

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4990426号
(P4990426)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F I

GO2B 5/30 (2006.01)

GO2B 5/08 (2006.01)

GO2F 1/1335 (2006.01)

CO9K 19/38 (2006.01)

CO9K 19/52 (2006.01)

GO2B 5/30

GO2B 5/08 A

GO2F 1/1335 510

CO9K 19/38

CO9K 19/52

請求項の数 20 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願平10-280508	(73) 特許権者	591032596
(22) 出願日	平成10年9月17日(1998.9.17)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミツ
(65) 公開番号	特開平11-248943		ト ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公開日	平成11年9月17日(1999.9.17)		Merck Patent Gesell
審査請求日	平成17年9月16日(2005.9.16)		schaft mit beschrae
審査番号	不服2009-14798(P2009-14798/J1)		nkter Haftung
審査請求日	平成21年8月14日(2009.8.14)		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
(31) 優先権主張番号	97116151.8		ルムシュタット フランクフルター シュ
(32) 優先日	平成9年9月17日(1997.9.17)		トラーセ 250
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		Frankfurter Str. 25
			O, D-64293 Darmstadt
			, Federal Republic o
			f Germany
		(74) 代理人	100102842
			弁理士 葛和 清司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 広帯域反射型偏光板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プレーナ配向を有するラセン状ねじれ分子構造を示す高分子化メソゲン材料の層を有し、かつ

- a) 少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物、
- b) 重合性および/または中間相形成性でもあることができる、少なくとも1種のカイラル化合物、
- c) 重合開始剤

を含有するカイラル重合性メソゲン材料の混合物を、2枚の基体表面間に、または1枚の基体表面上に層状に塗布し、次いで熱または活性照射線にさらして重合させる方法によっ

10

て得られる広帯域反射型偏光板であって、
前記2枚の基体の表面が有する相違する重合抑制特性、または前記1枚の基体表面とその反対側の空気または不活性ガスとが有する相違する重合抑制特性により、分子のラセン軸が層に対して垂直方向に配向するようにプレーナ配向に配向され、ピッチ勾配を有することを特徴とする、前記広帯域反射型偏光板。

【請求項 2】

重合させる方法が、重合させ、次いで基体を重合された材料から取り除くことを含む、請求項1に記載の広帯域反射型偏光板。

【請求項 3】

基体の少なくとも1枚がプラスチックフィルムである、請求項1または2に記載の広

20

帯域反射型偏光板。

【請求項 4】

少なくとも 1 つの基体表面が酸素バリアー層である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の広帯域反射型偏光板。

【請求項 5】

酸素バリアー層が、ポリビニルアルコール (P V A) からなる、請求項 4 に記載の広帯域反射型偏光板。

【請求項 6】

酸素バリアー層の厚さが $0.5 \mu m \sim 20 \mu m$ である、請求項 4 または 5 に記載の広帯域反射型偏光板。

【請求項 7】

中心波長、反射スペクトルの形状または帯域幅および視角依存性などの反射型偏光板の反射特性が、2 枚の相違する基体表面、または少なくとも 1 つの基体表面がバリアー層であることにより、制御されている、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の広帯域反射型偏光板。

【請求項 8】

分子ラセンのピッチが、偏光板の面に対して垂直方向に非対称に変化している、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の広帯域反射型偏光板。

【請求項 9】

少なくとも $200 nm$ の反射帯域幅を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の広帯域反射型偏光板。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の広帯域反射型偏光板の液晶ディスプレイにおける使用。

【請求項 11】

液晶セルおよび請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の広帯域反射型偏光板を含み、さらに少なくとも一つの下記要素を含む液晶表示デバイス：

i) 反射型偏光板により反射される帯域の波長の 0.25 倍 であるリターデーションを有する光学リターデーションフィルム、

i i) 直線偏光板、

i i i) ホメオトロピック配向または傾斜配向したホメオトロピック配向を有するアニソトロピックポリマー材料の膜を含む補償膜。

【請求項 12】

プレーナ配向を有するラセン状ねじれ分子構造を示す高分子メソゲン材料の膜を有する広帯域反射型偏光板の製造方法であって、

- a) 少なくとも 1 種の非カイラル重合性メソゲン化合物、b) 重合性および / または中間相形成性でもあることができ、少なくとも 1 種のカイラル化合物、および c) 重合開始剤を含有するカイラル重合性メソゲン材料の混合物を、2 枚の基体表面間に、または 1 枚の基体表面上に、層状に塗布し、前記 2 枚の基体の表面が有する相違する重合抑制特性、または前記 1 枚の基体表面とその反対側の空気または不活性ガスとが有する相違する重合抑制特性により、分子のラセン軸がこの層に対して垂直方向に配向するようにプレーナ配向させ、ピッチ勾配をもたらすこと、

- 熱または活性照射線にさらして、混合物を重合させること、

- 任意に、重合された材料から基体を除くこと、

を含む前記方法。

【請求項 13】

重合させる方法が、重合させ、次いで基体を重合された材料から取り除くことを含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

基体の少なくとも 1 枚がプラスチックフィルムである、請求項 12 または 13 に記載

10

20

30

40

50

の方法。

【請求項 1 5】

少なくとも 1 つの基体表面が酸素バリアー層である、請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

酸素バリアー層が、ポリビニルアルコール (P V A) からなる、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

酸素バリアー層の厚さが $0.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項 1 5 または 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

中心波長、反射スペクトルの形状または帯域幅および視角依存性などの反射型偏光板の反射特性が、2 枚の相違する基体表面、または少なくとも 1 つの基体表面がバリアー層であることにより、制御されている、請求項 1 2 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

得られる反射型偏光板の分子ラセンのピッチが、偏光板の面に対して垂直方向に非対称に変化している、請求項 1 2 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

得られる反射型偏光板が、少なくとも 200 nm の反射帯域幅を有する、請求項 1 2 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、広帯域反射型偏光板 (broadband reflective polarizer) およびその製造方法、およびまたこのような広帯域反射型偏光板を備えた液晶ディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来技術の液晶ディスプレイは、多くの場合に、光路における光吸収により明度の減少を示し、これは特にディスプレイに用いられる直線偏光板により誘発される。例えば、バックライト型ディスプレイでは、これらの偏光板がバックライトから発光される光強度の 60 % 以上を吸収することができる。

従って、円形反射型偏光板 [以下の記載において、簡単に「反射型偏光板」 (reflective polarizers) と称する] が開発されており、これは未偏光の光を偏光された光に非常に効果的に変えることができる。これらの反射型偏光板は通常、例えばラセン状ねじれ分子構造を示し、かつまたプレーナ配向、すなわち分子ラセンの軸が、当該膜の平面に対して実質的に垂直である配向を示すコレステリック液晶などのカイラル液晶材料の膜を有する。

【0003】

このような反射型偏光板に未偏光の光が入射されると、その光強度の 50 % は、分子ラセンのねじれ方向と同一のねじれ方向に円形に偏光された光として反射され、他方で残りの 50 % は透過される。反射光は、ディスプレイのバックライト中で偏光が消され (あるいはその偏光方向が逆向にされ)、次いで偏光板に再入射される。この様相で、反射型偏光板に入射された一定波長帯域の未偏光の光の 100 % を円形偏光の光に変えることができる。

この円形偏光された光は、四分の一波長光学リターダーおよびまた場合により補償膜によって直線偏光された光に変えられる。

上記したように反射型偏光板によって反射された波長の帯域幅は、方程式 $\lambda = n \times p$ に従い、メソゲン材料の複屈折値 n および分子ラセンのピッチ p に依存する。従って、この帯域幅は材料の複屈折値により制限される。しかしながら、液晶ディスプレイで使用する場合、偏光板の帯域幅は可視波長範囲の実質的部分を包含していなければならな

10

20

30

40

50

い。

【0004】

最近、入射光のうちのより広い波長帯域の光を反射する反射型偏光板が開発された。これらの偏光板はラセン状ねじれ構造およびプレーナ配向を有する液晶材料からなり、その分子ラセンのピッチが当該膜に対して垂直方向に変化していることをさらに特徴としており、これにより広い反射波長の帯域幅が得られる。

ヨーロッパ特許出願EP 0 6 0 6 9 4 0には、400nmまでの帯域幅を有する円形反射型偏光板が記載されており、この偏光板は高分子コレステリック液晶膜からなる。

広帯域反射型偏光板の適当な製造方法は、例えばコレステリック相を有する重合性液晶材料を基体上に、あるいは2枚の基体間に、薄膜形態で塗布し、この材料をプレーナ配向に配向させ、次いでこの材料を重合させ、ラセン状にねじれたプレーナ液晶相構造に固定させることからなる。

【0005】

このような広帯域反射型偏光板は、四分の一波長薄膜およびまた場合により補償膜とともに液晶ディスプレイに使用されると、垂直視射で60～70%まで増加した明度を付与することができる。

しかしながら、さらに広い視角では、広帯域反射型偏光板を備えたディスプレイの輝度は減少され、通常、60°の立体視野角内のある角度において、慣用の直線偏光板（通常、二色性偏光板）を備えたディスプレイの輝度以下に低下する。この現象が水平視覚面で生じる角度は、クロスオーバー角と称される。高い明度を有する広帯域コレステリック相偏光板の場合、これは通常、補償膜を使用した場合に、50°付近の最大値で生じる。

さらにまた、広い視角では、このような広帯域反射型偏光板により透過される光の望ましくない色変化がしばしば見られる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、広い視角において、改善された光学的性質、特に改善された斜め観察時（オフ・アキシス）輝度を示し、かつまた光の可視スペクトルの実質的部分を包含する広い帯域幅を備え、理想の場合には、可視スペクトル全体を包含する帯域幅を有する広帯域反射型偏光板を提供することにある。

本発明のもう一つの課題は、このような偏光板を備えた液晶表示デバイスを提供することにある。

本発明のもう一つの課題は、このような広帯域反射型偏光板の製造方法、特に大量生産に適する製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明により、プレーナ配向を有するラセン状ねじれ分子構造を示す高分子メソゲン材料の膜を有する広帯域反射型偏光板であって、この反射型偏光板を、

- a) 少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物、
- b) 重合性でもありおよび（または）中間相形成性でもあることができる、少なくとも1種のカイラル化合物、
- c) 重合開始剤

を含有するカイラル重合性メソゲン材料の混合物を、基体上にまたは2枚の基体間に、膜形態で塗布し、分子のラセン軸が膜に対して横向きに伸びているようにプレーナ配向に配向させ、次いで熱または活性照射線にさらすことによって重合させ、次いで必要に応じて、この基体を重合した材料から取り除く、

方法によって得るにあたり、

イ) 上記重合性材料を2枚の相違する基体間に塗布し、次いで重合させ、および（または）

ロ) 上記基体の少なくとも1枚が上記重合性材料の膜に隣接している表面上にバリアー層を有する、

10

20

30

40

50

ことを特徴とする方法によって製造される広帯域反射型偏光板の光学的性質が偏光板の製造方法に対して非常に敏感であることが見出された。例えば、このような偏光板の斜め観察時（オフ・アキシス）輝度が、その間に重合性液晶材料を塗布し、配向させ、次いで硬化させる基体を上記および後記の方法に従い変えることによって改善できることが見出された。

【 0 0 0 8 】

特に、重合性材料の硬化に際して、その重合速度に対して相違する作用を示す基体、例えば相違する抑制特性などを有する基体を使用した場合、偏光板の斜め観察時（オフ・アキシス）輝度を格別に増加させることができることが見出された。これは、例えば重合性メソゲン材料と接触しているようにバリアー層により基体表面を覆うことによって達成することができる。

10

EP 0 6 0 6 9 4 0 に記載されている広帯域反射型偏光フィルムはガラス基体上に調製されている。しかしながら、ガラス基体の使用を包含する方法は、小型試供品を製造する場合にのみ有効である。大面積を有するフィルムを、特に大量生産する場合、ガラス基体は全く適さない。

従って、本発明のもう一つの目的は、大量生産に特に適する効率的で、价格的に有効に広帯域反射型偏光板を製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は下記の説明から当業者にとって自明である。

【 0 0 0 9 】

上記課題を下記に説明する方法によって得られる広帯域反射型偏光板により達成することができ、かつまた従来技術の欠点を克服することができることがここに見出された。

20

本発明による方法によって製造される広帯域反射型偏光板は、液晶ディスプレイに使用した場合、慣用の直線偏光板（例えば二色性偏光板など）に比較して、広い視角において高い輝度および格別の輝度利得を示すという点で特に有利である。ある場合、本発明による広帯域反射型偏光板を用いると、測定した全視角範囲全体にわたり、クロス・オーバー角が全く見られないことさえある。さらにまた、本発明による広帯域反射型偏光板は、機械的性質および光学的性質の高温安定性を示す。

【 0 0 1 0 】

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の具体的態様に従う表示デバイスを示す。

30

図 2 . 1 は例 1 ~ 6 に記載の光学測定用の第一の装置 A を示している。

図 2 . 2 は例 1 ~ 6 に記載の光学測定用の第二の装置 B を示している。

図 3 . 1、4 . 1、5 . 1、6 . 1、7 . 1 および 8 . 1 は例 1、2、3、4、5 および 6 に従いそれぞれ製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを示しており、ここで曲線（a）は透過光を示し、そして曲線（b）は反射光を示す。

図 3 . 2、4 . 2、5 . 2、6 . 2、7 . 2 および 8 . 2 は、例 1、2、3、4、5 および 6 に従いそれぞれ製造された広帯域反射型偏光板を備えた図 2 . 1 に示されている装置 A について測定された相対輝度対視角（曲線 A）および広帯域反射型偏光板を備えていない図 2 . 2 に示されている装置 B にかかわり測定された相対輝度対視角（曲線 B）を示す。

40

【 0 0 1 1 】

発明の詳細な説明

本発明の課題の一つは、プレーナ配向を有するラセン状ねじれ分子構造を示す重合メソゲン材料の膜を有する広帯域反射型偏光板であって、この反射型偏光板を、

a) 少なくとも 1 種の非カイラル重合性メソゲン化合物、

b) 重合性および（または）中間相形成性であることもできる、少なくとも 1 種のカイラル化合物、

c) 重合開始剤

を含有するカイラル重合性メソゲン材料の混合物を、基体上にまたは 2 枚の基体間に、膜形態で塗布し、分子ラセン軸が膜に対して横向きに伸びているようにプレーナ配向に配向

50

させ、次いで熱または活性照射線にさらすことによって重合させ、次いで必要に応じて、この基体を重合した材料から取り除く、方法によって得るにあたり、

【0012】

イ) 上記重合性材料を2枚の相違する基体間に塗布し、次いで重合させる、および(または)

ロ) 上記基体の少なくとも1枚が上記重合性材料の膜に隣接している表面上にバリアー層を有する、

ことを特徴とする広帯域反射型偏光板を提供することにある。

本発明のもう一つの課題は上記および後記する広帯域反射型偏光板の製造方法を提供することにある。

10

【0013】

本発明のもう一つの課題は、液晶セルおよび上記および後記する反射型偏光板を備えており、およびまた任意に下記の構成要素の少なくとも一つを備えた液晶ディスプレイを提供することにある：

i) 反射型偏光板によって反射される帯域の波長のほぼ0.25倍のリターデーションを有する光学リターデーション膜、

ii) 直線偏光板、

iii) ホメオトロピック配向または傾斜配向したホメオトロピック配向を有するアニソトロピックポリマー材料の膜からなる補償膜。

20

【0014】

本発明の好適態様は下記態様に関する：

上記方法によって得られ、上記基体の少なくとも1枚がプラスチックフィルムである広帯域反射型偏光板。

上記方法によって得られ、相違する重合抑制特性を示す2枚の基体が使用されている広帯域反射型偏光板。

上記方法によって得られ、1枚の基体が、好ましくは基本的にポリビニルアルコール(PVA)からなる酸素バリアー層を有する広帯域反射型偏光板。

上記方法によって得られ、上記酸素バリアー層の厚さが0.5 μm ~ 20 μm 、特に1 μm ~ 10 μm である広帯域反射型偏光板。

30

上記方法によって得られ、その中心波長、反射スペクトルの形状または帯域幅などの反射特性およびこれらの反射特性の視角依存性が2種の相違する上記基体の使用および(または)上記基体の少なくとも1枚上に塗布されているバリアー層の使用により制御されている広帯域反射型偏光板。

【0015】

少なくとも200 nmの反射帯域幅を有する広帯域反射型偏光板。

分子ラセンのピッチが、偏光板の面に対して垂直方向に非対称に変化している広帯域反射型偏光板。

非対称ピッチ構造を有し、偏光フィルム面に対して垂直方向に、この分子ラセンのピッチが当該偏光フィルムの一縁端の小さい数値から当該偏光フィルムの反対側の一縁端のより大きい数値まで実質的に増加している広帯域反射型偏光板。

40

上記方法によって得られ、高分子材料が三次元構造のネットワークを形成している広帯域反射型偏光板。

上記方法によって得られ、カイラル重合性メソゲン材料が、1個の重合性基を有する少なくとも1種のカイラル重合性メソゲン化合物および1個の重合性基を有する少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物を含有する広帯域反射型偏光板。

【0016】

上記方法によって得られ、カイラル重合性メソゲン材料が、1個の重合性基を有する少なくとも1種のカイラル重合性メソゲン化合物および2個または3個以上の重合性基を有する少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物を含有する広帯域反射型偏光板。

50

上記方法によって得られ、カイラル重合性メソゲン材料が、少なくとも1種の非重合性カイラル化合物および1個または2個の重合性基を有する少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物を含有する広帯域反射型偏光板。

上記光学素子Ⅰ、ⅠⅠおよび任意にまたⅠⅠⅠを備えており、直線偏光板が好ましくは、反射型偏光板と液晶セルとの間の光路に配置されている液晶表示デバイス。

上記光学要素Ⅰ、ⅠⅠおよび任意にまたⅠⅠⅠを備えており、直線偏光板ⅠⅠの光学軸と光学リターデーション膜の主要光学軸との間の角度が、30度～60度である液晶表示デバイス。

本発明の反射型偏光板によって反射される波帯域の最小及び最大波長、即ち波帯域の両端は、この応用においては、反射スペクトルの所定のフランク上におけるそれらの波長と定義され、その曲線は絶対値において最も急峻な傾斜を有する。図3.1～8.1参照。帯域幅は単に最小波長と最大波長との間の差として示される。中心の反射波長は、最小波長と最大波長の相加平均として示される。

【0017】

本発明による広帯域反射型偏光板の上記製造方法において、基体はカイラル重合性メソゲン材料の重合特性に対する格別の効果、例えば重合を抑制したり、重合鎖の成長停止により分子量を減少させたり、またはこれらの効果の2またはそれ以上の組合わせによる効果を有することができる。

一例として、プラスチック基体上で重合させる場合、重合性メソゲン化合物、特に重合性基としてアクリレート基を有する化合物の相対重合速度は次の順序で減少することが証明された：PVA(>5μm)塗布PET>PET>TAC。PVA塗布PET上での重合速度はまた、PVA層の厚さを変えることによって調節することができる。

PETなどのポリエステル基体のように、強い抑制効果を有する基体の間にある重合性メソゲン混合物の層を重合する場合、抑制効果は層中に何ミクロンにも及び表面から10μmの距離をもつ層内での領域でも観察され得る。

従って、本発明の方法に従い、カイラル重合性メソゲン材料の層を例えば混合物の重合化に対して異なる抑制効果を有する2枚の異なる基体間で硬化させることによって、この層の厚みを通して重合速度勾配を得ることができる。これは、この層の、第1の基体と密接している領域における重合速度が、第2の基体と密着し、該層の中心領域とは相違していることによる。生成するポリマーのらせんピッチは重合速度に依存することから、これにより生成するポリマーフィルムの厚みを通してらせんピッチ勾配がもたらされる。

【0018】

例えば、重合性混合物が一方の基体が他方の基体より抑制効果の大きい2つの基体間で配向して塗布され、重合される場合、生成するポリマーフィルムは抑制効果の小さい基体の方に向いているフィルムの側は短いピッチで、抑制効果の大きい基体の方に向いているフィルム側は、長いピッチを有している非対称ピッチ構造を有する。

一定のフィルム厚において、ピッチ勾配の増加は、ピッチの全変化の増加につながり、反射型偏光板の幅の増加をもたらす。従って、製造プロセスにおいて異なる重合化抑制効果を有する2つの基体を用いて非対称ピッチ勾配及び/又は広幅を有する反射型偏光板を製造することは可能である。

他方、層重合性混合物が例えば強い抑制効果を有する2つの同一の基体間で重合すると、層の中心領域は速やかに重合し、表面に近い層領域では、かなり遅い速度で重合することになる。従って、得られるポリマーは、中心領域で短いピッチ、フィルムの両表面に向かって長いピッチというように、実質的に対称ピッチ構造を有する。

非対称ピッチ勾配を有する本発明による広幅反射型偏光板はとくに好適である。これらの偏光板は、液晶ディスプレイで用いられると、とくに高い輝度を有し、大きい視覚でも改善された輝度を有する。

さらに、重合性材料をとおして、重合反応の増大した抑制により全反射スペクトルをシフト化することが可能であり、従って、反射型偏光板の中心反射波長を高い波長の方にシフトすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

本明細書全体をとおして、本発明による光学フィルムに関連して、あるいは例えば補償膜または偏光フィルム膜などの光学フィルム組み合わせに関連して使用されている視角 (viewing angle) の用語は、当該フィルムの平面の垂直線に対する視覚角度であって、例えばこのフィルムのコントラスト、明度および (または) 色の移動が意図する用途に対して許容されるレベルにあることを特徴とする角度であると理解されるべきである。

本発明の第一の態様は、本発明による方法で相違する重合特性を示す 2 枚の基体、例えば重合性メソゲン材料の硬化速度に対して相違する抑制作用を有する 2 枚の基体を使用することにある。

本発明の第二の態様は、本発明による方法で使用する基体の重合特性を変え、所望のピッチ勾配を得ることにある。一例として、重合性材料の重合に対する基体の抑制作用を減少させるバリアー層により基体を覆うことができる。

10

【 0 0 2 0 】

従って、本発明の第一の好適態様は、上記方法において、2 枚の相違する基体間に、特に当該重合性材料の重合に対して相違する作用を有する 2 枚の基体間に、カイラル重合性メソゲン材料を塗布する方法に関する。

これはまた、これらの基体の内側表面が相違しているものと理解することができ、ここで基体の内側表面の用語は重合性材料に隣接する表面を意味する。

一例として、相違する材料からなる 2 枚のフィルム、例えば 1 枚のガラス基体と 1 枚のプラスチックフィルム、あるいは例えば P E T 膜および T A C 膜などの 2 種の相違するプラスチックフィルムを、基体として使用することができる。

20

上記のとおり、本発明の重合性混合物のプラスチック基体上での重合速度は、P V A > P E T > T A C の順番でそれぞれ被覆された P E T が減少する。従って、このグループから選択される基体の異なる組合せを用いることによって、バリアー層を用いなくても所望のピッチ勾配を有するポリマーフィルムを得ることができる。

本明細書中の説明により所望の物性を有する本発明の偏光板を実現するために、当業者はさらに適当な基体の組合せを選択することができる。さらに適当な基体の組合せは、例からも挙げることができる。

別法として、同一または相違する 2 枚の膜を使用し、これらの基体の一方の内側表面をもう一方の基体の内側表面とは相違する材料の膜で覆うことができ、あるいは両方の内側表面を相違する材料で覆うことができる。例えば、基体として 2 枚のプラスチックフィルムを使用し、これらのフィルム的一方の内側表面に酸素バリアー層を塗布し、かつまた他方のフィルムは未被覆のままにすることができる。

30

【 0 0 2 1 】

この基体の内側表面を被覆する材料は、例えば慣用の技術を用いて基体上に当該材料を塗布することによって、あるいは基体上に当該材料の薄膜を積層することによって適用することができる。

例えば T A C 膜および P E T 膜などの 2 枚の相違するプラスチックフィルムを使用すると特に好ましい。もう一つの好適態様では、2 枚の相違するまたは同一のプラスチックフィルム、好ましくは P E T または T A C を使用し、このうちの少なくとも 1 枚を酸素バリアー層、好ましくは P V A 膜で被覆する。

40

本発明の第二の好適態様は、少なくとも基体の一つがバリアー層で被覆された上記方法に関する。

バリアー層は種々のガス、とくに酸素、湿気及び / 又はラジカル性又はイオン性の不純物が基体を透過したり、基体から重合性混合物中に透過することを防ぐが、この不純物は重合反応を抑制するものである。従って、重合性混合物に対する基体の抑制効果はバリアー層により減少するか除去されさえする。好ましくは酸素 / 及び又は水を除去するバリアー層が用いられる。

たとえば重合性材料が、一方が酸素バリアー層でコートされた 2 つの基体の間で配向され、重合されている場合、生成したポリマーフィルムは非対称のピッチ構造を有し、バリア

50

一層をもつ基体の方に向いたフィルム側は短いピッチであり、バリアー層をもたない基体の方に向いたフィルム側は長いピッチである。

バリアー層としては原則的に、この目的に当業者に知られている全ての材料を使用することができる。代表的に使用されるバリアー層用材料は、アルミニウム、酸化アルミニウム、あるいは各種酸化シリコンなどの無機材料である。

【0022】

酸素バリアー層としては、例えば食品の保存寿命を改良するために食品包装業界で使用されている材料を使用することができる。酸素バリアー層として使用するのに好適な材料はポリビニルアルコール（PVA）である。

バリアー層用材料は、代表的に数ミクロン範囲の厚さを有する薄膜として沈着させる。ある場合には、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄い膜であることさえできる。この沈着は公知方法によって、例えば基体上にスパッタリングするか、または蒸着させることによって達成することができる。

好適には、酸素バリアー層は、本発明の方法で使用される基体にバリアー層用材料の薄膜を慣用の技術で塗布することによって形成される。一例として、PVA酸素バリアー層は、代表的に $10,000\sim500,000$ の分子量を有するPVAの約 $5\sim30\%$ 水溶液から塗布し、約 $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の湿潤厚さを得、次いで溶剤を蒸発させた後に、約 $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の塗布厚さを得ることができる。

このバリアー層は好ましくは、 $0.5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 、非常に好ましくは $2\sim7\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0023】

酸素バリアー層としてPVAを使用すると、PVAが本発明による方法で使用される重合性メソゲン材料のホモジニアス（すなわちプレーナ）配向をもたらすという追加の利点が得られる。

重合性メソゲン材料のホメオトロピック配向または傾斜配向を促進する酸素バリアー層用材料を使用する場合、このバリアー層の頂上表面上での重合性混合物のプレーナ配向を促進させる追加の配向膜を適用することもできる。

2枚の基体を使用する、この好適態様に従う方法において、一方の基体の内側表面を酸素バリアー層で被覆すると特に好ましい。両基体の内側表面を酸素バリアー層で被覆するとさらに好ましい。

もう一つの好適態様は、上記本発明による方法において、重合性メソゲン材料層を単一基体上で重合し、層のフリーの側を空気または不活性気体に接触させる。この場合、空気又は不活性ガスが単一基体と比較して重合性材料に対する異なる重合抑制効果を示す第2の基体に置き換わる。この態様は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みの薄い偏光板の製造に特に好適である。

空気が用いられる場合、単一基体の内面は、フリーの空気表面と比較して、重合性メソゲン材料に対して減じられた重合性抑制効果を示すバリアー層、好ましくは酸素バリアー層で被覆される。その結果、空気側は長いピッチ、単一基体側は短いピッチの重合フィルムが得られる。

【0024】

本発明による広帯域反射型偏光板により反射される波長帯域は、理想的には可視スペクトル全体、好ましくは $400\sim900\text{ nm}$ の範囲の波長を包含する。大部分の用途において、 $450\sim800\text{ nm}$ の範囲内の反射波長帯域が受け入れられる。特定の態様では、 $480\sim700\text{ nm}$ の範囲内の反射波長帯域も依然として適当である。

波長帯域の帯域幅は好ましくは、 200 nm よりも広く、特に好ましくは 300 nm よりも広く、非常に特に好ましくは 400 nm よりも広い。

本発明による広帯域反射型偏光板の透過スペクトルの透過率対波長曲線は（この曲線は、例えば図3.1から8.1に示されている）、対称形状または非対称形状であることができる。これは単峰形または双峰形であることができ、あるいは多峰分布を示すこともできる。これは1つ、2つまたは2つ以上の反射の局所最大値を示すことができることを意味

10

20

30

40

50

する。

本発明の好適態様は、このスペクトルが単峰形のピーク分布を示すことを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

本発明による広帯域反射型偏光フィルムは、そのラセン状ねじれ分子構造のラセンのピッチがフィルムの平面に対して垂直方向で変化していることを特徴としている。この変化は対称的である、すなわちピッチが当該フィルムの中央部の最低値からフィルムの外側縁端部に向かって増大しているか、または当該フィルムの中央部の最大値からフィルムの外側縁端部に向かって減少していることができ、あるいはこの変化は非対称である、すなわちピッチが当該フィルムの一縁端部の小さい数値から当該フィルムの反対側の一縁端部の大きい数値まで実質的に増大していることができる。

10

好ましくは、本発明による反射型偏光フィルムは非対称構造のラセンピッチを示す、すなわちこのフィルムに対して垂直方向に、ピッチが当該フィルムの一縁端部の小さい数値、好ましくは最低値から当該フィルムの反対側の一縁端部の大きい数値、好ましくは最大値まで実質的に増大しているような非対称構造のラセンピッチを示す。

【 0 0 2 6 】

直線偏光された光を生じさせるために、例えば液晶ディスプレイで使用する場合、本発明による反射型偏光膜は、光学リターデーションフィルムと組み合わせて使用すると好ましい。この光学リターデーションフィルムは、その光学リターデーションが当該広帯域反射型偏光板によって反射される帯域幅の中心の波長の約 0 . 2 5 倍であるように選択される複屈折性材料の膜からなる。その結果として、このリターダーは円形偏光された光を直線

20

偏光された光に変える四分の一波長板または薄膜 (Q W F) として動作する。Q W F としては、例えば延伸 P E T、P V A、P C または T A C などの延伸プラスチックフィルムを使用することができる。配向させた高分子液晶材料のフィルムを使用することもできる。

Q W F は、分離している光学素子として反射型偏光板に接触させることができる。好ましくは、反射型偏光板と Q W F とを、これらがそれぞれ光学素子を形成しているように集積させることができる。これは、例えば反射型偏光板を製造した後に、この偏光板と Q W F とを一緒に積層することによって達成することができる。

【 0 0 2 7 】

もう一つの好適態様において、カイラル重合性メソゲン材料を Q W F 上に直接塗布し、硬化させる。この場合、Q W F は基体としての役目を果たし、これにより製造方法を単純にすることができる。

30

1 個の Q W F を反射型偏光板とともに使用する場合、そのリターデーションは代表的に、波長の減少に従い増大する。この理由は、複屈折値がより小さい波長に向かって増加するからである。分散としても知られているこの複屈折値の広がり、ある種の物質、例えば P A V などでは小さいが、別の物質、例えば P C および P E T などでは大きい。これは Q W F のリターデーションと反射型偏光板により反射される波長との間のミスマッチを導く。その結果として、円形偏光された光からの直線偏光された光への変換は、偏光板の帯域幅全体にわたっては最適ではなくなる。これは特に、広帯域偏光板の欠点であることができる。

40

【 0 0 2 8 】

従って、もう一つの好適態様において、本発明による液晶表示デバイスは 2 枚または 3 枚以上の光学リターデーション膜の組み合わせを備えており、これらの膜のリターデーションは、各膜のリターデーションの差異により、この組み合わせの真性リターデーションが当該偏光板の反射帯域幅の実質的部分にわたり、当該偏光板により反射される光の波長の約 0 . 2 5 倍であるように選択する。この膜組み合わせを次いで、Q W F として本発明による反射型偏光板とともに使用する。

もう一つの好適態様において、本発明による反射型偏光板および Q W F を補償膜と一緒に使用し、反射型偏光板および (または) Q W F により透過される光の相リターデーションの視角依存性を補償する。この補償膜は Q W F のどちらかの面に隣接して配置することが

50

できる。

好ましくは、その相リターデーションが、反射型偏光板の相リターデーションに対して視角の幅範囲全体で、符号で反対であり、かつまた大きさに実質的に等しい補償膜を使用する。

【0029】

特に好ましくは、ホメオトロピック配向または傾斜ホメオトロピック配向を有するアニソトロピックポリマー材料の膜からなる補償膜を使用する。

もう一つの好適態様において、カイラル重合性メソゲン材料を基体としての役目も果たすQWFおよび（または）補償膜の上に直接塗布し、次いで硬化させる。この場合、補償膜およびQWFは、本発明の方法で使用されるカイラル重合性メソゲン材料の構造と類似の構造を有するメソゲン基を含有する高分子液晶または高分子メソゲン材料の膜からなる。以下で式Iで表わす1種または2種以上の非カイラル重合性化合物を含有する重合性混合物から形成された補償膜およびQWFは特に好適である。

これによって、本発明による反射型偏光板の光学特性を上記のとおりにより改善することができる、また同時に、本発明による反射型偏光板および補償膜および（または）QWF膜を備えた組合わせ光学フィルム製品を直接得ることができる。

【0030】

高分子メソゲン材料の膜からなり、本発明の方法において基体として適する補償膜およびQWFは国際出願WO 98 / 00475およびWO 98 / 94651に記載されており、これらの刊行物の記載の全体を引用して本明細書に組み入れる。

反射型偏光板に対する入射光は円偏光された光に変形される。しかしながら、この変形は偏光板の帯域幅に対応する波長を有する光および垂直入射光、すなわち分子ラセンの軸に対して平行である入射光にのみに生じ、他方、例えば垂直に対して角度をもって反射型偏光板を透過する光は楕円偏光されるようになる。この光はまた、QWFによって単一偏光面の線形に偏光された光に完全には変形されない。

特に、液晶表示セルの照明に本発明による反射型偏光板を使用した場合、この光の楕円偏光された部分がディスプレイのコントラストの望ましくない減少を導くことができる。従って、本発明の好適態様において、反射型偏光板から発射される光の理想的に円偏光されていない部分を排除するために、ディスプレイの光路においてQWFの後側に直線偏光板を配置する。

【0031】

この直線偏光板は好ましくは、その光学軸とQWFの主要光学軸との間の角度が30～60度、特に好ましくは40～50度の範囲にあるように配置する。本発明による反射型偏光板および液晶ディスプレイはさらにまた、拡散板、接着剤膜、保護または放出膜などのその他の膜またはシート構成要素を備えていることができる。

本発明による反射型偏光板の機能を図1によりさらに説明する。この図1は本発明の具体例を説明するものである。光路に従う光の主要方向は、左側から右側の方向である。この図はランプ12および組み合わせ導光板および反射板13を備えた側面照射バックライトユニット12、本発明による反射型偏光板14、QWF15、ホメオトロピックに配向された高分子液晶材料の膜を有する補償膜16、および直線偏光板17を備えた表示デバイス10を示している。この図にはまた、液晶セル18および表示セルの後側に存在する第二の直線偏光板19が示されている。

【0032】

バックライト11から発射される光は、反射型偏光板14と実質的部分で相互作用する。相互作用した光度の半分は、それぞれ右旋回または左旋回状態で円偏光された光として透過され、他方他の半分は反対の旋回方向で円偏光された光として反射される。この反射された光は反射板13により反射型偏光板14上に方向を変えられる。この透過部分の主要部分はQWF15および補償膜16により直線形に偏光された光に変換される。楕円形に偏光された光などの完全に直線偏光された光ではない光は、直線偏光板17により排除される。この直線偏光された光は次いで、ディスプレイ18および第二の直線偏光板19を

通過して視覚者 20 に到達する。

液晶ディスプレイにおいて、慣用の直線偏光板の代わりに本発明による広帯域反射型偏光板を使用した場合に得られる明度は好ましくは、比較対象に対して少なくとも 50 % またはそれ以上であり、特に好ましくは少なくとも 70 % またはそれ以上である。

【0033】

この関係で獲得される明度は $I_a / I_b - 1$ として定義される。ここで、 I_a は LCD バックライト 20、本発明による反射型偏光板 21、QWF 22、補償膜 23 および直線偏光板 24 からなる図 2.1 に示されている組立装置を通過した後に透過される光度であり、そして I_b はバックライト 20 および上記のとおり配置された直線偏光板 24 のみからなる図 2.2 に記載の組立装置により透過される光度である。

10

輝度利得は、再 - 反射光線に対する光源の効率に依存する。上記の好適数値は、慣用の側面照明型または直下型バックライトなどの有効光源に関連する。

測定された獲得明度はまた、バックライト全域を覆う反射型偏光板の試料の大きさに依存する。バックライトの一部分のみを覆っている場合、光の一部が偏光板から逆反射され、引き続いて装置から逃げるために、獲得明度は減少する。

本発明による広帯域反射型偏光板を備えたディスプレイのクロスオーバー角は、好ましくは少なくとも 40° 、特に好ましくは少なくとも 50° である。視角の 60° 立体視野角内でクロスオーバー角が見られないと好ましい。

【0034】

本発明による反射型広帯域偏光板を備えたディスプレイの色の差 ($CIE 1976 L^*u^*v^*$ 色空間で E^*_{UV}) は、 $0^\circ \sim 90^\circ$ の視角について、すなわち可能な視角全部について、従来技術の広帯域偏光板を備えたディスプレイに比較して小さいことが好ましい。

20

バックライト型ディスプレイにおいて、上記の非対称型ピッチ構造をもつ本発明の反射型偏光板を用いた場合、反射型偏光板は好ましくは偏光板の長いピッチを有する側がバックライトに面するような位置にする。

バックライト型ディスプレイとは別に、本発明による反射型偏光板および偏光板組合せはまた、ディスプレイの外側で発光される光を反射する反射板を使用する電気光源の代わりに、反射型ディスプレイでも使用することができる。従って、本発明はまた、本発明による反射型偏光板を備えた反射型液晶表示デバイスに関する。

【0035】

30

本発明の方法で使用されるカイラル重合性メソゲン材料は、1 個の重合性基を有する (一官能性) 重合性化合物および 2 個または 3 個以上の重合性基を有する (二官能性または多官能性) 化合物を含有することができる。一官能性重合性化合物および二官能性または多官能性重合性化合物の濃度を変えることによって、ポリマーフィルムの架橋密度を容易に変えることができ、これによって偏光板のガラス転移温度 (これは偏光板の光学的性質の温度依存性にとってまた重要である)、熱に対するおよび機械的安定性または溶剤耐性などのその物理的および化学的性質を容易に変えることができる。

本発明による偏光板の製造に使用される重合性混合物は、少なくとも 1 種の非カイラル化合物および少なくとも 1 種のカイラル化合物を含有する。このカイラル化合物と非カイラル化合物との割合を変えることによって、ピッチ長さを変えることができ、従って偏光板の反射波長帯域の中心波長を変えることができる。好ましくは、このカイラル化合物と非カイラル化合物との割合は、反射スペクトルが可視光線のスペクトルの実質的部分を包含するように選択する。

40

【0036】

本明細書全体で使用されているものとして、重合性メソゲン、重合性メソゲン化合物または重合性液晶もしくは液晶化合物の用語は、棒型、板型または円盤型メソゲン基 (すなわちこのような基を有する化合物で中間相形成性挙動を誘発させる能力を有する基) を有する化合物を包含する。これらの化合物はそれら自体で中間相形成性挙動を示す必要はない。本発明の好適態様において、これらは他の化合物と混合された場合に、あるいは重合性メソゲン化合物またはこのような化合物を含有する混合物を重合させた場合にのみ中間相

50

形成性挙動を示す。

重合性メソゲン化合物それら自体が中間相形成性挙動を示すと好ましい。

本明細書全体で使用されているものとして、「メソゲン性支持基」の用語は、棒型、板型または円盤型基を表わし、この基は単独で中間相形成性挙動（すなわちこのような基を有する化合物で中間相形成性挙動を誘発させる能力）を示す必要はない。このような基はまた、別の基を有する化合物と組合わされた場合、あるいはメソゲン性支持基を有する化合物を同一または別のメソゲンまたはメソゲン性支持基を有する別種の化合物と重合または混合した場合、中間相形成性挙動を示すこともできる。

【0037】

成分 a) の非カイラル重合性メソゲン化合物は好ましくは、下記式 I から選択される：

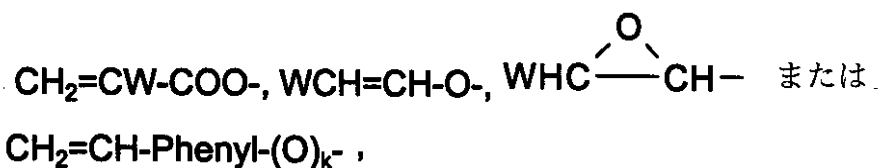


I

式中、

P は下記の基であり、これら基において、W は H、C H₃ または C l であり、そして k は 0 または 1 である：

【化 1】



S p は、炭素原子 1 ~ 20 個を有するスペーサー基であり、

【0038】

X は、- O -、- S -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O C O - O -、- S - C O -、- C O - S - または単結合であり、

n は、0 または 1 であり、

R は、25 個までの炭素原子を有する非カイラルアルキル基であり、この基は未置換であるか、あるいは 1 個または 2 個以上の C N またはハロゲンにより置換されており、この基中に存在する 1 個の C H₂ 基または隣接していない 2 個以上の C H₂ 基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない様相で、- O -、- S -、- N H -、- N (C H₃) -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O C O - O -、- S - C O -、- C O - S - または - C C - により置き換えられていてもよく、あるいは R はまた、ハロゲンまたはシアノであるか、あるいは独立して、P - (S p - X)_n - について示されている意味の一つを有し、そして

M G は、好ましくは下記式 I I から選択されるメソゲン基またはメソゲン性支持基である：

【0039】



I I

(式中、

Z はそれぞれ独立して、- C O O -、- O C O -、- C H₂ C H₂ -、- O C H₂ -、- C H₂ O -、- C H = C H -、- C H = C H - C O O -、- O C O - C H = C H -、- C C - または単結合であり、

A¹ および A² は相互に独立して、1, 4 - フェニレン基であり、この基中に存在する 1 個または 2 個以上の C H 基は N により置き換えられていてもよく、あるいは 1, 4 - シクロヘキシレン基であり、この基中に存在する 1 個の C H₂ 基または隣接していない 2 個の C H₂ 基は O および (または) S により置き換えられていてもよく、あるいは 1, 4 - シクロヘキセニレン基またはナフタレン - 2, 6 - ジイル基であり、これらの基は全部が未置換であるか、あるいは 1 個または 2 個以上のハロゲン、シアノまたはニトロ基により、あるいは炭素原子 1 ~ 7 個を有するアルキル基、アルコキシ基またはアルカノイル基により置換されていてもよく、これらの基中の 1 個または 2 個以上の H 原子は F または C l によ

10

20

30

40

50

り置換されていてもよく、そして
mは、1、2または3である）。

【0040】

成分b)のカイラル化合物に関しては、この目的に当業者に知られている化合物の原則的に全部を使用することができる。代表的化合物には、例えば市販されているカイラルドーブ剤、S1011、R811またはCB15 (Merck KGaA Darmstadt、ドイツ国)がある。

本発明の好適態様において、カイラル重合性メソゲン化合物の成分b)は基本的に、重合性カイラル化合物、好ましくは重合性カイラルメソゲン化合物からなる。

重合性カイラル化合物は好ましくは、下記式IIIから選択される：



式中、

P、Xおよびnは式Iについて示されている意味を有し、

Sp^{*}は、炭素原子1～20個を有するスペーサー基であり、

【0041】

MG^{*}は、好ましくは上記式IIから選択されるメソゲン基またはメソゲン性支持基であり、そして

R^{*}は、Hであるか、あるいは25個までの炭素原子を有するアルキル基であり、この基は未置換であるか、あるいは1個または2個以上のCNまたはハロゲンにより置換されており、この基中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個以上のCH₂基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない様相で、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-または-CC-により置き換えられていてもよく、あるいはR^{*}はまた、ハロゲンまたはシアノであるか、あるいは独立して、P-(Sp-X)_n-について示されている意味の一つを有する、

ただし、Sp^{*}、MG^{*}およびR^{*}の少なくとも一つはカイラル構造要素を含有する。

【0042】

少なくとも2種の重合性メソゲン化合物を含有し、その少なくとも1種が式Iで表わされる化合物である重合性混合物は特に好ましい。

本発明のもう一つの好適態様において、非カイラル重合性メソゲン化合物は式Iにおいて、Rが上記のとおりP-(Sp-X)_n-の意味の一つを有する化合物から選択される。

式Iおよび式IIIで表わされる化合物の中で、RおよびR^{*}がそれぞれ、F、ClまたはCNであるか、あるいはハロゲン化されていてもよいアルキルまたはアルコキシであるか、あるいはP-(Sp-X)_n-またはP-(Sp^{*}-X)_n-について示されている意味を有する化合物は特に好適である。さらにまた、そのMGおよびMG^{*}が式IIにおいて、Z¹およびZ²がそれぞれ独立して、-COO-、-OCO-、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-または単結合である化合物は好適である。

【0043】

A¹および(または)A²がヘテロ環状基を表わすメソゲン基の中で、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基または1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基を含有する基は特に好適である。

置換1,4-フェニレン基を含有する好適メソゲン基の中で、FまたはClにより、あるいは炭素原子1～4個を有するフッ素化されていてもよいアルキル、アルコキシまたはアルカノイル基により置換されている基は特に好適である。

式IIで表わされる特に好適なメソゲン基の小さい群を下記に示す。簡潔にするために、これらの式において、Phelは2-および(または)3-位置がLにより置換されており、ここでLはハロゲン、シアノまたはニトロ基、あるいは炭素原子1～4個を有し、その1個または2個以上のHがFまたはClにより置換されていてもよいアルキル、アルコ

10

20

30

40

50

キシまたはアルカノイルである 1, 4 - フェニレンであり、そして Cyc は 1, 4 - シクロヘキシレンである。これらの基において、Z は別段の記載がないかぎり、上記および後記に記載されているとおりの式 I について示されている意味を有する。式 II で表される好適メソゲン基の群は下記式 II - 1 ~ II - 24 およびそれらの鏡像基を包含する：

【 0 0 4 4 】

【 表 1 】

-Phe-Z-Phe-	II-1	
-Phe-Z-Cyc-	II-2	
-Cyc-Z-Cyc-	II-3	10
-PheL-Z-Phe-	II-4	
-PheL-Z-Cyc-	II-5	
-PheL-Z-PheL-	II-6	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	II-7	
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-8	
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	II-9	
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	II-10	
-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-11	20
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-12	
-Phe-Z-Phe-Z-PheL-	II-13	
-Phe-Z-PheL-Z-Phe-	II-14	
-PheL-Z-Phe-Z-PheL-	II-15	
-PheL-Z-PheL-Z-Phe-	II-16	
-PheL-Z-PheL-Z-PheL-	II-17	
-Phe-Z-PheL-Z-Cyc-	II-18	
-Phe-Z-Cyc-Z-PheL-	II-19	30
-Cyc-Z-Phe-Z-PheL-	II-20	
-PheL-Z-Cyc-Z-PheL-	II-21	
-PheL-Z-PheL-Z-Cyc-	II-22	
-PheL-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-23	
-Cyc-Z-PheL-Z-Cyc-	II-24	

【 0 0 4 5 】

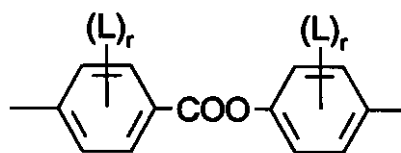
式 II - 1 ~ II - 24 において、Z は好ましくは、エステル基 (- CO - O - または - O - CO -)、- CH₂CH₂ - または単結合である。

これらの式において、L は好ましくは、F、Cl、CN、NO₂、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅、特に F、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、COCH₃ および OCF₃、最も好ましくは F、Cl、CH₃、OCH₃ および COCH₃ である。

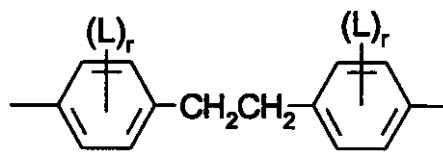
特に好適な MG および MG^{*} はそれらの鏡像基を包含する下記式から選択される：

【 0 0 4 6 】

【 化 2 】

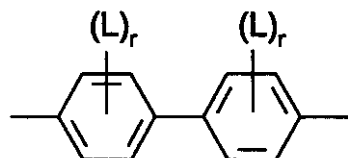


IIa

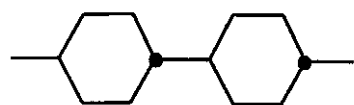


IIb

10

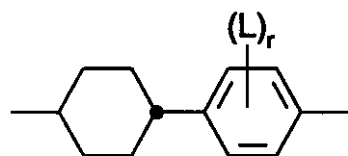


IIc

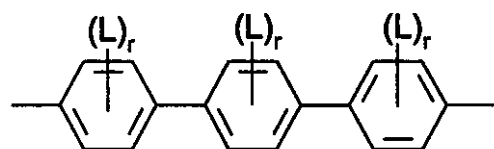


IIId

20

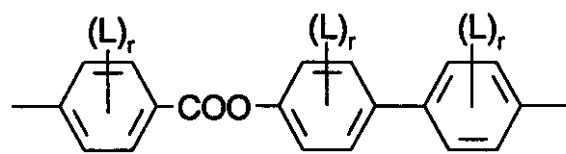


IIe

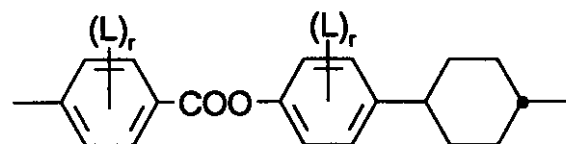


IIIf

30



IIg

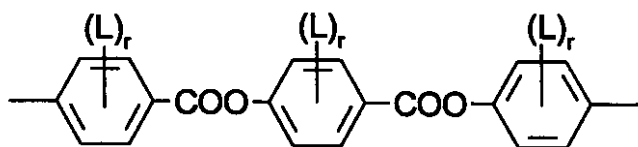


IIh

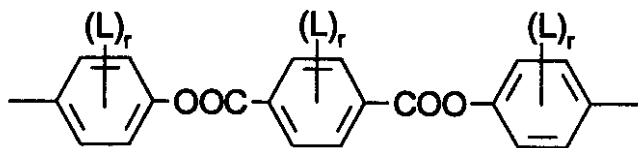
40

【 0 0 4 7 】

【 化 3 】

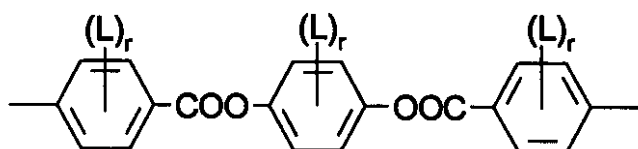


III



IIk

10



IIIm

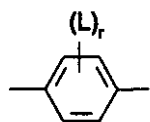
【0048】

これらの式において、Lは上記意味を有し、そしてrは、0、1または2である。

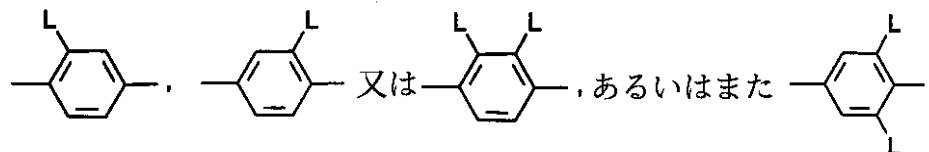
これらの好適式において、基：

20

【化4】



は、非常に好ましくは下記の基を表わし、これらの基において、Lはそれぞれ独立して、上記意味の一つを有する：



30

【0049】

式Iで表わされる非カイラル重合性メソゲン化合物において、Rは好ましくは、非カイラルアルキル基であり、この基は未置換であるか、または少なくとも1個のハロゲン原子により置換されており、この基中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個のCH₂基は、-O-、-S-、-O-CO-、-CO-O-または-O-CO-O-基により置き換えられていてもよい。

ハロゲンは好ましくは、FまたはClである。

40

Rがアルキル基またはアルコキシ基、すなわちその末端CH₂基が-O-により置き換えられている基である場合、この基は直鎖状または分枝鎖状であることができる。この基は好ましくは、直鎖状であって、2個、3個、4個、5個、6個、7個または8個の炭素原子を有し、従って好ましくは、例えばエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシまたはオクトキシであり、さらにまたメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシであることができる。

【0050】

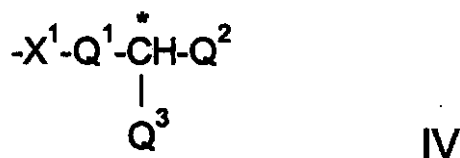
オキサアルキル基、すなわち基中に存在する1個のCH₂基が-O-により置き換えられ

50

ている基は好ましくは、例えば直鎖状の 2 - オキサプロピル (= メトキシメチル)、2 - (= エトキシメチル) または 3 - オキサブチル (= 2 - メトキシエチル)、2 -、3 - または 4 - オキサペンチル、2 -、3 -、4 - または 5 - オキサヘキシル、2 -、3 -、4 -、5 - または 6 - オキサヘプチル、2 -、3 -、4 -、5 -、6 - または 7 - オキサオクチル、2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 - または 8 - オキサノニルあるいは 2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 -、8 - または 9 - オキサデシルである。

式 I I I で表わされる重合性メソゲン化合物において、 R^* は非カイラル基またはカイラル基であることができる。非カイラル基である場合、 R^* は好ましくは、上記 R について示されている好適意味の一つを有する。カイラル基である場合、 R^* は好ましくは、下記式 I V に従い選択される：

【化 5】



【0051】

式中、

X^1 は、X について示されている意味を有し、

Q^1 は、炭素原子 1 ~ 10 個を有するアルキレン基またはアルキレン - オキシ基あるいは単結合であり、

Q^2 は、炭素原子 1 ~ 10 個を有するアルキル基またはアルコキシ基であり、この基は未置換であるか、または 1 個または 2 個以上のハロゲンまたは CN により置換されていてもよく、この基中に存在する 1 個の CH_2 基または隣接していない 2 個以上の CH_2 基はまた、それぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{S}-$ により置き換えられていてもよく、あるいは Q^2 は P - Sp - について示されている意味を有することができ、

Q^3 は、ハロゲンまたはシアノ基であるか、あるいは Q^2 とは相違する炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基またはアルコキシ基である。

【0052】

好適カイラル基 R^* 、例えば 2 - ブチル (= 1 - メチルプロピル)、2 - メチルブチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、2 - エチルヘキシル、2 - プロピルペンチル、2 - オクチル、特に 2 - メチルブチル、2 - メチルブトキシ、2 - メチルペントキシ、3 - メチルペントキシ、2 - エチルヘキソキシ、1 - メチルヘキソキシ、2 - オクチルオキシ、2 - オキサ - 3 - メチルブチル、3 - オキサ - 4 - メチルペンチル、4 - メチルヘキシル、2 - ノニル、2 - デシル、2 - ドデシル、6 - メトキシオクトキシ、6 - メチルオクトキシ、6 - メチルオクタノイルオキシ、5 - メチルヘプチルオキシカルボニル、2 - メチルブチリルオキシ、3 - メチルバレリルオキシ、4 - メチルヘキサノイルオキシ、2 - クロロプロピオニルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルブチリルオキシ、2 - クロロ - 4 - メチルバレリルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルバレリルオキシ、2 - メチル - 3 - オキサペンチル、2 - メチル - 3 - オキサヘキシル、1 - メトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - エトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - プロポキシプロピル - 2 - オキシ、1 - ブトキシプロピル - 2 - オキシ、2 - フルオロオクチルオキシ、2 - フルオロデシルオキシである。

【0053】

さらにまた、非カイラル分枝鎖状基 R または R^* をそれぞれ含有する式 I および (または) 式 I I I で表わされるメソゲン化合物は、例えば減少した結晶化傾向を有することから、場合によりモノマーとして重要である。この種の分枝鎖状基は一般に、多くて一つの

10

20

30

40

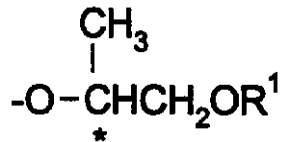
50

鎖分岐を有する。好適非カイラル分枝鎖状基には、イソプロピル、イソブチル (= メチルプロピル)、イソペンチル (= 3 - メチルブチル)、イソプロポキシ、2 - メチルプロポキシおよび 3 - メチルブトキシがある。

もう一つの好適態様において、式 I I I 中に存在する R^* は下記群から選択されるカイラル基を表わす：

エチレングリコール誘導体：

【化 6】

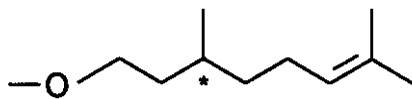


10

(式中、 R^1 は炭素原子 1 ~ 12 個を有するアルキル基である)、
あるいはシトロネロールに基づく基：

【0054】

【化 7】



20

【0055】

本発明のもう一つの好適態様において、式 I I I で表される化合物は、少なくとも一つのカイラリティ中心を有するメソゲン基またはメソゲン性支持基 MG^* を有する。これらの化合物において、 MG^* は好ましくは、下記式 I I A^* または式 I I B^* に従い選択される：



各式中、 A^1 、 A^2 および Z は式 I I について示されている意味を有し、 R は式 I について示されている意味を有し、 a および b は相互に独立して、0、1 または 2 であり、そして

30

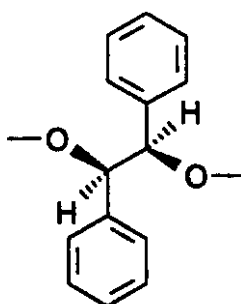
【0056】

G^1 は、例えばコレステリル基、テルペノイド基などの例えば WO 96 / 17901 に記載されている基のような末端カイラル基、特に好ましくはメントル基、あるいは例えばピラノースまたはフラノース環などの環を含有する一環状または二環状基を含む末端カイラル糖基、例えば国際出願 WO 95 / 16007 に記載されているカイラル糖または糖誘導体から誘導される末端基であり、そして

G^2 は、例えば (R, R) または (S, S) ヒドロベンゾイン基などの二価カイラル基：

【0057】

【化 8】



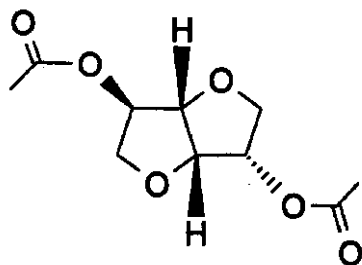
40

50

または二価カイラル糖、糖誘導体、あるいは例えば国際出願W O 9 5 / 1 6 0 0 7に記載されているような別の二価カイラル基、特に好ましくは1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロ - D - ソルビトールに基づく基である：

【0058】

【化9】



10

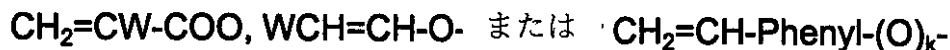
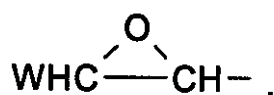
【0059】

G²が上記の1, 4 : 3, 6 - ジアンヒドロ - D - ソルビトールに基づく基である場合、Zは好ましくは、-CH=CH-を表わす。

式Iおよび式IIで表わされる化合物において、Pは下記の基であり、ここでWは、H、CH₃またはClであり、そしてkは0または1である：

20

【化10】



【0060】

Pは好ましくは、ビニル基、アクリレート基、メタアクリレート基、プロペニルエーテル基またはエポキシ基である。特に好ましくは、Pはアクリレート基またはメタアクリレート基である。

30

重合性メソゲン化合物は、4個まで、特に3個まで、非常に好ましくは1個または2個の重合性基を有する。

スペーサー基S_pおよびS_p^{*}に関しては、この目的に当業者に知られている全部の基を使用することができる。スペーサー基は好ましくは、エステルまたはエーテル基により、あるいは単結合により重合性基Pに結合している。スペーサー基は好ましくは、炭素原子1~20個、特に炭素原子1~12個を有する直鎖状または分枝鎖状アルキレン基であり、この基中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個以上のCH₂基は、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(ハロゲン)-、-CH(CN)-、-CH=CH-または-C-C-により置き換えられていてもよい。

40

【0061】

代表的スペーサー基は、例えば-(CH₂)_o-、-(CH₂CH₂O)_r-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-または-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-（これらの基において、oは2~12の整数であり、そしてrは1~3の整数である）である。

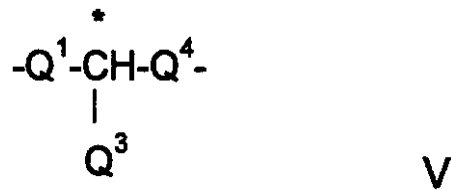
好適スペーサー基は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレン-チオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレンおよび1-メチルアルキレンである。

50

【 0 0 6 2 】

本発明の好適態様において、式ⅠⅠⅠで表わされる重合性メソゲン化合物は下記式Ⅴで表されるカイラル基であるスペーサー基 $S p^*$ を有する：

【 化 1 1 】



10

式中、

Q^1 および Q^3 は式ⅠⅤについて示されている意味を有し、そして Q^4 は、 Q^1 と相違しており、炭素原子 1 ~ 10 個を有するアルキレン基またはアルキレン - オキシ基であるか、あるいは単結合である。

例えばシトロネロールまたはラクテート誘導体などの天然から入手できる物質に由来するカイラルスペーサー基 $S p^*$ はまた、好適である。

式Ⅰおよび（または）式ⅠⅠⅠにおいて、 n が 1 である化合物は特に好適である。

【 0 0 6 3 】

もう一つの好適態様において、本発明による反射型偏光板は、式Ⅰおよび（または）式ⅠⅠⅠにおいて、 n が 0 である化合物および式Ⅰおよび（または）式ⅠⅠⅠにおいて、 n が 1 である化合物を含有する混合物を共重合させることによって得られる。

20

R 、 R^* または Q^2 がそれぞれ式 $P - S p - X$ - または $P - S p^* - X$ - で表わされる基である場合、このメソゲン中心の各側鎖に存在するスペーサー基は同一であってもまたは相違していてもよい。

式Ⅰおよび式ⅠⅠⅠで表わされる重合性メソゲン化合物および式ⅠⅤで表わされる非重合性化合物は、刊行物、例えばHouben- WeylによるMethoden der Organischen Chemie、Thieme出版社、Stuttgartなどの標準的学術書に記載されている、それ自体公知の方法により製造することができる。数種の特定の製造方法は例から読み取ることができる。

【 0 0 6 4 】

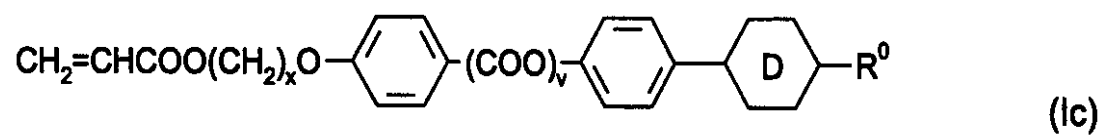
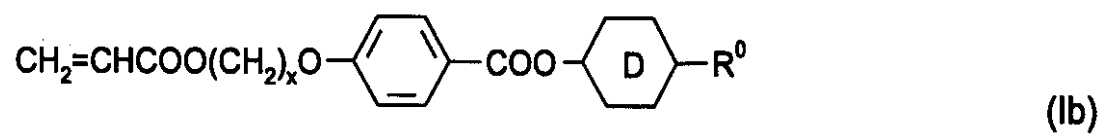
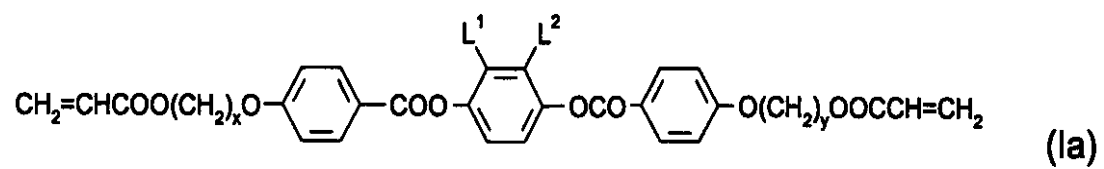
式Ⅰおよび式ⅠⅠⅠに従う重合性メソゲン化合物は、例えばWO 93 / 22397 ; EP 0261712 ; DE 19504224 ; DE 4408171 および DE 4405316 に記載されている。しかしながら、これらの刊行物に記載されている化合物は単なる例と見做されるべきであり、本発明の範囲を制限するものではない。

30

式Ⅰおよび式ⅠⅠⅠで表わされる重合性メソゲン化合物の代表例を、下記一覧表に示す。しかしながら、これらは単に例示するものであって、いかなる点でも本発明を制限するものではなく、その代わりに本発明を説明するものである：

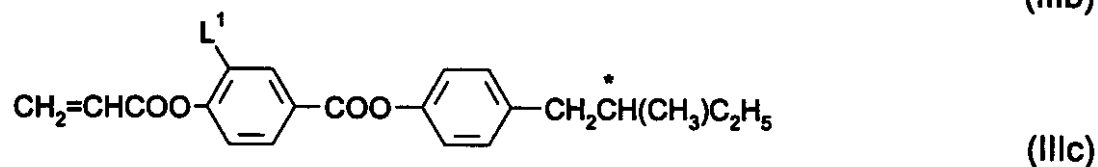
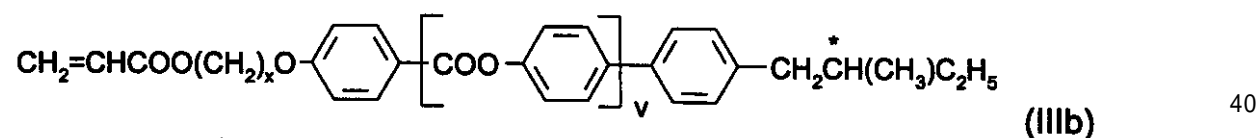
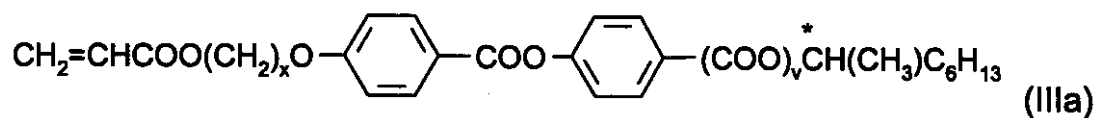
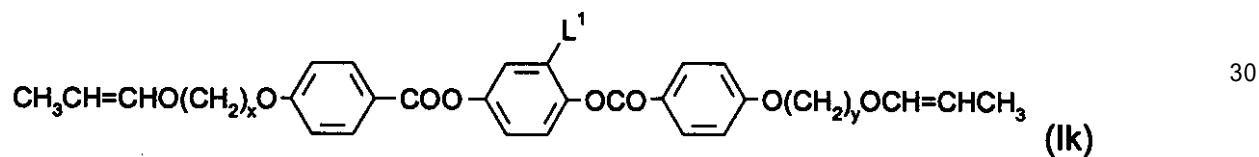
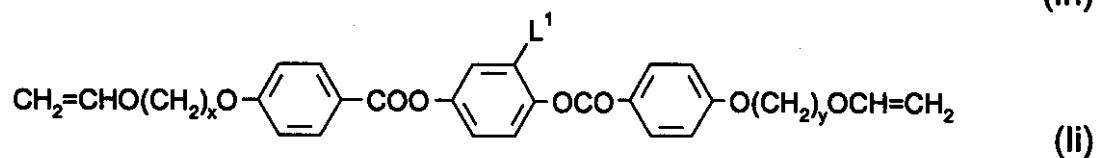
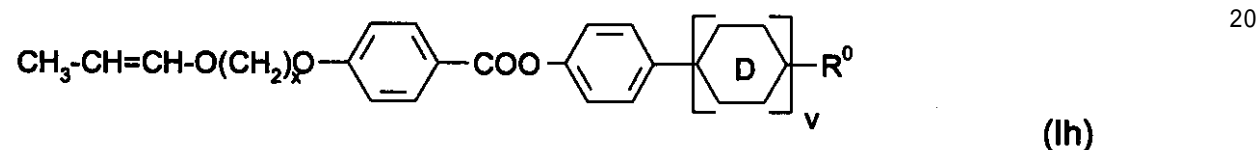
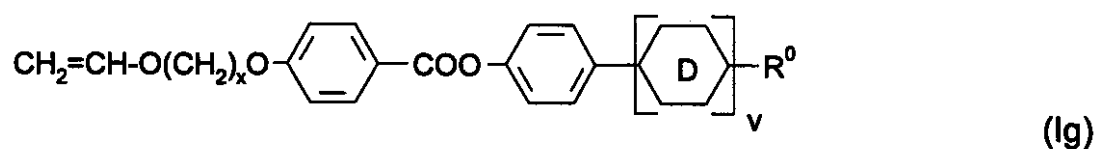
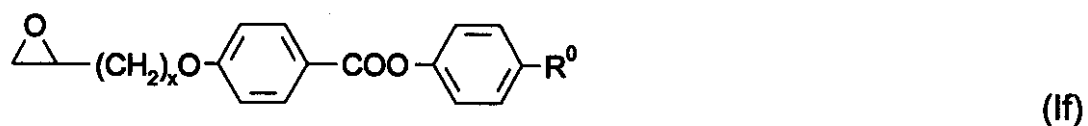
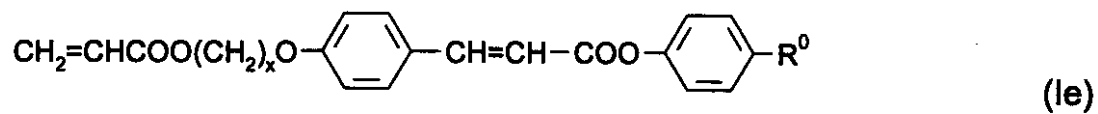
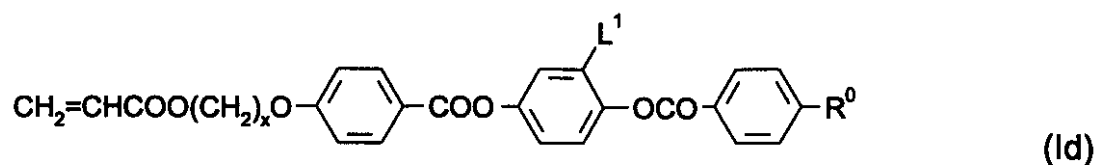
【 0 0 6 5 】

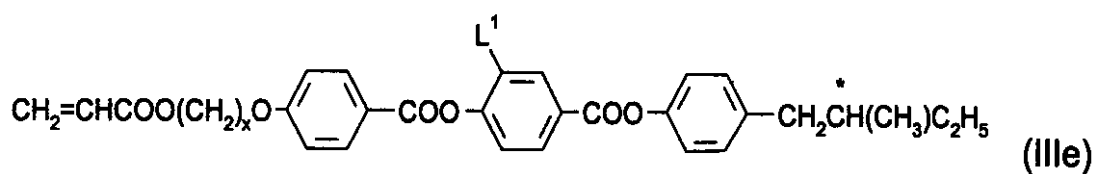
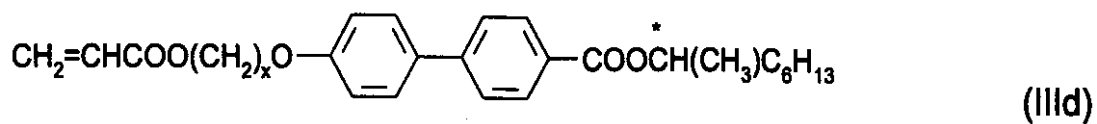
【 化 1 2 】



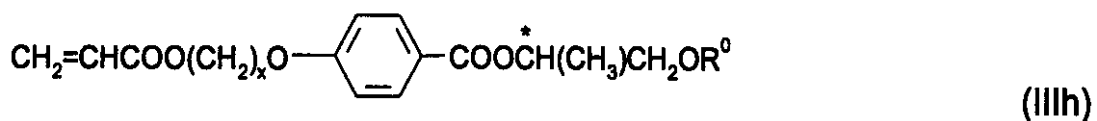
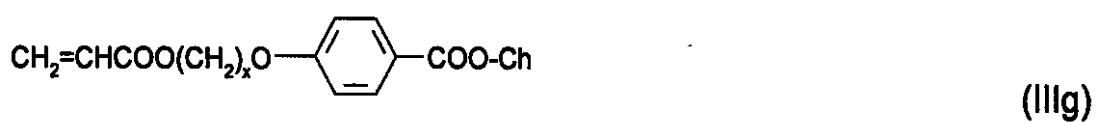
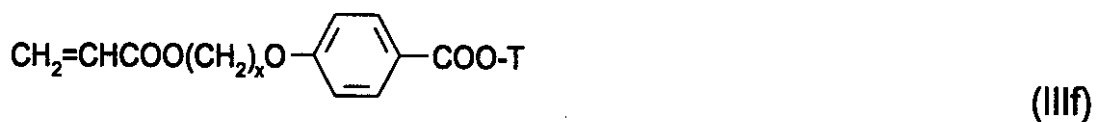
【 0 0 6 6 】

【 化 1 3 】

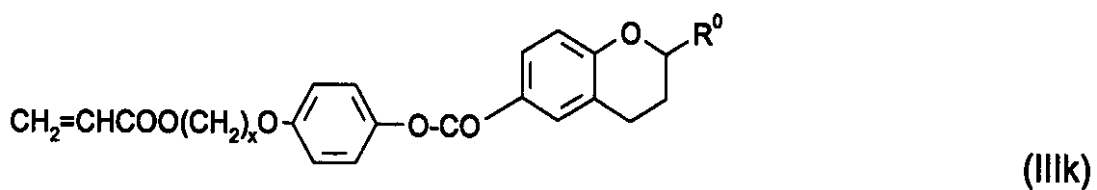
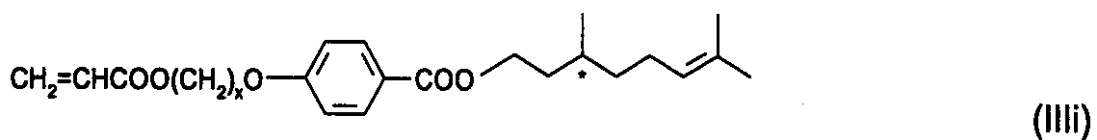




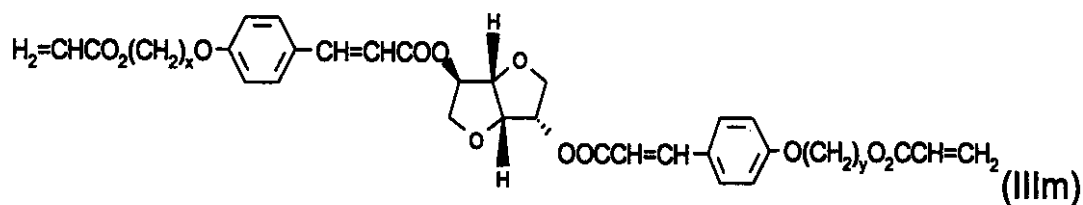
10



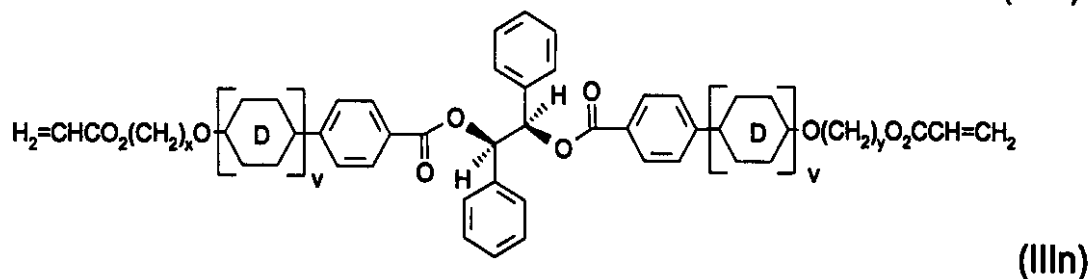
20



30



40



【 0 0 6 8 】

上記各式において、 x および y はそれぞれ独立して、1～12であり、 v は0または1であり、 D は1,4-シクロヘキシレンまたはハロゲン化されていてもよい1,4-フェニ

50

レン基であり、Tは、例えばメントルなどのテルペノイド基であり、Chはコレステリル基であり、R⁰はハロゲンまたはシアノであるか、あるいは炭素原子1～12個を有するカイラルまたは非カイラルのアルキルまたはアルコキシ基であり、そしてL¹およびL²はそれぞれ独立して、H、ハロゲンまたはCNであるか、あるいは炭素原子1～7個を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイル基である。

本発明の好適態様において、式Iで表わされる非カイラル重合性化合物は、上記式I a～I kにおいて、R⁰が非カイラル基である化合物から選択される。

本発明のもう一つの好適態様において、式IIIで表わされるカイラル重合性化合物は、上記式III a～III mあるいは式I b～I hにおいて、R⁰がカイラル基である化合物から選択される。

10

【0069】

本発明のもう一つの好適態様において、カイラル重合性メソゲン材料の成分b)は基本的に、例えば上記したカイラルドーパ剤などの非重合性カイラルメソゲン化合物からなる。式IIIに示されているような少なくとも1個のカイラル基、Sp^{*}、MG^{*}および(または)R^{*}を有する非重合性カイラル化合物を使用すると、特に好ましい。

好ましくは、この非重合性カイラルメソゲン化合物は下記式VIから選択される：



式中、

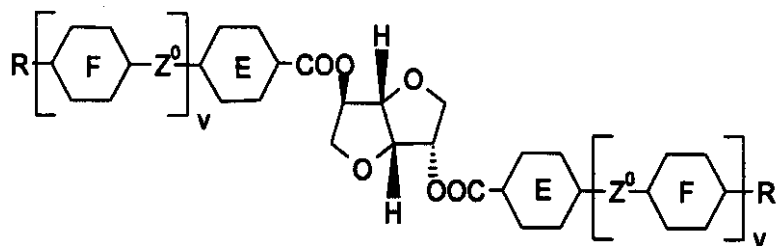
MG¹およびMG²はそれぞれ独立して、式II中のMGの意味の一つを有し、R¹およびR²はそれぞれ独立して、ハロゲンまたはシアノであるか、あるいは炭素原子1～12個を有するハロゲン化されていてもよいアルキル、アルケニル、アルコキシまたはアルカノイル基であり、そしてG²は式II^{*}Bの意味を有する。非常に好ましくは、G²は糖分子に基づくカイラル二価構造要素である。

20

本発明のもう一つの好適態様において、カイラル非重合性化合物は、下記式から選択される：

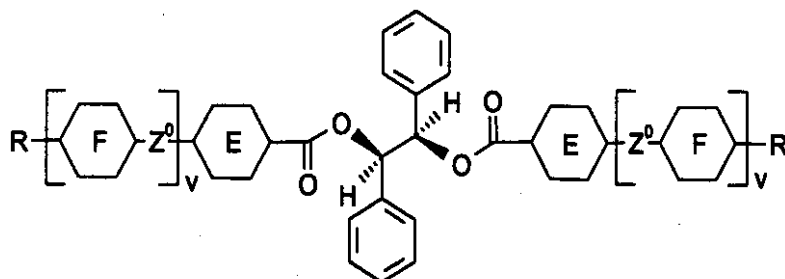
【0070】

【化15】



VIa

30



VIb

40

【0071】

上記各式において、EおよびFはそれぞれ独立して、1,4-フェニレンまたはトランス-1,4-シクロヘキシレンであり、vは0または1であり、Z⁰は-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-または単結合であり、そしてRは炭素原子1～12個を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルである。

式VIaで表される化合物およびそれらの合成は、国際出願WO98/00428に記載されており、この全記載を引用して本明細書に組み入れる。

50

本発明の好適態様は、カイラル重合性メソゲン材料の下記混合物の１種の共重合によって得られる上記および後記する反射型偏光板に関する：

【００７２】

I) 基本的に下記成分からなる混合物：

a 1) 10～85重量％、好ましくは15～70重量％、特に20～60重量％の、１個の重合性基を有する少なくとも１種の式Iに従う非カイラル重合性メソゲン化合物、

a 2) 0～70重量％、好ましくは0～55重量％、特に0～40重量％の、２個または３個以上の重合性基を有する少なくとも１種の式Iに従う非カイラル重合性メソゲン化合物、

b 1) 5～75重量％、好ましくは10～65重量％、特に15～60重量％の、１個の重合性基を有する少なくとも１種の式IIIに従うカイラル重合性メソゲン化合物、

c) 0.01～5重量％の光開始剤。

10

【００７３】

II) 基本的に下記成分からなる混合物：

a 1) 10～85重量％、好ましくは15～75重量％、特に20～65重量％の、１個の重合性基を有する少なくとも１種の非カイラル重合性メソゲン化合物、

a 2) 0～70重量％、好ましくは0～55重量％、特に0～40重量％の、２個または３個以上の重合性基を有する少なくとも１種の非カイラル重合性メソゲン化合物、

b 2) 0.1～15重量％、好ましくは0.2～10重量％、特に0.5～5重量％の、１種または２種以上の式VIで表されるカイラル非重合性化合物、

20

c) 0.01～5重量％の光開始剤、

および任意に、上記濃度範囲の成分b 1)を含有することもできる。

【００７４】

特に好適な態様に従う混合物は好ましくは、下記の成分を含有する：

１～５種、特に１～３種の成分a 1)の化合物および１種または２種の成分a 2)の化合物。

２～６種、特に２～４種の成分a 1)の相違する化合物を含有し、そして成分a 2)の化合物は含有しない。

成分a 2)に加えて、またはその代わりに、２～70重量％、好ましくは３～50重量％、特に５～35重量％の、２個または３個以上の重合性基を有する少なくとも１種の非メソゲン化合物。

30

成分a 2)および(または)成分b 1)に加えて、またはその代わりに、２個の重合性基を有する１種または２種の式IIIで表わされる化合物。

２個または３個以上の重合性基を有する化合物を10重量％よりも少ない量で含有するか、非常に特に好ましくはこのような化合物は含有しない。

カイラル重合性化合物は含有しない。

【００７５】

成分b 1)および成分b 2)に加えて、またはその代わりに、0.1～20重量％、好ましくは0.2～10重量％、特に0.5～5重量％の、少なくとも１種の非重合性カイラル化合物、例えばカイラルドーブ剤など、この化合物はまた、中間相形成性であることができる。

40

１個の重合性基を有する２種または３種以上の相違する式Iおよび式IIIで表される化合物を含有する混合物において、これらの化合物はそれぞれ、少なくとも一つの基P、Sp、X、MG、Sp^{*}、MG^{*}、RまたはR^{*}が同一成分の化合物中で相互に相違していると好ましい。

上記好適態様に従う混合物中の式Iおよび式IIIで表わされる重合性化合物は好ましくは、式Ia～Ikおよび式IIIa～IIImから選択される。

【００７６】

本発明による反射型偏光板の上記製造方法に従い、カイラル重合性メソゲン材料の混合物を基体上に、または２枚の基体間に塗布し、均一プレーナ配向に配向させ、次いで開始剤

50

の存在下に、熱または活性照射線にさらすことによって硬化させる。

この方法の詳細な説明は、例えばD.J.Broer等によるMakromol.Chem.,190,2255頁以降(1989)に見出すことができる。

基体としては、例えばガラスまたは石英のシートならびにプラスチックフィルムまたはシートを使用することができる。

アイソトロピックまたは複屈折性基体を使用することができる。重合後に、基体を重合したフィルムから取り除かない場合、アイソトロピック基体を使用すると好ましい。

【0077】

特に大量生産の場合、基体として、プラスチックフィルム、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエステルフィルム、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリカーボネート(PC)、ジまたはトリアセチルセルロース(DAC/TAC)などのフィルムの使用が適当である。複屈折性基体として、例えば単軸方向延伸プラスチックフィルムを使用することができる。好ましくは、少なくとも1枚の基体はプラスチック基体、特に好ましくはPETフィルムまたはTACフィルムである。PETフィルムは、例えばICI社からメリネックス(Melinex)の登録商品名で市販されている。

基体は、重合後に取り除くことができ、あるいは取り除かなくてもよい。少なくとも1枚の基体は、重合に用いられる活性照射線に対して透過性でなければならない。

【0078】

重合性メソゲン材料は、基体上あるいは基体間に、薄膜の形態で塗布する。これは当業者に知られている慣用の技術によって行うことができる。

重合性メソゲン材料は適当な溶剤に溶解することもできる。この溶液を次いで、基体上に塗布し、次いで硬化前に、溶剤を蒸発除去する。

この目的には、例えば標準的有機溶剤、例えばメチルエチルケトンまたはシクロヘキサノンなどのケトン類、例えばトルエンまたはキシレンなどの芳香族溶剤、例えばジ-またはトリクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素類、あるいは例えばメタノール、エタノールまたはイソプロピルアルコールなどのアルコール類を使用することができる。上記溶剤の2種、3種または多種混合物を使用することもできる。

カイラル重合性メソゲン材料の混合物の塗布膜を配向させ、プレーナ配向、すなわち分子ラセンの軸が膜を横切って伸びている配向に配向させる。

【0079】

プレーナ配向は、例えば材料をドクター刃によって剪断することにより得ることができる。少なくとも1枚の基体の上部表面上に、あるいは基体を覆うバリアー層の上部表面上に、配向層、例えばラビングしたポリイミドまたはスパッタリングしたSiO_xの膜を適用することもできる。

プレート配向はさらに当業者に周知であり、かつ例えばJ.Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1, 1-77(1981)に記載された材料と手段で達成することができる。

もう一つの好適態様において、2枚の基体を一緒にパッキングすることによって生じる剪断力は良好な配向を得るのに充分である。

重合性材料の重合は、この材料を熱または活性照射線にさらすことによって生じさせることができる。活性照射線の用語は、紫外線光、赤外線光または可視部光などの光照射、X線またはガンマ線の照射、あるいは高エネルギー粒子、例えばイオンまたは電子の照射を意味する。好ましくは、重合は紫外線光照射下に行う。

【0080】

活性照射線の供給源としては、例えば単一紫外線灯または一組の紫外線灯を使用することができる。活性照射線のもう一つの供給源は、例えば紫外線レーザー、赤外線レーザーまたは可視部光レーザーなどのレーザーである。

本発明の方法により、非対称ピッチ構造で広幅であり、硬化時間に1分と要しない程度の非常に短い硬化時間をもつ反射型偏光板を製造することができる。このことは本発明の方法をとくに大量生産に適切なものにさせている。10分又はそれ以下、とくに5分またはそれ以下、とくに好ましくは2分またはそれ以下の硬化時間が好適である。大量生産用に

10

20

30

40

50

は90秒またはそれ以下、とくに60秒またはそれ以下、とくに好ましくは30秒またはそれ以下の硬化時間が好適である。

重合は活性照射線の波長を吸収する開始剤の存在下に行う。例えば、紫外線光により重合させる場合、紫外線照射下に分解して、重合反応を開始させるフリーラジカルまたはイオンを発生する光開始剤を使用することができる。

アクリレート基またはメタアクリレート基を有する重合性メソゲン化合物を重合させる場合、フリーラジカル光開始剤を使用すると好ましく、ビニル基またはエポキシ基を有する重合性メソゲン化合物を重合させる場合、カチオン光開始剤を使用すると好ましい。

【0081】

加熱すると分解して、重合反応を開始させるフリーラジカルまたはイオンを発生する重合開始剤を使用することもできる。

ラディカル重合用光開始剤としては、市販のイルガキュア (Irgacure) 651、イルガキュア184、ダロキュア (Darocure) 1173またはダロキュア4205 (これらは全部がCiba Geigy AGから入手することができる) を使用することができ、他方カチオン光重合の場合、市販のUV16974 (Union Carbide) を使用することができる。

カイラル重合性メソゲン材料は好ましくは、光開始剤を0.01~10重量%、非常に好ましくは0.05~5重量%、特に0.1~3重量%の量で含有する。紫外線-光開始剤、特にラディカル性紫外線-光開始剤は特に好ましい。

ある種の場合、重合性混合物の配向を助長するばかりでなく、また重合を阻害することもある酸素を排除するために、第二の基体を使用する。別法として、硬化を不活性気体雰囲気下に行うこともできる。しかしながら、適当な光開始剤および強い灯光力を用いて、空气中で硬化させることもできる。カチオン光開始剤を用いる場合、大部分の場合に酸素の排除は不必要であるが、水分は排除しなければならない。

【0082】

本発明の好適態様において、重合性組成物の重合は、不活性気体雰囲気下に、好ましくは窒素雰囲気下に行う。

上記重合開始剤に加えて、重合性混合物は、1種または2種以上のその他の適当な成分、例えば触媒、安定剤、連鎖移動剤、共反応性モノマーまたは界面活性化合物などをまた含有することができる。

本発明の好適態様において、重合性混合物は、例えば組成物の保存中における望ましくない自発的重合を阻止するために使用される安定剤を含有する。安定剤としては原則的に、この目的に当業者に知られている全部の化合物を使用することができる。これらの化合物としては広く種々の化合物が市販されている。安定剤の代表例には、4-エトキシフェノールまたはブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) がある。重合性混合物中の安定剤の量は、好ましくは1~1000ppm、特に好ましくは10~500ppmである。

【0083】

別種の添加剤、例えば連鎖移動剤を重合性混合物に添加して、生成するポリマーフィルムの物理的性質を修飾することができる。一例として、重合性混合物に連鎖移動剤を添加すると、遊離のポリマー鎖の長さおよび(または)本発明によるポリマーフィルム中の2個の架橋部分間のポリマー鎖長を制御することができる。この連鎖移動剤の量が増加すると、ポリマー鎖長が減少したポリマーフィルムが得られる。

本発明の好適態様において、重合性混合物は、0.01~15%、特に0.1~10%、非常に好ましくは0.5~5%の量で連鎖移動剤を含有する。この好適態様に従うポリマーフィルムは基体に対する、特に例えばTACフィルムなどのプラスチックフィルムに対する特に良好な接着性を示す。さらにまた、連鎖移動剤を含有する重合性メソゲン混合物を使用することによって、拡大した帯域幅を有する反射型偏光板を得ることができる。

【0084】

連鎖移動剤としては、例えばドデカンチオールなどの一官能性チオール化合物またはトリメチルプロパントリ (3-メルカプトプロピオネート) などの多官能性チオール化合物を使用することができる。

良好な配向を備えた所望のラセン状ねじれプレーナ分子構造を有するポリマーフィルムを得るためには、この重合を重合性メソゲン混合物の液晶相で行うべきである。従って好ましくは、低い融点および広い液晶相範囲を有する重合性メソゲン混合物が好適である。このような混合物を使用することによって、重合温度を低下させることができ、これにより重合操作が容易にされる。これは大量生産にとって特に重要である。120 以下の重合温度が好適である。90 以下の温度は特に好ましい。

ポリマーフィルムの厚さは反射型偏光板の帯域幅に影響を及ぼす。帯域位置および帯域幅に依存して、この厚さは、好ましくは5 ~ 30 μm である。約300 nmまたはそれ以上の帯域幅の場合、10 ~ 20 μm の厚さが特に好ましい。

【0085】

好適態様において、重合性混合物は重合に用いられる活性照射線の波長に合わせた吸収最大を有する染料をさらに含有する。好ましくは、反射型偏光板の使用期間中の望ましくない吸光を排除するために、その吸収最大が当該偏光板の動作波長範囲外にある染料を使用する。

重合性混合物に染料を加えることにより、偏光板フィルム全体のピッチ勾配の形をさらに強めることができ、その結果、例えば非対称ピッチ構造を生み出し、及び/又は幅を拡大することができる。さらにまた、染料を加えることにより、例えば反射型偏光板の反射型スペクトルの中心波長を長波長の方へシフトすることができる。

本発明のもう一つの好適態様において、重合性混合物は染料を含有していない。

ポリマーの架橋度を増大させるために、二重合官能性または多重重合官能性メソゲン化合物の代わりに、またはこのような化合物に加えて、2個または3個以上の重合官能性基を有する非メソゲン化合物を20%までの量で添加して、ポリマーの架橋度を増加させることができる。

二官能性非メソゲンモノマーの代表的例には、炭素原子1 ~ 20個を含有するアルキル基を有するアルキルジアクリレート化合物またはアルキルジメタクリレート化合物がある。2個よりも多くの重合性基を含有する非メソゲンモノマーの代表的例には、トリメチルプロパントリメタクリレートまたはペンタエリスリトールテトラアクリレートがある。

【0086】

もう一つの好適態様において、重合性混合物は1個の重合官能性基を有する非メソゲン化合物を70%まで、好ましくは3 ~ 50%の量で含有する。一官能性非メソゲンモノマーの代表例にはアルキルアクリレート化合物またはアルキルメタクリレート化合物がある。

非重合性液晶化合物を20重量%までの量で添加して、本発明による反射型偏光板の光学的性質を調整することもできる。

上記方法および条件とは別に、本発明による広帯域反射型偏光板は、国際出願WO 97 / 35219に記載のとおり製造することができ、この刊行物の全記載を引用して本明細書に組み入れる。

さらなる労力を要することなく、当業者は前記説明から本発明を十分な程度にまで利用することができるものと信じる。従って、下記の例は単に説明しようとするものであって、如何なる点でも記載の残りの部分を制限するものではない。

【0087】

【発明の実施の形態】

前記および下記の例において、別段の記載がないかぎり、温度は全部が未補正であって、摂氏度で示されており、そして部およびパーセンテージは全部が重量による。下記の略号を使用して、化合物の液晶相挙動を示す：

K = 結晶；N = ネマティック；S = スメクティック；Ch = コレステリック；I = アイソトロピック。これらの記号間の数値は相転移温度を摂氏度で示すものである。

【0088】

【例】

例1 - 比較例

10

20

30

40

50

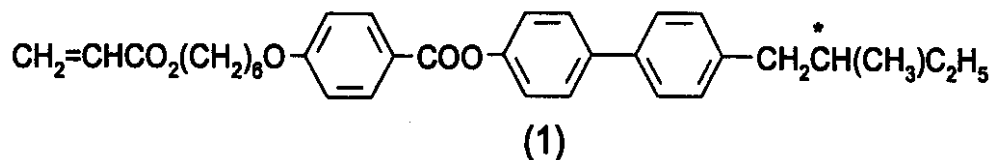
従来技術による反射型偏光板の製造

下記の重合性混合物を調製する：

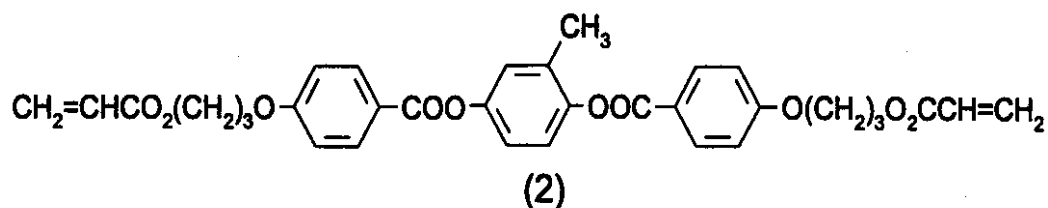
化合物（１）	65.0%
化合物（２）	26.0%
化合物（３）	7.5%
化合物（４）	0.5%
光開始剤	1.0%

【 0 0 8 9 】

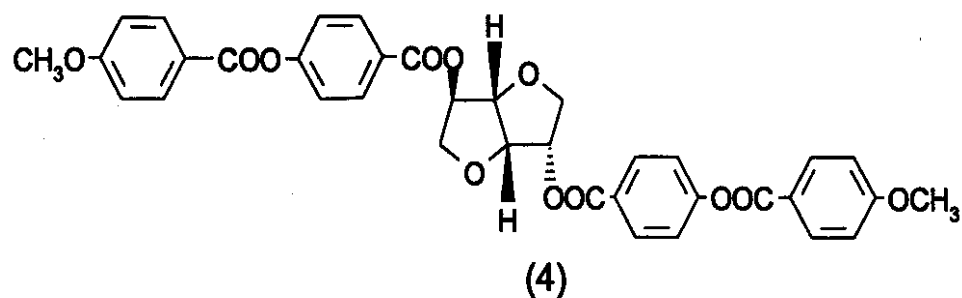
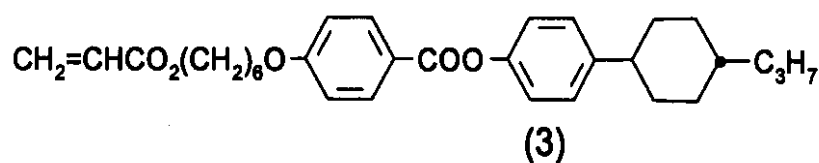
【 化 1 6 】



10



20



30

【 0 0 9 0 】

化合物（１）はDE 1 9 5 , 0 4 , 2 2 4に記載のとおり製造することができる。化合物（２）はWO 9 3 / 2 2 3 9 7に記載の方法と同様の方法で製造することができる。化合物（３）の合成はGB 2 , 2 8 0 , 4 4 5 Aに記載されている。化合物（４）の合成は国際出願 9 8 / 0 0 4 2 8に記載されている。光開始剤はBASFから入手できるルチリン（Lucirin）TPO（トリアシルホスフィン - オキサイド）の40%およびCiba Geigyから入手できるイルガキュア（Irgacure）2 9 5 9の60%からなる。

40

この混合物を2枚のPET基体（メリネックス401、厚さ100μm）の間に15μm厚さの膜として塗布し、次いで85℃の温度で5分間、紫外線光下に（0.28mW/cm²の照度）重合させ、ポリマー膜を得る。

【 0 0 9 1 】

このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図3.1に示す。この図において、a)は透過光を示し、そしてb)は反射光を示す。この膜は470nm～730nmの反射波長帯域を示し、従って広帯域反射型偏光板として適している。

この反射型偏光膜の小型試料（35×35mm）を、四分の一波長薄膜（QWF）、補償

50

膜および直線偏光板（LLC2 9261、これはSanritzから入手できる）とともに、直下型バックライト（これはFPDから入手できる）に設置する。図2.1に示されている、この組立装置（装置A）において、種々の視角における輝度を水平面で測定する。この図2.1において、20はバックライトを示し、21は反射型偏光板を示し、22はQWFを示し、23は補償膜を示し、24は直線偏光板を示し、そして25は光検出器を示す。バックライト20、直線偏光板24および光検出器25のみを備えた図2.2に示されている組立装置（装置B）において測定を反復する。

【0092】

この結果を図3.2に示す。この図において、曲線Aは本発明による反射型偏光板を備えた装置Aにおいて測定された輝度を示し、そして曲線Bは直線偏光板のみを備えた装置B

10

において測定された輝度を示す。図3.2から見ることもできるように、小さい視角において、反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。他方、大きい視角における輝度は装置Bの方が高い。クロスオーバー角は 43° である。

【0093】

例2（実施例）

2枚の相違する基体間の反射型偏光板の製造

例1の重合性混合物を、例1で使用された1枚のPET基体と1枚のTAC基体[トリファン(Triphan)91]との間に $15\mu\text{m}$ 厚さの膜として塗布する。この試料を次いで 85°C の温度で1分間、紫外線光下に($0.31\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度)重合させ、ポリマ

20

ー膜を得る。これは反射型偏光板として使用することができる。このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図4.1に示す。この図において、a)は透過光を示し、そしてb)は反射光を示す。この膜は、例1の膜に比較して格別に広い $380\text{nm} \sim 830\text{nm}$ の広い反射波長帯域を示す。

【0094】

この膜の小型試料($35 \times 35\text{mm}$)の輝度を、直下型バックライト(FPDから)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 9261、Sanritzから)とともに、装置Aにおいて例1に記載のとおり測定する。バックライトおよび線型偏光板のみを備えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を図4.2に示す。この図において、曲線Aは装置Aの輝度を示し、そして曲線Bは装置Bの輝度を示す。

30

図4.2から見ることもできるように、測定した全視角範囲にわたり、反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。クロスオーバー角は 60° まで見出すことはできない。

【0095】

例3（実施例）

2枚の相違する基体を用い、その一方の基体が酸素バリアー層で覆われている基体間の反射型偏光板の製造

例1の重合性混合物を、例1で使用された1枚のPET基体とPVA(120,000の分子量 M_w を有する)の $5\mu\text{m}$ 厚さの膜が塗布されている1枚のPET基体との間に、 $15\mu\text{m}$ 厚さの膜として塗布する。この試料を次いで 80°C の温度で30秒間、紫外線光下に($0.14\text{mW}/\text{cm}^2$)重合させ、ポリマー膜を得る。これは反射型偏光板として使用することができる。

40

このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図5.1に示す。この図において、a)は透過光を示し、そしてb)は反射光を示す。この膜は、例1の膜に比較して格別に広い $390\text{nm} \sim 740\text{nm}$ の広い反射波長帯域を示す。

【0096】

この膜の小型試料($35 \times 35\text{mm}$)の輝度を、直下型バックライト(FPDから)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 9261、Sanritzから)を備えた装置Aで例1に記載のとおり測定する。バックライトおよび直線偏光板のみを備えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を図5.2に示す。この図において、曲線

50

Aは装置Aにおける輝度を示し、そして曲線Bは装置Bにおける輝度を示す。

図5.2から見るように、測定した広い視角範囲にわたり、反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。

クロスオーバー角は 60° まで見出すことはできない。

【0097】

この膜の小型試料($35 \times 35 \text{ mm}$)の輝度を、直下型バックライト(FPDから)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 9261、Sanritzから)を備えた装置Aで例1に記載のとおり測定する。バックライトおよび線型偏光板のみを備えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を図6.2に示す。この図において、曲線Aは装置Aにおける輝度を示し、そして曲線Bは装置Bにおける輝度を示す。

10

図6.2から見るように、測定した広い視角範囲にわたり、反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。クロスオーバー角は 60° まで見出すことはできない。

【0098】

例4(実施例)

2枚の基体を用い、その一方の基体が酸素バリア層で覆われている基体間の反射型偏光板の製造

例1の重合性混合物を、 Al_2O_3 薄膜($< 1 \text{ nm}$)が塗布されている1枚のPET基体と例1で使用された1枚のPET基体との間に約 $18 \mu\text{m}$ 厚さの膜として塗布する。この試料を次いで 90° の温度で数分間、紫外線光下に(0.2 mW/cm^2)重合させ、

20

ポリマー膜を得る。これは反射型偏光板として使用することができる。このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図6.1に示す。この図において、a)は透過光を示し、そしてb)は反射光を示す。この膜は、例1の膜に比較して広い $450 \text{ nm} \sim 730 \text{ nm}$ の広い反射波長帯域を示す。

【0099】

この膜の小型試料($35 \times 35 \text{ mm}$)の輝度を、直下型バックライト(Tamadenkiから入手できる)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 9261、Sanritzから)を備えた装置Aで例1に記載のとおり測定する。バックライトおよび直線偏光板のみを備えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を図6.2に示す。この図において、曲線Aは装置Aの輝度を示し、そして曲線Bは装置Bの輝度を示す。

30

図6.2から見るように、測定した広い視角範囲のほぼ全域にわたり、反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。クロスオーバー角はそれぞれ、 $+60^\circ$ および -55° まで見出すことはできない。

【0100】

例5(実施例)

2枚の基体を用い、その一方の基体が酸素バリア層で覆われている基体間の反射型偏光板の製造

例1の重合性混合物に、紫外線染料11%[市販のチヌビン(Tinuvin)染料]を添加する。この混合物を次いで、例4に記載のとおり、 Al_2O_3 塗布した1枚のPET基体と1枚のPET基体との間に塗布し、次いで重合させる。

40

このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図7.1に示す。この図において、a)は透過光を示し、そしてb)は反射光を示す。この膜は、例1の膜に比較して広い $470 \text{ nm} \sim 770 \text{ nm}$ の広い反射波長帯域を示す。

【0101】

この膜の小型試料($35 \times 35 \text{ mm}$)の輝度を、直下型バックライト(Tamadenkiから)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 9261、Sanritzから)を備えた装置Aで例1に記載のとおり測定する。バックライトおよび直線偏光板のみを備えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を図7.2に示す。この図において、曲線Aは装置Aにおける輝度を示し、そして曲線Bは装置Bにおける輝度を示す。

図7.2から見るように、測定した広い視角範囲のほぼ全域にわたり、反射

50

型偏光板を備えた装置 A の輝度は、直線偏光板を備えた装置 B に比較して高い。クロスオーバー角はそれぞれ、 $+60^\circ$ および -55° まで見出すことはできない。

【0102】

例 6 (実施例)

2 枚の基体を用い、その一方の基体がアニソトロピックポリマー膜で覆われている基体間の反射型偏光板の製造

例 1 の重合性混合物を、ホメオトロピックに配向されたネマティックポリマーフィルム（これは下記に示すようなネマティック重合性材料から得ることができる）の $5\mu\text{m}$ 厚さの膜が塗布されている 1 枚の PET 基体と例 1 で使用された 1 枚の PET 基体との間に約 $18\mu\text{m}$ 厚さの膜として塗布する。この試料を次いで 90° の温度で数分間、紫外線光下に ($0.2\text{mW}/\text{cm}^2$) 重合させ、ポリマー膜を得る。これは反射型偏光板として使用することができる。

このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図 8.1 に示す。この図において、a) は透過光を示し、そして b) は反射光を示す。この膜は、例 1 の膜に比較して広い $450\text{nm} \sim 730\text{nm}$ の広い反射波長帯域を示す。

【0103】

この膜の小型試料 ($35 \times 35\text{mm}$) の輝度を、ダブルエッジ照明型バックライト (Optex から入手できる)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光板 (LLC2 9261、Sanritz から) を備えた装置 A で例 1 に記載のとおり測定する。バックライトおよび直線偏光板のみを備えた装置 B において測定を反復する。これらの結果を図 8.2 に示す。この図において、曲線 A は装置 A における輝度を示し、そして曲線 B は装置 B における輝度を示す。

図 8.2 から見るように、測定した広い視角範囲のほぼ全域にわたり、反射型偏光板を備えた装置 A の輝度は、直線偏光板を備えた装置 B に比較して高い。クロスオーバー角は 60° まで見出すことはできない。

【0104】

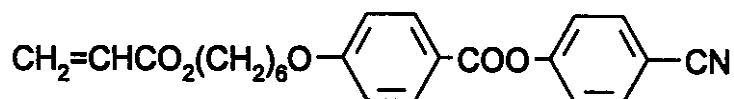
例 6 で 1 枚の基体のコーティングとして使用されたホメオトロピックに配向されたネマティックポリマーフィルムは下記のとおり製造した：

下記の成分からなる重合性メソゲン混合物をトルエン/キシレン/プロパン-2-オール
の溶液 (30% 固体含有量) から約 $20\mu\text{m}$ 厚さの薄膜としてアルミナウム処理した PET 膜上に塗布した：

化合物 (2)	40%
化合物 (3)	46%
化合物 (5)	10%
イルガキュア 907	4%

【0105】

【化 17】



(5)

(イルガキュアは Ciba Geigy AG から市販されている光開始剤であり、化合物 (5) は化合物 (1) と同様にして製造することができる)。

【0106】

溶剤を蒸発させ、生成した約 $6\mu\text{m}$ の重合性メソゲン混合物の膜を水銀灯下に 40° で硬化させた。

従来技術の方法に従い製造された例 1 の反射型偏光板に比較して、本発明に従い製造された例 2 ~ 6 の反射型偏光板は改善された性質、例えばより広い帯域幅およびバックライト

上に配置された場合、クロスオーバー角の発現を伴わない改善されたオフ - 軸輝度などを示す。

上記例で使用されたものの代わりに、一般的または具体的に記載されている本発明の反応剤または操作条件を用いて、上記例を同様の成功をとめない反復することができる。

前記説明から、当業者は本発明の基本的特徴を容易に確認することができ、かつまた各種条件および用途に適応させるために、本発明の精神および範囲から逸脱することなく種々の変更および修正をなすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の具体的態様に従う表示デバイスの略図。

【図 2 . 1】例 1 ~ 6 に記載の光学測定に使用された第一の装置 A の略図。

10

【図 2 . 2】例 1 ~ 6 に記載の光学測定に使用された第二の装置 B の略図。

【図 3 . 1】例 1 に従い製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを示すグラフ。

【図 3 . 2】例 1 に従い製造された広帯域反射型偏光板を備えた装置 A および備えていない装置 B で測定された相対輝度対視角を示すグラフ。

【図 4 . 1】例 2 に従い製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを示すグラフ。

【図 4 . 2】例 2 に従い製造された広帯域反射型偏光板を備えた装置 A および備えていない装置 B で測定された相対輝度対視角を示すグラフ。

【図 5 . 1】例 3 に従い製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを示すグラフ。

【図 5 . 2】例 3 に従い製造された広帯域反射型偏光板を備えた装置 A および備えていない装置 B で測定された相対輝度対視角を示すグラフ。

20

【図 6 . 1】例 4 に従い製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを示すグラフ。

【図 6 . 2】例 4 に従い製造された広帯域反射型偏光板を備えた装置 A および備えていない装置 B で測定された相対輝度対視角を示すグラフ。

【図 7 . 1】例 5 に従い製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを示すグラフ。

【図 7 . 2】例 5 に従い製造された広帯域反射型偏光板を備えた装置 A および備えていない装置 B で測定された相対輝度対視角を示すグラフ。

【図 8 . 1】例 6 に従い製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを示すグラフ。

【図 8 . 2】例 6 に従い製造された広帯域反射型偏光板を備えた装置 A および備えていない装置 B で測定された相対輝度対視角を示すグラフ。

【符号の説明】

30

1 0 : 表示デバイス

1 1 : 側面照射型バックライトユニット

1 2 : ランプ

1 3 : 光導板および反射板組合わせ

1 4 : 広帯域反射型偏光板

1 5 : 四分の一波長薄膜 (Q W F)

1 6 : 液晶材料膜

1 7 : 直線偏光板

1 8 : 液晶セル

1 9 : 第二直線偏光板

40

2 0 : 視覚者

2 1 : 広帯域反射型偏光板

2 2 : 四分の一波長薄膜 (Q W F)

2 3 : 補償膜

2 4 : 直線偏光板

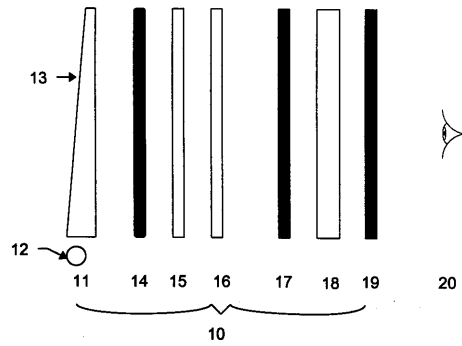
曲線 (a) : 透過光

曲線 (b) : 反射光

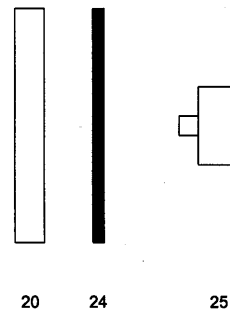
曲線 A : 装置 A で測定された相対輝度対視角

曲線 B : 装置 B で測定された相対輝度対視角

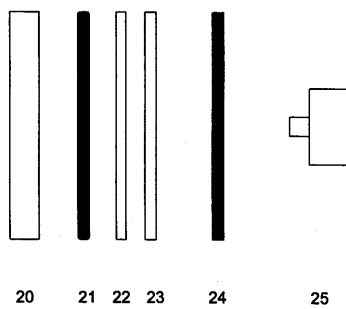
【図 1】



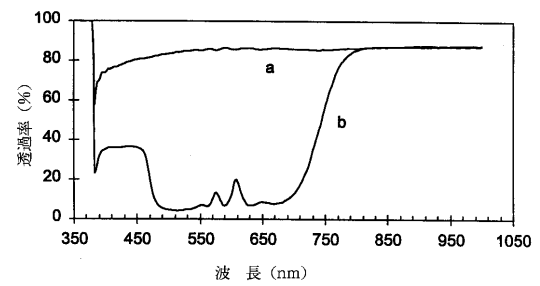
【図 2 . 2】



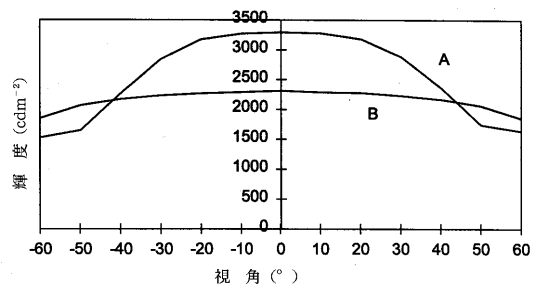
【図 2 . 1】



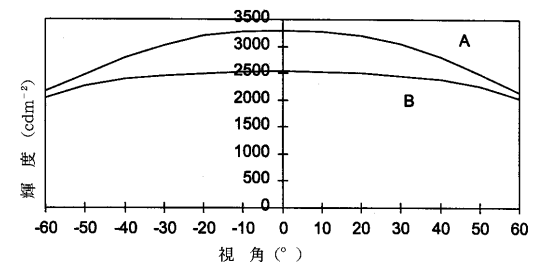
【図 3 . 1】



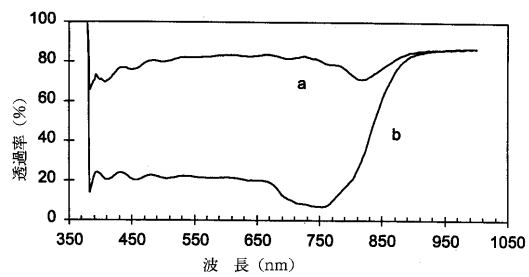
【図 3 . 2】



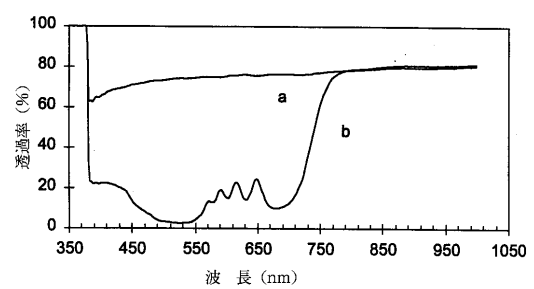
【図 4 . 2】



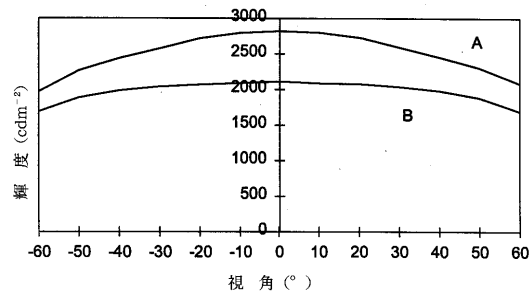
【図 4 . 1】



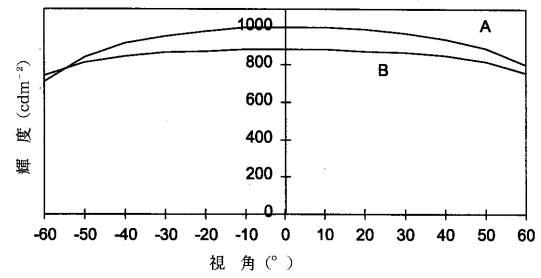
【図 5 . 1】



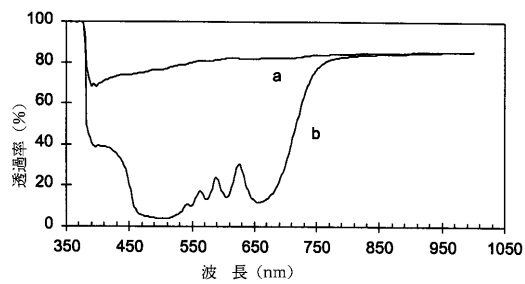
【図 5 . 2】



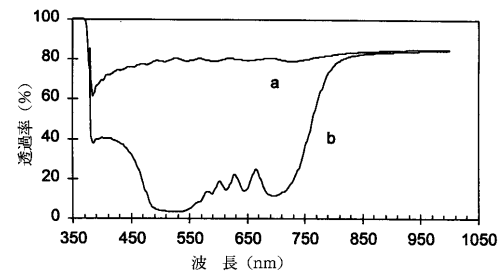
【図 6 . 2】



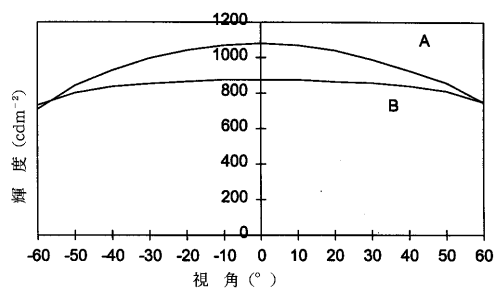
【図 6 . 1】



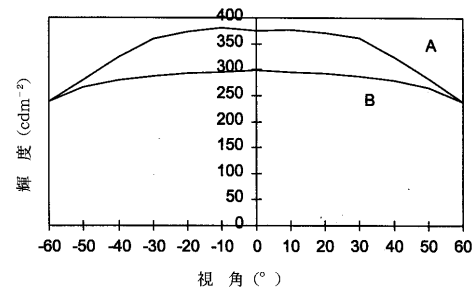
【図 7 . 1】



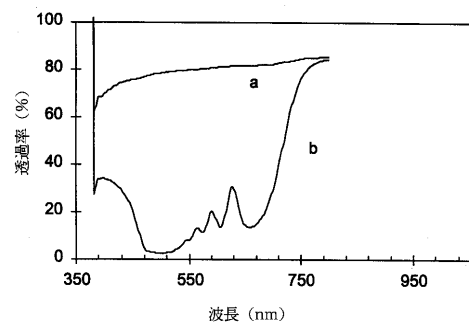
【図 7 . 2】



【図 8 . 2】



【図 8 . 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 マーク・ヴァーラル
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 キム・スレイニイ
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 ジョン＝フィリップ・アーエージェント
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 デービッド・コーツ
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0

合議体

審判長 木村 史郎

審判官 磯貝 香苗

審判官 住田 秀弘

- (56)参考文献 特開平 6 - 2 8 1 8 1 4 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 9 2 6 2 1 (J P , A)
特開昭 6 1 - 6 9 0 2 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 19/52

G02B 5/08

G02B 5/30

G02F 1/1335