



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ G02B 5/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 86/ 02170</p> <p>(43) 国際公開日 1986年4月10日 (10. 04. 86)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP85/00328 (22) 国際出願日 1985年6月12日 (12. 06. 85) (31) 優先権主張番号 特願昭59-210067 (32) 優先日 1984年10月5日 (05. 10. 84) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 中村勝次 (NAKAMURA, Katsuji) [JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541 Kanagawa, (JP) 藤生順一 (FUJIO, Junichi) [JP/JP] 〒457 愛知県名古屋南区滝春町5 Aichi, (JP) 細沼 信 (HOSONUMA, Shin) [JP/JP] 〒458 愛知県名古屋市緑区有松町桶狭間生山49-2 Aichi, (JP) 中塚正勝 (NAKATSUKA, Masakatsu) [JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市戸塚区飯島町2882 Kanagawa, (JP) 西沢 功 (NISHIZAWA, Tsutomu) [JP/JP] 〒247 神奈川県横浜市戸塚区上郷町460-23 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CH, DE, FR (欧州特許), GB, IT (欧州特許), JP, KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POLARIZING FILM (54) 発明の名称 偏光フィルム (57) Abstract Polarizing film with excellent humidity and heat resistances, which is substantially insoluble in water, organic solvents, and liquid crystals and which comprises a hydrophobic polymer containing in an oriented state a dichroic organic dye having a dichroic ratio of 7 or more measured as a film formed by uniformly mixing the dye with polyethylene terephthalate and melt-forming the mixture into film. (57) 要約 水、有機溶剤および液晶に実質的に不溶であり、かつポリエチレンテレフタレートに均一に混合し、熔融製膜し測定した二色比が7以上である二色性有機色素を疎水性ポリマー中に配向して含有させた、とくに耐湿性、耐熱性に優れた偏光フィルムである。</p>		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

- 1 -

明 細 書

偏 光 フ イ ル ム

技 術 分 野

本発明は偏光フィルムに関し、さらに詳しくは耐湿
5 性、耐熱性にとくに優れた新規な偏光フィルムに関する。
る。

背 景 技 術

今日最も一般的に使用されている偏光フィルムは、
フィルム基材としてポリビニルアルコール系樹脂を用
10 い、これにヨード化合物および/または選択された構
造を有する酸性染料もしくは直接染料等の二色性物質
で偏光性を付与したものである。この種の偏光フィル
ムは、通常フィルムの両面を耐湿性があり、かつ少な
くとも片面が透明なフィルム状物（以下、保護膜層と
15 言う）で覆うことにより耐久性が保持されている。す
なわち、本質的に極めて耐久性に乏しい内部偏光フィ
ルム層（以下、偏光子層と言う）の欠点を両面の保護
膜層で保膜することにより実用的な耐久性を得る手段
がとられている。

20 偏光フィルムは、すでに液晶表示素子の重要な構成
要素として大量に使用されているが、液晶表示素子の
利用分野の拡大につれて使用される偏光フィルムに対
する耐久性の向上、特に耐湿性、耐熱性の改良が強く
要望されている。

かゝる要求を解決すべく種々の提案がなされているが、これらは要約すれば3つの方法に分類出来る。第1の方法は、偏光子として従来のポリビニルアルコール系樹脂と水溶性二色性染料の組合せになるものを用いながら、保護膜層をポリビニルアルコール系樹脂よりもより耐久性の優れたアセテートセルローズ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などにて代替し保護する方法であり、この方法で相当程度に耐久性の改良が可能である。しかしながらこの方法では偏光フィルム切断部分に露出する偏光子の低耐湿性および偏光子基材樹脂自身のもつ低耐熱性などのために耐久性改良に限界がある。第2の方法は偏光フィルムとしてポリエーテル構造の共役二重結合を有する疎水性ポリマーフィルムを用いる方法であるが、耐湿性は向上するものの熱によるポリエーテル構造の増加等に起因する透過率変化および基本的な偏光度の低さなどの欠点を有し、まだ技術的な完成を見ていない。第3の方法は、ポリエステル、ポリアミドなどに代表される疎水性ポリマーを二色性染料で着色し、延伸することによつて偏光フィルムもしくは偏光子を得ようとする試みであり、本発明も基本的にはこの方法に属する。第3の方法によれば、原理的には懸案となつている耐湿性、耐熱性等の根本的解決が図られる。しかし、現実には、係る疎水性ポリマー中で高い二色性を

示す二色性色素の提案は少なく、かゝる方法での偏光フィルム製造技術の完成を制限しているのが実状である。

5 耐久性のある偏光フィルムについての公知技術として、特開昭 57-84409 および本発明者らによる同 58-68008 等が例示される。いずれも液晶用に開発された二色性染料を偏光フィルムへ応用したものである。この種の偏光フィルムは、製造直後には、
10 従来の PVA 系偏光フィルム等にくらべて遜色のない偏光性能を有している場合もあるが、長時間の使用、特に加熱状態で長時間使用すると偏光能の低下が著しく実用上問題があつた。この主な原因は、液晶用二色性染料が、一般に液晶物質にできるだけ高濃度に溶解すべく構造的に選択されたものであるところにある。
15 ところがこのような染料の分子は、例えば、ポリエチレンテレフタレートのような疎水性樹脂系フィルム基材中では、特に加熱時に熱運動等により容易に移動し、それ自身の配列を乱すためと考えられる。また、この種の偏光フィルムは、製造工程において、通常、延伸
20 工程に続く加熱処理工程によつて、フィルムの収縮等を防止し、寸法安定性を得る手段が取られる。液晶用二色性染料等のように、疎水性の基材樹脂に対し溶解性の著しく高い色素を用いた場合、延伸工程直後では、偏光度は相当程度に高い場合もあるが、加熱処理工程

- を経たあとでは、偏光度は、大幅に低下するという不都合があつた。したがつて、この種の偏光フィルムでは、高い偏光度を有する偏光フィルムを得ようとすれば、延伸処理後に、熱固定するために十分な加熱処理
- 5 が行なえないので十分な寸法安定性および安定した偏光度を有するものが得られず、逆に寸法安定性および安定した偏光度を有するものを得ようとすれば、延伸処理後、十分な加熱処理を行なわねばならないので、高い偏光度を有するものが得られなかつた。
- 10 かゝる問題を解決すべく種々検討した結果、疎水性樹脂をフィルム基材とする偏光フィルムにおいて、上記問題を解決するために用いられる色素に要求される最も重要な特性は、高い二色性を有することであり、さらにある程度の顔料適正を備えていなければならない
- 15 いことを見出し、本発明に到達した。

発 明 の 開 示

- 本発明の目的は、基本特性として優れた透明性、耐湿性、耐熱性、耐候性等を有する疎水性ポリマーに着目し、該ポリマーをフィルム基材にした新規偏光フィルムを提供することである。
- 20

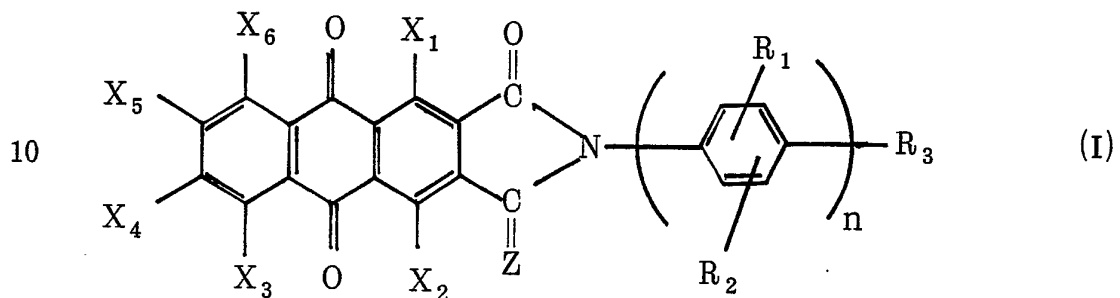
本発明の他の目的は、疎水性ポリマーをフィルム基材に、これに優れた偏光性を与える色素を含有させる新規偏光フィルムを提供することである。

このような本発明の目的は、疎水性ポリマー中に、

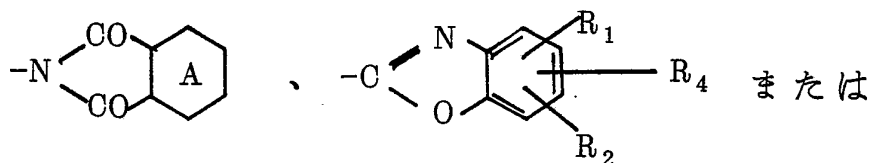
水、有機溶剤および液晶に実質的に不溶であり、かつポリエチレンテレフタレートに均一に混合し、熔融製膜し測定した二色比が7以上である二色性有機色素を配向して含有させた偏光フィルムによつて達成される。

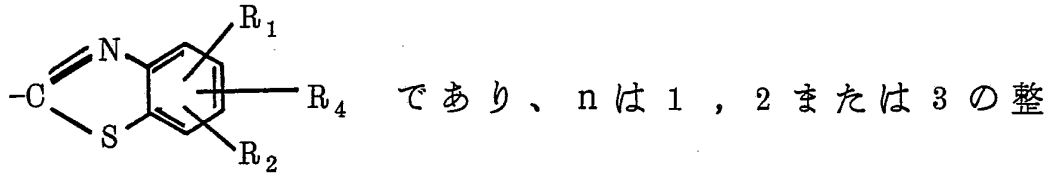
5 発明を実施するための最良の形態

本発明における二色性有機色素としては① 建築染料または有機顔料から選ばれたもの、② 一般式(I)

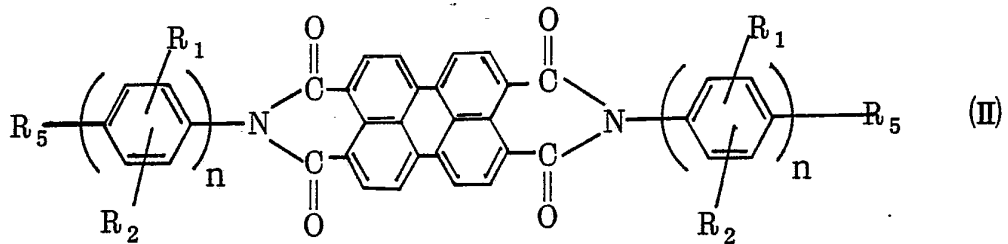


(式(I)中、 X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 および X_6 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基または炭素数1~3個のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基であり、且つ X_1, X_2, X_3 および X_6 の少なくとも1つはヒドロキシ基または炭素数1~3個のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基であり、 Z は酸素原子、イオウ原子またはイミノ基であり、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基であり、 R_3 は $-COOH, -COOR_4, -CONH_2, -CONHR_4, -OOCR_4, -NHCOR_4, -N=N-R_4,$





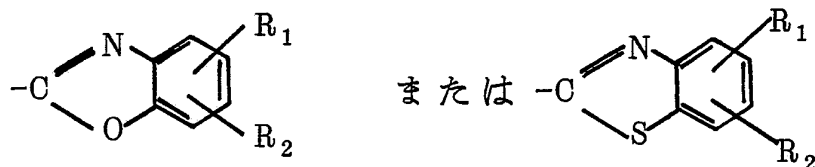
- 数である。ここで R_4 は、 R_1 , R_2 $-COOH$ および / または $-COOCH_3$ 基で置換されていてもよいフェニル基、
- 5 ビフェニル基またはナフタレン基であり、また環 A は R_1 , R_2 , $-COOH$ および / または $-COOCH_3$ 基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフタレン基、および X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 および X_6 で置換されていてもよいアントラキノン基である。)
- 10 で表わされるもの、③一般式(II)



15

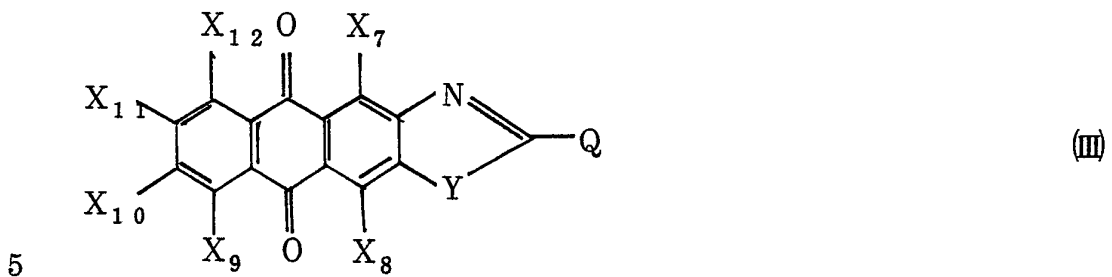
(式(II)中、 R_1 および R_2 は、先に定義したものであり、 R_5 は $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-COOC_2H_5$ 、 $-COOR_6$ 、炭素数 1 ~ 10 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 個のアルコキシ基、

20



であり、ここで R_6 は R_1 および R_2 で置換されていてもよいフェニル基であり、 n は 1, 2 または 3 の整数である。)

で表わされるもの、④一般式(III)



(式(III)中、Yは酸素原子または硫黄原子であり、X₇, X₈, X₉, X₁₀, X₁₁およびX₁₂は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基または炭素数1~3個のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基であり、QはX₇, X₈, X₉, X₁₀, X₁₁, X₁₂で置換されてもよいアントラキノ

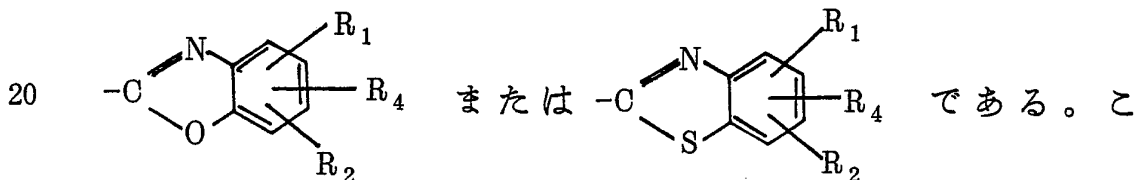
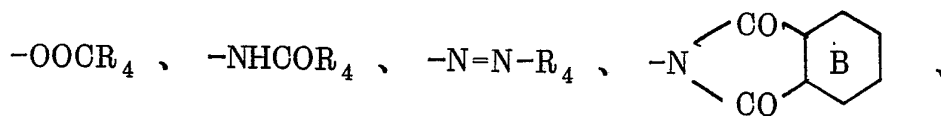
10

ン基又は式(IIIa)



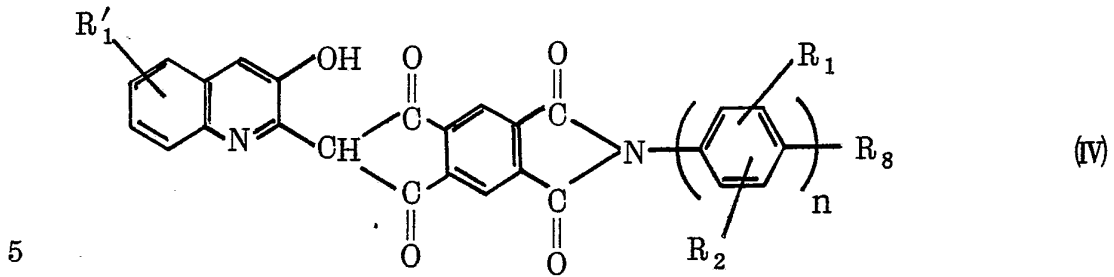
15

で表わされる基である。式(IIIa)中、R₁およびR₂は先に定義したものであり、mは1, 2または3の整数である。R₇は、-COOH、-COOR₄、-CONH₂、-CONHR₄、



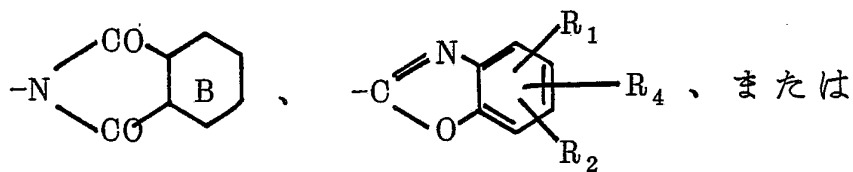
こでR₄および環BはR₁, R₂, -COOHおよび/または -COOCH₃で置換されていてもよいフェニル基、ビフェニル基またはナフタレン基である。)

で表わされるもの、さらに⑤一般式(IV)

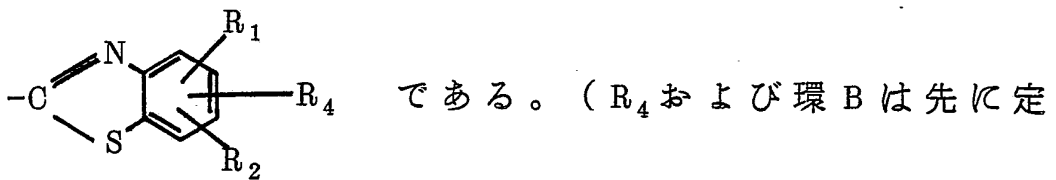


[式(IV)中、 R_1 、 R_2 、および n は先に定義したものであり R_1' は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基であり、 R_3 は水素原子、 $-COOH$ 、 $-COOR_4$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR_4$ 、 $-OOCR_4$ 、 $-NHCOR_4$ 、 $-N=N-R_4$ 、

10



15



義したものである。)]

で表わされるものである。

20 これらの本発明の偏光フィルムに使用する二色性有機色素は、二色性を有すると同時に、実質的に水、有機溶剤および液晶に不溶であることが重要である。ここで「実質的に不溶」であるとは、室温、すなわち約 $25^{\circ}C$ において、該二色性色素が、水、有機溶剤および液晶それぞれに対し 0.05 重量%以下、好ましくは 0.01 重量%以下の溶解性しか有しないことである。

また、こゝで有機溶剤とはアセトン、メチルアルコール、エチルアルコール、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、
5 オージクロルベンゼン、N，N-ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの容易に入手可能な、沸点250℃以下の不活性有機溶媒である。さらに、液晶とは、室温で流動性を持つネマチック相またはスメクチック相を有する液晶、すなわちシツフベース系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、
10 ピリミジン系液晶およびこれらの混合物液晶などである。

以上のように、本発明における重要な構成要素である二色性色素は前記のように有機溶媒および液晶に対し、実質的に不溶であることが必要である。このような特性は本発明における色素が一定の顔料適性を有していることである。したがって、本発明に適用する色素を二色性から選択することが液晶に溶解して、二色性が優れているか否か判定することによつては不可能であることを意味している。すなわち、本発明に適用する二色性色素が偏光フィルム用として好適な程度に優れた二色性を有するか否か判定する手段は必ずしも
20 明確ではなかつた。

本発明では、かゝる色素の簡便、かつ有効な二色性評価手段として、疎水性ポリマーの代表例であるポリ

エチレンテレフタレート中で色素の二色性を測定することにより、本発明に適用する色素の適否の判定法とした。その方法は、極限粘度 0.6 ~ 0.75 を有するポリエチレンテレフタレートのペレットに適当量の色素を均一に混合し、溶融製膜したのち、ガラス転移温度近くもしくはそれ以上の温度で縦方向に少くとも 3 倍以上自由幅延伸して得られるフィルムを試料として、可視光領域範囲内最大吸収波長での色素の 2 色比を測定する方法である。本発明に適用する二色性色素は、このような方法で測定した二色比が 7 以上のものである。このような色素がポリエチレンテレフタレートをはじめとする芳香族ポリエステル系ポリマーおよびその他の疎水性ポリマーをフィルム基材とする偏光フィルム用色素として適している。

15 以上のように、本発明において適用する二色性色素について、その二色比の測定法および二色比の判定基準を見出した。

このような方法および基準によつて、従来、顔料適性を有する色素であつても偏光フィルム用として十分な程度に高い二色性を有しているか否かの判定さえ困難であつた色素を、容易に選択できるばかりでなく、優れた偏光性を有し、かつ耐湿性および耐熱性等の耐久性に優れた偏光フィルムを提供する。

本発明の色素について、更に詳細に説明すれば次の

通りである。

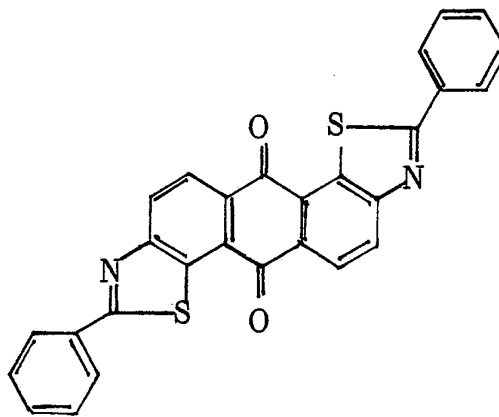
すなわち、第 1 のグループは、公知の建築染料および有機顔料から選択される。すなわち有機合成化学協会編「新版染料便覧」(昭和 45 年 7 月 20 日丸善発行) 683 ~ 721 頁および 977 ~ 1109 頁に記載のもの、および細田豊著「染料化学」(第 5 版、昭和 43 年 7 月 15 日、技報堂発行) 250 ~ 336 頁および 697 ~ 759 頁記載の染顔料から選択されるものであり、水不溶で比較的大分子量の色素であるところ
5
10
に共通の特性を有する。このグループに属する二色性色素の代表例を表 1 に示す。

表 1

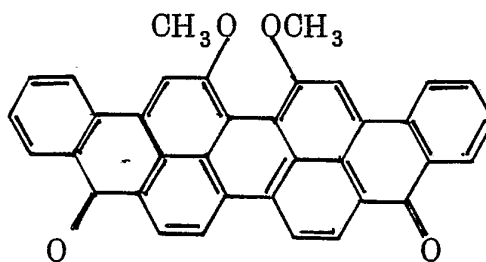
色素番号

色素構造式

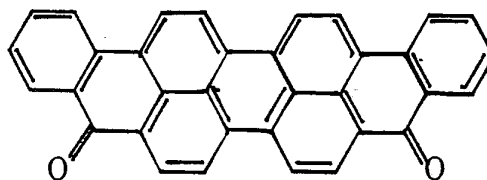
1-1



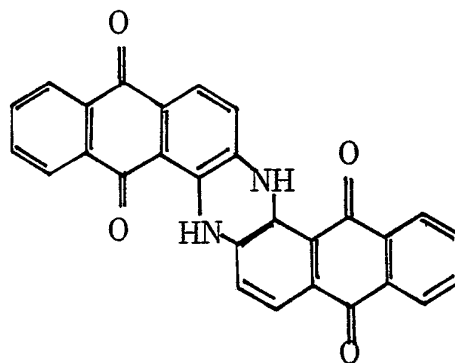
1-2



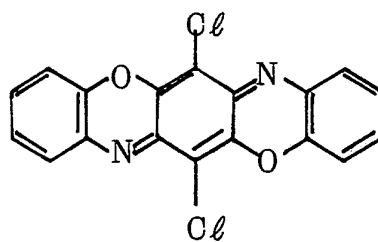
1-3



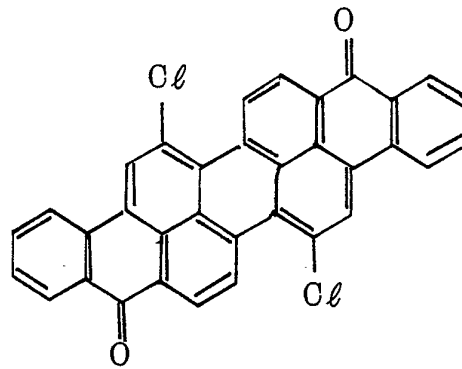
1-4



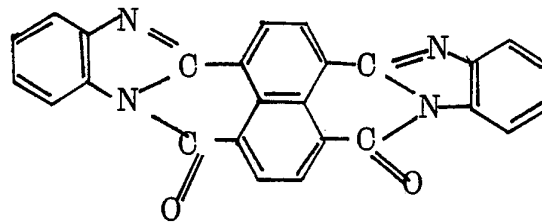
1-5



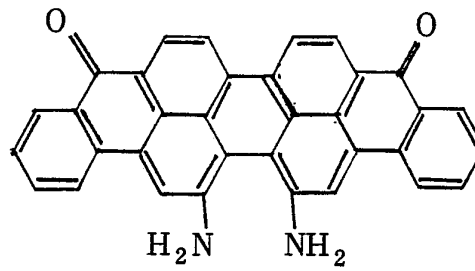
1-6



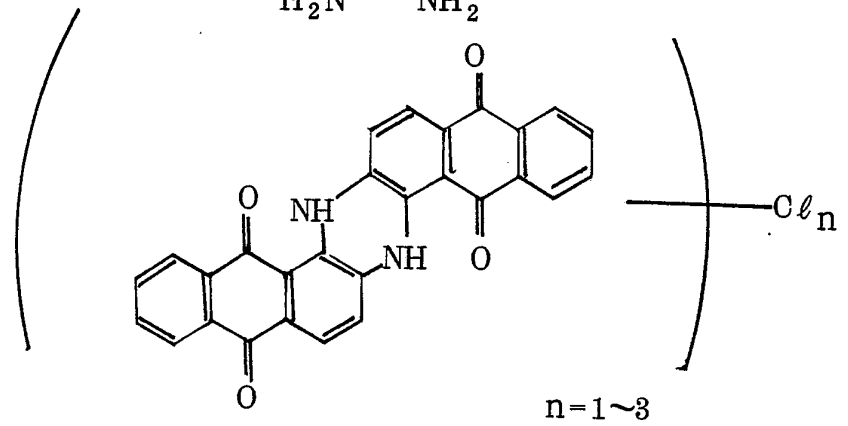
1-7



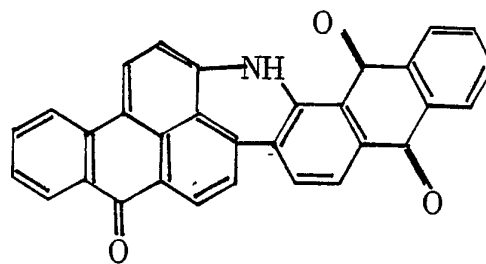
1-8



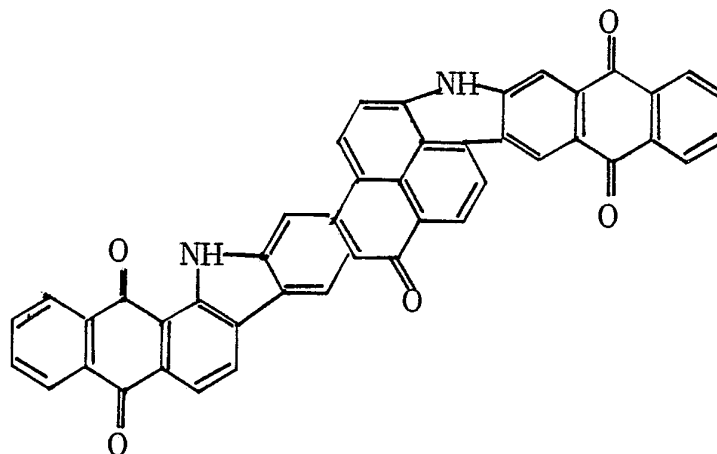
1-9



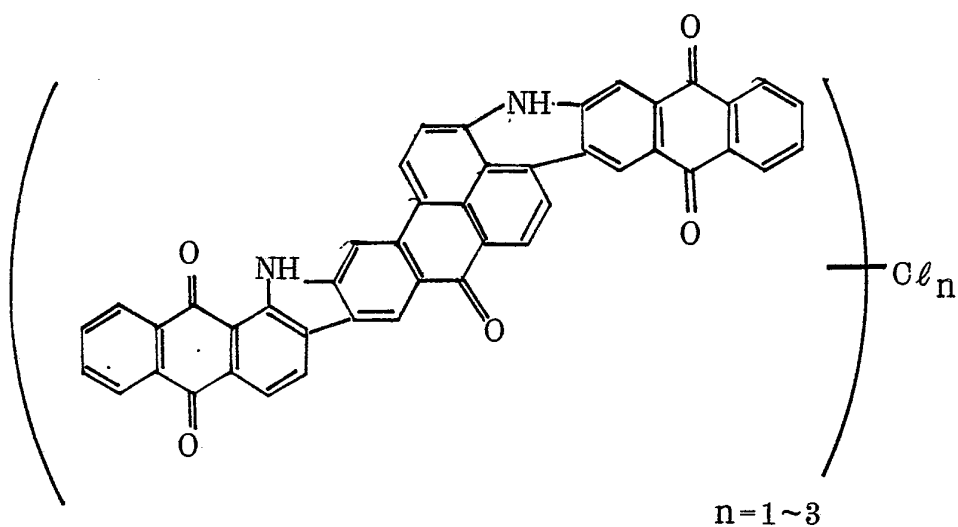
1-10



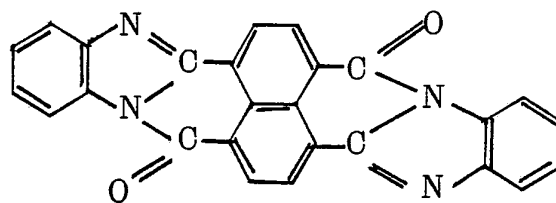
1-11



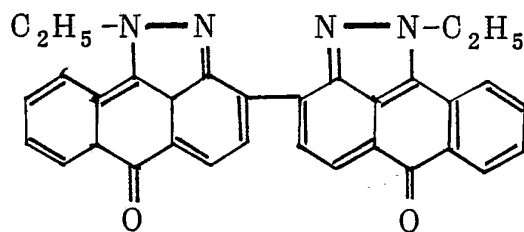
1-12



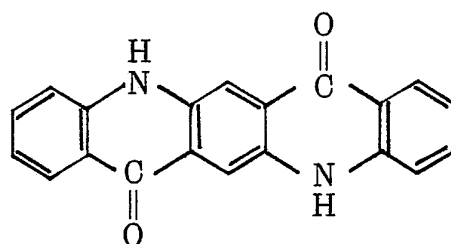
1-13

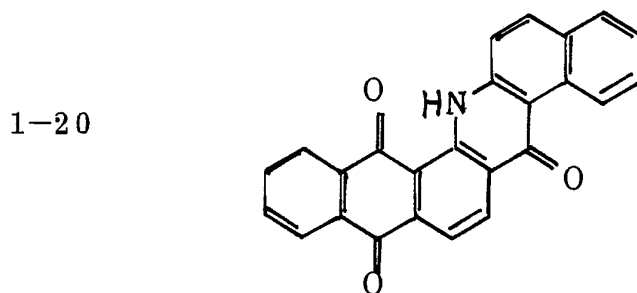
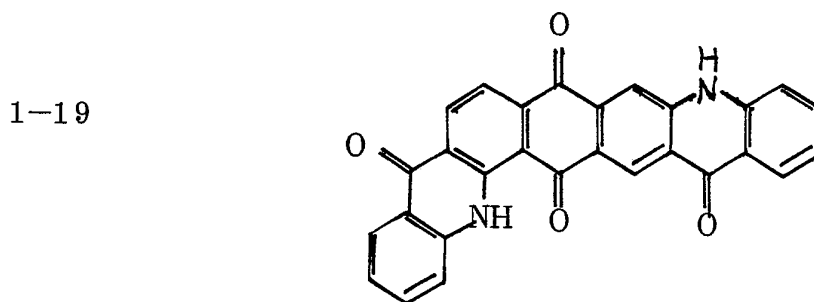
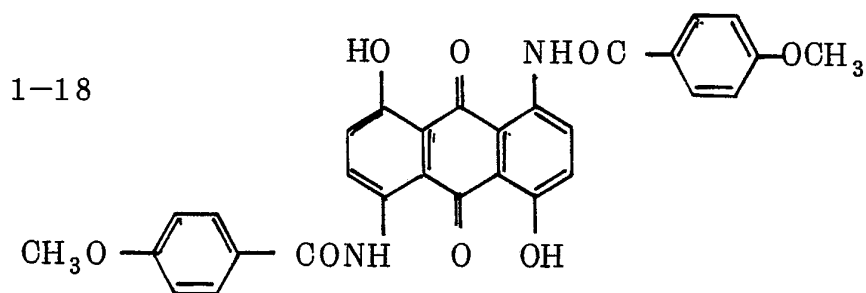
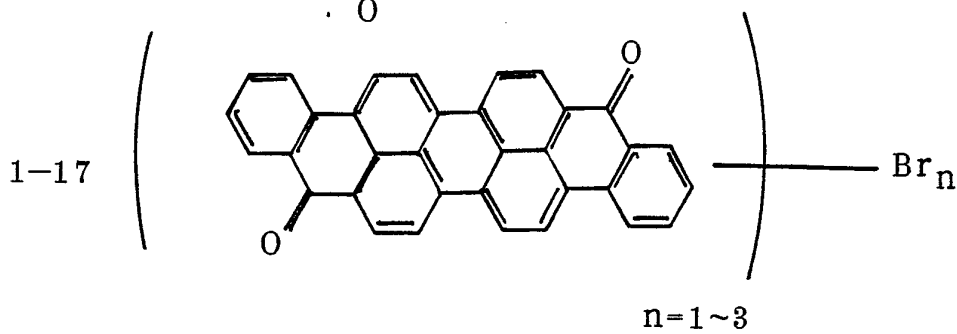
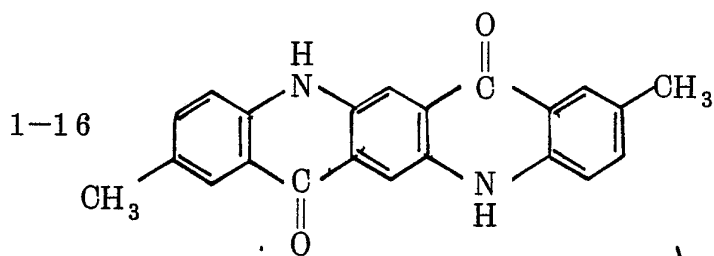


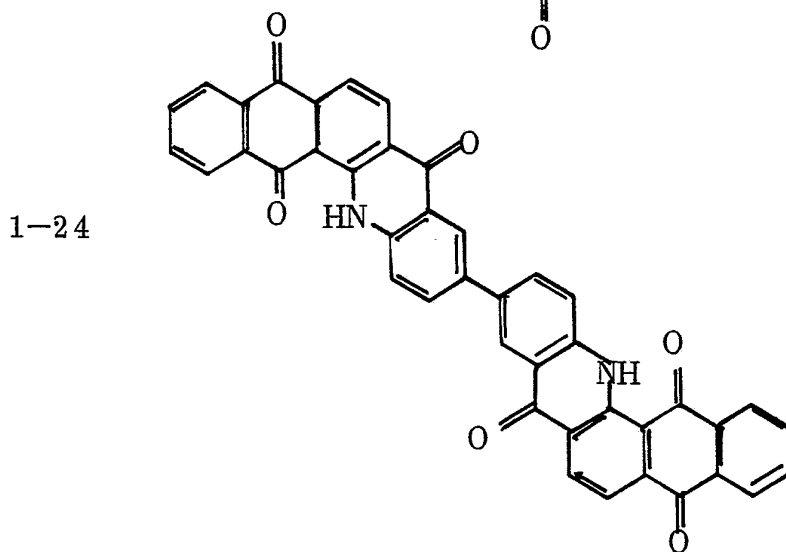
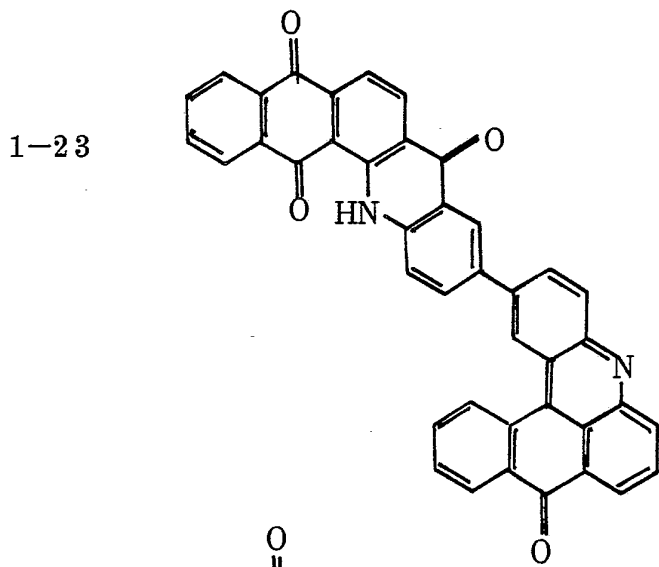
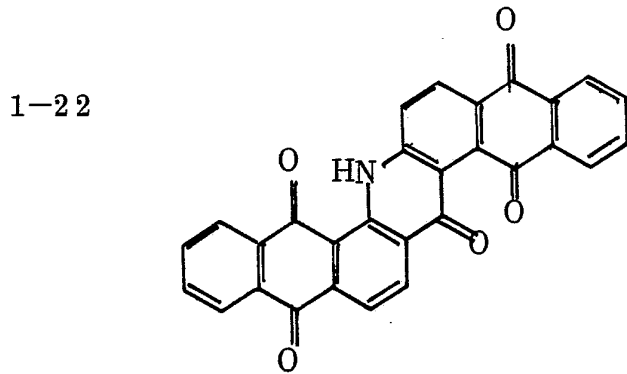
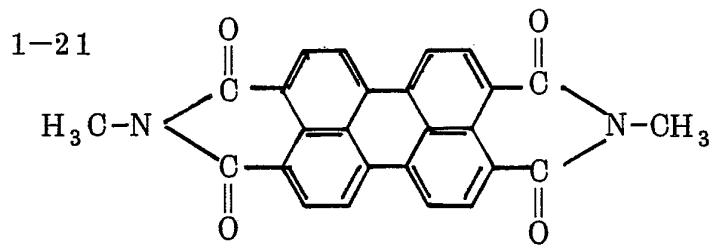
1-14

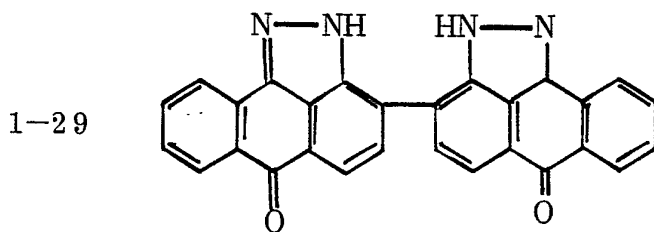
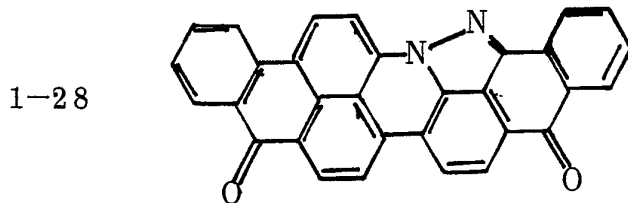
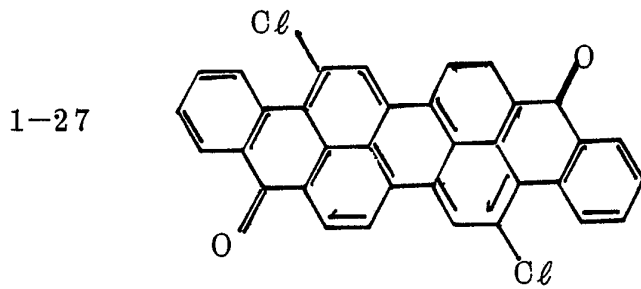
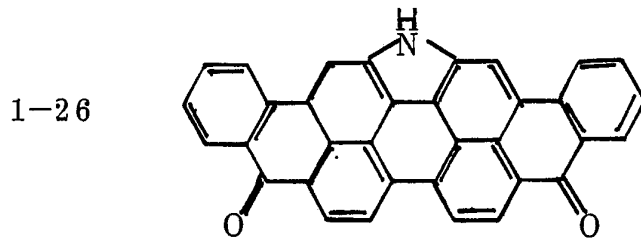
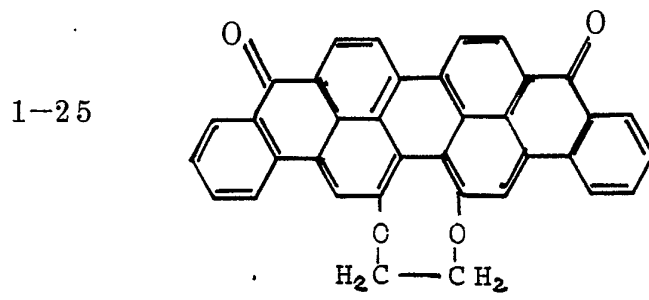


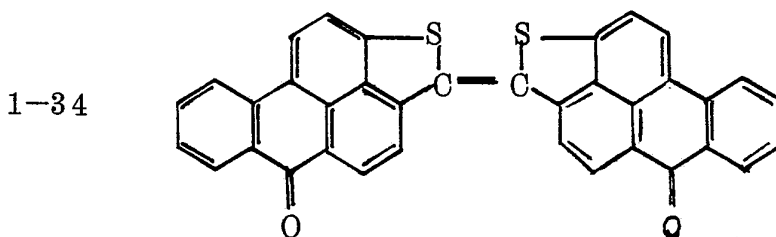
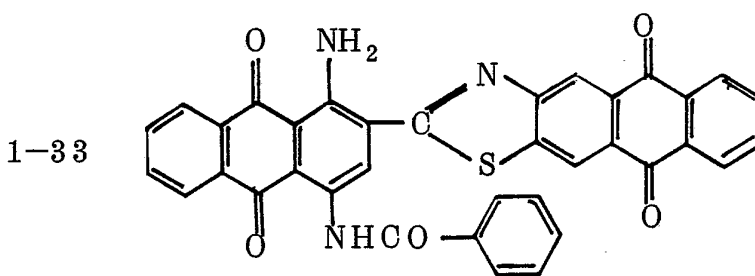
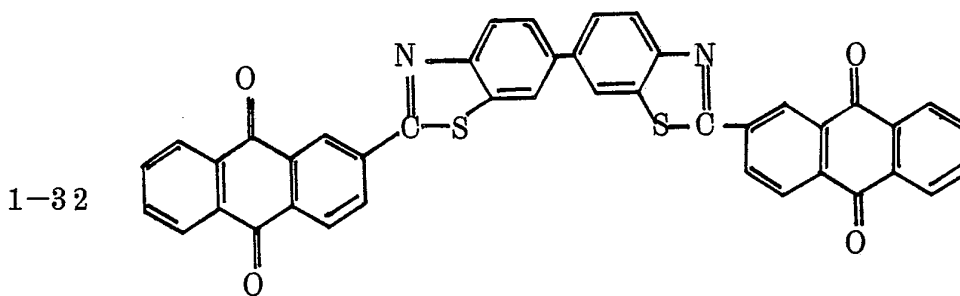
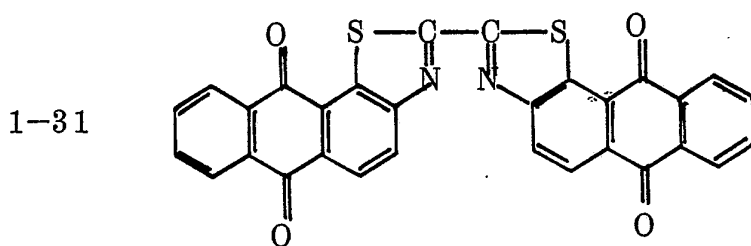
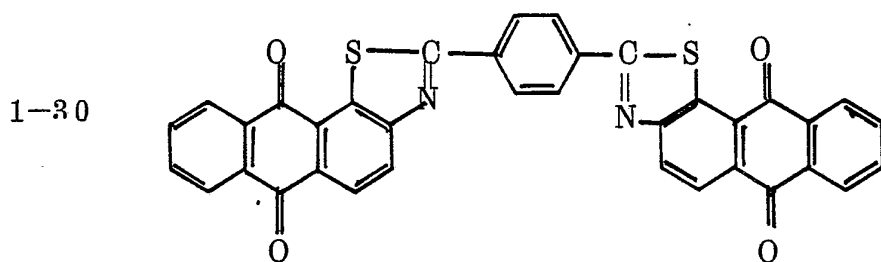
1-15

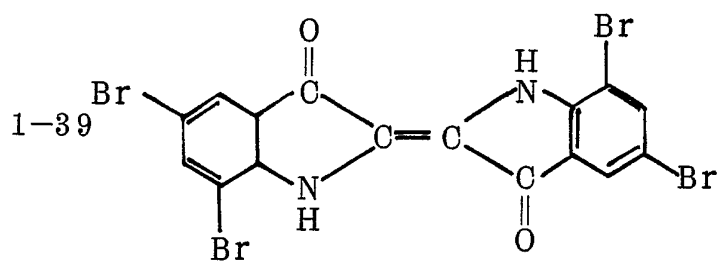
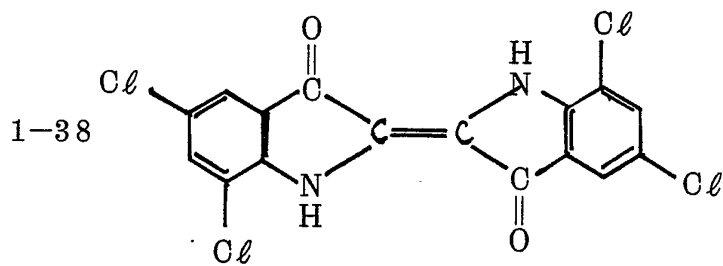
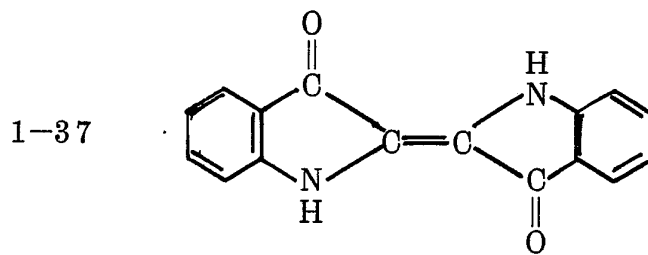
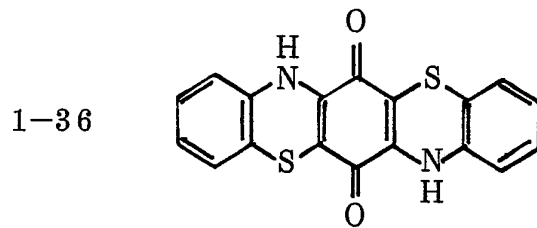
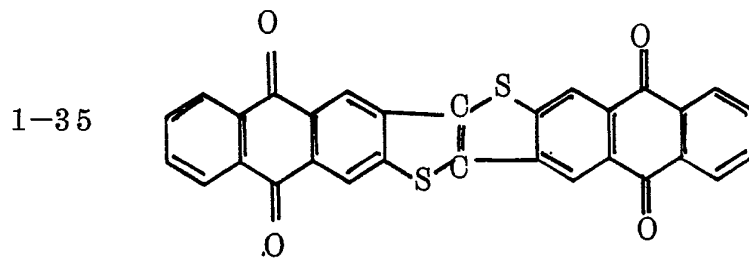


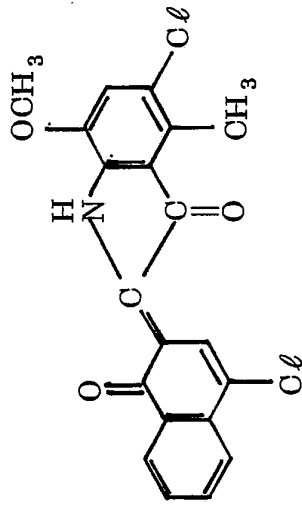




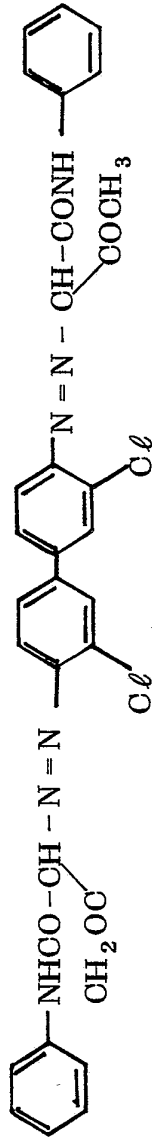




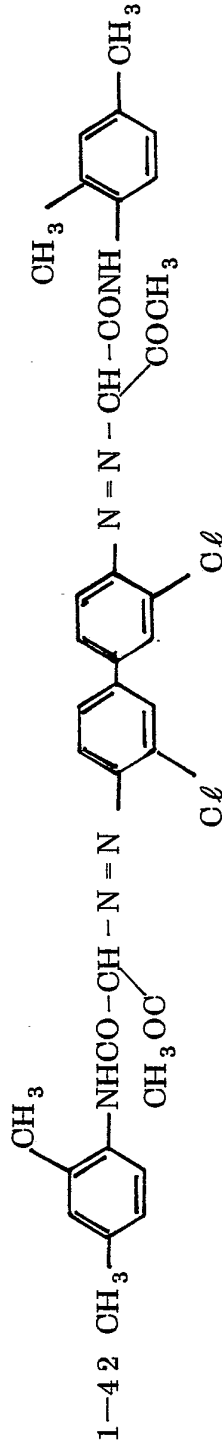




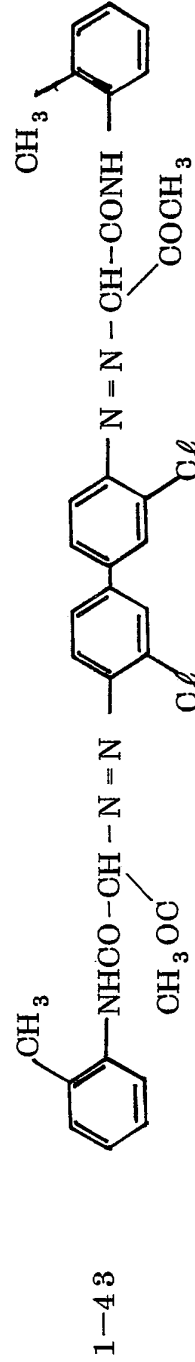
1-40



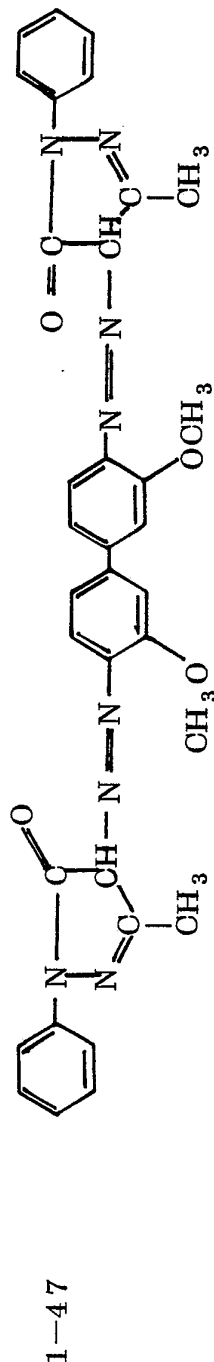
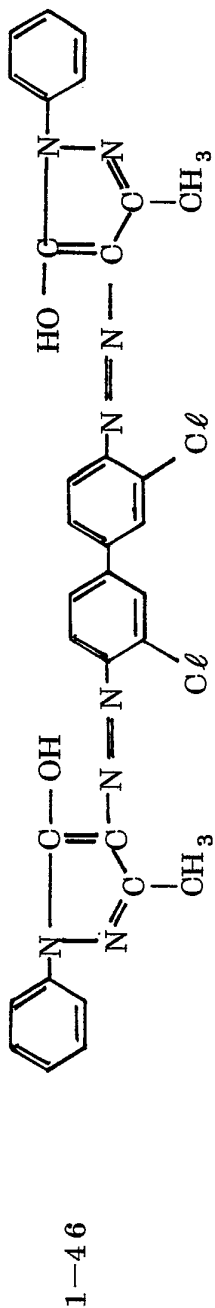
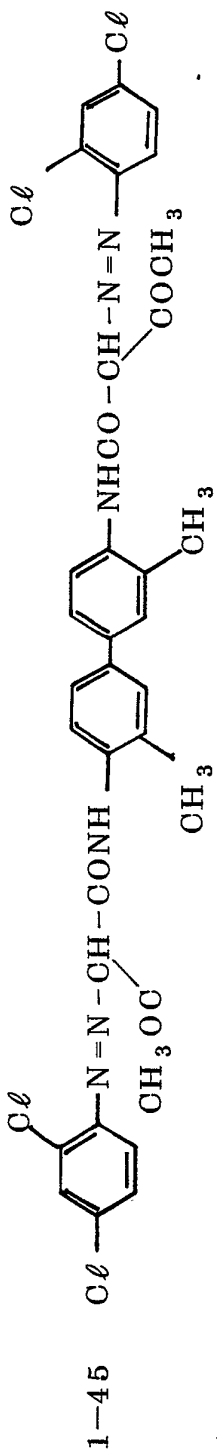
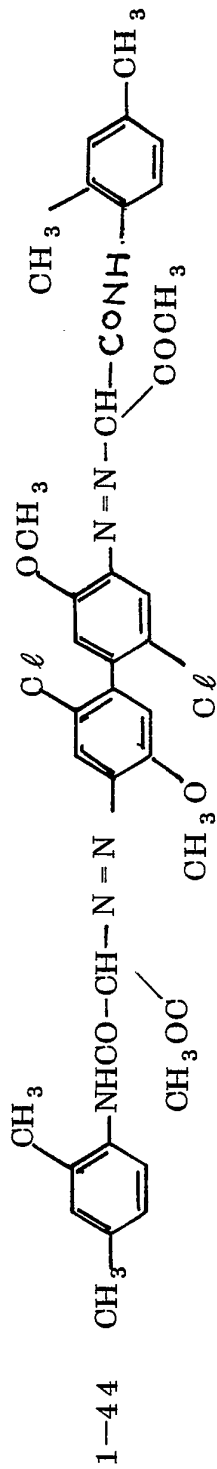
1-41

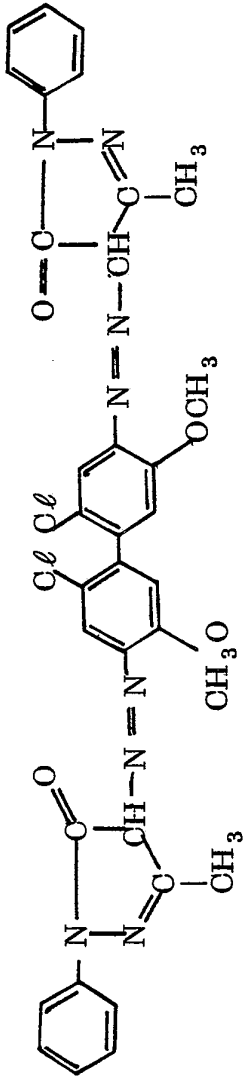


1-42



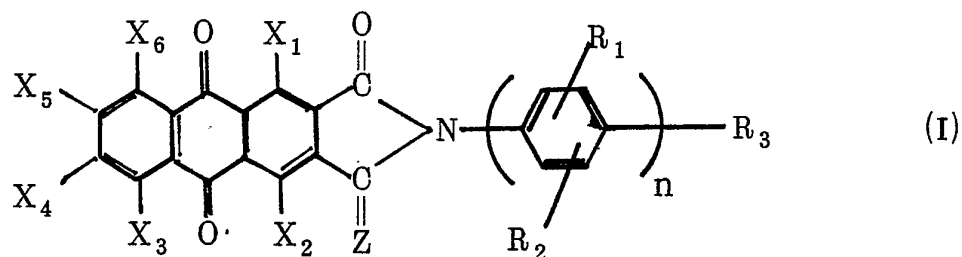
1-43





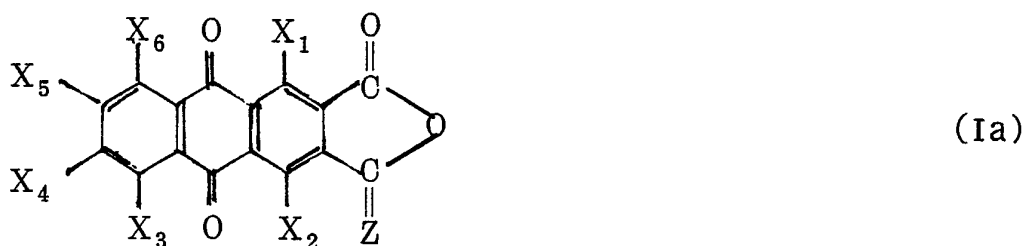
1-48

第 2 のグループは、一般式 (I)

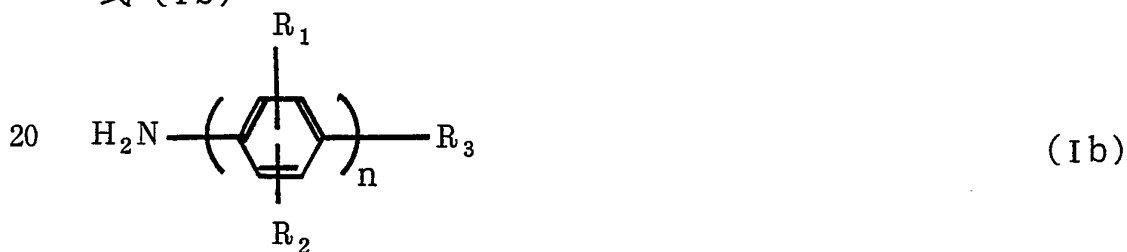


[式 (I) 中、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , Z , R_1 , R_2 , R_3 および n は既に定義した。] で表わされる新規構造を有する色素である。

この一般式 (I) で表わされる色素は公知の方法、例えば特公昭 4 1 - 3 7 1 0 等に準ずる方法を用いて合成
10 できる。代表的には一般式 (Ia)



[式 (Ia) 中、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 および Z は一般式 (I) 中と同様である] で表わされる化合物と、一般式 (Ib)



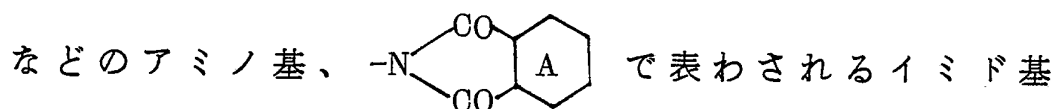
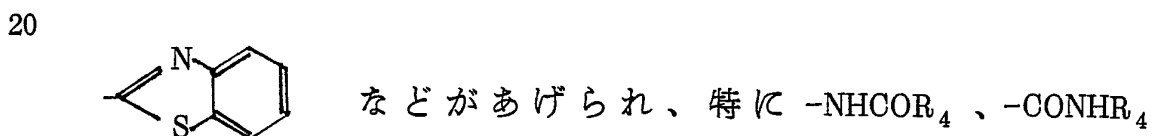
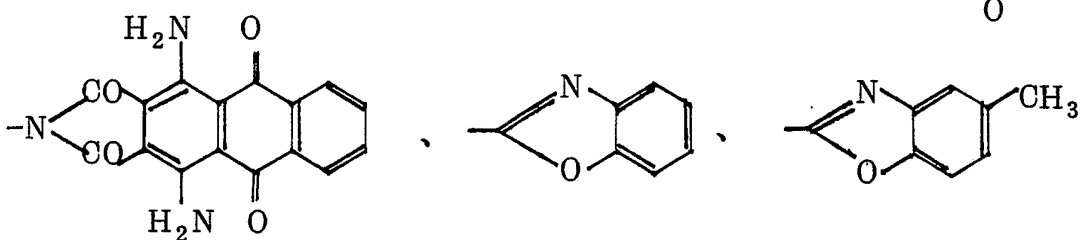
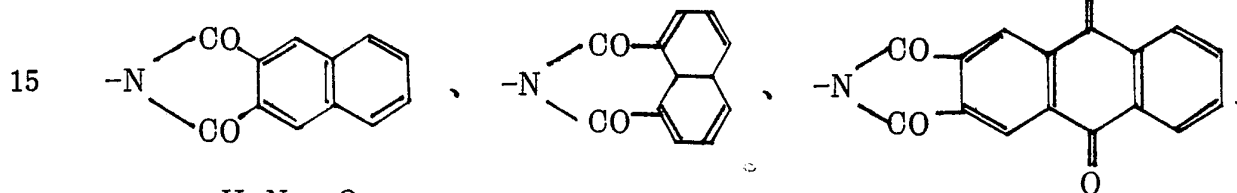
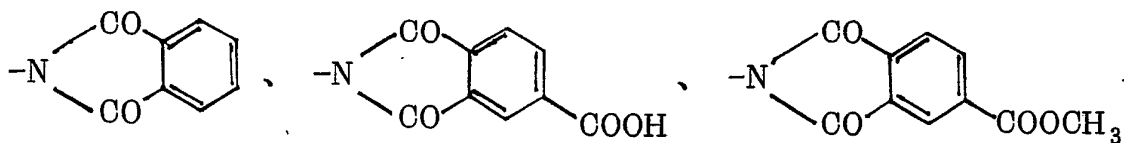
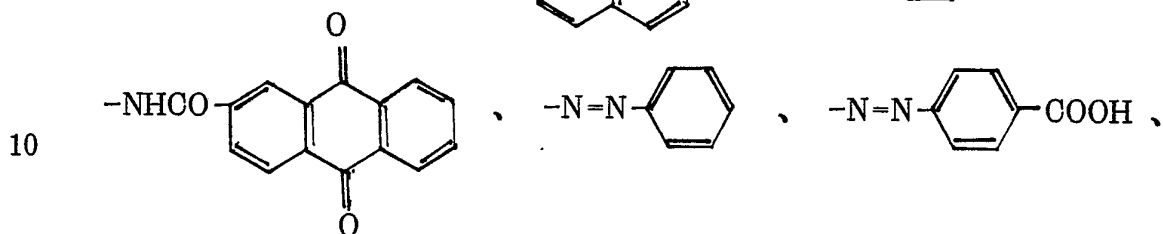
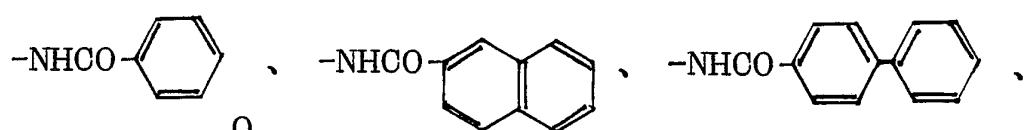
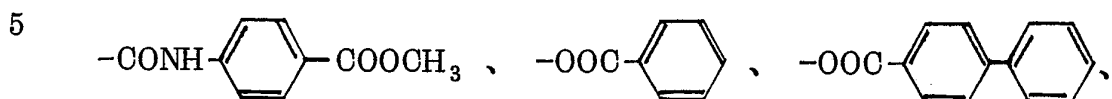
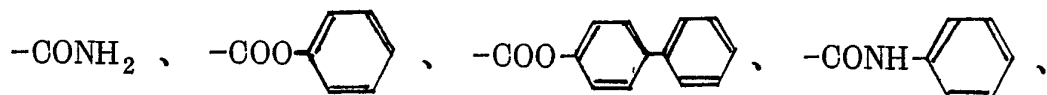
[式 (Ib) 中、 R_1 , R_2 , R_3 および n は一般式 (I) 中と同様である。] で表わされる化合物をメタノール、エタ

ノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセルソルフ、エチルセルソルフ等のアルコール類、またはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、N, N - ジメチルホルムアミド等の有機溶剤中で加熱反応することによつて、一般式(I)の化合物を得ることが出来る。その他公知の単位反応を種々組合せて、一般式(I)の化合物を得ることもできる。

一般式(I)で表わされる化合物は、いずれも本発明の偏光フィルム用色素としての要件を満たす優れた性質を有している。一般式(I)において、 X_1 , X_2 , X_3 および X_6 の好ましい例としては、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基などが例示される。特に、 X_1 と X_2 または X_3 と X_6 または X_1 , X_2 , X_3 と X_6 が同時にそれぞれ独立してヒドロキシ基、アミノ基またはメチルアミノ基であるとき偏光性の著しく高い色素が得られる。このとき X_4 および X_5 は水素原子であることが好ましい。また Z は酸素原子、イオウ原子およびイミノ基の中から適宜選択されるが、偏光性の面から特に酸素原子、イオウ原子が好ましい。一般式(I)で表わされる化合物は偏光フィルム用色素として置換基 R_3 の選択において最も特徴付けられる。すなわち、置換基 R_3 の選択によつて特に高い初期偏光性および長期間

安定した偏光性を保持する偏光フィルム用色素となる。

置換基 R_3 のうち好ましい具体例としては、 $-\text{COOH}$ 、



およびベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基を

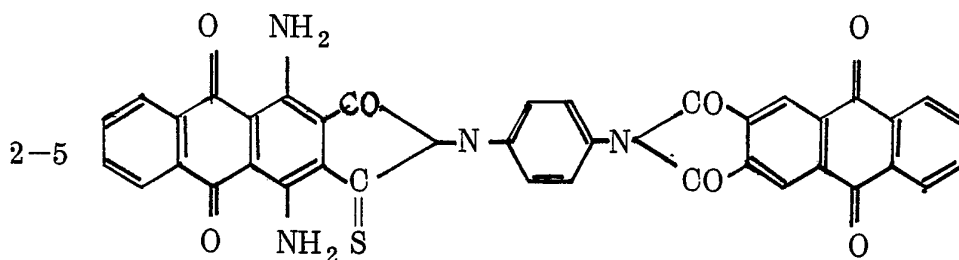
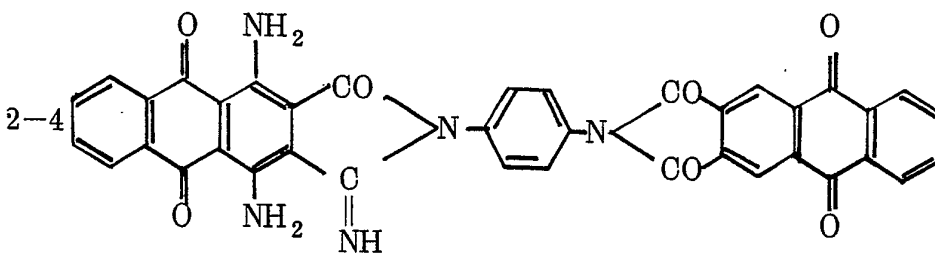
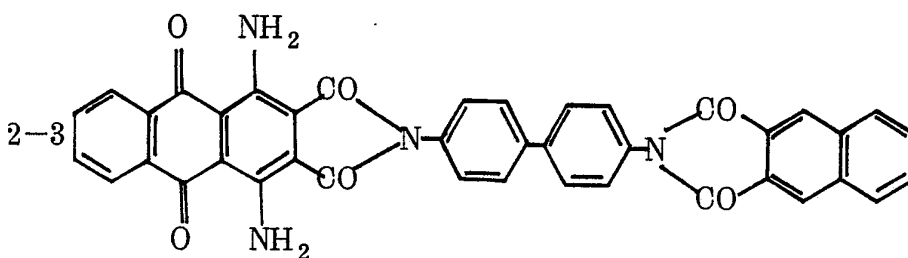
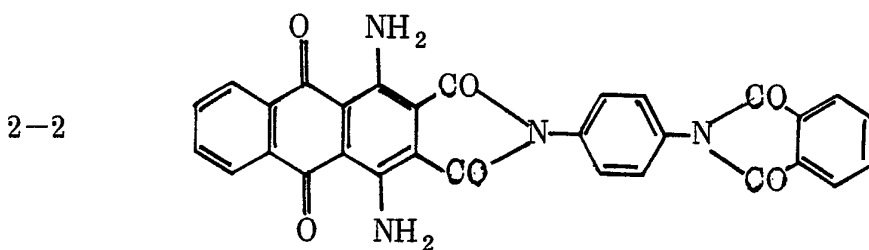
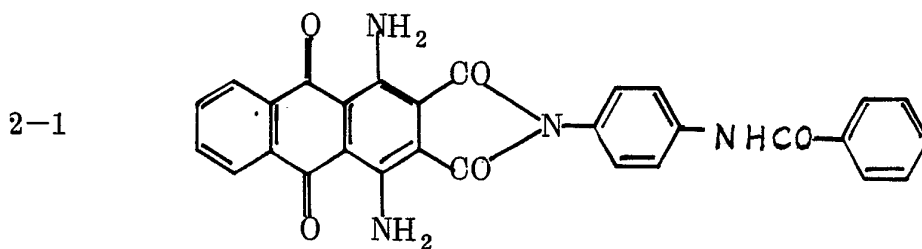
含むものが好ましい。

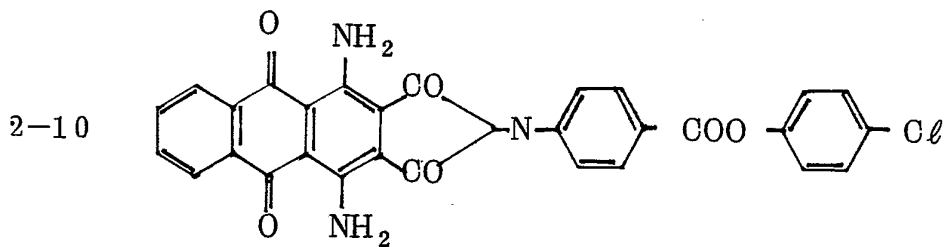
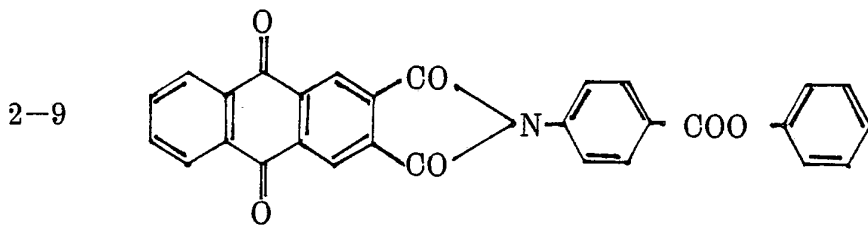
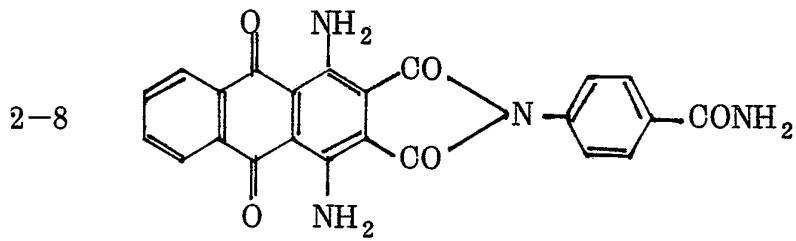
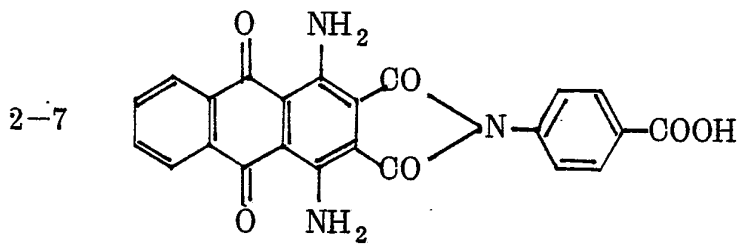
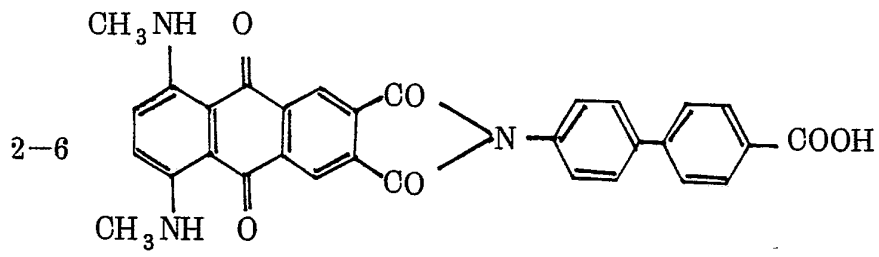
また、偏光フィルム用色素としては、 $n = 2$ のものが特に好ましい。

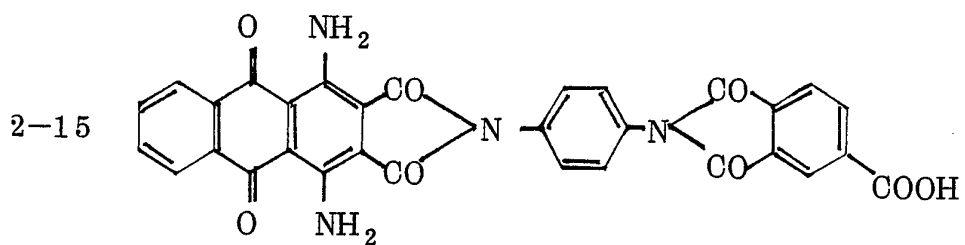
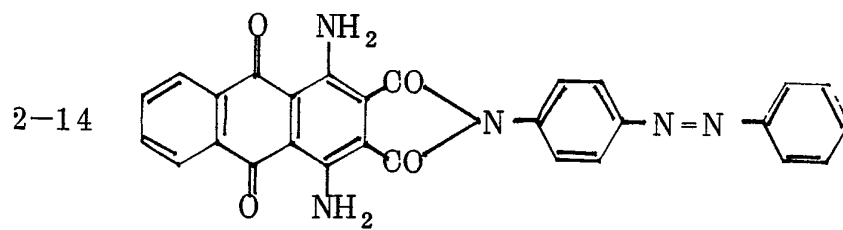
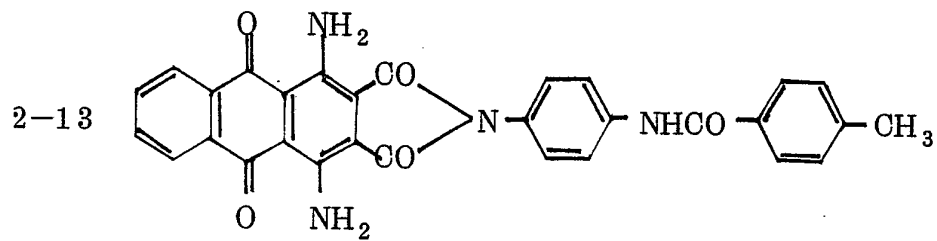
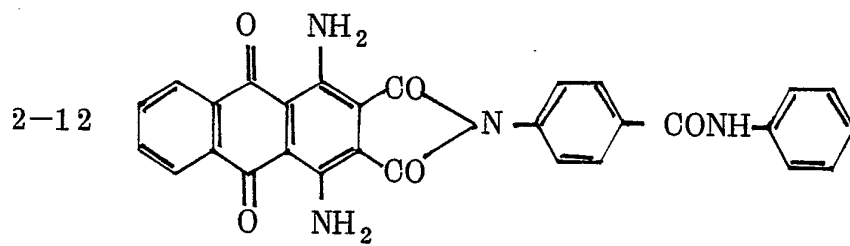
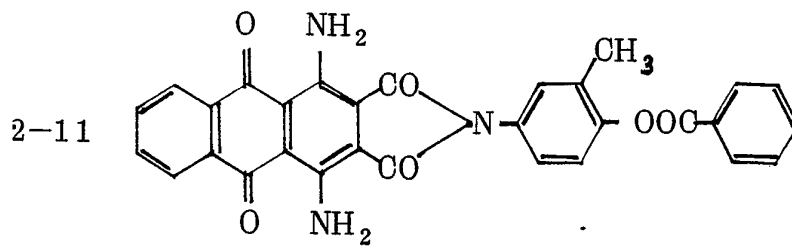
第 2 のグループに属する二色性色素の代表例を表 2
5 に示す。

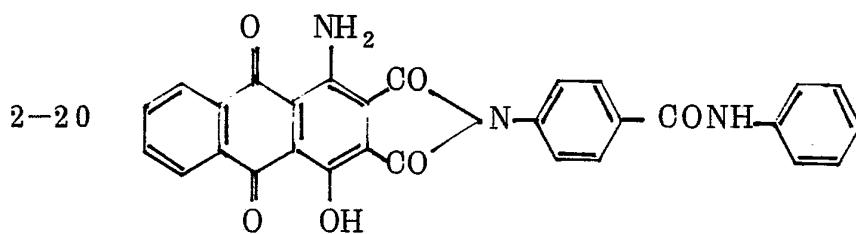
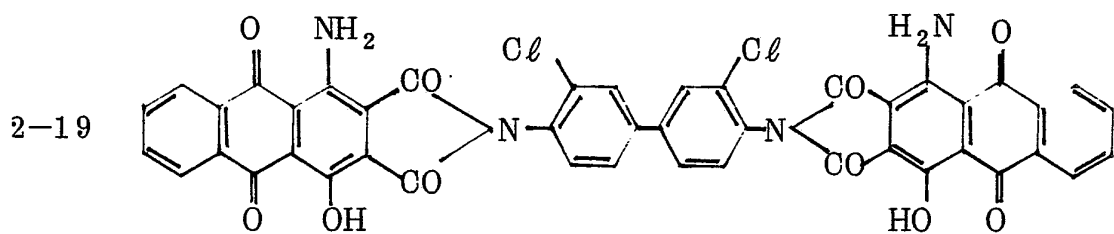
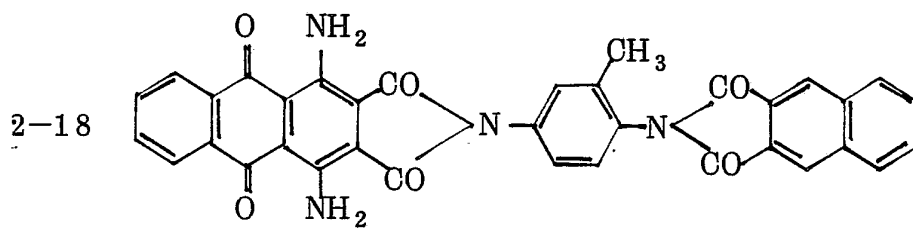
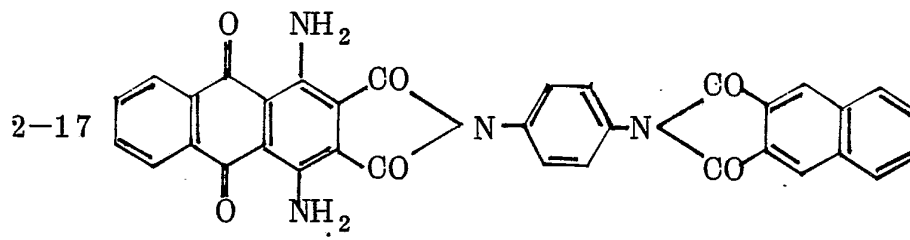
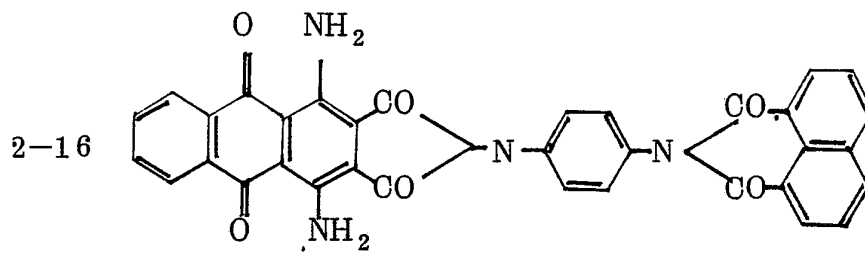
色素番号

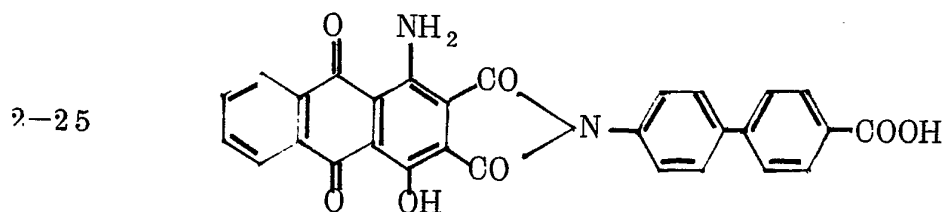
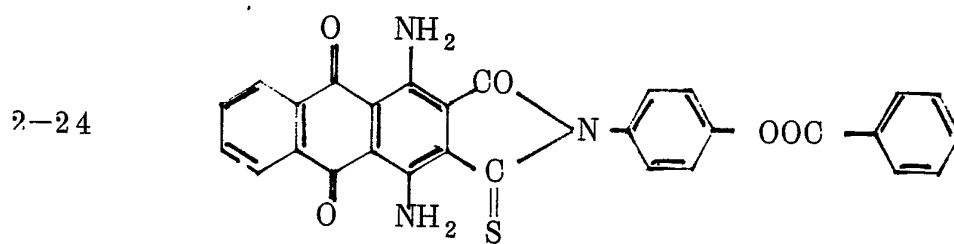
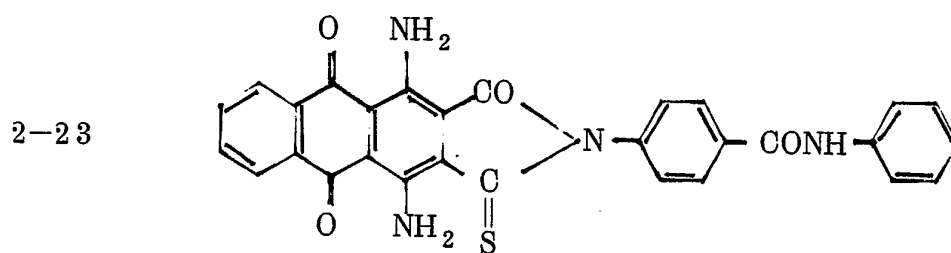
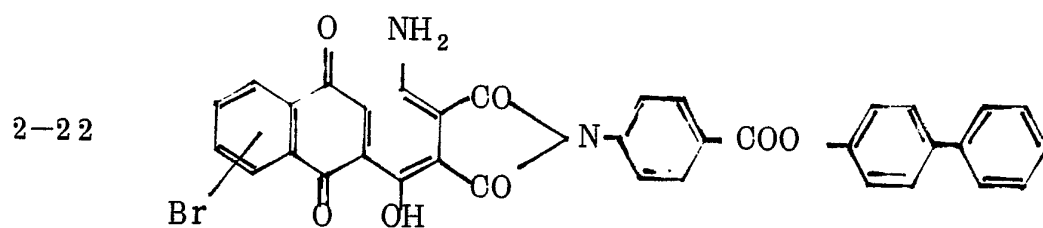
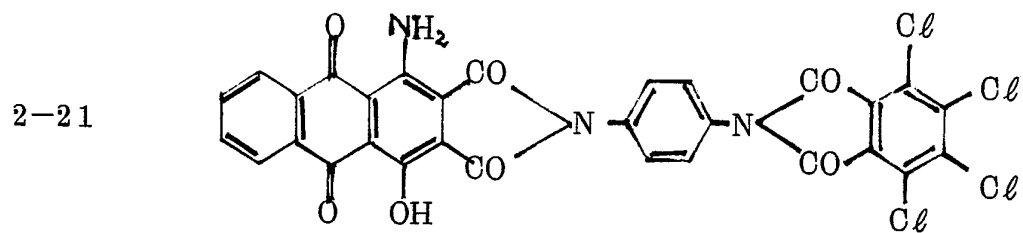
色素構造式

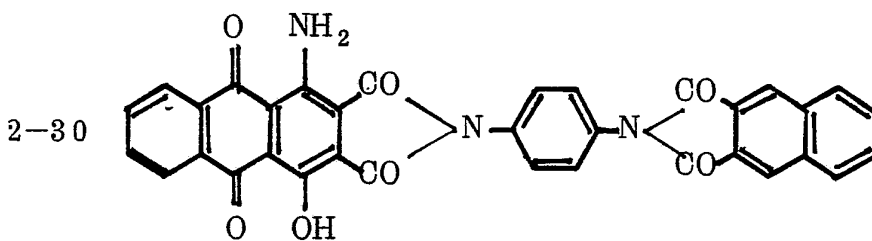
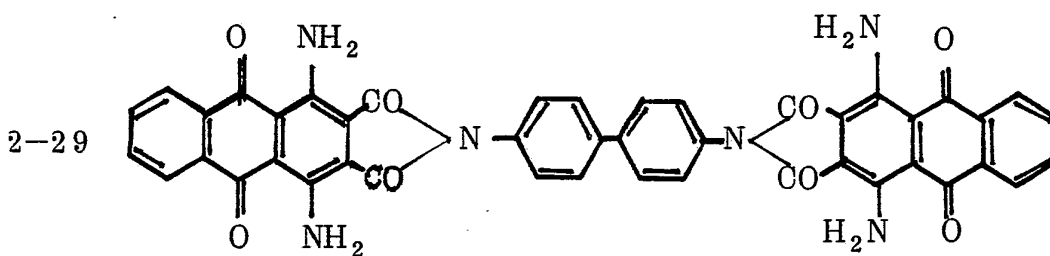
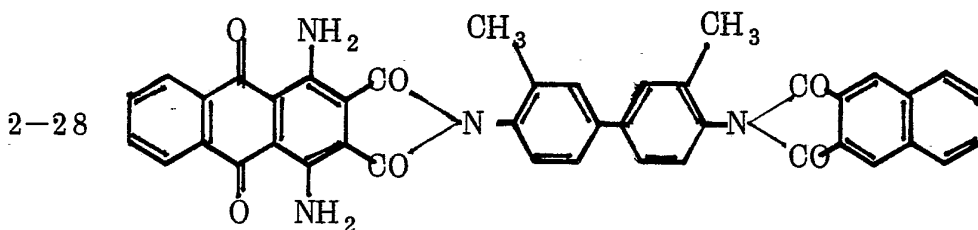
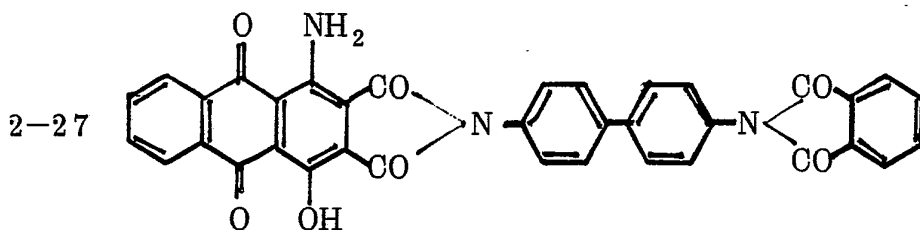
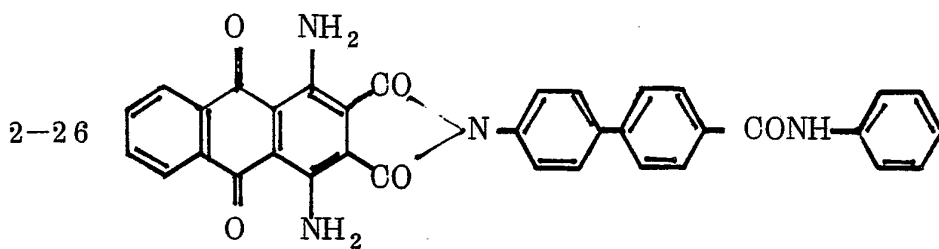


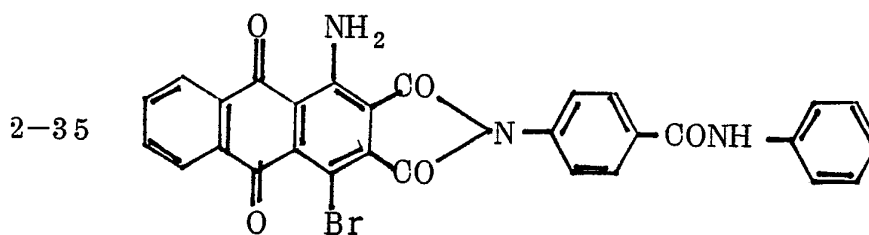
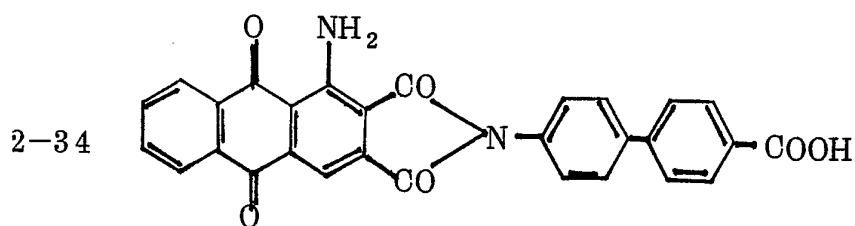
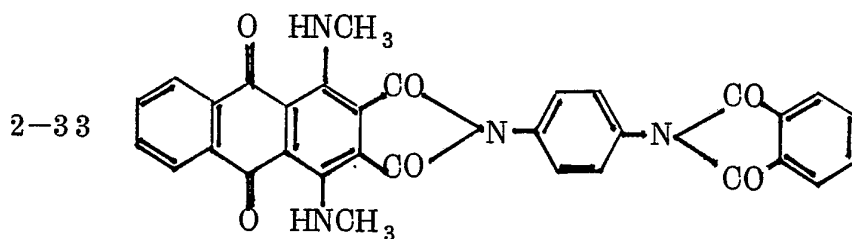
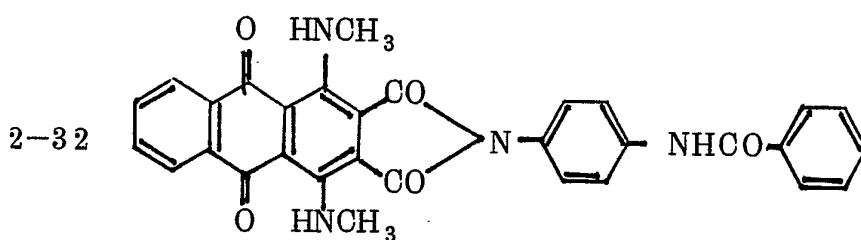
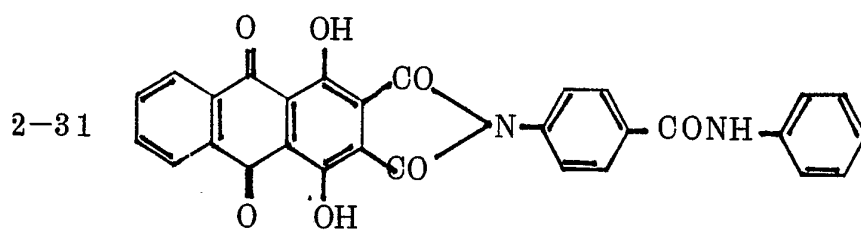


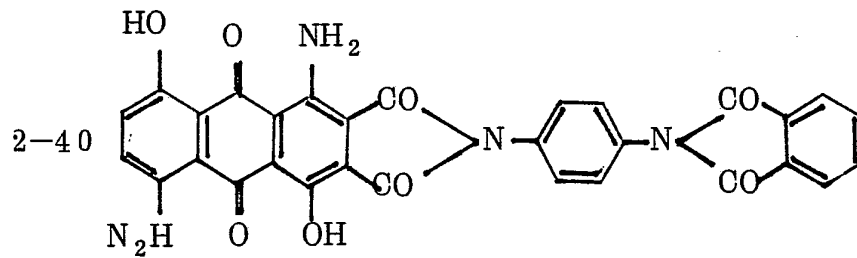
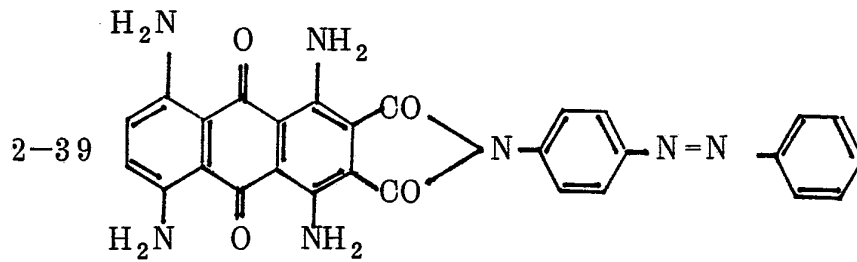
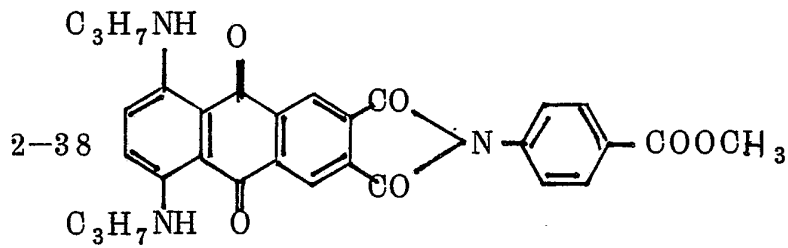
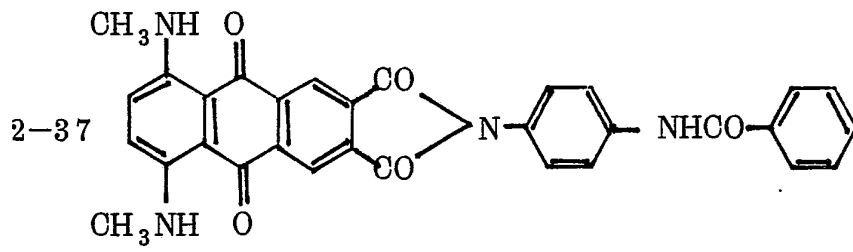
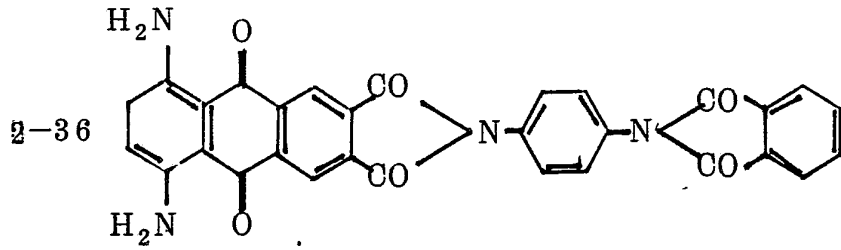


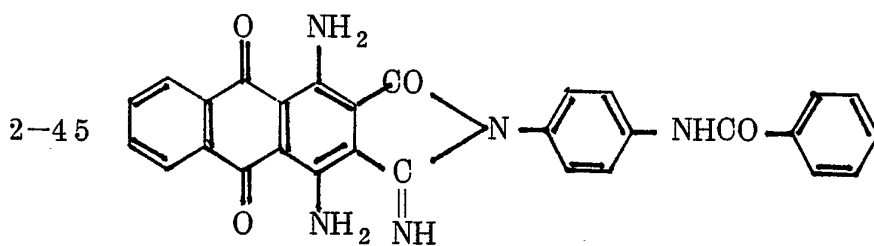
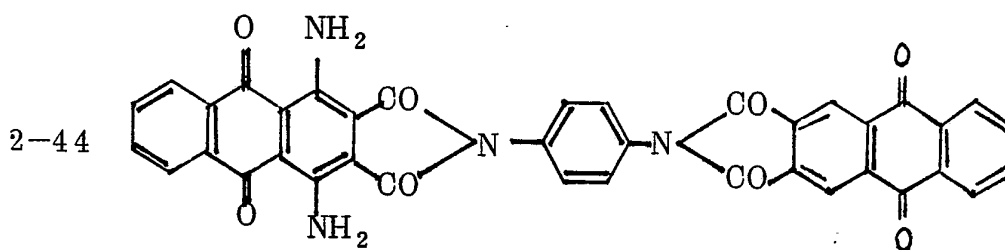
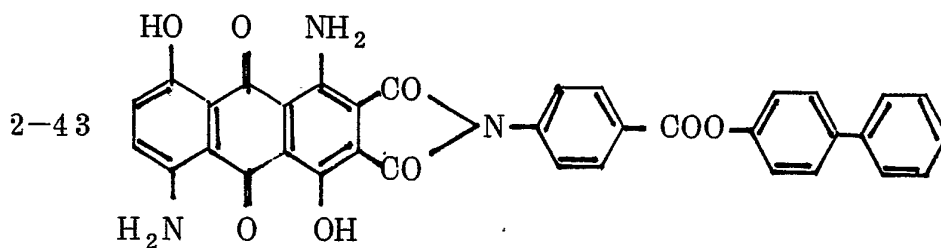
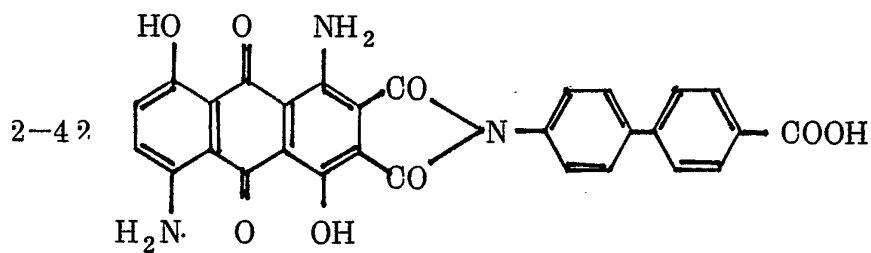
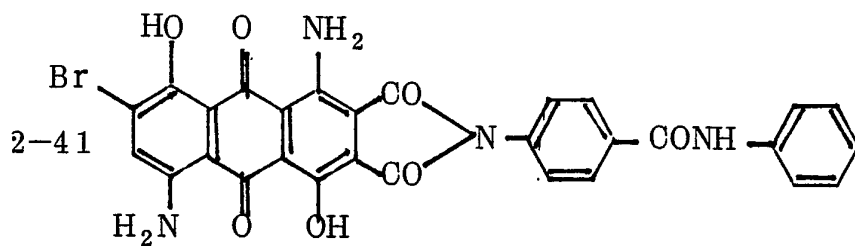


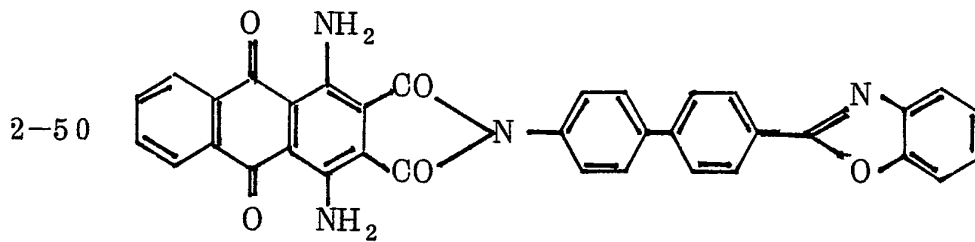
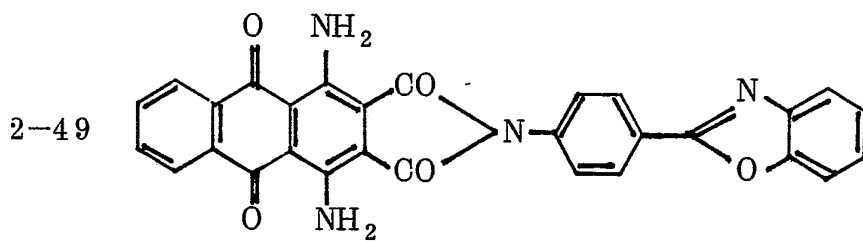
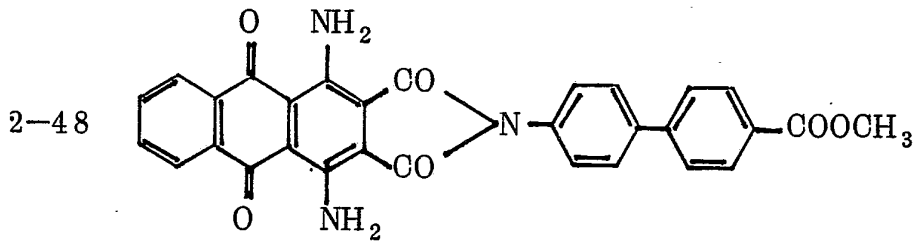
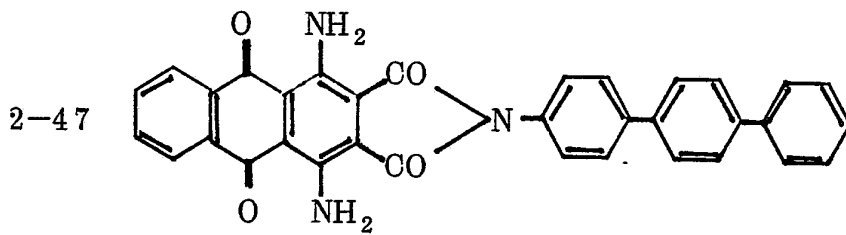
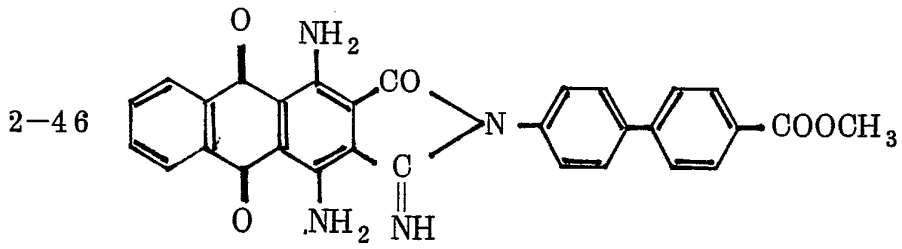


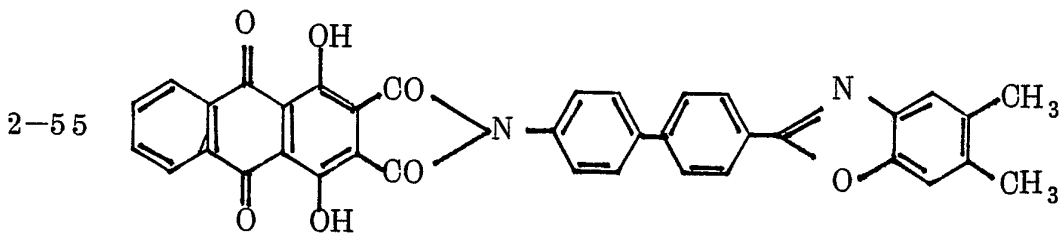
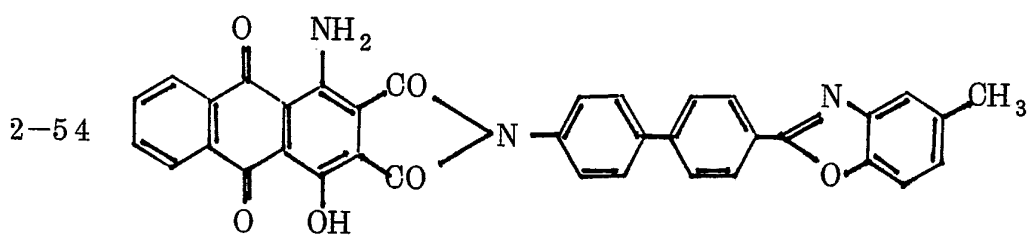
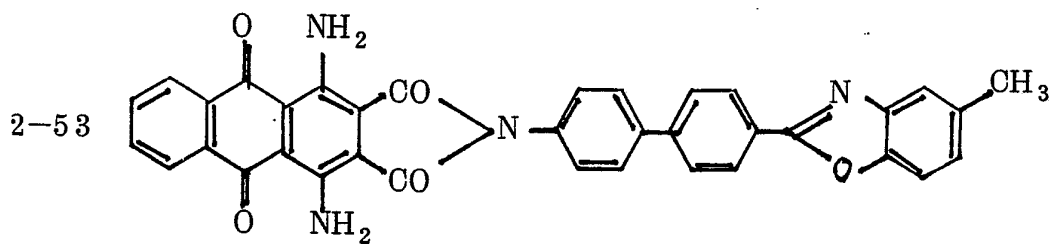
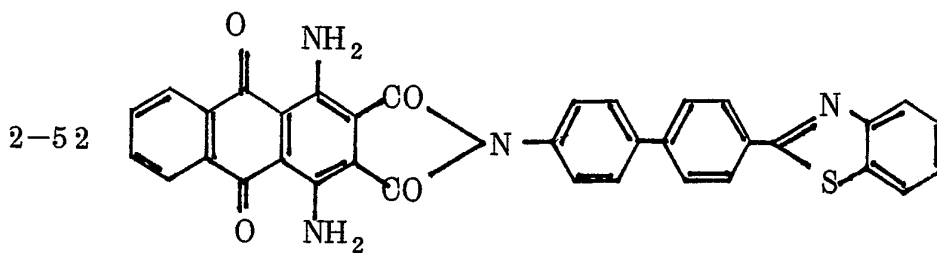
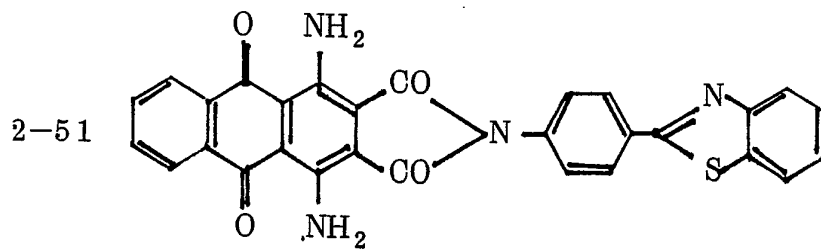


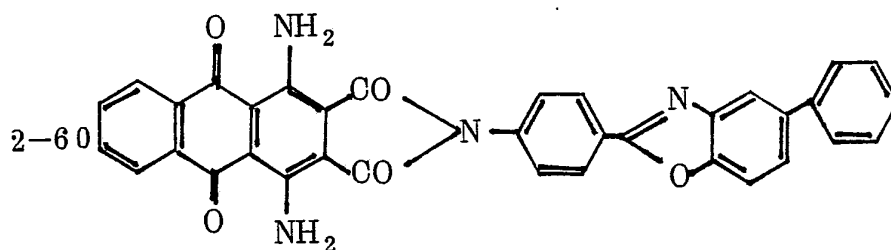
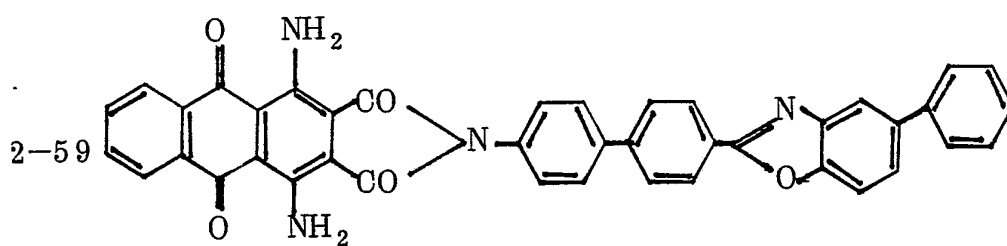
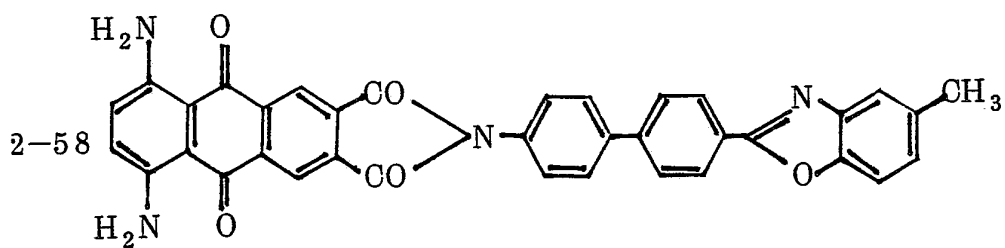
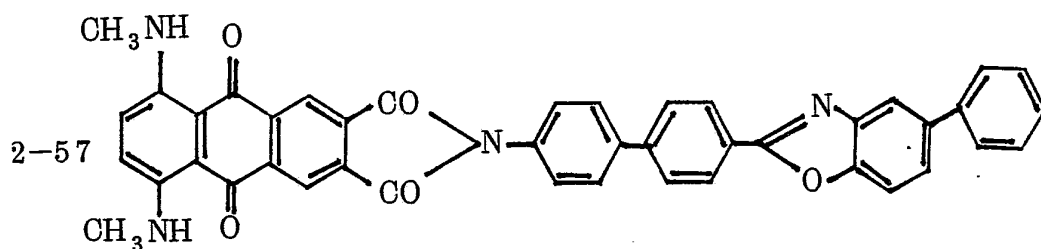
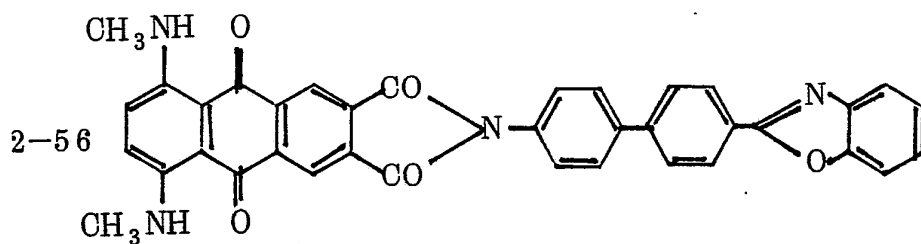




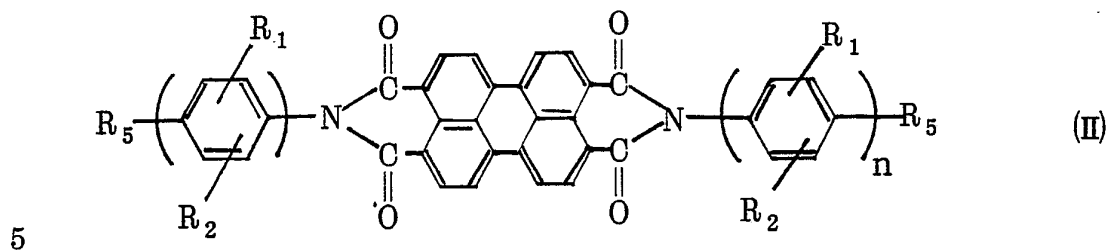






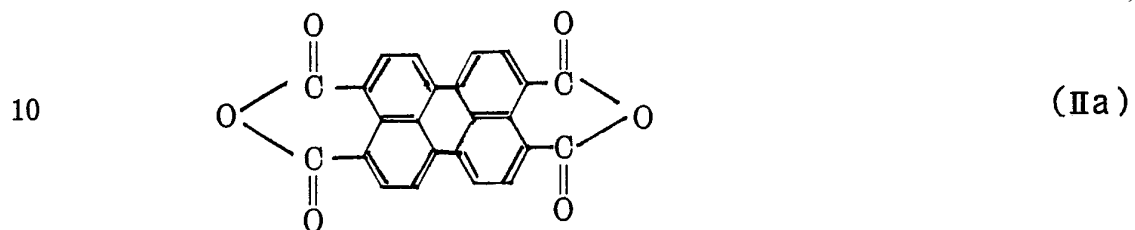


第 3 のグループは一般式(II)

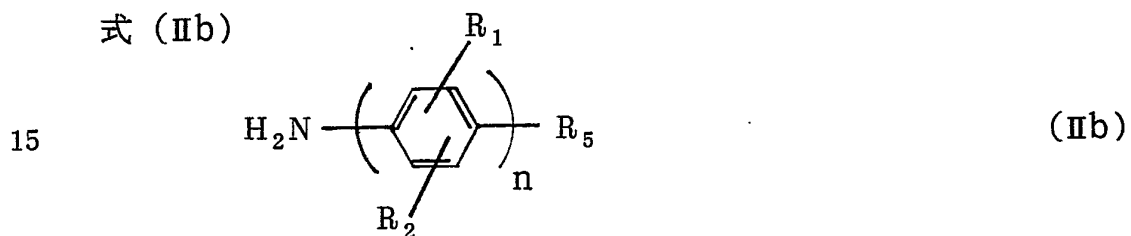


〔式(II)中、 R_1 、 R_2 、 R_5 および n は既に定義した〕で表わされる色素である。

この一般式(II)で表わされる色素は、式(IIa)



で表わされるペリレンテトラカルボン酸無水物と一般式(IIb)



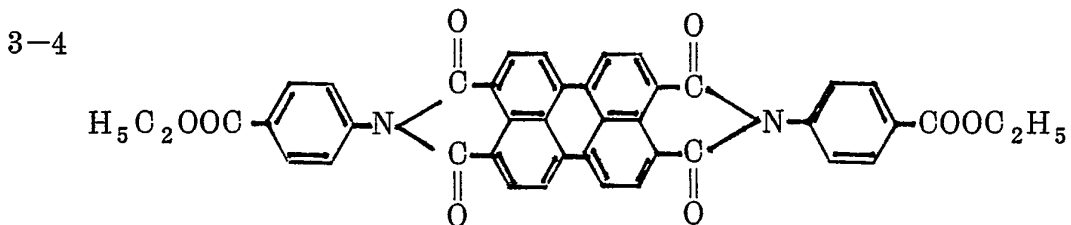
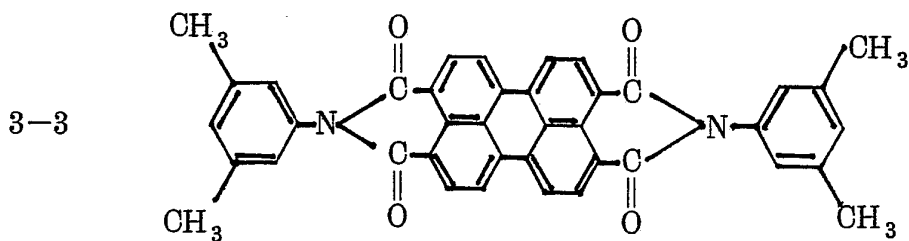
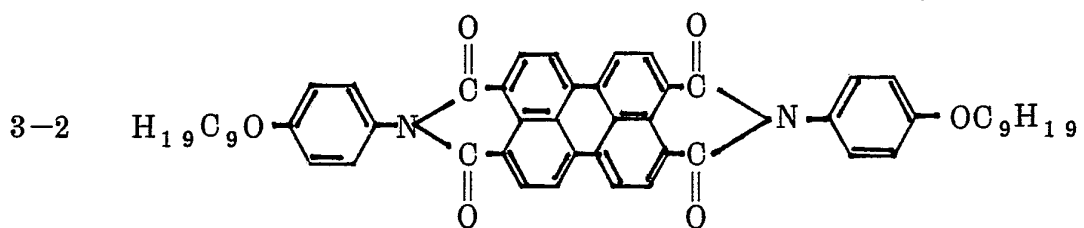
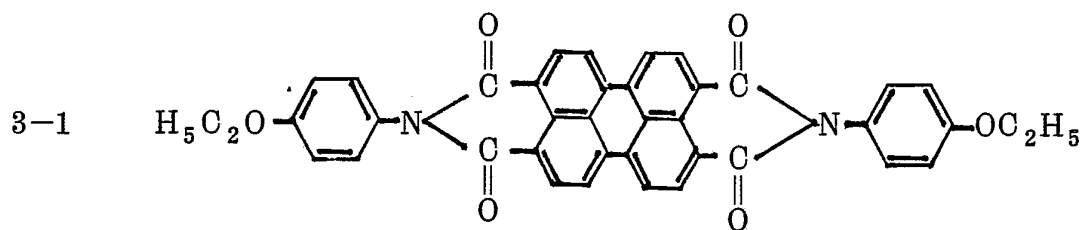
〔式(IIb)中、 R_1 、 R_2 、 R_5 および n は先に定義したものと同一である〕で表わされる芳香族アミン類をニトロベンゼンのような不活性溶媒中、煮沸する方法等で容易に合成出来る。

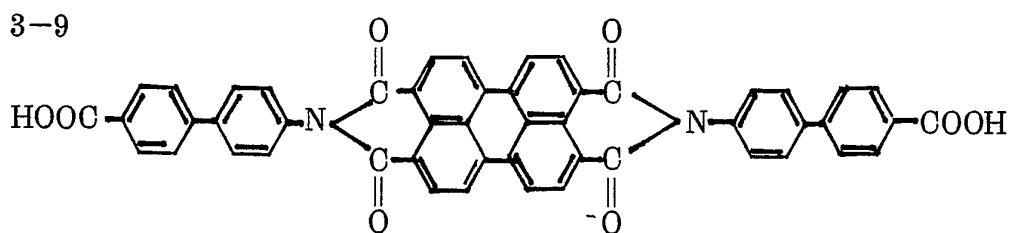
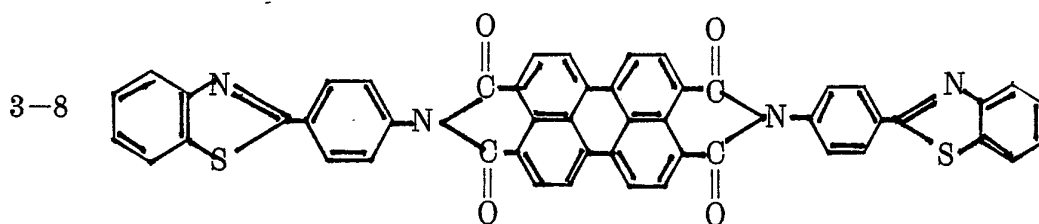
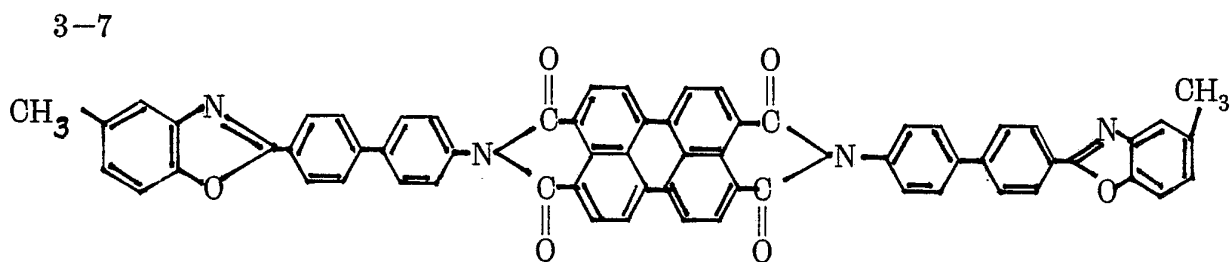
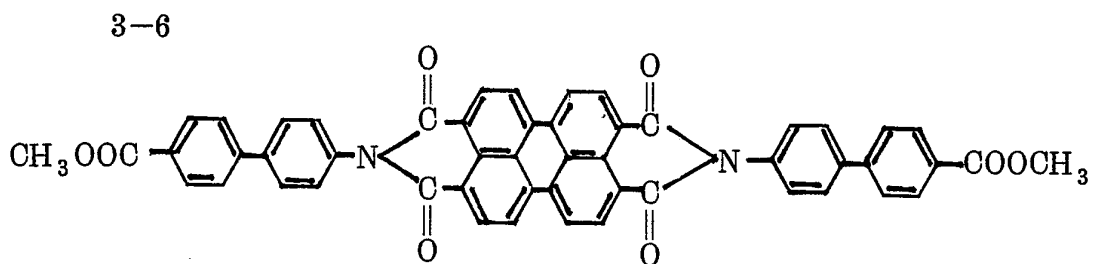
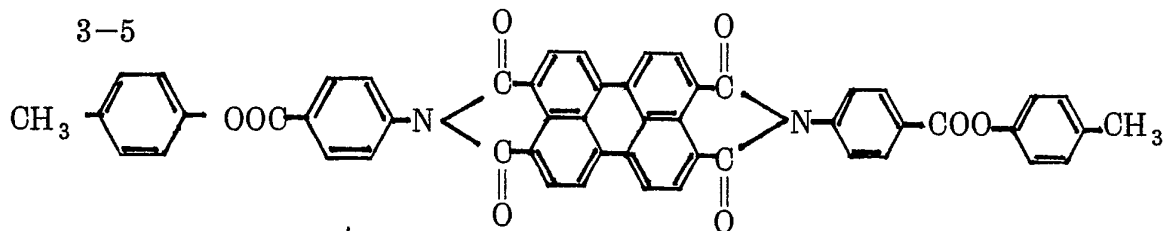
20

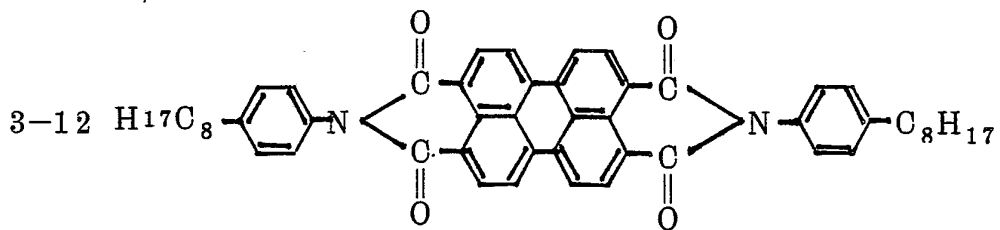
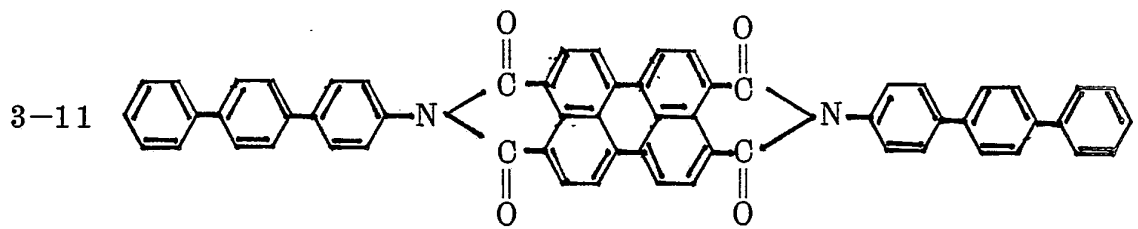
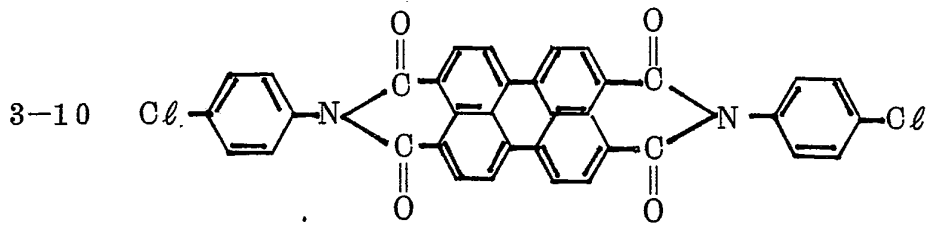
第 3 のグループの二色性色素の代表例を表 3 に示す。

色素番号

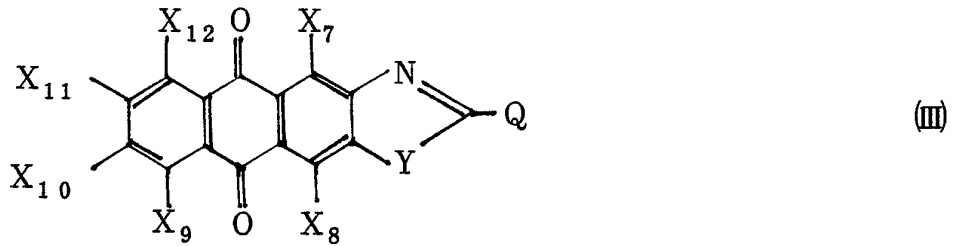
色素構造式





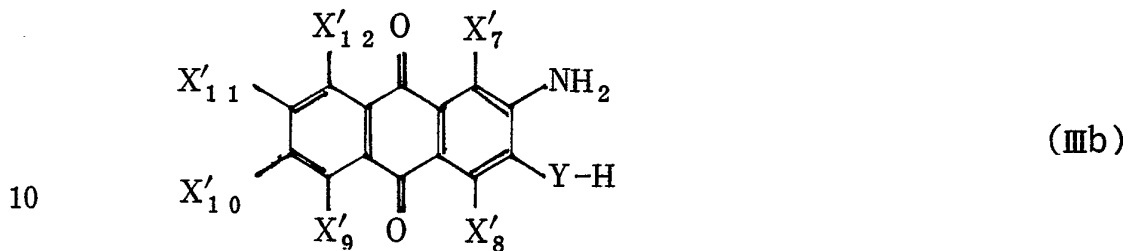


第 4 の グ ル ー プ は 一 般 式 (III)



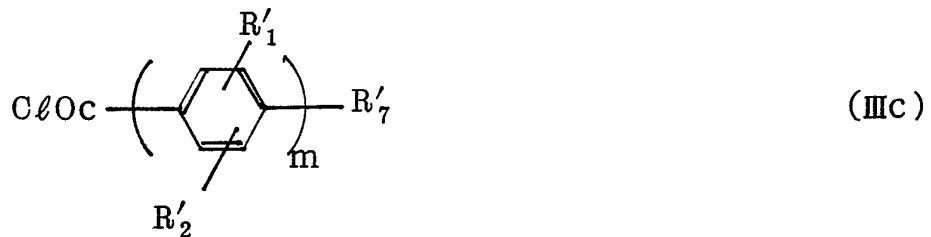
5 [式 (III) 中、 X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} , X_{12} , Y および Q は既に定義した。] で表わされる色素である。

この一般式 (III) で表わされる色素は一般式 (IIIb)



10 [式 (IIIb) 中、 X'_7 , X'_8 , X'_9 , X'_{10} , X'_{11} および X'_{12} は、式 (III) における X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} および X_{12} とそれぞれ対応して同一の原子、基もしくはそれらに誘導または置換可能な基であり、 Y は式 (III) 中と同様である。] で

15 表わされる化合物と、一般式 (IIIc)



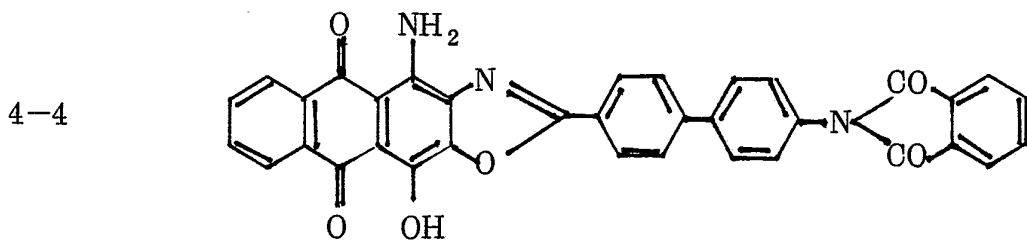
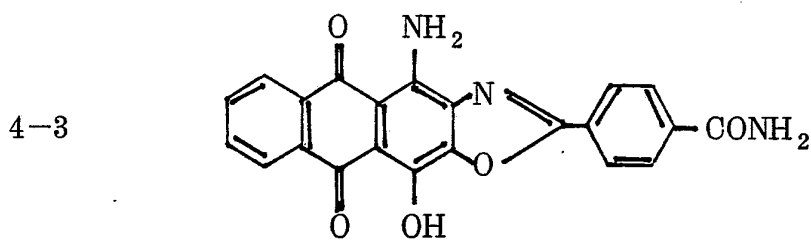
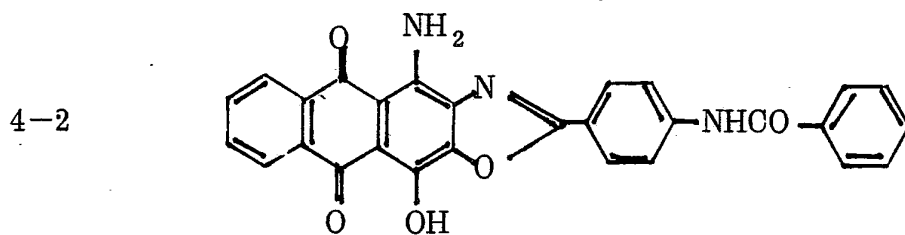
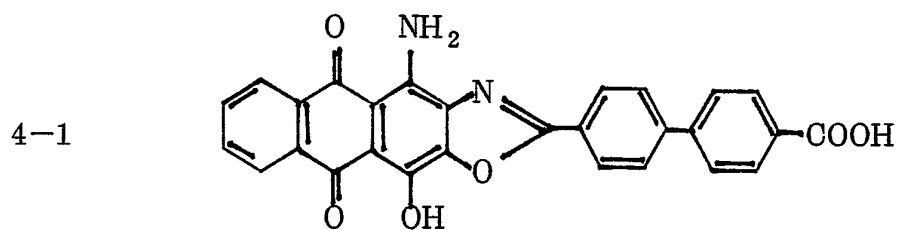
20 [式 (IIIc) 中、 R'_1 , R'_2 および R'_7 は式 (IIIa) の中の R_1 , R_2 および R_7 とそれぞれ対応して同一の原子、基もしくはそれらに誘導または置換可能な基であり、 m は式 (IIIa) 中と同様である。] で表わされるカルボン酸クロライド化合物をニトロベンゼンまたは o -ジクロルベンゼンなどの不活性溶媒中で縮合、閉環反応させ、必要によ

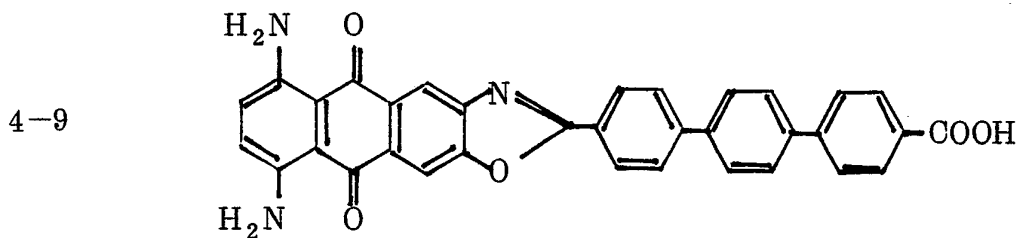
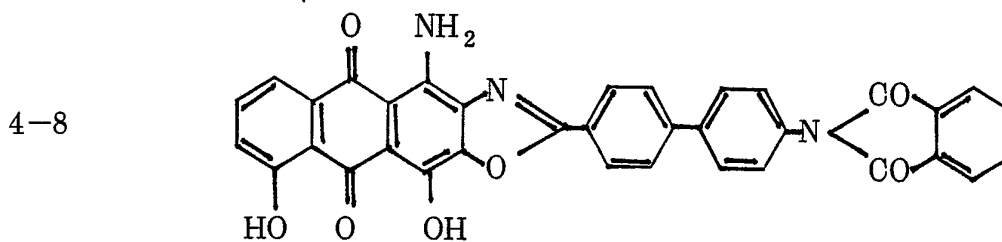
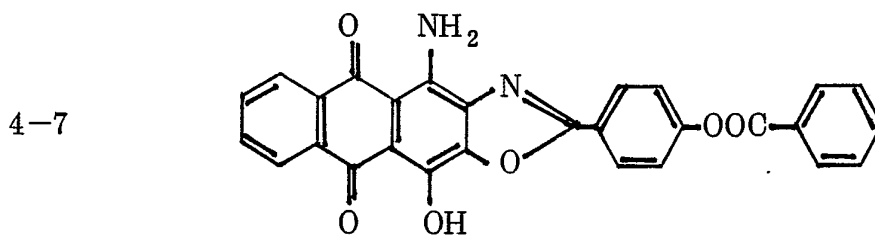
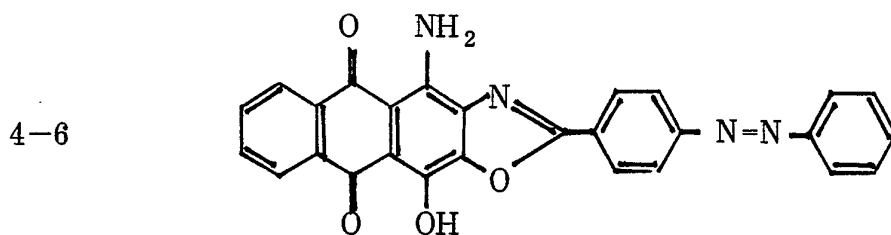
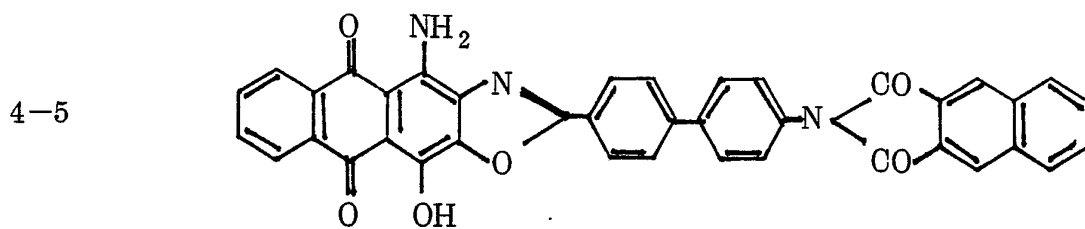
り、 X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} , X_{12} 等の原子又は基への誘導または置換反応をすることによつて合成できる。

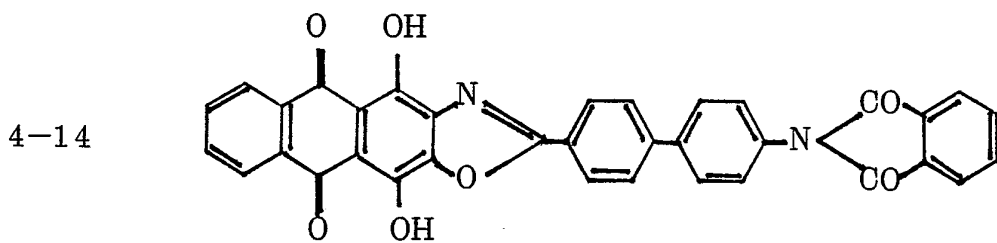
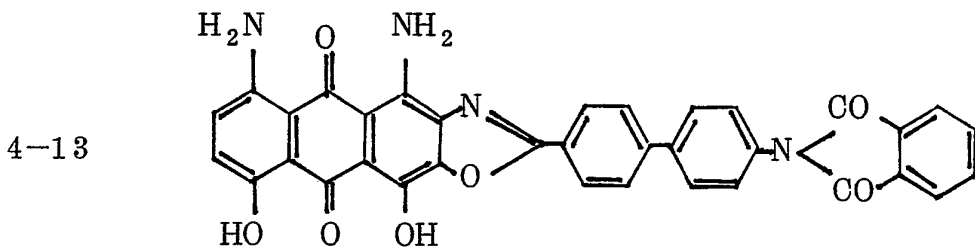
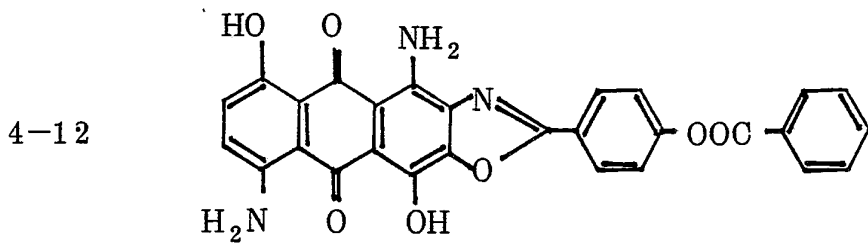
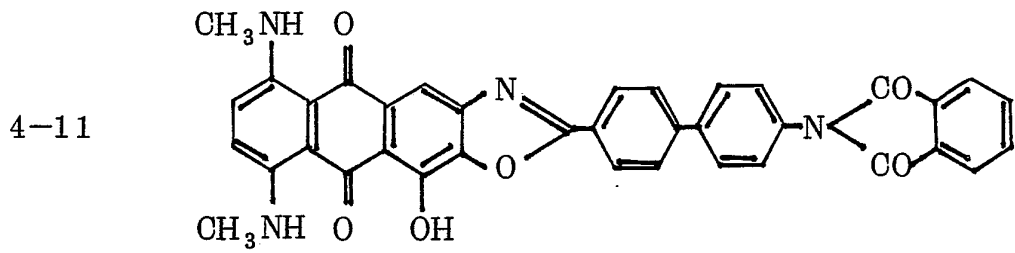
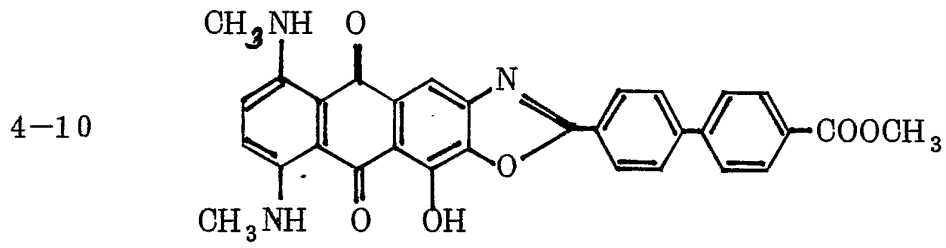
第 4 のグループの二色性色素の代表例を表 4 に示す。

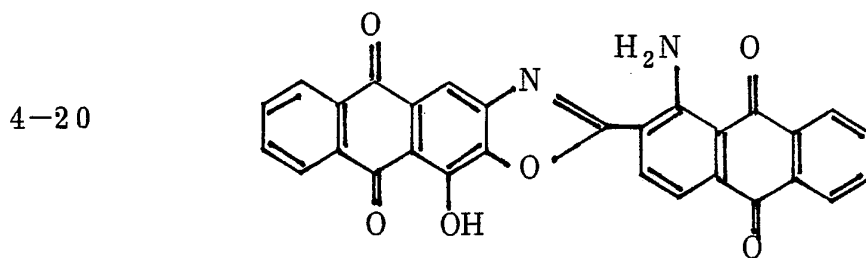
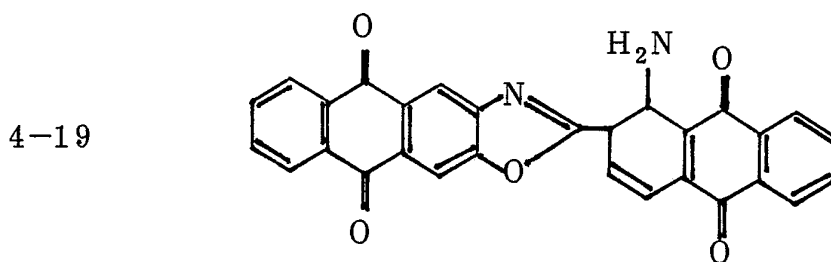
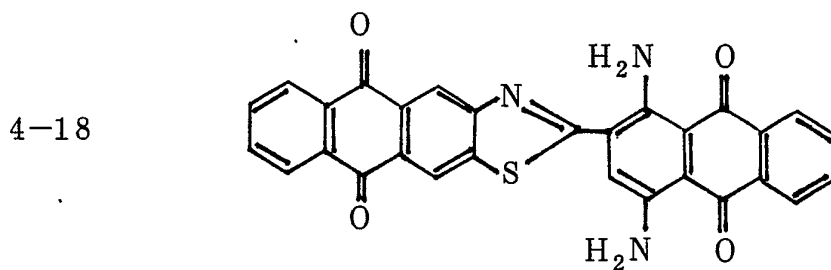
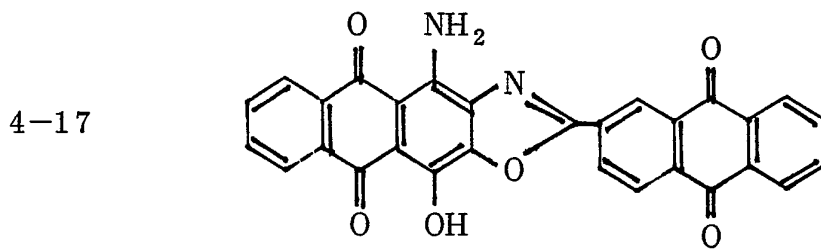
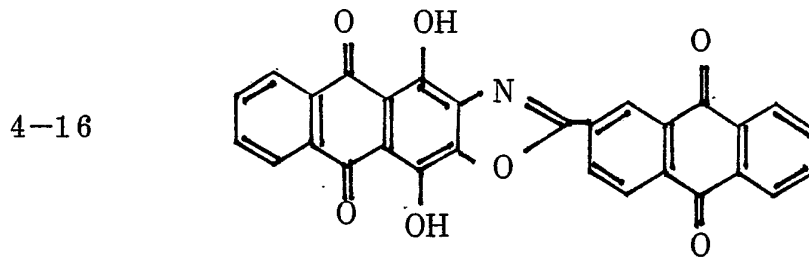
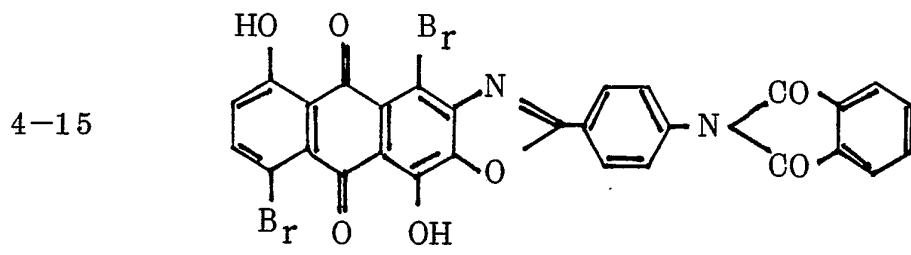
表 4

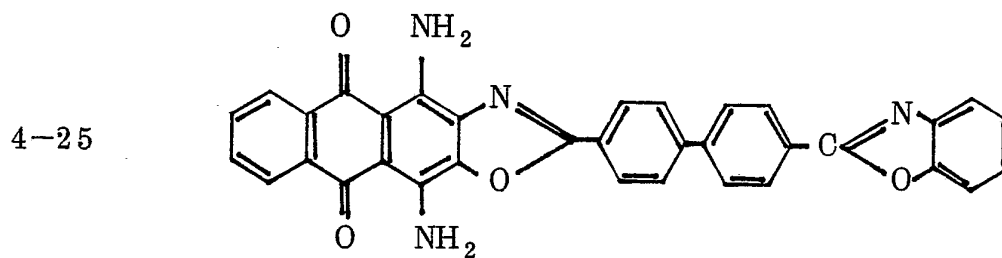
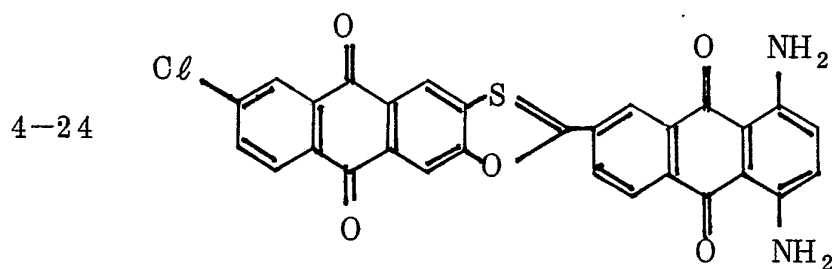
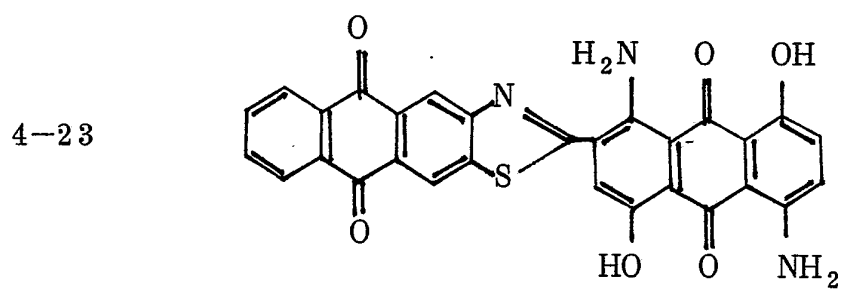
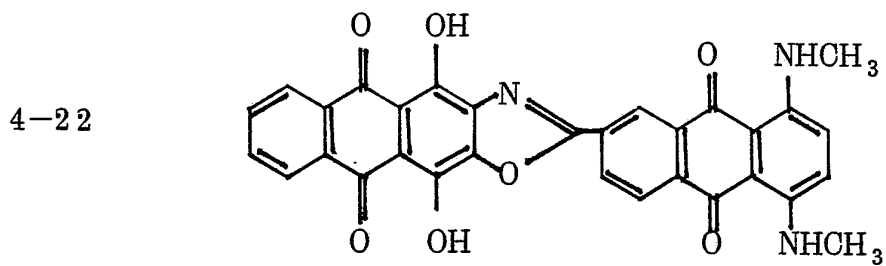
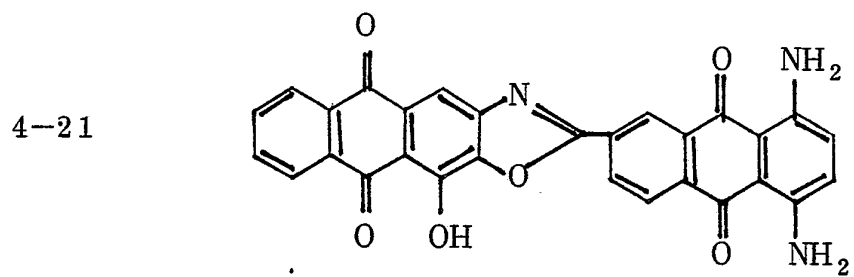
色素番号 色素構造式

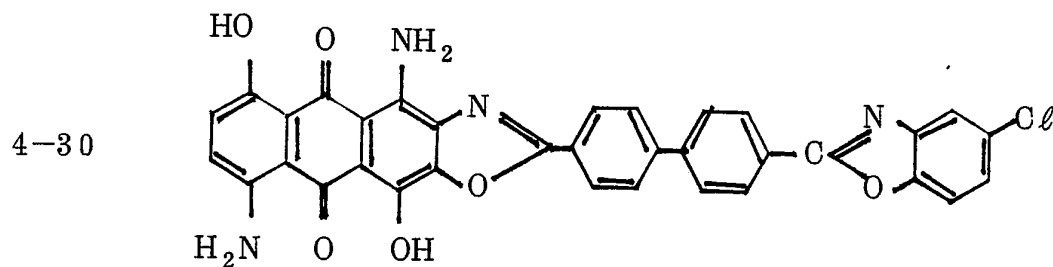
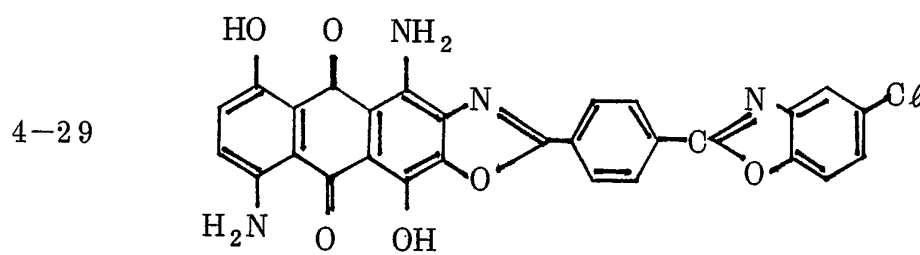
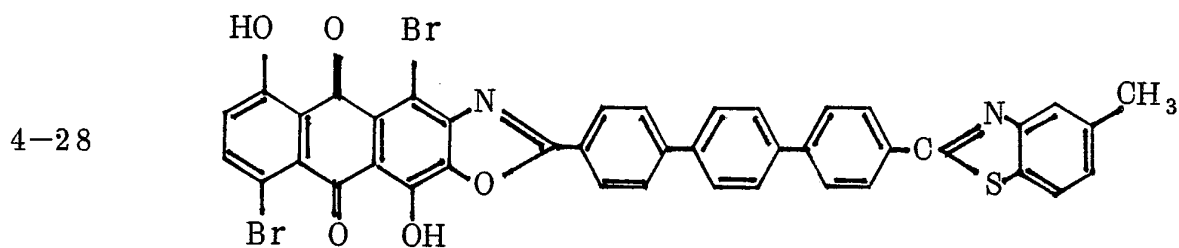
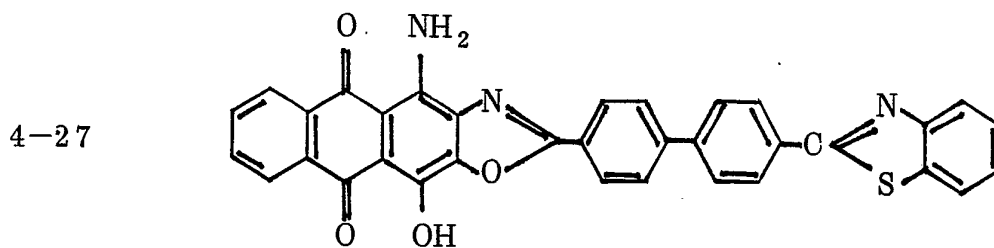
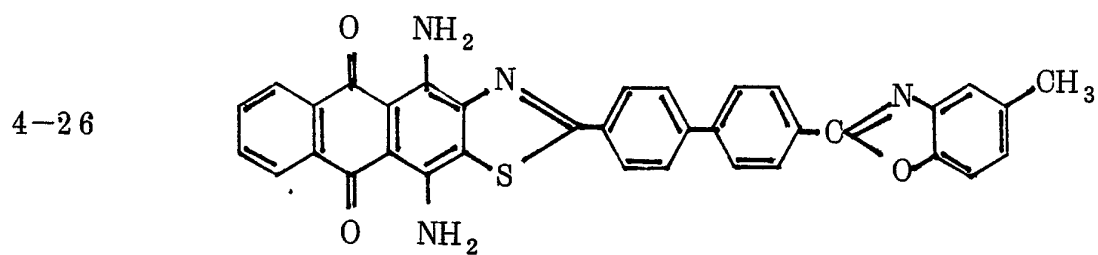




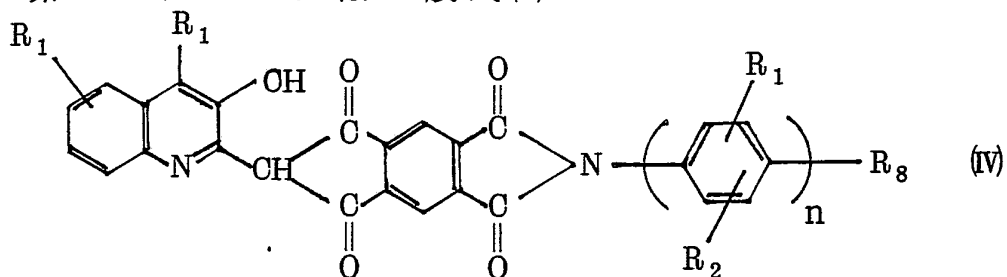






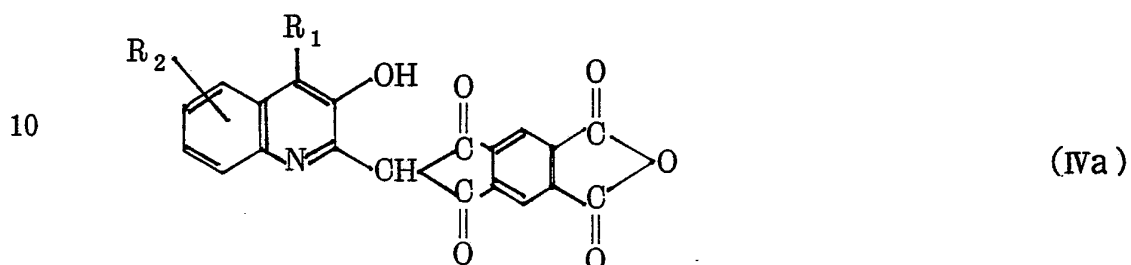


第 5 のグループは一般式 (IV)

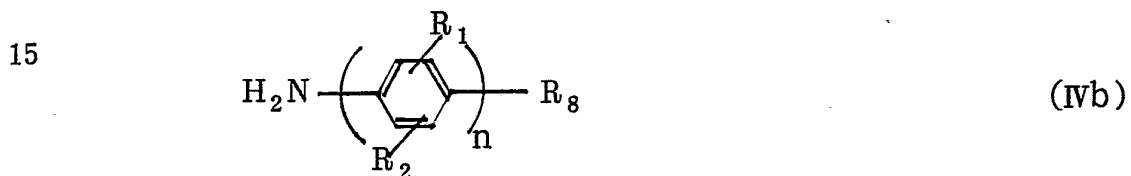


〔式 (IV) 中、 R_1 、 R_2 、 R_8 および n は既に定義した〕で表わされる色素である。

この一般式 (IV) で表わされる色素は、一般式 (IVa)



〔式 (IVa) 中、 R_1 および R_2 は既に定義したものと同様である〕で表わされる化合物と、一般式 (IVb)

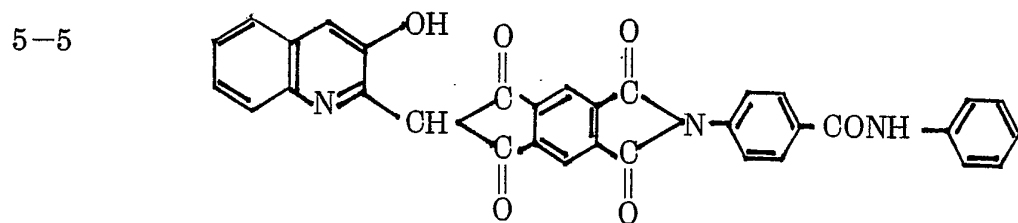
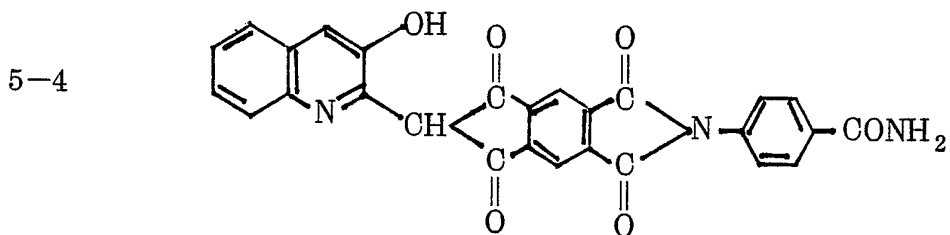
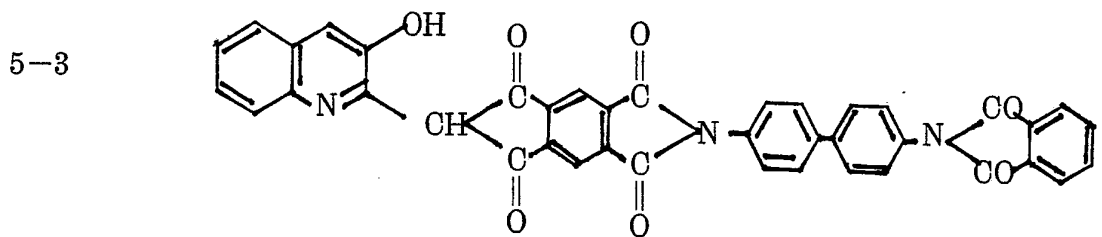
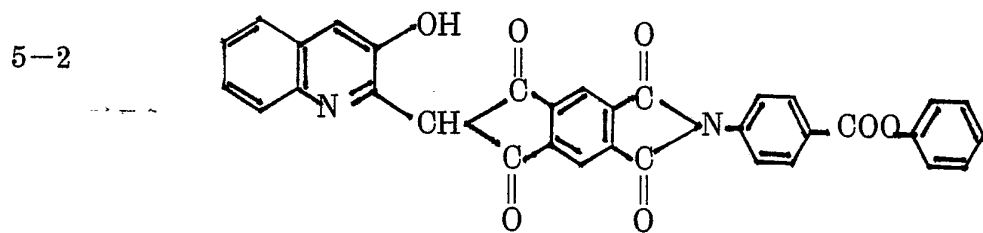
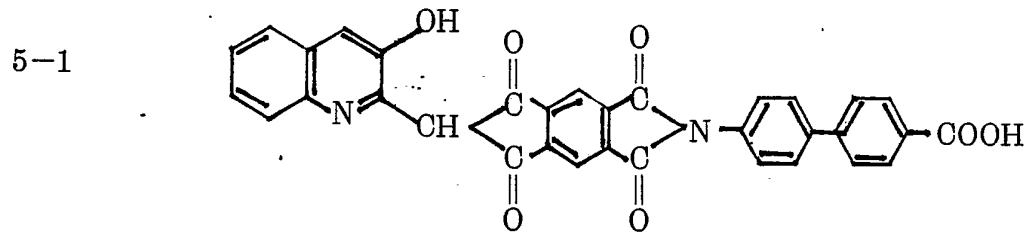


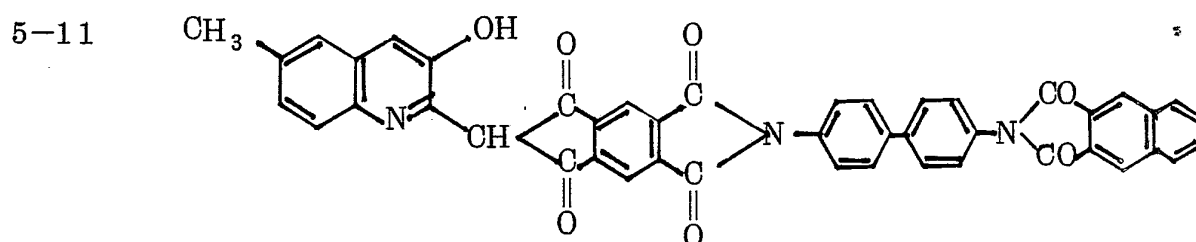
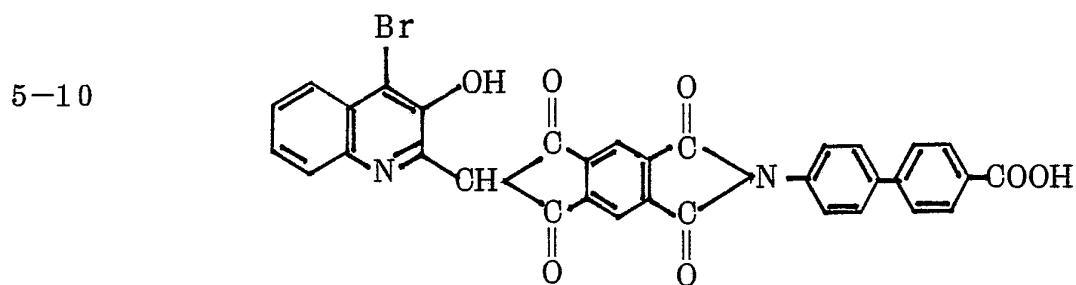
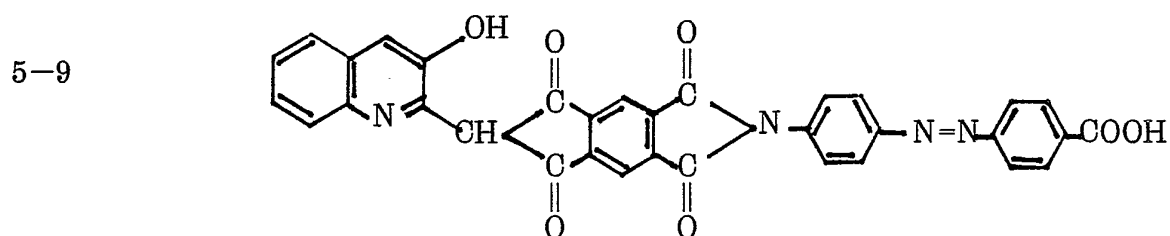
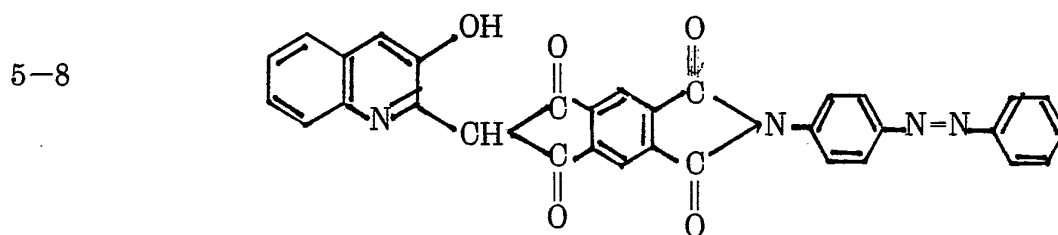
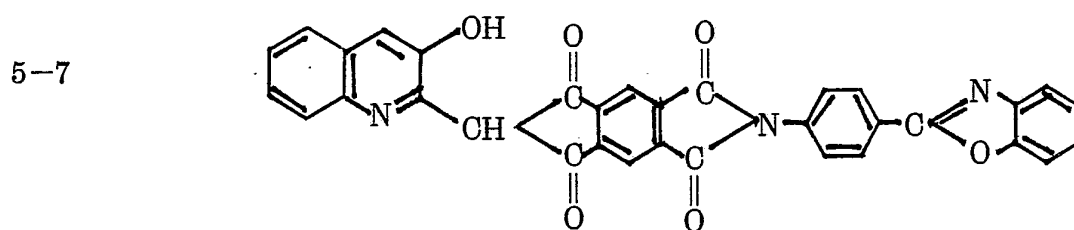
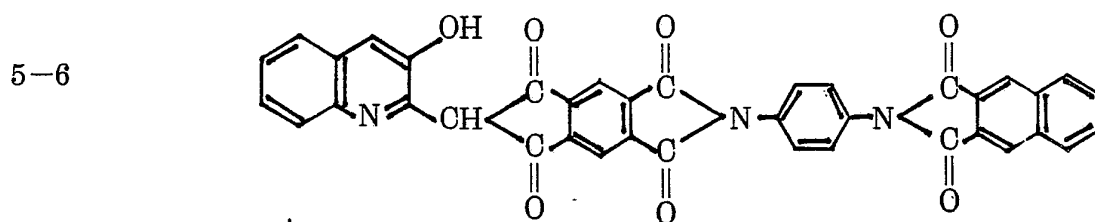
〔式 (IVb) 中、 R_1 、 R_2 、 R_8 および n は既に定義したものと同様である〕で表わされるアミン化合物を、ニトロベンゼンまたは *o*-ジクロルベンゼンなどの不活性溶媒中、
20 縮合反応させることによつて合成できる。

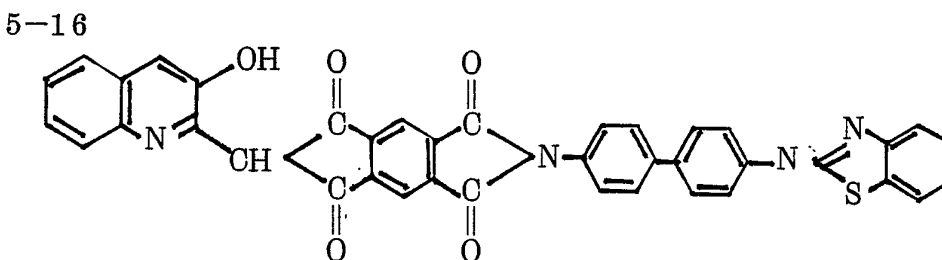
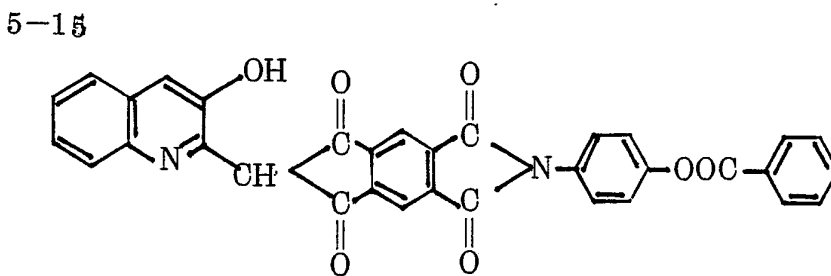
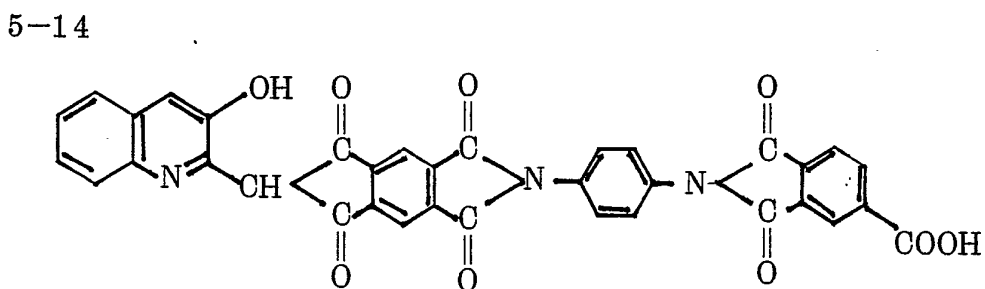
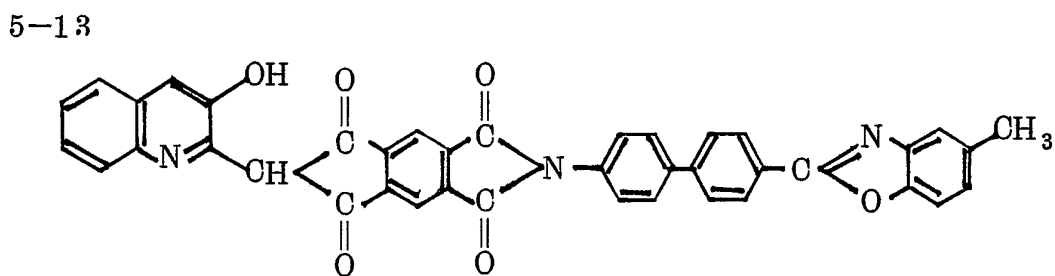
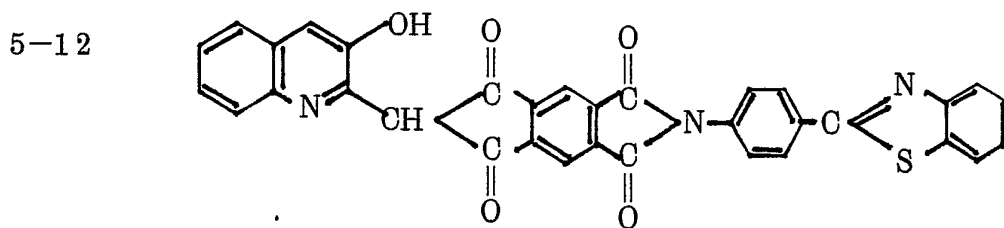
第 5 のグループの二色性色素の代表例を表 5 に示す。

色素番号

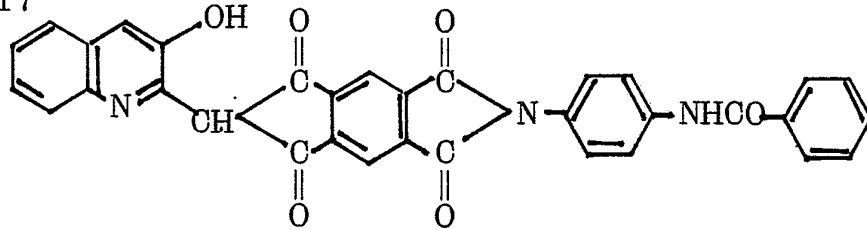
色素構造式



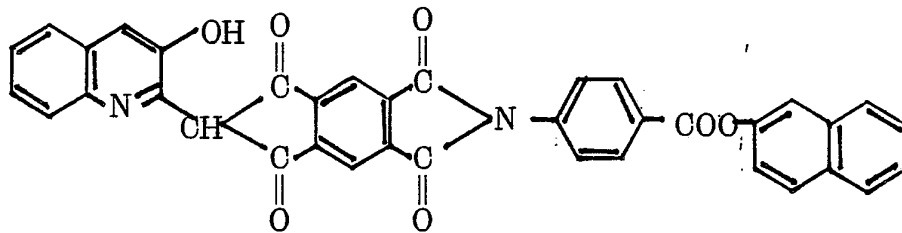




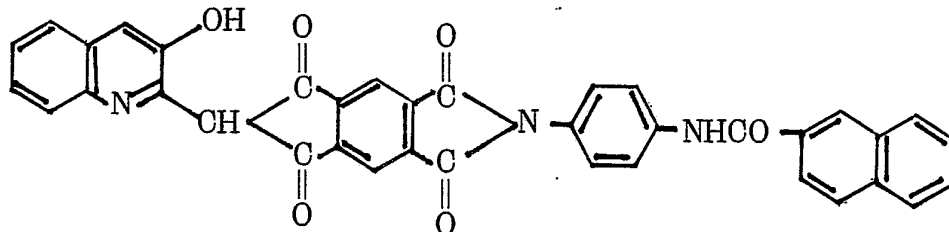
5-17



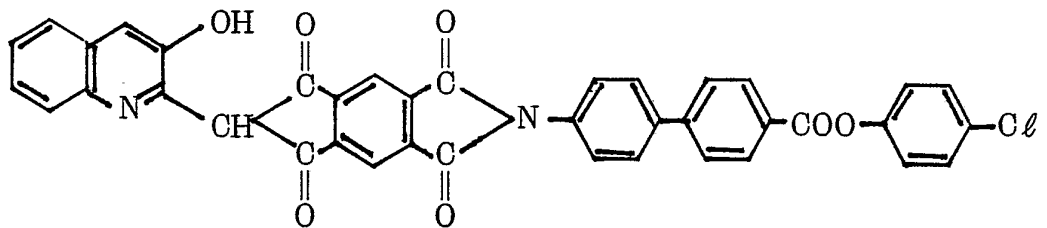
5-18



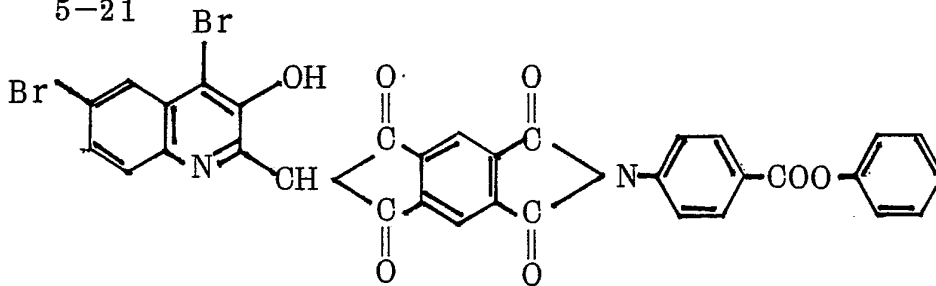
5-19



5-20



5-21



本発明の偏光フィルムの製造において、使用される色素は、市販品または合成品を、粗製のまゝ使用することもできるが、再結晶その他の精製手段を用いて精製されたものであることが好ましく、また数ミクロン
5 以下に粉碎して使用することが好ましい。

本発明の偏光フィルムは、前記色素を少なくとも1種含むものであり、好みの色相を得るため、また特にニュートラルグレイ色の偏光フィルムを得るため数種類を選択、混合して使用することが好ましい。さらに
10 本発明以外の二色性を有する色素、場合によつては、二色性を有しない色素もしくはその他の偏光性物質と組合せて使用してもよい。

本発明における疎水性ポリマーは、分子構造上、親水性基を含まない直鎖状構造を有する有機高分子化合物
15 物であれば、特に限定されないが熱可塑性を有することが好ましく、具体的には、ハロゲン化ビニル重合体系、アクリル系、ポリオレフィン系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、およびポリエーテルスルホン系樹脂などの例があげられる。なかでもとくに耐熱性、耐湿性および透明性に
20 優れたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル系樹脂成分を少なくとも80重量%以上含むものが好ましい。

使用する色素の上記のような疎水性ポリマーである
基材ポリマーに対する量は、色素の着色能力および目
的とする偏光フィルムの厚さを考慮して決定されるが、
好ましくは得られる偏光フィルム1枚当りの可視光透
5 過率が30～60%となるように調整する。標準的な
色素の場合、偏光フィルムの厚さが30～200 μ で
あれば、色素の基材樹脂に対する量は0.01～10重
量%の範囲である。

本発明の偏光フィルムを製造するには、基材ポリマ
10 ーと前記色素から選ばれた少くとも1種、必要により
混合するその他の色素とともに溶融して着色した後、
フィルムもしくはシート状に成形し次いで50～150
℃の温度でタテ方向もしくはヨコ方向に3～10倍延
伸後、100～230℃で1秒～30分間加熱処理す
15 ることによつて製造できる。なお、前記延伸は一方向
のみでも十分であるが、必要に応じ主延伸方向の直角
方向に約1.1～2倍延伸し、フィルムの機械的強度を
向上させることもできる。

このように製造された偏光フィルムは、用途によつ
20 て種々の型態のフィルムやシートに加工して実用に供
することができる。すなわち、a) 上記の方法で製造
されたフィルムそのまま、b) 片面もしくは両面に光
学的透明性と機械的強度に優れた保護膜、例えば、着
色もしくは無着色のガラス類または合成樹脂類により

なる保護膜層を設けた形の偏光シートまたはフィルム、
 c) 一般的に利用される液晶ディスプレイ、窓ガラス
 またはメガネ等への適用時の簡便さのために、片面も
 しくは両面に粘着剤を塗布した形のもの、さらには、
 5 d) 偏光フィルムの表面に蒸着、スパッタリングまた
 は塗工法等の周知の方法でインジウム-スズ系酸化物
 等の透明導電性膜を付加した形のものなどが例示され
 る。これらは液晶表示素子用のセル形成材としても利
 用することができる。

10 以下、本発明の色素および該色素を用いた偏光フィ
 ルムの代表例について具体的に実施例をあげて説明す
 る。なお、実施例中の偏光度は次の方法によつて測定
 した値である。すなわち、2枚の偏光フィルムを延伸
 方向が平行となるべく重ねて分光光度計の光路におき
 15 測定した可視領域最大吸収波長での光線透過率($T_{||}$)、
 および2枚の偏光フィルムを延伸方向が直交すべく重
 ねて測定した周波数での光線透過率(T_{\perp})より次式を
 用いて偏光度(V)を算出した。

$$20 \quad V(\%) = \sqrt{\frac{T_{||} - T_{\perp}}{T_{||} + T_{\perp}}} \times 100$$

実施例 1

色素番号 1-1 の色素 0.5 g をニトロベンゼン 100
 g 中で加熱後、25℃で数時間放置した。上澄液はわ
 ずかに黄色に着色したが、ほとんどの色素が沈殿して

いた。

また、同色素 1 mg を液晶 E - 8 (BDH社製ビフェニル系液晶商品名) 2 g 中に加え、90℃に加熱かきまぜた後、25℃で数時間放置したが、液晶はほとんど
5 着色しなかつた。

次に同色素 1 g を極限粘度 0.7 のポリエチレンテレフタレート樹脂ペレット 1 kg と均一に混合し、280℃で溶融押し出しフィルム状に成形した。該フィルムを
10 ロール延伸機で縦方向に5倍延伸して厚さ80μのフィルム状試験片を得た。極大吸収波長415nmでの色素の二色比は8.7であつた。

実施例 2

ポリエチレンテレフタレート樹脂ペレット 1 kg に色素番号 1 - 1 の色素 2 g を加え均一に混合した後、溶
15 融押し出し約200μのフィルムに成形した。このフィルムをテンター延伸機を用いて80℃でヨコ方向に5倍延伸し、150℃で1分間熱処理した。鮮明な黄色偏光フィルムが得られ、極大吸収波長415nmにおける偏光度は89%と優れていた。この偏光フィルムを
20 80℃、相対湿度90%の条件下で、500時間放置したが、色相の変化および偏光度の低下は、実質的に認められなかつた。また、フィルムの収縮率はタテ方向およびヨコ方向とも1%以下であり良好な寸法安定性を有していた。

実施例 3

精製 1, 4 - ジアミノ - アントラキノ - 2, 3 -
ジカルボン酸無水物 3.1 g および p - ベンズアミドア
ニリン 2.7 g を N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)
5 500 ml 中、加熱還流下に 5 時間かきまぜた。室温ま
で冷却したのち析出物を濾取し、少量の DMF で洗浄、
次いでメタノールで洗浄し乾燥して、色素 (2-1) 4.1
g を得た。緑青色の針状品 (m.p. > 360°C) であり、
ニトロベンゼンに対する溶解度は 0.05% 以下であり、
10 ポリエチレンテレフタレートフィルムでの二色比は 8.5
(極大吸収波長 685 nm) であつた。

実施例 4

ポリエチレンテレフタレート樹脂ペレット 1 kg に色
素番号 2-1 の色素 2 g を加え、均一に混合し 280
15 °C で熔融製膜して鮮明な緑青色透明に着色したフィ
ムを得た。この着色フィルムをテンター延伸機を用い
て 80 °C で横方向に 5 倍延伸し、180 °C で数秒間熱
固定し、厚み 70 μm の偏光フィルムを得た。シアン
色調 (極大吸収波長 λ_{max} 685 nm) を呈し、 λ_{max} にお
ける偏光度は 88% を示した。この偏光フィルムを 80
20 °C、相対湿度 90% の条件下で 500 時間放置したが、
色相の変化および偏光度の低下は実質的に認められな
かつた。

実施例 5

実施例 3 における p - ベンズアミドアニリンのかわりに p - フタルイミドアニリンを用いる以外は同様にして色素 (2 - 2) を得た。緑青色の細かい針状結晶 (m.p. > 360°C) であり、o - ジクロルベンゼンに対する溶解度は 0.05% 以下であり、ポリエチレンテレフタレートフィルムでの二色比は 8.9 (極大吸収波長 690 nm) であつた。実施例 4 に準じる方法で、偏光度 90% の鮮明な緑青色の偏光フィルムを得た。

実施例 6

10 実施例 3 における p - ベンズアミドアニリンのかわりに 4 - アミノ - 4' - (2'', 3'' - ナフタレンジカルボキシイミド) - ビフェニルを用いる以外は同様にして色素 (2 - 3) を得た。緑青色の細かい針状結晶 (m.p. > 360°C) であり、N, N - ジメチルホルムアミドに
15 対する溶解度は 0.05% 以下であり、フェニルシクロヘキサン系液晶 ZLI - 1840 (Merck 社製ネマチック液晶商品名) にもほとんど不溶であつた。ポリエチレンテレフタレートフィルムでの二色比は 1.12 (極大吸収波長 685 nm) であつた。

20 実施例 7

1, 4 - ジアミノ - 3 - シアノ - 2 - カルボニル - 4' - アミノアニリド 20 g を濃硫酸 300 g に溶解し、50 ~ 60°C で 3 時間かきまぜた。氷水 2 l に排出して析出物を濾別し、水洗、乾燥した。これをニトロベ

ンゼン 1 ℓ およびアントラキノン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物 7 g と共に 5 時間 205 °C でかきまぜたのち熱時濾過し、濾液を室温に冷却し、析出物を濾別し、メタノールで洗浄後乾燥した。緑青色の細かい針状結晶 (m.p. > 360 °C) の色素 (2 - 4) を得た。水、有機溶媒 (トルエン) 、液晶 (E - 8) にほとんど不溶であり、ポリエチレンテレフタレートフィルムでの二色比は 7.2 (極大吸収波長 670 nm) であつた。

実施例 8

10 実施例 7 で得た色素 (2 - 4) 5 g を 0 - ジクロロベンゼン 1 ℓ に加え、130 °C で硫化水素ガスを 10 時間吹き込み、冷却後析出物を濾別、メタノール洗浄、乾燥して暗青色の結晶状の色素 (2 - 5) (m.p. > 360 °C) を得た。水、有機溶媒 (トルエン) 、液晶 (E - 8) にほとんど不溶であり、ポリエチレンテレフタレートフィルムでの二色比は 9.3 (極大吸収波長 740 nm) であつた。

実施例 9

20 5 , 8 - ジ (N - メチルアミノ) - アントラキノン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物 20 g と 4' - アミノビフェニル - 4 - カルボン酸 14 g をニトロベンゼン 1 ℓ 中で還流下に 10 時間かきまぜた。冷却後析出物を濾別し、N , N - ジメチルホルムアミドを用いて再結晶精製し、暗青色粉末状の色素 (2 - 6) 24 g (m.p. > 360 °C) を得た。水、有機溶媒 (トルエン) 、液晶 (E - 8) にほとんど不溶であり、ポリエチレンテレフタレートフィルムでの二色比は 9.3 (極大吸収波長 740 nm) であつた。

>360°C)を得た。水、有機溶媒(トルエン)、液晶(E-8)にほとんど不溶であり、二色比は1.1.2(極大吸収波長675nm)であつた。

実施例 10 ~ 153

- 5 実施例1における色素1-1のかわりに、その他の色素を用いる以外は同様にして色素を評価した結果を表6に示す。表6中の色素はいずれも水、有機溶媒(トルエン)および液晶(E-8)に実質的に不溶であつた。
- 10 また表6中に、実施例2における色素1-1のかわりにその他の色素を用いる以外は同様にして作成した偏光フィルムの偏光度および偏光フィルムの色相を示す。表6中の偏光フィルムは、いずれもすぐれた耐光性、耐湿性、耐熱性を有していた。



表 6

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
10	1-2	7.6	8.2	緑
11	1-3	9.3	8.5 ¹⁾	青
12	1-4	7.6	7.8	青
13	1-5	7.2	7.5	赤
14	1-6	7.0	7.3	青
15	1-7	7.3	7.7	赤 橙
16	1-8	7.4	7.3	青
17	1-9	7.5	7.8 ¹⁾	青
18	1-10	7.2	7.5	緑
19	1-11	7.4	8.2 ²⁾	暗 灰
20	1-12	7.0	8.0 ²⁾	暗 灰
21	1-13	7.2	7.5	橙 黄
22	1-14	7.0	7.0	赤
23	1-15	7.1	7.2	赤
24	1-16	7.0	7.2	赤
25	1-17	7.9	8.0	青
26	1-18	7.3	7.4	紫
27	1-19	7.8	8.2 ²⁾	紫
28	1-20	7.0	7.0	赤
29	1-21	7.6	7.5	赤 橙
30	1-22	7.1	7.4	橙
31	1-23	7.2	7.3	赤

(表 6 続 き)

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
32	1-24	7.6	80 ²⁾	紫
33	1-25	7.3	71	青
34	1-26	7.2	72	暗青
35	1-27	7.6	75	青
36	1-28	7.5	78	青
37	1-29	7.3	76	黄
38	1-30	8.1	82 ¹⁾	黄
39	1-31	7.7	80	黄
40	1-32	7.2	75	黄
41	1-33	7.0	70	青
42	1-34	7.6	79	青
43	1-35	7.0	71	橙
44	1-36	7.0	73	青
45	1-37	7.0	70	青
46	1-38	7.1	72	青
47	1-39	7.1	71	青
48	1-40	7.0	70 ³⁾	青
49	1-41	7.6	78	黄
50	1-42	7.7	80	黄
51	1-43	7.6	80	黄
52	1-44	7.1	72	黄
53	1-45	7.6	75	黄

(表 6 続 き)

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
54	1-46	8.1	83	橙
55	1-47	8.0	72 ³⁾	橙
56	1-48	8.0	78	赤
57	2-7	7.1	73 ³⁾	緑青
58	2-8	7.0	69	緑青
59	2-9	7.8	80	緑青
60	2-10	7.5	78	緑青
61	2-11	7.7	80	緑青
62	2-12	8.3	85 ¹⁾	緑青
63	2-13	7.6	80	青
64	2-14	10.7	88	緑
65	2-15	9.3	85	緑青
66	2-16	7.6	82 ²⁾	緑青
67	2-17	12.0	90	緑青
68	2-18	8.0	81	緑青
69	2-19	13.0	93	青
70	2-20	7.5	76 ³⁾	青
71	2-21	7.3	79 ¹⁾	青
72	2-22	11.2	89	青
73	2-23	8.3	82	緑青
74	2-24	7.7	80	緑青

(表 6 続 き)

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
75	2-25	1.42	94	青
76	2-26	15.7	95	緑青
77	2-27	18.6	97	青
78	2-28	20.7	98	緑青
79	2-29	18.6	97 ²⁾	緑青
80	2-23	11.7	90	青
81	2-31	9.3	85	茶
82	2-32	7.1	73	緑青
83	2-33	7.5	78	緑青
84	2-34	13.8	93	茶
85	2-35	10.7	88	茶
86	2-36	11.5	90	青
87	2-37	7.8	78	青
88	2-38	7.2	70	青
89	2-39	13.0	92	青緑
90	2-40	10.8	90	青
91	2-41	8.1	82	青
92	2-42	18.3	97	青
93	2-43	15.6	95	青
94	2-44	17.0	97 ²⁾	緑青
95	2-45	8.1	82	緑青

(表 6 続 き)

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
96	2-46	10.0	87 ²⁾	緑青
97	2-47	19.1	98	緑青
98	2-48	15.6	95	緑青
99	2-49	17.2	96	緑青
100	2-50	18.6	98 ¹⁾	緑青
101	2-51	18.0	97	緑青
102	2-52	20.1	98 ²⁾	緑青
103	2-53	19.1	98	緑青
104	2-54	19.2	97	青
105	2-55	16.0	95	茶
106	2-56	9.0	84	青
107	2-57	10.1	87	青
108	2-58	11.7	90	青
109	2-59	20.5	98	緑青
110	2-60	14.7	89 ³⁾	緑青
111	3-1	10.7	88	赤橙
112	3-2	18.6	97	赤橙
113	3-3	9.3	85 ³⁾	赤橙
114	3-4	7.0	73	赤橙
115	3-5	7.5	77	赤橙
116	3-6	12.7	92	赤橙

(表 6 続 き)

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
117	3-7	18.5	98 ²⁾	赤橙
118	3-8	18.5	97	赤橙
119	3-9	15.0	95 ²⁾	赤橙
120	3-10	7.9	83 ²⁾	赤橙
121	3-11	10.5	88	赤橙
122	3-12	11.1	89	赤橙
123	4-1	12.3	91	赤
124	4-2	7.3	76 ³⁾	赤
125	4-3	7.3	74	赤
126	4-4	8.6	83	赤
127	4-5	11.2	91 ²⁾	赤
128	4-6	9.4	85	橙
129	4-7	7.6	79	赤
130	4-8	14.7	94	赤
131	4-9	11.7	90	青紫
132	4-10	7.0	71	青
133	4-11	10.0	87	青
134	4-12	11.9	91	青
135	4-13	17.5	96	青
136	4-14	12.2	91	橙
137	4-15	12.0	90 ²⁾	橙

(表 6 続 き)

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
138	4-16	9.3	85	橙
139	4-17	13.4	93	赤
140	4-18	9.4	85	青
141	4-19	10.5	87	赤
142	4-20	8.3	82 ¹⁾	赤
143	4-21	9.3	85	緑
144	4-22	7.5	73	緑
145	4-23	15.0	94	青
146	4-24	12.1	91	青紫
147	4-25	10.7	90	紫
148	4-26	11.3	91	紫
149	4-27	11.1	90	赤
150	4-28	8.5	82	橙
151	4-29	10.9	89	青
152	4-30	12.1	91	青
153	5-1	17.0	96	橙
154	5-2	14.7	94	橙
155	5-3	18.3	97	橙
156	5-4	11.2	79 ³⁾	橙
157	5-5	8.4	82	橙
158	5-6	18.0	97 ²⁾	橙

(表 6 続 き)

実施例番号	色素番号	二色比	偏光度*	色相
159	5-7	18.2	97	橙
160	5-8	15.4	95	橙
161	5-9	17.0	96	橙
162	5-10	13.0	92 ¹⁾	橙
163	5-11	18.0	97 ¹⁾	橙
164	5-12	18.2	97	橙
165	5-13	17.3	96	橙
166	5-14	13.3	92	橙
167	5-15	11.7	90	橙
168	5-16	18.9	98	橙
169	5-17	12.0	90	橙
170	5-18	10.7	88	橙
171	5-19	8.3	81 ³⁾	橙
172	5-20	11.7	90	橙
173	5-21	9.3	85	橙

(注) * 偏光フィルム基材ポリマーが

無印 : ポリエチレンテレフタレート

1) : ポリエチレンテレフタレート 80 重量%と
ポリブチレンテレフタレート 20 重量%の
混合

2) : ポリエチレンテレフタレート 80 重量%と
 ポリエチレンナフタレート 20 重量%の
 混合

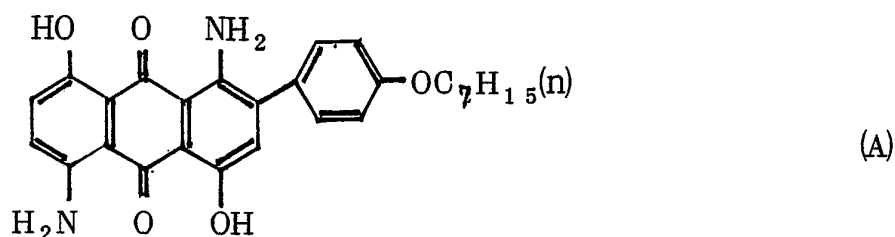
3) : ナイロン 6

5 である偏光フィルム of 偏光度

比較例 1

実施例 2 における色素 (1 - 1) のかわりに液晶用
 二色性塗料 (構造式 A : ポリエチレンテレフタレート
 中の二色比 8.0) を使用する以外は同様に

10

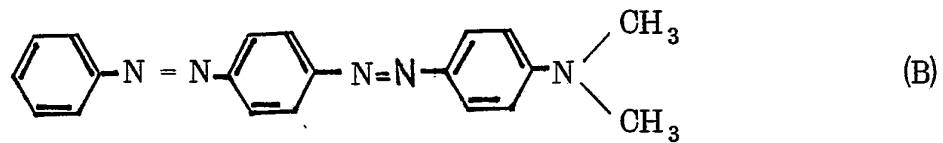


15 して青色偏光フィルムを得た。極大吸収波長 640 nm
 における偏光度は 5.2% と低かつた。ただしこのフイ
 ルムの製造工程において、延伸後の熱処理工程を省略
 したものは、同波長において 7.8% の偏光度を示し、
 熱処理工程での偏光度の著しい低下が明白であつた。
 また、熱処理後のフィルムの収縮率はタテ方向および
 20 ヨコ方向とも 1% 以下であるのに対し、熱処理省略フ
 イルムはタテ方向 8% およびヨコ方向 1.5% と大きな
 収縮率を示し、寸法安定性に欠けていた。

なお染料 A の液晶 E - 8 (BDH社製ネマチック液晶
 商品名) に対する溶解度は約 2.0 重量% である。

比較例 2

実施例 2 における色素 (1 - 1) のかわりに液晶用二色性染料 (構造式 B : ポリエチレンテレフタレート中の二色比 8.0) を使用する以外は同様にして赤橙色フィルムを得た。

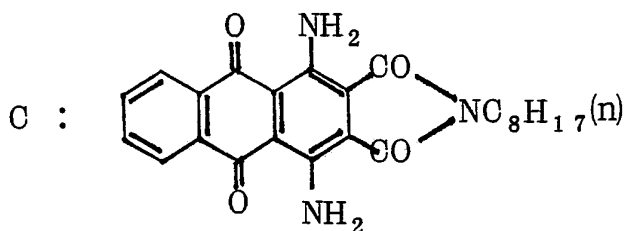


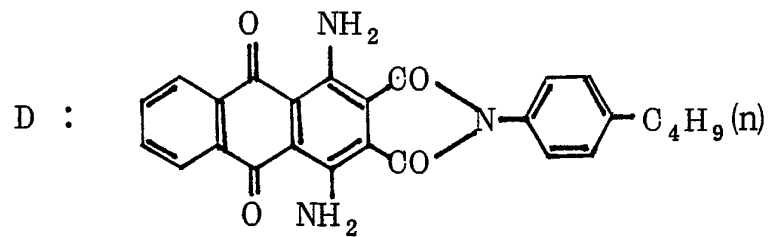
極大吸収波長 495 nm における偏光度は 4.7 % と低かった。ただし未熱処理フィルムの偏光度は 8.0 % と高いが、収縮率はタテ方向 6 %、ヨコ方向 1.2 % であり寸法安定性に欠けていた。

なお染料 B の液晶 E-8 およびニトロベンゼンに対する溶解度は、それぞれ約 1.0 重量 % および約 0.6 重量 % であつた。

比較例 3

実施例 2 における色素 (1 - 1) のかわりに下記構造式 C および D の色素 (ポリエチレンテレフタレート中の二色比はそれぞれ 6.7 および 8.0) を用いる場合は同様にして偏光フィルムを作成した。





- 5 この偏光フィルムと前記実施例 4 および実施例 7 7
の偏光フィルムを 1 2 0 °C のオーブン中で 1 0 0 0 時間
加熱した。加熱試験前後のそれぞれの偏光フィルムの
偏光度は表 7 のとおりであり、比較色素 C , D よりも
10 実施例 4 , 7 7 の色素を用いた偏光フィルムの方が安
定した偏光性を示した。

なお C および D の液晶 E - 8 に対する溶解度はそれ
ぞれ 0.7 重量% および 1.0 重量% であつた。

表 7

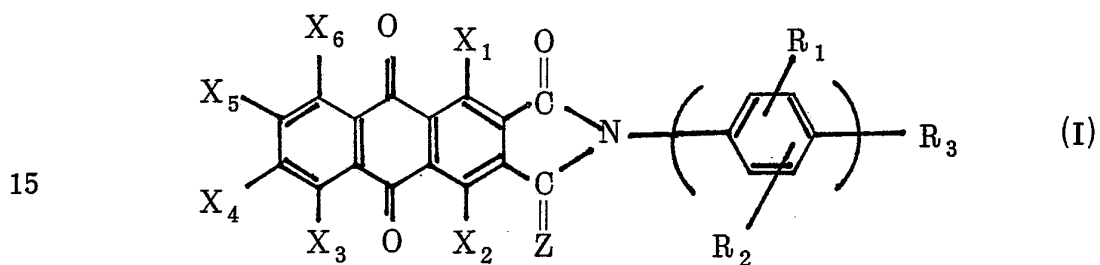
色素	加熱試験前の 偏光度(1)	加熱試験後の 偏光度(2)	偏光度低下率*
実施例 4	88 %	87 %	1.1 %
実施例 7 7	97 "	96 "	1.0 "
比較例 C	71 "	56 "	21.1 "
比較例 D	80 "	63 "	21.3 "

20

* $[(1) - (2)] / (1) \times 100 (\%)$

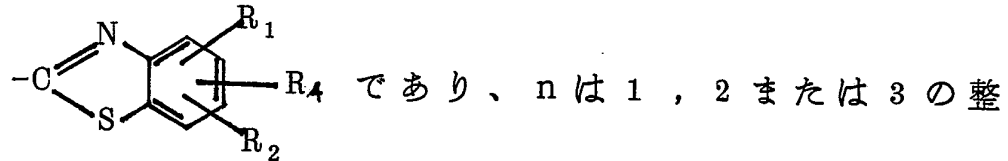
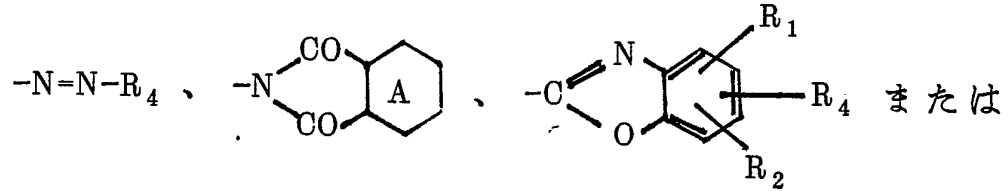
請求の範囲

- (1) 疎水性ポリマー中に二色性有機色素を配向して含有する偏光フィルムにおいて、二色性有機色素が、水、有機溶剤および液晶に実質的に不溶であり、かつ該色素とポリエチレンテレフタレートに均一混合し、熔融製膜し延伸して得られたフィルムで測定した該色素の二色比が7以上であることを特徴とする偏光フィルム。
- (2) 二色性有機色素が建築染料または有機顔料から選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の偏光フィルム。
- (3) 二色性色素が式(I)



- 〔式(I)中、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , および X_6 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基または炭素数1~3個のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基であり、且つ X_1 , X_2 , X_3 および X_6 の少なくとも1つはヒドロキシ基または炭素数1~3個のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基であり、 Z は酸素原子、イオウ原子またはイミノ基であり、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原
- 20

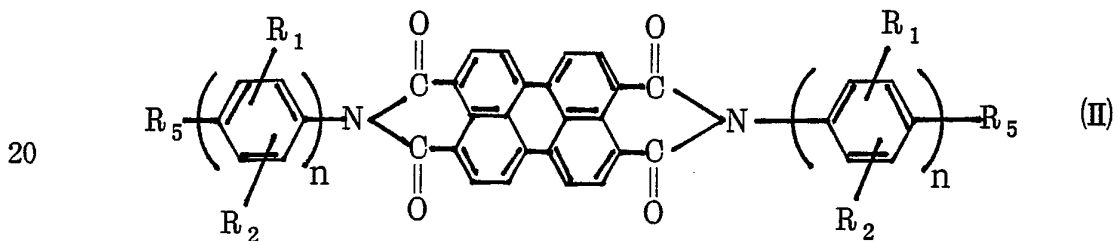
子、メチル基またはメトキシ基であり、 R_3 は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}_4$ 、 $-\text{OOCR}_4$ 、 $-\text{NHCOR}_4$ 、



数である。ここで R_4 は、 R_1, R_2 、 $-\text{COOH}$ および/または $-\text{COOCH}_3$ 基で置換されていてもよいフェニル基、
10 ビフェニル基またはナフタレン基であり、また環 A は、 R_1, R_2 、 $-\text{COOH}$ および/または $-\text{COOCH}_3$ 基で置換されてもよいフェニル基、ビフェニル基、またはナフタレン基および $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ で置換されていてもよいアントラキノン基である。]

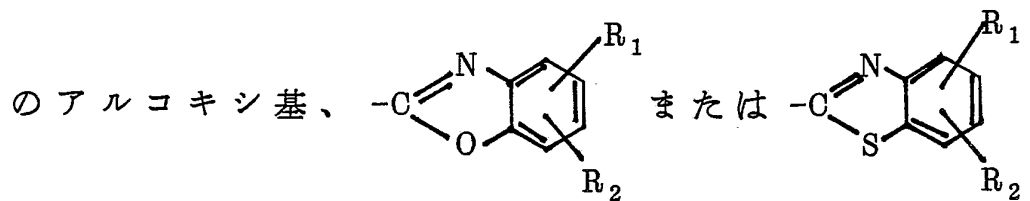
15 で表わされるものである特許請求の範囲第 1 項記載の偏光フィルム。

(4) 二色性有機色素が式(II)



[式(II)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基であり、 R_5 は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、

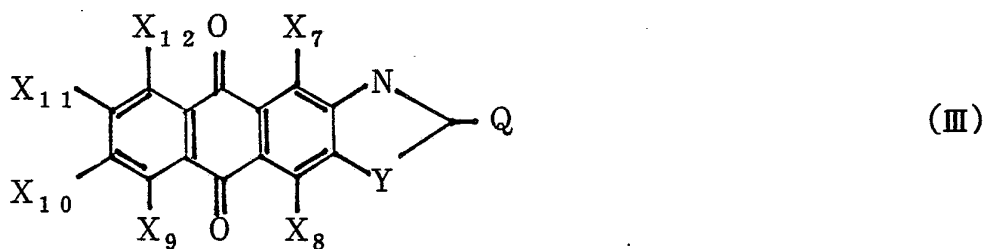
炭素数 1 ~ 10 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 個



5 であり、ここで R_6 は R_1 および R_2 で置換されていてもよいフェニル基であり、 n は 1, 2 または 3 の整数である。]

で表わされるものである特許請求の範囲第 1 項記載の偏光フィルム。

10 (5) 二色性有機色素が式(Ⅲ)

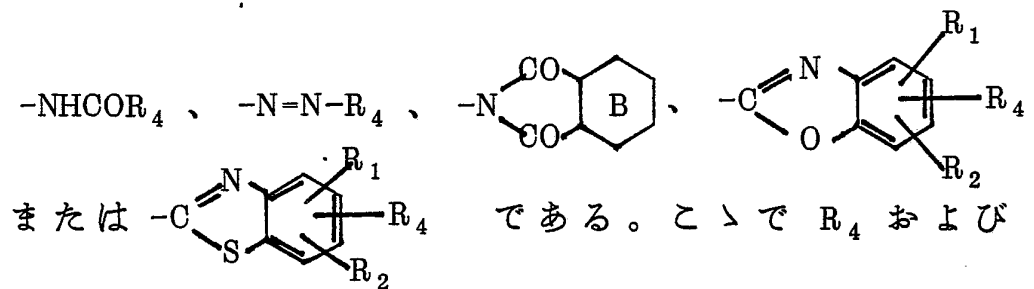


15 [式(Ⅲ)中、Y は酸素原子または硫黄原子であり、 X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} および X_{12} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基または炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基で置換されていてもよいアミノ基であり、Q は X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} , X_{12} で置換されていてもよいアントラキノン基又は式(Ⅲa)



で表わされる基である。式(IIIa)中、 R_1 および R_2 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基であり、 m は 1, 2 または 3 の整数である。 R_7 は、
 $-COOH$ 、 $-COOR_4$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR_4$ 、 $-OOCR_4$ 、

5



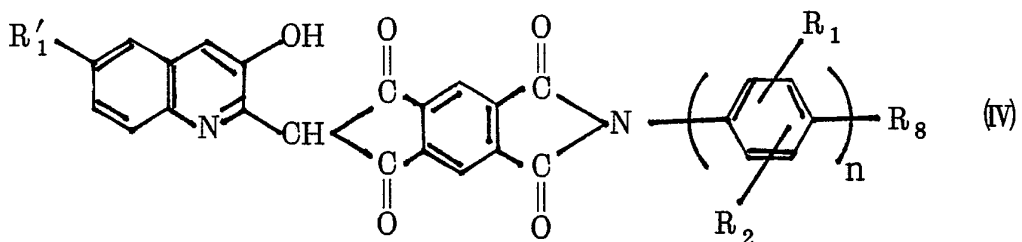
10

環 B は R_1, R_2 、 $-COOH$ および / または $-COOCH_3$ 基で置換されていてもよいフェニル基、ビフェニル基またはナフタレン基である。]

で表わされるものである特許請求の範囲第 1 項記載の偏光フィルム。

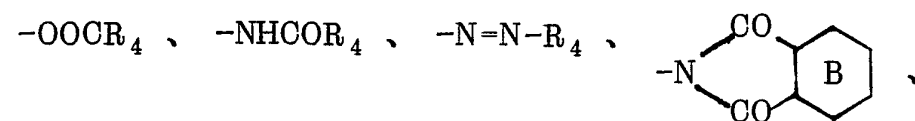
(6) 二色性有機色素が式(IV)

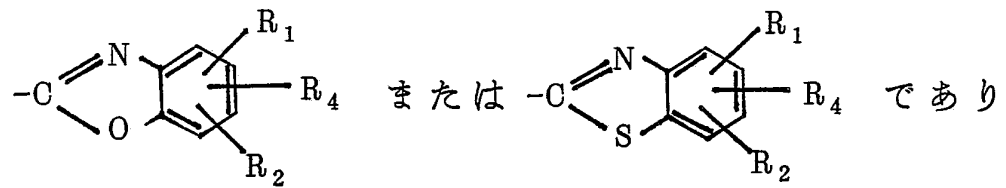
15



20

[式(IV)中、 R_1 、 R_2 および R'_1 は、水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基であり、 R_8 は水素原子、 $-COOH$ 、 $-COOR_4$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR_4$ 、





- 5 n は 1 , 2 または 3 の整数である。こゝで R_4 および環 B は R_1 , R_2 , -COOH および / または -COOCH_3 で置換されていてもよいフェニル基、ビフェニル基またはナフタレン基である。]


で表わされるものである特許請求の範囲第 1 項記載の偏光フィルム。

- 10 (7) フィルム基材樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリブチレンテレフタレートの群より選ばれた少なくとも 1 種のポリマーを重量で 80% 以上含むものである特許請求の範囲第 1 項記載の偏光フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP85/00328

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ G02B 5/30		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	G02B 5/30	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1985
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1985
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 51-54447 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 13 May 1976 (13. 05. 76) (Family : none)	1 - 7
A	JP, A, 54-45153 (Mitsubishi Electric Corporation) 10 April 1979 (10. 04. 79) (Family : none)	1 - 7
A	JP, A, 57-84409 (Toyobo Co., Ltd.) 26 May 1982 (26. 05. 82) (Family : none)	1 - 7
A	JP, A, 58-66902 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 21 April 1983 (21. 04. 83) (Family : none)	1 - 7
A	JP, A, 58-68008 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 22 April 1983 (22. 04. 83) (Family : none)	1 - 7
A	JP, A, 58-125002 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 25 July 1983 (25. 07. 83) (Family : none)	1 - 7
A	JP, A, 59-94706 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 31 May 1984 (31. 05. 84) (Family : none)	1 - 7
A	JP, A, 59-111113 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 27 June 1984 (27. 06. 84) (Family : none)	1 - 7
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
August 21, 1985 (21. 08. 85)	September 2, 1985 (02. 09. 85)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int.Cl⁴		
G02B 5/30		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P C	G02B 5/30	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1985年		
日本国公開実用新案公報 1971-1985年		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 51-54447 (旭化成工業株式会社) 13.5月.1976(13.05.76)(ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 54-45153 (三菱電機株式会社) 10.4月.1979(10.04.79)(ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 57-84409 (東洋紡績株式会社) 26.5月.1982(26.05.82)(ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 58-66902 (三井東圧化学株式会社) 21.4月.1983(21.04.83)(ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 58-68008 (三井東圧化学株式会社) 22.4月.1983(22.04.83)(ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 58-125002 (三井東圧化学株式会社) 25.7月.1983(25.07.83)(ファミリーなし)	1-7
*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	「T」 国際出願日又は優先日の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」 先行文献ではあるが、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の文献	
「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		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21.08.85	02.09.85	
国際調査機関	権限のある職員	2 H 7 5 2 9
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 高 島 喜 一	

第2ページから続く情報

A	JP, A, 59-94706 (三井東圧化学株式会社) 31.5月.1984(31.05.84)(ファミリーなし)	1-7
A	JP, A, 59-111113 (三井東圧化学株式会社) 27.6月.1984(27.06.84)(ファミリーなし)	1-7

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。