水化剤を含有させる工程を行う。その際の溶媒としては、水が好ましいが限定されるものではない。架橋剤及び／又は耐水化剤を含有させる工程での溶媒中の架橋剤及び／又は耐水化剤の含有濃度は、ホウ酸を例にして示すと溶媒に対して濃度０．１～６．０重量％が好ましく、１．０～４．０重量％がより好ましい。この工程での溶媒温度は、５～７０℃が好ましく、５～５０℃がより好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに架橋剤及び／又は耐水化剤を含有させる方法は、該溶液に浸漬することが好ましいが、該溶液をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに塗布又は塗工してもよい。この工程での処理時間は３０秒～６分が好ましく、１～５分がより好ましい。ただし、架橋剤及び／又は耐水化剤を含有させることが必須でなく、時間を短縮したい場合には、架橋処理又は耐水化処理が不必要な場合には、この処理工程を省略してもよい。

[0045] 染色工程、洗浄工程１、または架橋剤及び／又は耐水化剤を含有させる工

程を行った後に、延伸工程を行う。延伸工程とは、ポリビニルアルコール系フィルムを１軸に延伸する工程である。延伸方法は湿式延伸法又は乾式延伸法のどちらでもよい。

[0046] 乾式延伸法の場合には、延伸加熱媒体が常温～１８０℃で、空気媒体の場合には、空気媒体の温度が常温～１８０℃で延伸するのが好ましい。また、湿度は２０～９５％ＲＨの雰囲気中で処理するのが好ましい。加熱方法としては、例えば、ロール間ゾーン延伸法、ロール加熱延伸法、圧延伸法、赤外線加熱延伸法などが挙げられるが、その延伸方法は限定されるものではない。延伸工程は１段で延伸することもできるが、２段以上の多段延伸により行うことも出来る。

[0047] 湿式延伸法の場合には、水、水溶性有機溶剤、又はその混合溶液中で延伸する。架橋剤及び／又は耐水化剤を含有した溶液中に浸漬しながら延伸処理を行うことが好ましい。架橋剤としては、例えば、ホウ酸、ホウ砂又はホウ酸アンモニウムなどのホウ素化合物、グリオキザール又はグルタルアルデヒドなどの多価アルデヒド、ビウレット型、イソシアヌレート型又はブロック型などの多価イソシアネート系化合物、チタニウムオキシサルフェイトなどのチタニウム系化合物などを用いることができるが、他にもエチレングリコールグリシジルエーテル、ポリアミドエピクロルヒドリンなどを用いることができる。耐水化剤としては、過酸化コハク酸、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カルシウム、ベンゾインエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、塩化アンモニウム又は塩化マグネシウムなどが挙げられる。以上に示された少なくとも１種以上の架橋剤及び／又は耐水化剤を含有した溶液中で延伸を行う。架橋剤はホウ酸が好ましい。延伸工程での架橋剤及び／又は耐水化剤の濃度は、例えば、０．５～１５重量％が好ましく、２．０～８．０重量％がより好ましい。延伸倍率は２～８倍が好ましく、５～７倍がより好ましい。延伸温度は４０～６０℃で処理することが好ましく、４５～５８℃がより好ましい。延伸時間は通常３０秒～２０分であるが、２～５分がより好ましい。湿式延伸工程は１段

で延伸することができるが、２段以上の多段延伸により行うこともできる。

[0048] 延伸工程を行った後には、フィルム表面に架橋剤及び／又は耐水化剤の析出、又は異物が付着することがあるため、フィルム表面を洗浄する洗浄工程（以降洗浄工程２という）を行うことができる。洗浄時間は１秒～５分が好ましい。洗浄方法は洗浄溶液に浸漬することが好ましいが、溶液をポリビニルアルコール系樹脂フィルムに塗布又は塗工によって洗浄することができる。１段で洗浄処理することもできるし、２段以上の多段処理をすることもできる。洗浄工程の溶液温度は、特に限定されないが通常５～５０℃、好ましくは１０～４０℃である。

[0049] ここまでの処理工程で用いる溶媒として、例えば、水、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール又はトリメチロールプロパン等のアルコール類、エチレンジアミン又はジエチレントリアミン等のアミン類などの溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、１種以上のこれら溶媒の混合物を用いることもできる。最も好ましい溶媒は水である。

[0050] 延伸工程又は洗浄工程２の後には、フィルムの乾燥工程を行う。乾燥処理は、自然乾燥により行うことができるが、より乾燥効率を高めるためにはロールによる圧縮やエアーナイフ、又は吸水ロール等によって表面の水分除去を行うことができ、及び／又は送風乾燥を行うこともできる。乾燥処理温度としては、２０～１００℃で乾燥処理することが好ましく、６０～１００℃で乾燥処理することがより好ましい。乾燥処理時間は３０秒～２０分を適用できるが、５～１０分であることが好ましい。

[0051] 以上の方法で、本発明の耐久性を向上させたポリビニルアルコール系樹脂フィルム偏光素子を得ることが出来る。偏光素子における二色性染料を吸着させるフィルムがポリビニルアルコール系樹脂でなくても、アミロース系樹脂、デンプン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸塩系樹脂などから

得られるフィルムでも二色性染料を含有させ、延伸、シェア配向などで親水性樹脂を配向させることによって、同様な偏光素子を作製することができるが、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムよりなる偏光素子フィルムが最も好適である。

[0052] 得られた偏光素子には、その片面、又は両面に透明保護層を設けることによって偏光板とする。透明保護層はポリマーによる塗布層として、又はフィルムのラミネート層として設けることができる。透明保護層を形成する透明ポリマー又はフィルムとしては、機械的強度が高く、熱安定性が良好な透明ポリマー又はフィルムが好ましい。透明保護層として用いる物質として、例えば、トリアセチルセルロースやジアセチルセルロースのようなセルロースアセテート樹脂又はそのフィルム、アクリル樹脂又はそのフィルム、ポリ塩化ビニル樹脂又はそのフィルム、ナイロン樹脂またはそのフィルム、ポリエステル樹脂又はそのフィルム、ポリアリレート樹脂又はそのフィルム、ノルボルネンのような環状オレフィンをモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂又はそのフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロ系ないしはノルボルネン骨格を有するポリオレフィン又はその共重合体、主鎖又は側鎖がイミド及び／又はアミドの樹脂又はポリマー又はそのフィルムなどが挙げられる。また、透明保護層として、液晶性を有する樹脂又はそのフィルムを設けることもできる。保護フィルムの厚みは、例えば、０．５～２００μｍ程度である。その中の同種又は異種の樹脂又はフィルムを片面、もしくは両面に１層以上設けることによって偏光板を作製する。

[0053] 上記、透明保護層を偏光素子と貼り合わせるためには接着剤が必要となる。接着剤としては特に限定されないが、ポリビニルアルコール系接着剤が好ましい。ポリビニルアルコール系接着剤として、例えば、ゴーセノールＮＨ－２６（日本合成社製）、エクセバールＲＳ－２１１７（クラレ社製）などが挙げられるが、これに限定されるものではない。接着剤には、架橋剤及び／又は耐水化剤を添加することができる。ポリビニルアルコール系接着剤には、無水マレイン酸－イソブチレン共重合体を用いるが、必要により架橋剤

を混合させた接着剤を用いることができる。無水マレイン酸ーイソブチレン共重合体として、例えば、イソバン＃１８（クラレ社製）、イソバン＃０４（クラレ社製）、アンモニア変性イソバン＃１０４（クラレ社製）、アンモニア変性イソバン＃１１０（クラレ社製）、イミド化イソバン＃３０４（クラレ社製）、イミド化イソバン＃３１０（クラレ社製）などが挙げられる。その際の架橋剤には水溶性多価エポキシ化合物を用いることができる。水溶性多価エポキシ化合物とは、例えば、デナコールＥＸ－５２１（ナガセケムテック社製）、テトラットーＣ（三井ガス化学社製）などが挙げられる。また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の接着剤として、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系といった公知の接着剤を用いることも出来る。また、接着剤の接着力の向上、または耐水性の向上を目的として、亜鉛化合物、塩化物、ヨウ化物等の添加物を同時に０．１～１０重量%程度の濃度で含有させることもできる。添加物についても限定されるものではない。透明保護層を接着剤で貼り合せた後、適した温度で乾燥もしくは熱処理することによって偏光板を得る。

[0054] 得られた偏光板は場合によって、例えば液晶、有機エレクトロルミネッセンス等の表示装置に貼り合わせる場合、後に非露出面となる保護層またはフィルムの表面に視野角改善、及び／又はコントラスト改善のための各種機能性層、輝度向上性を有する層またはフィルムを設けることもできる。偏光板をこれらのフィルムや表示装置に貼り合せるには粘着剤を用いるのが好ましい。

[0055] この偏光板は、もう一方の表面、すなわち、保護層又はフィルムの露出面に、反射防止層や防眩層、ハードコート層など、公知の各種機能性層を有していてもよい。この各種機能性を有する層を作製するには塗工方法が好ましいが、その機能を有するフィルムを接着剤又は粘着剤を介して貼合せることもできる。また、各種機能性層とは、位相差を制御する層又はフィルムとすることができる。

[0056] 以上の方法で、本発明の偏光素子、および、偏光板を得ることが出来る。

本発明の偏光素子または偏光板を用いたディスプレイは信頼性が高い、長期的に高コントラストで、かつ、高い色再現性を有するディスプレイになる。

[0057] こうして得られた本発明の偏光素子は、保護膜を付け偏光板として、必要に応じて保護層又は機能層及び支持体等を設け、液晶プロジェクター、電卓、時計、ノートパソコン、ワープロ、液晶テレビ、偏光レンズ、偏光メガネ、カーナビゲーション及び屋内外の計測器や表示器等に使用される。

実施例

[0058] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例に示す透過率、偏光度の評価は以下のようにして行った。また、以下において「部」は「重量部」を意味する。

[0059] それぞれの透過率は、分光光度計〔日立製作所社製“Ｕ－４１００”〕を用いて測定した。

[0060] 分光光度計〔日立製作所社製“Ｕ－４１００”〕を用いて、透過率を測定するにあたり、光の出射側に、ＪＩＳ－Ｚ８７０１（Ｃ光源２°視野）に基づき視感度補正後の透過率４３％で偏光度９９．９９％のヨウ素系偏光板（ポラテクノ社製　ＳＫＮ－１８０４３Ｐ）を設置し、絶対偏光光を測定試料に入射出来るようにした。その際のヨウ素系偏光板の保護層は紫外線吸収能のないトリアセチルセルロースである。

[0061] 本発明の偏光板に、絶対偏光光を入射し、その絶対偏光光の振動方向と本発明の偏光板の吸収軸方向が直交（該絶対偏光子と本発明の偏光板の吸収軸が平行）となるようにして測定して得られた絶対平行透過率をＫｙ、その絶対偏光光の振動方向と本発明の偏光板の吸収軸方向が平行（該絶対偏光子と本発明の偏光板の吸収軸が直交）となるようにして測定して得られた絶対直交透過率をＫｚとした。

[0062] 単体透過率Ｔｓは、絶対平行透過率Ｋｙ、及び絶対直交透過率Ｋｚから、下記計算式（ｉ）により求めた。

[0063] Ｔｓ＝（Ｋｙ＋Ｋｚ）／２　・・・式（ｉ）

[0064] 偏光度ρは、絶対平行透過率Ｋｙ、及び絶対直交透過率Ｋｚから、下記計算式（ｉｉ）により求めた。

[0065] ρ＝（Ｋｙ－Ｋｚ）／（Ｋｙ＋Ｋｚ） ・・・式（ｉｉ）

[0066] 実施例Ａ－１

＜染料の作製＞

４－アミノ－安息香酸１４．６部を水１４５部に溶かし３５重量％の塩酸２６部を含む水１４０部中に加え１５～２０℃で亜硝酸ナトリウム６．９部を加えて１時間かけてジアゾ化する。次いでこれをＮ，Ｎ－ビス（１－ヒドロキシ－３－スルホ－６－ナフチル）アミン慣用名：ジJ酸）３１．５部、水１２５部、ソーダ灰１１部とからなる水溶液中に加え、更にソーダ灰溶液を注加しながら、ｐＨ８．５～９．５を保ち、２０℃で３時間かけて斑点テストでジスアゾ化合物が認められなくなるまでカップリングを行い、ジスアゾ化合物を得た。得られた溶液にサヌキ塩を加えて塩析し、ろ過し、６０℃で蒸発乾固させて本願の式（４）で示される染料を作製した。

[0067] ＜偏光素子の作製＞

ケン化度が９９％以上の膜厚７５μｍのポリビニルアルコール系樹脂フィルム（クラレ社製　ＶＦシリーズ）を４０℃の温水に２分浸漬し膨潤処理をした。膨潤処理したフィルムを、本願の式（４）で示される染料　０．０５重量％、トリポリ燐酸ナトリウム０．１重量％を含有した４５℃の水溶液に浸漬し、染料の吸着を行った。染料が吸着されたフィルムを水にて洗浄し、洗浄の後、２重量％のホウ酸を含有した４０℃の水溶液で１分間ホウ酸処理を行った。ホウ酸処理して得られたフィルムを、５．０倍に延伸しながらホウ酸３．０重量％を含有した５５℃の水溶液中で５分間処理を行った。そのホウ酸処理して得られたフィルムの緊張状態を保ちつつ、３０℃の水で１５秒間洗浄を行った。処理して得られたフィルムを直ちに７０℃で９分間乾燥処理を行い膜厚２８μｍの偏光素子とし、測定試料とした。

[0068] 実施例Ａ－２

実施例Ａ－１において、４－アミノ－安息香酸を、３－アミノ－４－メチ

ル安息香酸１６．２部に代えて、本願式（１０）で示される染料を作製した以外は同様にして、偏光素子とし、測定試料とした。

[0069] 実施例Ａ－３

実施例Ａ－１において、４－アミノ－安息香酸を、３－アミノ－４－メトキシ安息香酸　１７．９部に代えて、本願式（１６）で示される染料を作製した以外は同様にして、偏光素子とし、測定試料とした。

[0070] 実施例Ａ－４

実施例Ａ－１において、４－アミノ－安息香酸を、３－メトキシ－４－アミノ－５－クロロ安息香酸　１９．８重量部に代えて、本願式（１９）で示される染料を作製した以外は同様にして、偏光素子とし、測定試料とした。

[0071] 比較例Ａ－１

実施例Ａ－１において用いた本願式（２）で示される染料を、非特許文献１で示されるジスアゾ染料であるＣ．Ｉ．Ｄｉｒｅｃｔ８１に代えた以外は同様にして偏光素子とし、測定試料とした。

[0072] 比較例Ａ－２

実施例Ａ－１において用いた本願式（２）で示される染料を、特公平７－９２５３１の実施例１に示されるジスアゾ染料に代えた以外は同様にして偏光素子とし、測定試料とした。

[0073] 比較例Ａ－３

実施例Ａ－１において用いた本願式（２）で示される染料を、特開昭６３－１８９８０３の実施例Ｎｏ．１６に示されるジスアゾ染料に代えた以外は同様にして偏光素子とし、測定試料とした。

[0074] 比較例Ａ－４

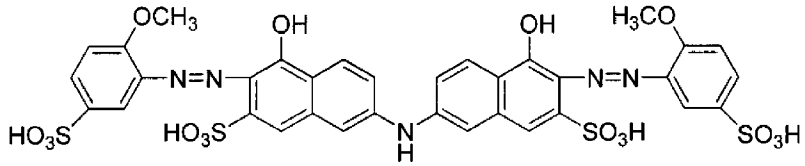
実施例Ａ－１において用いた本願式（２）で示される染料を、特許２９８５４０８号の化合物例番号８に示される染料に代えた以外は同様にして偏光素子とし、測定試料とした。

[0075] 比較例Ａ－５

実施例Ａ－１において、３－アミノ－４－メトキシ安息香酸を、３－メト

キシー４－アミノベンゼンスルホン酸に代えて、下記式（２１）で示されるジＪ酸を有するジスアゾ染料を作製した以外は同様にして、偏光素子とし、測定試料とした。

[0076] [化23]



（２１）

[0077] 得られた偏光素子を、分光光度計Ｕ－４１００を用いて３８０ｎｍ乃至７８０ｎｍにおいて１ｎｍ間隔でＫｙ、および、Ｋｚを測定した。得られたＫｙ、Ｋｚから算出される偏光度ρにおいて、最も高い偏光度を有する波長をλmaxとした。λmaxでの単体透過率Ｔｓを約４０．５％乃至４１．５％としたときの、λmaxでの偏光度ρmaxを表１に示す。

[0078] [表1]

	λmax	Ts max	ρ max
実施例A－1	557	41.08	99.94
実施例A－2	563	40.91	99.90
実施例A－3	568	41.12	99.85
実施例A－4	565	40.95	99.88
比較例A－1	519	41.13	99.95
比較例A－2	589	41.41	94.82
比較例A－3	578	40.81	99.77
比較例A－4	620	40.60	94.68
比較例A－5	552	41.48	93.65

[0079] 得られた偏光素子のλmaxでの偏光度ρmaxを比較したところ、実施例Ａ－１乃至Ａ－４は、比較例Ａ－１乃至Ａ－５と比較して同等以上の偏光度を有していることが分かる。特に、同様なジＪ酸を有する比較例Ａ－５と比較すると、６％乃至７％程度偏光度が高い偏光素子が得られていることが分かる

。

[0080] 実施例Ｂ－３

＜耐光性試験＞

実施例Ａ－３で得られた偏光素子をアルカリ処理した膜厚８０μｍのトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製　ＴＤ－８０Ｕ、以下ＴＡＣと省略）をポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光素子／接着層／ＴＡＣという構成で積層し、ラミネートして偏光板を得た。

[0081] 得られた偏光板を４０ｍｍ×４０ｍｍにカットし、粘着剤ＰＴＲ－３０００（日本化薬社製）を介して１ｍｍの透明ガラス板に偏光素子／接着層／ＴＡＣ／粘着層／透明ガラス板という構成で貼り合わせて耐光性試験用評価試料とした。

[0082] 耐光性試験はキセノンアーク試験機（スガ精機社製；ＳＸ－７５）で１００Ｗ、ブラックパネル温度８９℃、環境湿度３０％にて、偏光素子側から７０時間の光照射試験を行い、光照射前後のＫｙ、Ｋｚの変化を確認し、ならびに下記式（ｉｉｉ）より算出されるコントラストＣＲを算出して光に対する耐久性を比較した。

[0083] ＣＲ＝Ｋｙ／Ｋｚ　・・・式（ｉｉｉ）

[0084] 比較例Ｂ－１

実施例Ｂ－３で用いた偏光素子Ａ－３を、比較例Ｂ－１で得られた偏光素子に代えた以外は同様にして、光に対する耐久性試験を行った。

[0085] 比較例Ｂ－２

実施例Ｂ－３で用いた偏光素子Ａ－３を、比較例Ｂ－２で得られた偏光素子に代えた以外は同様にして、光に対する耐久性試験を行った。

[0086] 比較例Ｂ－３

実施例Ｂ－３で用いた偏光素子Ａ－３を、比較例Ｂ－３で得られた偏光素子に代えた以外は同様にして、光に対する耐久性試験を行った。

[0087] 実施例Ｂ－１、比較例Ｂ－１乃至比較例Ｂ－３で得られる偏光板の耐久試験前、および、耐光性試験後のλmaxにおけるＫｙ、Ｋｚ、ＣＲを表２に示す

。

[0088] [表2]

		耐光性試験前			耐光性試験 70h後		
	λmax	Ky (%)	Ky (z)	CR	Ky (%)	Ky (z)	CR
実施例Ｂ－３	568	0.0356	80.45	2260	0.0999	82.11	822
比較例Ｂ－１	519	0.0110	80.88	7373	0.7097	83.54	118
比較例Ｂ－２	589	0.0267	68.16	2557	0.2088	72.43	347
比較例Ｂ－３	579	0.0478	80.29	1681	0.2942	81.30	276

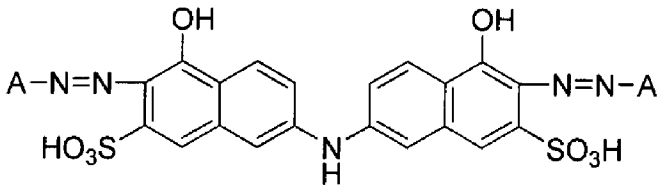
[0089] 表２から分かるように、本願の染料は比較例Ｂ－１乃至比較例Ｂ－３と比較すると飛躍的に光に対する耐光性が高く、コントラストの低下は２倍以上抑えられていた。

[0090] 表１、および、表２から分かるように本願の染料は、表１から偏光性が高く、従来に用いてきた偏光板用染料と同等以上の偏光度を有する偏光素子が得られ、また、表２から従来の偏光板以上にコントラスト低下が少なく、光に対する耐光性が高い偏光板が得られていることが分かる。このことからも本実施例の偏光板は、高い偏光率を有し、かつ高温且つ長時間暴露の耐光性も優れていた。本発明の偏光素子または偏光板を、液晶プロジェクター、電卓、時計、ノートパソコン、ワープロ、液晶テレビ、偏光レンズ、偏光メガネ、カーナビゲーション及び屋内外の計測器や表示器などにもちいることによって、ジアニシジンの様な特定化学物質に該当する染料を用いなくても高い安定性を有する液晶表示機器、ならびに、レンズなどが得られることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ポリビニルアルコール樹脂またはその誘導体及び二色性染料を含有し、延伸してなるフィルムからなる偏光素子であって、該二色性染料の少なくとも一つが遊離酸の形式で式（１）で示されるアゾ化合物又はその塩であることを特徴とする該偏光素子。

[化1]



（１）

（式中、Ａは、置換基として、少なくとも１つのカルボキシ基を有するフェニル基を示す。）

[請求項2] 請求項１に記載の偏光素子の片面、もしくは両面に保護層が設けられている偏光板。

[請求項3] 請求項１に記載の偏光素子、または、請求項２に記載の偏光板を有する液晶表示装置。

[請求項4] 請求項１に記載の偏光素子、または、請求項２に記載の偏光板を有する偏光レンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/30(2006.01)i, *C09B33/052*(2006.01)i, *G02C7/12*(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)
G02B5/30, C09B33/052, G02C7/12, 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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-123405 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 June 1987 (04.06.1987), page 4, lower left column, line 17 to page 6, upper right column, line 2; page 7, upper right column, lines 8 to 18 & US 4859039 A & EP 182632 A2 & DE 3577753 D & CA 1269555 A & HK 12291 A & KR 10-1993-0006444 B	1-4
A	US 2583519 A (Ciba Ltd.), 22 January 1952 (22.01.1952), column 3, line 56 to column 4, line 53; column 5, lines 4 to 26; claim 3 (Family: none)	1-4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 May, 2013 (01.05.13)	21 May, 2013 (21.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 662253 A (Ciba Ltd.), 05 December 1951 (05.12.1951), page 2, line 24 to page 3, line 30; claim 6 (Family: none)	1-4
A	GB 901748 A (Durand&Huguenin A.G.), 25 July 1962 (25.07.1962), page 7, lines 42 to 50 & CH 364061 A	1-4
P,A	WO 2012/137736 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraphs [0038] to [0046]; claims 3, 4 (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３９２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30(2006.01)i, C09B33/052(2006.01)i, G02C7/12(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.　G02B5/30, C09B33/052, G02C7/12, 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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

STN(CAplus)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 62-123405 A (住友化学工業株式会社) 1987.06.04, 第４頁左下欄第１７行目－第６頁右上欄第２行目、第７頁右上欄第８行目－第１８行目 & US 4859039 A & EP 182632 A2 & DE 3577753 D & CA 1269555 A & HK 12291 A & KR 10-1993-0006444 B	1-4
A	US 2583519 A (Ciba Limited) 1952.01.22, 第３欄第５６行目－第４欄第５３行目、第５欄第４行目－第２６行目、請求項３（ファミリーなし）	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０１．０５．２０１３	国際調査報告の発送日 ２１．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　５０６３ 竹村　真一郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	GB 662253 A (Ciba Limited) 1951.12.05, 第２頁第２４行目－第３頁第３０行目、請求項６（ファミリーなし）	1-4
Ａ	GB 901748 A (Durand&Huguenin A.G.) 1962.07.25, 第７頁第４２行目－第５０行目 & CH 364061 A	1-4
Ｐ,Ａ	WO 2012/137736 A1（日本化薬株式会社）2012.10.11, ［0038］－［0046］、請求項３、４（ファミリーなし）	1-4