

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/045804 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 1/26 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
B05C 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073520
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 5 日(05.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-205747 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山内 康嗣(YAMAUCHI, Koji); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 鳥越 実(TORIGOE, Minoru); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 森 賢彰(MORI, Masaaki);

〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 中尾 武(NAKAO, Takeru); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋 3 丁目 4 番 1 0 号 アクロポリス 2 1 ビル 6 階 Tokyo (JP).

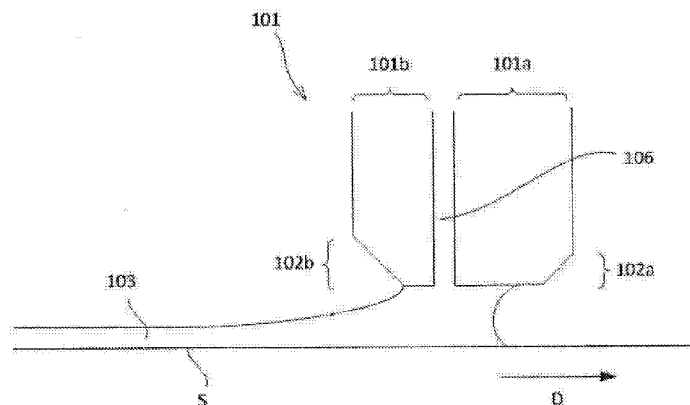
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ANISOTROPIC DYE FILM, ANISOTROPIC DYE FILM MANUFACTURED BY SAID MANUFACTURING METHOD, OPTICAL ELEMENT INCLUDING SAID ANISOTROPIC DYE FILM, AND LIQUID CRYSTAL ELEMENT INCLUDING SAID OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 異方性色素膜の製造方法、該製造方法により製造された異方性色素膜、該異方性色素膜を含む光学素子、および該光学素子を含む液晶素子

【図1】



(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is providing a die having a lip with a specific shape so as to be able to obtain a uniformly applied film with minimal occurrences of variations in thickness and application streaking when applying a composition for anisotropic dye film formation. The problem above is addressed by a method for manufacturing an anisotropic dye film that includes a step for applying a composition for anisotropic dye film formation onto a substrate using a die coater. The method for manufacturing the anisotropic dye film is characterized by the die coater having a front lip positioned on the direction of travel side of the die coater and a rear lip positioned on the side opposite to the direction of travel, and both lips having respective lip lower edge surfaces facing the substrate. Letting A be the length for the lower edge surface of the front lip along the direction of travel and B be the length of the lower edge surface of the rear lip along the direction of travel, $A > B$. The viscosity of the composition for anisotropic dye film formation is 10 cP or greater.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/045804 A1



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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、異方性色素膜形成用組成物を塗布する際に、膜厚のムラや塗布スジの発生を抑制して均一な塗布膜を得ることができる、特定形状のリップを有するダイを提供することを課題とする。基板上に、ダイコーターを用いて異方性色素膜形成用組成物を塗布する工程を含む、異方性色素膜を製造する方法であって、前記ダイコーターは、ダイコーターの進行方向側に位置するフロントリップと、前記進行方向とは反対側に位置するリアリップを有し、両リップはそれぞれ基板と対向するリップ下端面を有し、前記フロントリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをA、前記リアリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをBとすると、 $A > B$ であり、異方性色素膜形成用組成物の粘度が10 cP以上であることを特徴とする異方性色素膜の製造方法により、上記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：

異方性色素膜の製造方法、該製造方法により製造された異方性色素膜、該異方性色素膜を含む光学素子、および該光学素子を含む液晶素子

技術分野

[0001] 本発明はダイを用いた異方性色素膜の製造方法、該製造方法により製造された異方性色素膜、該異方性色素膜を含む光学素子、および該光学素子を含む液晶素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ（LCD）では、表示における旋光性や複屈折性を制御するために直線偏光膜や円偏光膜が用いられている。また、有機ELディスプレイなどの発光型表示素子やタッチパネルなどの入出力素子においても、外光の反射防止のために円偏光膜が使用されている。

これらの偏光膜（以下、「異方性色素膜」と称する場合がある。）の形成技術には、ポリビニルアルコール等の高分子フィルムに二色性物質（ヨウ素や色素）を含浸して延伸する方法（以下、「延伸法」と称する場合がある。）と、液晶性色素を塗布して作製する方法（以下、「塗布法」と称する場合がある。）の二種類がある。延伸法では、偏光膜成形に上記のような複雑な工程が必要で、さらに偏光膜をLCDの光学素子（偏光素子）として使用するためには偏光膜をガラス基板に接着する工程が必要である。また、偏光膜の製造だけでなく、接着剤や接着工程の技術も必要であるため、一般的には高コストである。一方、塗布法では、ガラス基板等に液晶性色素を直接塗布する工程のみであるため、簡便に偏光膜を薄くすることが可能で、一般的には低コストである。

[0003] 塗布法としては、例えば、膜厚のムラや塗布スジの発生抑制、塗布速度の向上を目的として、フリースパン法を用いて偏光膜を連続で製造する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。また、偏光膜の二色比及び膜

の均一性を向上させることを目的として、塗布液の粘度を特定の値以下とすることが開示されている（特許文献2参照）。さらに、偏光膜の二色比を向上することを目的として、塗布速度を速めることが開示されている（特許文献3参照）。

[0004] 一方、ポリマーを含む高粘度の塗布液を基材フィルム上に塗布し、外観不良のない均一な膜厚の被覆を形成することを目的として、ダイコーターにおける塗布フロント側の雰囲気減圧とする方法が開示されている（特許文献4参照）。

また、カラーフィルター用途として、ガラス等の硬い基板上に容易に吐出でき、均一な膜厚を得ることを目的として、特定の形状のダイコーターを用いることが開示されている（特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2007-61755号公報
特許文献2：特開2007-93938号公報
特許文献3：国際公開2009/022494号パンフレット
特許文献4：特開2008-714号公報
特許文献5：特開平9-131559号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1～5では、異方性色素膜の偏光性能等を向上させることを目的として、異方性色素膜形成用組成物をダイコーターを用いて塗布する際に用いるダイの形状及び異方性色素膜形成用組成物の粘度等の製造方法に関して検討はなされていない。

偏光膜の偏光性能を向上させる方法として、特許文献2及び3の方法が挙げられているが、未だ偏光性能の向上は十分ではなかった。さらに、特許文献3のように塗布速度を速めた場合、液切れが起こり易くなり、塗布欠陥が

発生しやすいことを本発明者は見出した。

一方、特許文献4にはダイコーターを用いた塗布方法が開示され、特許文献5にはダイの形状に関して開示されている。しかし、異方性色素膜用途以外に適した方法として開示されているものであり、異方性色素膜に特有の課題に関して検討されておらず、特許文献4及び5を異方性色素膜の製造方法に転用することは困難である。また、特許文献1及び4に開示される方法では、連続塗布法にしか用いることができず、枚葉法に適用することができなかった。

[0007] 本発明は、異方性色素膜形成用組成物を塗布する際に、偏光性能に優れ、さらに膜厚のムラや塗布スジの発生を抑制して均一な塗布膜を得ることができる、特定形状のリップを有するダイ及び特定の異方性色素膜形成用組成物を用いた異方性色素膜の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 後述する湿式成膜法により異方性色素膜を得るためには、異方性色素膜形成用組成物に含まれる色素が会合した色素カラムを配向させる必要がある。しかし、異方性色素膜形成用組成物特有の流動性、配向性等の特性があるため、単にダイコーターを用いただけでは、異方性色素の高い流動配向性を得ることができない。

通常、ダイコーターを用いて、薄い膜を塗布する場合、進行方向とは反対側に位置するリアリップ（以下、下流側リップと表す場合がある。）の下端面における進行方向に沿った長さを、進行方向側に位置するフロントリップ（以下、上流側リップと表す場合がある。）の下端面における進行方向に沿った長さよりも長くすることで、基板界面とのせん断力を強くすることが知られている。一方、塗布時のリアリップの液だまり（以下、リア又はフロントリップの液だまりを、塗布ビートと表すことがある。）には、循環流れによる渦が生じることが知られている。

本発明者の検討によれば、循環流れによる渦は、基板界面とのせん断力による異方性色素膜形成用組成物の配向を攪乱するため、リアリップの長さを

長くしても、せん断力による配向は促進されず、むしろ阻害される傾向にあった。

[0009] 一方、ダイコーターを用いた塗布では、塗布開始時にダイスロット中に均一に塗布液が充填され、且つダイリップ部分と塗布面との間に適当な液量を有することが、膜厚のムラや塗布スジなどの塗布欠損を発生させないために重要である。特に枚葉法の場合は、塗布するすべての基板に塗布開始部があるため、塗布開始時のダイコーター及び塗布液の液量の調整が重要となる。

[0010] 本発明者らは、上記知見に基づき更に検討を進め、高い配向性を有し、偏光性能に優れ、膜厚のムラや塗布スジの発生を抑制して均一な異方性色素膜を得る方法を検討したところ、異方性色素膜形成用組成物の塗布に用いる特定の形状であるダイ及び特定の異方性色素膜形成用組成物を用いることにより、これを達成できることに想到し、本発明を完成させた。

[0011] 本発明の第一の実施態様は、基板上に、ダイコーターを用いて異方性色素膜形成用組成物を塗布する工程を含む、異方性色素膜を製造する方法であって、前記ダイコーターは、ダイコーターの進行方向側に位置するフロントリップと、前記進行方向とは反対側に位置するリアリップを有し、両リップはそれぞれ基板と対向するリップ下端面を有し、前記フロントリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをA、前記リアリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをBとすると、 $A > B$ であり、異方性色素膜形成用組成物の粘度が10cP以上であることを特徴とする異方性色素膜の製造方法である。

上記製造方法は、前記Bが、0.03mm以上、2mm以下であることが好ましい。

また、上記製造方法は、異方性色素膜形成用組成物が、アゾ化合物及び溶媒を含むことが好ましい。

[0012] 本発明の第二の実施態様は、上記製造方法により得られた異方性色素膜である。

[0013] 本発明の第三の実施態様は、上記異方性色素膜を含む光学素子である。

[0014] 本発明の第四の実施態様は、上記光学素子を含む液晶素子である。

発明の効果

[0015] 本発明の製造方法により、偏光性能に優れた異方性色素膜を得ることができる。また、異方性色素膜形成用組成物を塗布する際に、膜厚のムラや塗布スジの発生を抑制して均一な異方性色素膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]ダイリップ部分の拡大図である。

[図2]ダイコーターの具体的実施態様を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について、具体的な態様を示しながら詳細に説明するが、本発明は例示する具体的な態様に限定されないことはいうまでもない。

[0018] 本発明の第一の実施態様は、基板上にダイコーターを用いて異方性色素膜形成用組成物を塗布する工程を含む、異方性色素膜を製造する方法であって、前記ダイコーターは、ダイコーターの進行方向側に位置するフロントリップと、前記進行方向とは反対側に位置するリアリップを有し、両リップはそれぞれ基板と対向するリップ下端面を有し、前記フロントリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをA、前記リアリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをBとすると、 $A > B$ であり、異方性色素膜形成用組成物の粘度が 10 cP 以上であることを特徴とする異方性色素膜の製造方法に関する。

[0019] 本実施態様に係る製造方法により、高い配向性を有し、偏光性能に優れ、膜厚のムラや塗布スジの発生を抑制して均一な異方性色素膜を得ることができる理由は定かではないが、以下のように推測される。

リアリップの下端面における進行方向に沿った長さBに対して、フロントリップの下端面における進行方向に沿った長さAを $A > B$ とした場合、リアリップの塗布ビートに発生する渦が低減される。一方で、ダイスロット部より流出する異方性色素膜形成用組成物は、スロット幅（例えば、 $50 \mu\text{m}$ 以上）から、異方性色素膜形成用組成物の塗布膜厚（例えば、数 μm ）まで引き延ばされる際に、大きな伸長歪みを受ける。また、異方性色素膜形成用組成物の粘度が特定の値以上であることで、この伸長歪みによる応力が有効に

作用する。つまり、基板界面とのせん断力を強くしなくても、良好な配向状態が得られる。

また、 $A > B$ であることで、リアリップの塗布ビートが適量となり、かつ、リアリップの塗布ビートがフロントリップの塗布ビートに対して適量となることから、リアリップの塗布ビートが過剰に滞留せず、塗布面に適用する塗布液を適量に保つことができる。この性質により、基板に異方性色素膜形成用組成物を塗布する際に、膜厚のムラや塗布スジの発生を抑制して均一な塗布膜を得ることができる。

[0020] (異方性色素膜)

異方性色素膜は、膜の厚み方向及び任意の直交する面内2方向の立体座標系における合計3方向から選ばれる任意の2方向における電磁気学的性質に、異方性を有する光学膜である。電磁気学的性質としては、吸収、屈折などの光学的性質、抵抗、容量などの電氣的性質などが挙げられる。吸収、屈折などの光学的異方性を有する膜としては、例えば、直線偏光層、円偏光層、位相差膜、導電異方性膜などがある。本実施形態における異方性色素膜は、異方性色素膜以外にも、位相差膜、導電異方性膜としても好適に用いることが可能である。

[0021] 本実施態様に得られる異方性色素膜の可視光波長領域における透過率は、好ましくは25%以上である。35%以上が更に好ましく、40%以上が特に好ましい。また、上限は特になく、用途に応じた上限であればよいが、例えば偏光度を高くする場合には、50%以下であることが好ましい。透過率が特定値以上であることで、下記の光学素子として有用であり、特にカラー表示に用いる液晶ディスプレイ用の光学素子として有用である。

[0022] 本実施態様により得られる異方性色素膜を偏光素子として使う場合は、異方性色素膜の配向特性は二色比を用いて表すことができる。二色比は8以上あれば偏光素子として機能するが、好ましくは25以上であり、30以上がさらに好ましく、35以上が特に好ましい。また、二色比は高いほど好ましく、上限はない。二色比が特定値以上であることで、下述する光学素子、特

に偏光素子として有用である。

[0023] 本実施態様で言う二色比（D）とは、異方性色素が一様に配向している場合、以下の式で表される。

$$D = A_z / A_y$$

ここで、 A_z は異方性色素膜に入射した光の偏光方向が異方性色素の配向方向に平行な場合に観測される吸光度であり、 A_y はその偏光方向が垂直な場合に観測される吸光度である。それぞれの吸光度は同じ波長のものを用いれば特に制限なく、目的によっていずれの波長を選択してもよいが、異方性色素膜の配向の度合を表す場合は、異方性色素膜の極大吸収波長における値を用いることが好ましい。

[0024] 本実施態様により得られる異方性色素膜を偏光素子として使う場合は、異方性色素膜の配向特性を偏光度で表すことができる。偏光度は、単体透過率が36%以上で通常95%以上であり、98%以上が好ましく、99%以上がさらに好ましい。また、偏光度は高いほど好ましく、最大値は100%である。偏光度が前出の数値以上であることで、下記の光学素子、特に偏光素子として有用である。

それぞれの透過率は同じ波長のものを用いれば特に制限なく、目的によっていずれの波長を選択してもよいが、異方性色素膜の配向の度合を表す場合は、異方性色素膜の極大吸収波長における値を用いることが好ましい。

具体的には、JIS Z 8701により T_z および T_y のD65光源2°視野における刺激値 Y から異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する視感度補正透過率および異方性色素膜の偏光軸方向の偏光に対する視感度補正透過率を算出し、下式により偏光度を算出することができる。

$$\text{偏光度 (P) (\%)} = \{ (Y_y - Y_z) / (Y_y + Y_z) \}^{1/2} \times 100$$

Y_z : 異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する視感度補正透過率

Y_y : 異方性色素膜の偏光軸方向の偏光に対する視感度補正透過率

[0025] 本実施態様により得られる異方性色素膜の膜厚は、乾燥膜厚として、好ましくは10nm以上、さらに好ましくは50nm以上である。一方、好まし

くは30 μm 以下、さらに好ましくは1 μm 以下である。異方性色素膜の膜厚が適当な範囲にあることで、膜内で分子の均一な配向及び均一な膜厚を得られる傾向にある。

[0026] 本実施態様において、異方性色素膜には不溶化処理を行ってもよい。不溶化とは、異方性色素膜中の化合物の溶解性を低下させることにより、該化合物の異方性色素膜からの溶出を制御し、膜の安定性を高める処理工程を意味する。具体的には、例えば少ない価数のイオンを、それより大きい価数のイオンに置き換える（例えば、1価のイオンを多価のイオンに置き換える）処理や、イオン基を複数有する有機分子やポリマーに置き換える処理が挙げられる。このような処理方法としては、例えば、細田豊著「理論製造 染色化学」（技報堂、1957年）435～437頁等に記載されている処理工程等の公知の方法を用いることができる。

好ましくは、得られた異方性色素膜を、特開2007-241267号公報等に記載の方法で処理し、水に対して不溶性の異方性色素膜とすることが、後工程の容易さ及び耐久性等の点から好ましい。

[0027] （異方性色素膜形成用組成物）

異方性色素膜の形成に用いられる異方性色素膜形成用組成物は、膜を形成した際に上記異方性を発現し、後述する性質を有していれば特に限定されない。本実施態様では、塗布により基板上に異方性色素膜を成膜することから、このような異方性材料と溶剤を含む異方性色素膜形成用組成物を用いる。

[0028] （異方性色素膜形成用組成物の粘度）

本実施態様における異方性色素膜形成用組成物の粘度は、10 cP以上であれば特に限定されない。異方性色素膜形成用組成物の粘度は、含まれる色素、溶媒、添加物等の特性に合わせ、得られる異方性色素膜の偏光性能が所望の値となるように適宜調整することができる。

本実施態様における異方性色素膜形成用組成物の粘度は、通常10 cP以上であり、好ましくは15 cP以上、更に好ましくは20 cP以上、特に好ましくは25 cP以上である。また、好ましくは100 cP以下、更に好ま

しくは80cP以下、特に好ましくは60cP以下である。上記の範囲であることで、特定のダイコーターを用いた際の異方性色素膜形成用組成物が受ける伸長歪みによる応力が有効に作用し、高い配向性を有し、偏光性能に優れた異方性色素膜を得ることができる傾向にある。

測定粘度は、レオメーターVAR-50（REOLOGICA社製）、パラレルプレート（直径40mm、ギャップ0.8mm）を使用し、測定温度を25℃とし、せん断速度1000s⁻¹で5秒間プレシアを行った後、せん断速度を1000s⁻¹から100s⁻¹まで180秒間で変化させて、せん断速度掃引測定における値を指す。

本実施態様における異方性色素膜形成用組成物の粘度を調整する方法は特に限定されず、色素、溶媒、添加物等の添加量及び組合せ等によって調整することができる。

[0029] 本実施態様における異方性色素膜形成用組成物のpHは7未満であることが基板表面の濡れ性改善の観点から好ましい。塗布ステップは、枚葉方式で行ってもよく、ロール・ツー・ロール方式で行ってもよいが、前述したとおり、枚葉方式で行う場合に本実施態様は好ましく適用される。

[0030] 異方性色素膜形成用組成物は、組成物として液晶相の状態であることが、溶剤が蒸発した後に形成される異方性色素膜を高配向度に形成する観点から好ましい。なお、本実施態様において、液晶相の状態であるとは、『液晶の基礎と応用』（松本正一・角田市良著、1991）の1～16ページに記載されている状態のことをいう。特に3ページに記載されているネマティック相が好ましい。

材料としては、異方性色素膜を形成できるものであればよく、色素や透明材料が挙げられる。

また、異方性色素膜形成用組成物には、必要に応じ、バインダー樹脂、モノマー、硬化剤及び添加剤等が配合されてもよい。異方性色素膜形成用組成物の態様としては、溶液状であってもよいし、ゲル状であってもよい。異方性色素膜形成用組成物は、溶剤中に色素等が溶解又は分散している状態であ

ってもよい。

[0031] (色素)

色素については、通常、二色性色素が用いられる。二色性色素としては、液晶を発現する色素及びサーモトロピック液晶を発現する色素等が挙げられ、どれを用いてもよい。

本実施態様において、色素は、配向制御のため液晶相を有する色素であることが好ましい。ここで、液晶相を有する色素とは、溶剤中でリオトロピック液晶性を示す色素を意味し、異方性色素膜形成用組成物にした際に、液晶相を発現していても、いなくてもよいが、前述のように液晶相の状態であることが好ましい。

[0032] また、色素は、異方性色素膜形成用組成物が液晶相を発現するため、及び後述の湿式成膜法に供するために、水や有機溶媒に可溶であることが好ましく、特に水溶性であることが好ましい。さらに好ましいものは、「有機概念図－基礎と応用」（甲田善生著、三共出版、1984年）で定義される無機性値が有機性値よりも小さな化合物である。又、塩型をとらない遊離の状態、その分子量が200以上であるのが好ましく、300以上であるのが特に好ましく、又、1500以下であるのが好ましく、1200以下であるのが特に好ましい。尚、水溶性とは、室温で化合物が水に、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上溶解することをいう。

[0033] 本実施態様では、色素は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種類以上組み合わせる場合、異方性色素膜形成用組成物が液晶相を発現するためには、少なくとも1種が液晶相を発現する色素であればよい。

[0034] 色素として、具体的には、アゾ系色素、スチルベン系色素、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、縮合多環系色素（ペリレン系、オキサジン系）等が挙げられる。

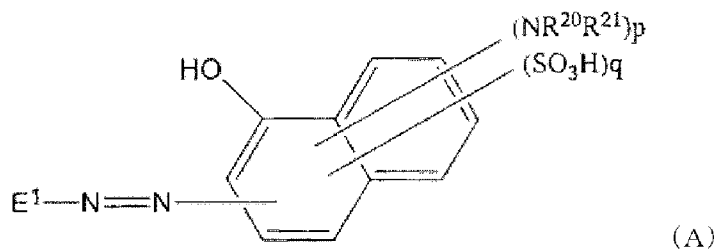
例えば、特開2006-079030号公報、特開2010-168570号公報、特開2007-302807号公報、特開2008-08170

0号公報、特開平09-23012号公報、特開2007-272211号公報、特開2007-186428号公報、特開2008-69300号公報、特開2009-169341号公報、特開2009-161722号公報、特開2009-173849号公報、特開2010-039154号公報、特開2010-180314号公報、特開2010-266769号公報、特開2011-012152号公報、特開2011-016922号公報、特開2010-100059号公報、特開2011-141331号公報、並びに、特表平08-511109号公報、特表2001-504238号公報及び特開2006-48078号公報等に記載の色素が挙げられる。

[0035] さらに、これらの色素の中でも、異方性色素膜形成用組成物の粘度を本実施態様の範囲としやすく、また異方性色素膜中で高い分子配列を取りうるため、アゾ系色素が好ましい。アゾ系色素とは、アゾ基を少なくとも1つ以上有する色素を言う。その一分子中のアゾ基の数は、2以上が好ましく、6以下が好ましい。また、4以下が更に好ましい。アゾ基が適当な数であることで、波長分散性が低く、可視領域に広域に吸収を有する色調が得られ、また、製造が容易になる傾向にある。

[0036] アゾ系色素のなかでも、遊離酸の形で以下式(A)の構造を有する、ジスアゾ、トリスアゾ及びテトラキスアゾの各色素が、波長分散性が低く、可視領域に広域に吸収を有する色調が得られることから好ましい。

[0037] [化1]

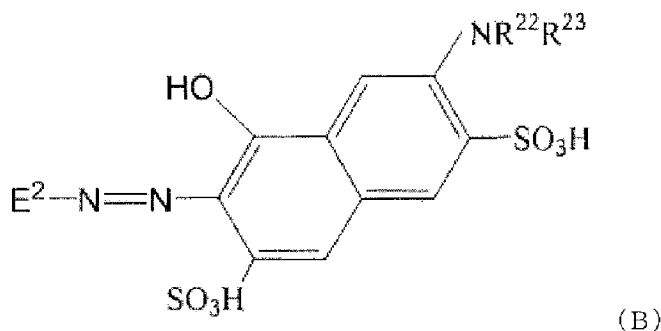


[0038] 上記式(A)において、E¹は任意の有機基を表し、R²⁰及びR²¹は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基

を有していてもよいフェニル基を表し、 p 及び q は、それぞれ独立して 1 以上、5 以下の整数であり、且つ $p + q$ が 2 以上、6 以下を表す。

[0039] さらに上記式 (A) の構造の中でも、遊離酸の形で以下式 (B) の構造を有する、ジスアゾ、トリスアゾ及びテトラキスアゾの各色素が、波長分散性が低く、可視領域に広域に吸収を有する色調が得られ、かつ異方性色素膜にした場合に高い二色性が得られることから特に好ましい。

[0040] [化2]



[0041] 上記式 (B) において、 E^2 は任意の有機基を表し、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。

[0042] 本実施態様における色素は、遊離酸の形のまま使用してもよく、酸基の一部が塩型を取っているものであってもよい。また、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。また、製造時に塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい。塩型の交換方法としては、公知の方法を任意に用いることができ、例えば以下の方法が挙げられる。

[0043] 1) 塩型で得られた色素の水溶液に塩酸等の強酸を添加し、色素を遊離酸の形で酸析せしめた後、所望の対イオンを有するアルカリ溶液（例えば水酸化リチウム水溶液）で色素酸性基を中和し塩交換する方法。

2) 塩型で得られた色素の水溶液に、所望の対イオンを有する大過剰の中性塩（例えば、塩化リチウム）を添加し、塩析ケーキの形で塩交換を行う方法。

3) 塩型で得られた色素の水溶液を、強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、

色素を遊離酸の形で酸析せしめた後、所望の対イオンを有するアルカリ溶液（例えば水酸化リチウム水溶液）で色素酸性基を中和し塩交換する方法。

4) 予め所望の対イオンを有するアルカリ溶液（例えば水酸化リチウム水溶液）で処理した強酸性陽イオン交換樹脂に、塩型で得られた色素の水溶液を作用させ、塩交換を行う方法。

[0044] また、本実施態様における色素が有する酸性基が遊離酸型となるか、塩型となるかは、色素の pK_a と色素水溶液の pH に依存する。

上記の塩型の例としては、 Na 、 Li 、 K 等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩、または有機アミンの塩が挙げられる。有機アミンの例として、炭素数1～6の低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換された炭素数1～6の低級アルキルアミン、カルボキシ置換された炭素数1～6の低級アルキルアミン等が挙げられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。

また、色素は単独で使うことができるが、これらの2種以上を併用してもよく、また、配向を低下させない程度に上記例示色素以外の色素を配合して用いることもできる。これにより各種の色相を有する異方性色素膜を製造することができる。

[0045] 他の色素を配合する場合の配合用色素の例としては、 $C. I. Direct Yellow 12$ 、 $C. I. Direct Yellow 34$ 、 $C. I. Direct Yellow 86$ 、 $C. I. Direct Yellow 142$ 、 $C. I. Direct Yellow 132$ 、 $C. I. Acid Yellow 25$ 、 $C. I. Direct Orange 39$ 、 $C. I. Direct Orange 72$ 、 $C. I. Direct Orange 79$ 、 $C. I. Acid Orange 28$ 、 $C. I. Direct Red 39$ 、 $C. I. Direct Red 79$ 、 $C. I. Direct Red 81$ 、 $C. I. Direct Red 83$ 、 $C. I. Direct Red 89$ 、 $C. I. Acid Red 37$ 、 $C.$

. l. Direct Violet 9、C. l. Direct Violet 35、C. l. Direct Violet 48、C. l. Direct Violet 57、C. l. Direct Blue 1、C. l. Direct Blue 67、C. l. Direct Blue 83、C. l. Direct Blue 90、C. l. Direct Green 42、C. l. Direct Green 51、C. l. Direct Green 59等が挙げられる。

[0046] (溶媒)

溶媒としては、上記の化合物を溶解、または分散させるものであれば特に制限はない。特に、色素が溶媒中でリオトロピック液晶のような会合状態を形成しやすいことから、水、水混和性のある有機溶剤、或いはこれらの混合物が適している。有機溶剤の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、グリセリン等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類等の単独又は2種以上の混合溶剤が挙げられる。

上記の中でも、色素の芳香族環等の有機性の高い部分同士での会合を促進することから、水、メタノール及びエタノールが好ましく、水が特に好ましい。

[0047] 異方性色素膜形成用組成物中の色素の濃度としては、成膜条件にもよるが、好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。色素濃度が過度に低いと、組成物中での色素の会合が不十分となり、得られる異方性色素膜において十分な二色比等の異方性を得ることができず、過度に高いと、粘度が高くなり均一な薄膜塗布が難しくなったり、異方性色素膜形成用組成物中で異方性材料が析出したりする場合がある。

異方性色素膜形成用組成物には、さらに必要に応じて、界面活性剤、レベリング剤、カップリング剤、pH調整剤等の添加剤を配合することができる。

。添加剤により、濡れ性、塗布性等を向上させ得る場合がある。

界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性およびノニオン性のいずれも使用可能である。その添加濃度は、特に限定されるものではないが、添加した効果を得るために十分であって、かつ分子の配向を阻害しない量として、異方性色素膜形成用組成物中の濃度として通常、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましい。また、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。

[0048] また、異方性色素膜形成用組成物中での異方性材料の造塩や凝集などの不安定性を抑制する等の目的のために、公知の酸／アルカリ等のpH調整剤等を、異方性色素膜形成用組成物の構成成分の混合の前後或いは混合中のいずれかで添加してもよい。なお、上記以外の添加剤として”Additive for Coating”, Edited by J. Bieleman, Wiley-VCH (2000)記載の公知の添加剤を用いることもできる。

[0049] (基板)

本実施形態における基板としては、特に限定されるものではないが、良好な表面性状、接触角特性と吸水特性を有する基板であることが好ましい。そのような基板を形成する基材としては、例えば、ガラス等の無機材料；トリアセート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、トリアセチルセルロース系樹脂、ノルボルネン系樹脂、環状ポレオレフィン系樹脂、又はウレタン系樹脂等の高分子材料；等を挙げることができる。これらは1種を単独で、または2種以上を併用してもよい。特に基板は高分子材料を含有する高分子基材を含む基板であることが好ましい。

[0050] 基板の吸水率としては、通常、5%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下である。吸水率が過度に大きいと、塗布法にて色素等の異方性材料の膜を形成する際に基板が吸湿して基板が反り、塗布欠陥が生じやすくなる場合がある。また、塗布法にて異方性色素膜が形成された後に基板が

膨潤して光学欠陥が発生する場合がある。

なお、本実施形態における「吸水率」とは、ASTM D570の試験方法を用い、23℃の水に4時間浸漬させたときの重量変化率を測定した値である。

[0051] 基板の、異方性色素膜が形成される面には、異方性色素膜に含まれる色素などの異方性材料をよりよく一定方向に配向させる観点から、予め配向処理層等を設けることができる。配向処理層の形成方法については「液晶便覧」（丸善株式会社、平成12年10月30日発行）226頁～239頁などに記載の公知の方法によることができる。

また、基板の形状としては、一定寸法のフィルム状（枚葉状）であってもよいし、連続フィルム状（ロール状）であってもよい。また、基板の膜厚としては、通常0.01mm以上、好ましくは0.02mm以上であり、通常3mm以下、好ましくは2mm以下である。

[0052] 基板の全光線透過率としては、通常、80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。なお、本実施形態における「全光線透過率」とは、積分球色測定装置を使用して測定されるもので、拡散透過光と平行光線透過光とをあわせた値である。

[0053] (ダイ)

図1は、ダイ101の先端部分であるダイリップの拡大図であり、図2に示すダイ101のa-a'方向の切断面を示す図である。図1においては、ダイ101によって、矢印Dの方向に向かって塗布を行い、進行方向側がフロント（上流）である。本実施態様におけるダイ101は、フロント側ダイ101aとリア側ダイ101bとを備える。これらフロント側ダイ101aとリア側ダイ101bの内面は、所定間隔を空けて対向して配置され、異方性色素膜形成用組成物103を吐出するスロット106を形成している。

[0054] 上記した通り、本実施態様におけるダイ101はその先端部分において、ダイコーターの進行方向側に位置するフロントリップ102aと、前記進行方向とは反対側に位置するリアリップ102bを有し、両リップはそれぞれ

基板と対向するリップ下端面を有し、前記フロントリップ102aの下端面の前記進行方向に沿った長さをA、前記リアリップ102bの下端面の前記進行方向に沿った長さをBとすると、 $A > B$ となるように設計される。

[0055] (A)

Aの長さは、通常0.5mm以上であり、好ましくは0.7mm以上であり、より好ましくは1mm以上である。一方、通常2.5mm以下であり、好ましくは2.0mm以下であり、より好ましくは1.5mm以下であり、さらに好ましくは1.2mm以下である。

これらの範囲であることで、リップ部と塗布面との液量を適当に保ち、リップ部の塗布開始時及び塗布中の液拡散（液つながり）を良好にし、塗布液不足による塗布中の塗布スジの発生を防ぐ傾向にある。

[0056] (B)

Bの長さは、通常0.03mm以上であり、好ましくは0.05mm以上であり、より好ましくは0.1mm以上である。下限がこれらの範囲であることにより、リップ部の損傷を防ぎ、損傷した際の傷や、その傷に付着したごみ、塗布液泡等によりスジが発生することを防ぐ傾向にある。

一方、通常2mm以下であり、好ましくは1mm以下であり、より好ましくは0.5mm、さらに好ましくは0.3mm以下である。上限がこれらの範囲であることで、リアリップの塗布ビートに発生する渦の低減、ダイスロット部より流出する異方性色素膜形成用組成物が伸長歪みを得ることができ、リップ部への異方性色素膜形成用組成物の濡れ広がりが向上する傾向にある。

[0057] (A及びBの関係)

A及びBの長さは、 $A > B$ であれば特に限定されず、その長さの比及び差も特に限定されない。

A及びBの長さの差は、好ましくは0.1mm以上であり、より好ましくは0.3mm以上である。一方、好ましくは2.0mm以下であり、より好ましくは1.5mm以下である。

また、A及びBの長さの比（A/B）は、好ましくは2以上であり、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上である。一方、好ましくは30以下であり、より好ましくは25以下である。

これらの範囲であることで、リアリップ及びフロントリップの塗布ビートの液量が適当に保たれ、リアリップの塗布ビートに発生する渦の低減、ダイスロット部より流出する異方性色素膜形成用組成物が伸長歪みを得ることができ、リップ部の塗布開始時及び塗布中の液拡散（液つながり）の向上及びリップ部への異方性色素膜形成用組成物の濡れ広がり向上を得られる傾向にある。

[0058] また、スロット幅は、通常10 μm 以上であり、好ましくは30 μm 以上であり、より好ましくは50 μm 以上である。一方、通常0.5 mm以下であり、好ましくは0.3 mm以下であり、より好ましくは0.1 mm以下である。

これらの範囲であることで、異方性色素膜形成用組成物が受ける伸長歪みによる応力が有効に作用し、高い配向性を有し、偏光性能に優れた異方性色素膜を得ることができる傾向にある。また、異方性色素膜の膜厚分布が良好となり、かつ異物による閉塞や塗布スジを抑制することができる傾向にある。

[0059] 本実施態様におけるダイは、異方性色素膜形成用組成物との濡れ性を改善するために、異方性色素膜形成用組成物と接する面（スロットを構成する面、リップ面等）に対して、プラズマや、酸性水溶液等で処理する方法、異方性色素膜形成用組成物と接する面に濡れ性を改善する膜を設ける方法、異方性色素膜形成用組成物と接する面が塗布面の進行方向に平行となるように異方性色素膜形成用組成物と接する面を研磨する方法等を組み合わせてもよい。

[0060] 基板面と平行とは、全くの平行のみならず、多少の角度のズレを有する略平行を含む。許容される角度のズレは、通常5°以下、好ましくは3°以下、より好ましくは1°以下、さらに好ましくは0.5°である。

[0061] フロントリップとリアリップは基板面からの距離が等しいことが好ましいが、異なってもよい。その場合、均一な塗布膜を得るためのダイコーターの速度をより大きくすることができるため、フロントリップと基板面との距離は、リアリップと基板面との距離よりも短くてもよい。フロントリップと基板面との距離が、リアリップと基板面との距離に対して短い場合、その差は、通常0.1 mm以下であり、好ましくは0.05 mm以下であり、より好ましくは0.01 mm以下である。ここで距離とは、リップの基板側の面と、基板面との間の最短部分の長さをいう。

[0062] また、フロントリップ及びリアリップと基板面との距離は、上記のように異なってもよいが、ダイリップ及び基板の表面凹凸による両者の衝突や、該表面凹凸による塗布液の乱れ等を防止して均一な塗布膜を得るために、それぞれ独立に、好ましくは0.01 mm以上、より好ましくは0.03 mm以上、さらに好ましくは0.05 mm以上である。

一方、フロントリップ及びリアリップと基板面との距離はできるだけ小さい方が塗布速度を大きくできるため、それぞれ独立に、好ましくは0.3 mm以下、より好ましくは0.2 mm以下、さらに好ましくは0.1 mm以下である。ここで距離とは、リップと基板面との間の最短部分の長さをいう。

[0063] (ダイコーター)

本実施態様におけるダイコーターは、前記ダイを含むダイコーターである。本実施態様におけるダイコーターは、枚葉方式のものであってもよく、ロール・ツー・ロール方式のものであってもよい。以下、枚葉方式に用いるダイコーターの構成について、図2を用いて説明する。

[0064] 図2は、ダイコーターの一態様を示す斜視図である。ダイコーター100は、基板Sに塗布液としての異方性色素膜形成用組成物を塗布するための装置であり、液晶素子を構成する光学素子が含む異方性色素膜の形成に利用される。ダイコーター100は、基板Sを積載するための塗布テーブル105と、塗布テーブル105上の基板Sに異方性色素膜形成用組成物を塗布するダイ101と、ダイ101を移動させるダイ駆動機構108aおよび108

bとを備えている。塗布テーブル105の所定の位置に基板Sは積載される。ダイ101は、対向する2つのダイブロック間にシム（図示しない。）が挟持されてなる。2つのダイブロック及びシムによりスロットが形成され、スロットを経由してダイの先端の吐出口104から異方性色素膜形成用組成物を吐出する。

[0065] ダイ駆動機構には、ダイ101を保持する保持部108aと、保持部108aを図面奥方向に往復駆動可能な駆動部108bとが設けられている。保持部108aは、異方性色素膜形成用組成物を吐出する吐出口が基板Sと一定の間隔を保つようにダイ101を保持する。加えて、図示しないが、吐出口と基板Sとの間隔を適宜変更できる、位置決め機構を有する。

駆動部108bは、各種モータ、エンコーダ等により構成され、保持部108aを駆動することにより、ダイ101を図面奥方向に移動させる。このようにして、ダイ101は、基板S上に異方性色素膜形成用組成物を塗布する。

[0066] （異方性色素膜の製造方法）

本実施態様の製造方法は、後述する塗布ステップを有するものであるが、その他のステップを有していてもよい。その他ステップとしては、例えば、洗浄ステップ、供給ステップが挙げられる。また、液晶素子を製造する際には、基板上に配向膜や保護膜等の他の膜を形成するステップ、形成した膜を乾燥させる乾燥ステップなどがあげられる。

[0067] （塗布ステップ）

塗布ステップでは、異方性色素膜形成用組成物を基板上に塗布し、異方性色素膜を形成するステップである。下記の光学素子の具体的態様の一つが偏光素子であり、偏光素子は異方性色素膜を含むものである。偏光素子は、異方性色素膜のみからなる場合もあり得る一方で、偏光性能を向上させる、機械的強度を向上させる等の目的で他の膜等を有していてもよい。

[0068] 本実施態様における塗布ステップは、湿式成膜法により、異方性色素膜を成膜するステップである。湿式成膜法とは、異方性色素膜形成用組成物を基

板上に何らかの手法により適用し、溶剤が乾燥する過程を経て色素等を基板上で配向・積層させる方法である。本実施態様では、適用手段としてダイコーターを用いる。湿式成膜法では異方性色素膜形成用組成物が基板上に形成されると、すでに異方性色素膜形成用組成物中で、または溶剤が乾燥する過程で、色素自体が自己会合することにより微小面積での配向が起こる。この状態に外場を与えることにより、マクロな領域で一定方向に配向させ、所望の性能を有する異方性色素膜を得ることができる。この点で、いわゆるポリビニルアルコール（PVA）フィルム等を、色素を含む溶液で染色して延伸し、延伸工程だけで色素を配向させることを原理とする方法とは異なる。なお、ここで外場とは、あらかじめ基板上に施された配向処理層の影響、せん断力、伸長歪み、磁場などが挙げられ、これらを単独で用いてもよく、複数組み合わせて用いてもよい。

[0069] また、異方性色素膜形成用組成物を基板上に塗布する過程、外場を与えて配向させる過程、溶剤を乾燥させる過程は、逐次行ってもよいし、同時に行ってもよい。

異方性色素膜の配向方向は、通常、塗布方向と一致するが、塗布方向と異なってもよい。なお、本実施態様において異方性色素膜の配向方向とは、例えば、異方性色素膜であれば、偏光の透過軸又は吸収軸であり、位相差膜であれば、進相軸又は遅相軸のことである。

[0070] 異方性色素膜形成用組成物を連続的に塗布する際の、異方性色素膜形成用組成物のダイコーターへの供給方法、供給間隔は特に限定されないが、塗布液の供給操作が繁雑になったり、塗布液の開始時と停止時に塗布膜厚の変動を生じてしまったりする場合があるため、異方性色素膜の膜厚が薄い時には、特に連続的に異方性色素膜形成用組成物をダイコーターに供給しながら塗布することが望ましい。

また、本実施態様において、異方性色素膜形成用組成物の塗布は、親液部分及び/又は撥液部分を形成する処理を行なった基板全体に、連続的に塗布してもよく、部分的に塗布してもよい。

[0071] 本実施態様で用いるダイコーターは、上述したとおり、ダイの先端が、所定のAおよびBで規定されることで、塗布リア側に塗布液が過剰に滞留せず、塗布面に適用する塗布液を適量に保つことができる。そしてこの適量状態は塗布中も安定しているため、基板に欠陥を生じることなく塗布速度を向上することができる。したがって、塗布する異方性色素膜形成用組成物へのせん断力を上げることができるため、配向性が向上し、塗布後の異方性色素膜の偏光性能が向上する。

[0072] このとき、ダイコーターの速度は、量産等の生産性および偏光性発現の観点から、好ましくは 5 mm/s 以上であり、より好ましくは 7 mm/s 以上であり、更に好ましくは 10 mm/s 以上であり、特に好ましくは 15 mm/s 以上である。

一方、異方性膜形成用組成物を基板上に均一に塗布する観点から、好ましくは 200 mm/s 以下であり、より好ましくは 150 mm/s 以下であり、さらに好ましくは 100 mm/s 以下である。

[0073] なお、異方性色素膜形成用組成物の塗布温度としては、通常 0°C 以上 80°C 以下、好ましくは 40°C 以下である。また、異方性色素膜形成用組成物の塗布時の湿度は、好ましくは $10\%\text{RH}$ 以上、さらに好ましくは $30\%\text{RH}$ 以上であり、好ましくは $80\%\text{RH}$ 以下である。

[0074] 本発明の第二の実施態様は、前記製造方法により得られた異方性色素膜である。本実施態様に係る異方性色素膜の説明は、前記第一の実施態様に記載した異方性色素膜についての説明が援用される。

[0075] 本発明の第三の実施態様は、前記異方性色素膜を含む光学素子である。

[0076] (光学素子)

本実施態様における光学素子は、光吸収の異方性を利用し直線偏光、円偏光、楕円偏光等を得る偏光素子、位相差素子、屈折異方性や伝導異方性等の機能を有する素子である。これらの機能は、膜形成プロセスと基板や有機化合物（色素や透明材料）を含有する組成物の選択により、適宜調整することができる。本実施態様では、偏光素子として用いることが好ましい。

[0077] (偏光素子)

光学素子のうち偏光素子は、基板上に異方性色素膜形成用組成物を積層して得られるものである。そのほかにも、如何なる膜（層）を有するものであってもよい。例えば、配向膜の表面に、異方性色素膜形成用組成物を形成することにより製造することができる。本実施態様における偏光素子においては、配向膜、異方性色素膜以外に必要な応じて、オーバーコート層、粘着層或いは反射防止層、配向膜、位相差フィルムとしての機能、輝度向上フィルムとしての機能、反射フィルムとしての機能、半透過反射フィルムとしての機能、拡散フィルムとしての機能などの光学機能をもつ層など、様々な機能をもつ層を塗布や貼合などにより積層形成し、積層体として使用してもよい。これら光学機能を有する層は、例えば以下の様な方法により形成することができる。

[0078] 位相差フィルムとしての機能を有する層は、例えば特開平 2-59703 号公報、特開平 4-230704 号公報などに記載の延伸処理を施したり、特開平 7-230007 号公報などに記載された処理を施したりすることにより形成することができる。

また、輝度向上フィルムとしての機能を有する層は、例えば特開 2002-169025 号公報や特開 2003-29030 号公報に記載されるような方法で微細孔を形成すること、或いは、選択反射の中心波長が異なる 2 層以上のコレステリック液晶層を重畳することにより形成することができる。

[0079] 反射フィルムまたは半透過反射フィルムとしての機能を有する層は、蒸着やスパッタリングなどで得られた金属薄膜を用いて形成することができる。拡散フィルムとしての機能を有する層は、上記の保護層に微粒子を含む樹脂溶液をコーティングすることにより、形成することができる。

また、位相差フィルムや光学補償フィルムとしての機能を有する層は、ディスプレイ用液晶性化合物、ネマティック液晶性化合物などの液晶性化合物を塗布して配向させることにより形成することができる。

[0080] 本実施態様における異方性色素膜を LCD や OLED 等の各種の表示素子

に異方性色素膜等として用いる場合には、これらの表示素子を構成する電極基板等の表面に直接異方性色素膜を形成したり、異方性色素膜を形成した基板をこれら表示素子の構成部材として用いたりすることができる。

偏光素子は、ガラスなどの高耐熱性基板上に直接形成することで、高耐熱性の偏光素子を得ることができるという点から、液晶ディスプレイや有機エレクトロルミネッセンスディスプレイだけでなく液晶プロジェクタや車載用表示パネル等、高耐熱性が求められる用途にも好適に使用することができる。

[0081] 本発明の第四の実施態様は、前記光学素子を含む液晶素子である。

[0082] (液晶素子)

本実施態様の液晶素子は、通常、2枚の基板により液晶材料を挟持してなる。液晶素子の基本構成は、例えば、株式会社工業調査会「フラットパネルディスプレイ大辞典」(内田龍男、内池平樹監修、2001年12月25日発行)の45頁の図1に示されている通りである。即ち、本実施態様の液晶素子は、対向して配置される一対の基板と、各基板の内側に設けられる一対の配向膜(液晶材料を配向させる配向層)と、基板間(液晶セル)に介装される液晶層(液晶材料を有する層)と、液晶層に電界を印加する電極(例えばITO電極等)とを少なくとも備えてなり、電極により液晶層に電界を印加して液晶の配列を変化させることによって、光の透過・遮断を制御するものである。

[0083] 液晶素子の具体的な表示方式としては、株式会社工業調査会「フラットパネルディスプレイ大辞典」(内田龍男、内池平樹監修、2001年12月25日発行)の54頁から83頁に記載された、TNモード、STNモード、DSMモード、ECBモード、VAモード、 π セル、OCBモード、HANモード、相転移ーコレステリック液晶モード、ECEモード、強誘電性液晶モード、反強誘電性液晶モード、ゲストーホスト液晶モード、IPSモード、高分子複合型モード、高分子液晶モード、フォトルミネッセントモードなどの各種液晶モードを用いた液晶素子が挙げられるが、本実施態様の液晶素

子は、これらの何れに対しても適用可能である。

[0084] 液晶素子としての機能を損なわない限り、その用途に応じて各構成要素の配置・形状・積層順等を変更したり、一部の構成要素を省略したり、複数の構成要素を一体に構成したり、他の構成要素を追加したり等、適宜変形を加えて実施することが可能である。

[0085] 例えば、バックライトなどの補助光源を有しない反射型液晶素子や、フロントライトやサイドエッジライトを具備した透過型・半透過型液晶素子、マイクロカラーフィルターを具備しないモノクロ液晶素子や、フィールドシーケンシャル方式の液晶素子として、液晶素子を構成することも可能である。

実施例

[0086] 以下実施例により、本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲が実施例のみに限定されないことはいうまでもない。なお、以下に記載する「部」は、「重量部」を示す。

[0087] [粘度の測定方法]

粘度の測定は、レオメーターVAR-50 (REOLOGICA社製) を使用し、平行プレート (直径40 mm、ギャップ0.8 mm) にて行った。測定温度を25℃とし、せん断速度1000 s⁻¹で5秒間プレシエアを行った後、せん断速度を1000 s⁻¹から100 s⁻¹まで180秒間で変化させて、せん断速度掃引測定を行った。

一般に液晶性物質の粘度はせん断速度によって変化するので、代表値としてせん断速度1000 s⁻¹における粘度を各試料の粘度とした。

[0088] [異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する透過率、二色比及び偏光度の測定方法]

実施例及び比較例において、異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する透過率、二色比及び偏光度は、グラムトムソン偏光子を備える分光光度計 (大塚電子 (株) 製、製品名「MCPD-2000」) を用いて測定した。まず、異方性色素膜に直線偏光の測定光を入射し、異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する透過率及び偏光軸方向の偏光に対する透過率を測定した後、次

式により二色比を計算した。

$$\text{二色比 (D)} = A_z / A_y$$

$$A_z = -\log(T_z)$$

$$A_y = -\log(T_y)$$

T_z : 異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する透過率

T_y : 異方性色素膜の偏光軸方向の偏光に対する透過率

[0089] さらに、JIS Z 8701により T_z および T_y のD65光源2°視野における刺激値Yから異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する視感度補正透過率および異方性色素膜の偏光軸方向の偏光に対する視感度補正透過率を算出し、下式により偏光度を算出した。

$$\text{偏光度 (P) (\%)} = \{ (Y_y - Y_z) / (Y_y + Y_z) \}^{1/2} \times 100$$

Y_z : 異方性色素膜の吸収軸方向の偏光に対する視感度補正透過率

Y_y : 異方性色素膜の偏光軸方向の偏光に対する視感度補正透過率

[0090] [膜厚ムラ及び塗布スジの発生有無]

得られた異方性色素膜を目視にて、膜厚ムラ及び塗布スジ発生の有無を確認し、以下のように評価した。

◎：膜厚ムラ及び塗布スジが全く無く、極めて均一な膜であった。

○：膜厚ムラ及び塗布スジが少し見られたが、許容できる程度の均一膜であった。

△：膜厚ムラ及び塗布スジが若干多く見られ、部分的に不均一な膜であった。

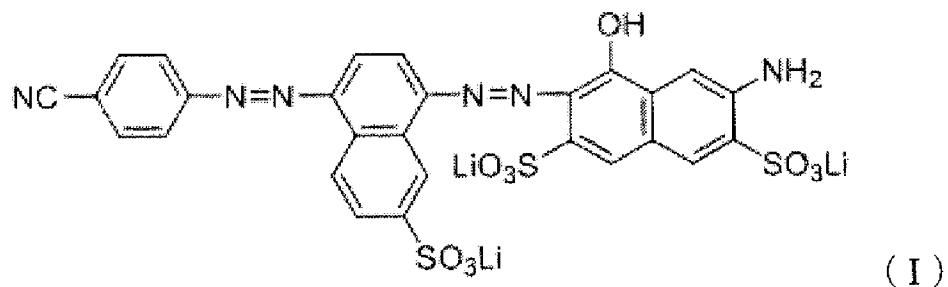
×：膜厚ムラ及び塗布スジが全面に見られ、全体的に不均一な膜であった。

[0091] <異方性色素膜形成用組成物の調製>

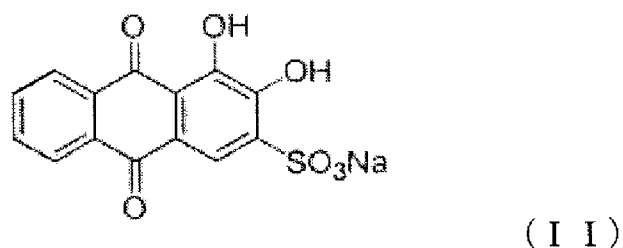
<異方性色素膜形成用組成物1の調製>

水81部に、式(I)で表わされるアゾ化合物18部と、式(II)で表される化合物1部を加え、攪拌して溶解させた後、濾過して不溶分を除去することにより異方性色素膜形成用組成物1を得た。異方性色素膜形成用組成物1の粘度は16.0cPであった。

[0092] [化3]



[0093] [化4]



[0094] <異方性色素膜形成用組成物 2 の調製>

水 7 9 部に、式 (I) で表わされるアゾ化合物 2 0 部と、式 (II) で表される化合物 1 部、を加え、攪拌して溶解させた後、濾過して不溶分を除去することにより異方性色素膜形成用組成物 2 を得た。異方性色素膜形成用組成物 2 の粘度は 4 0 . 0 c P であった。

[0095] <異方性色素膜形成用組成物 3 の調製>

水 7 4 部に、式 (I) で表わされるアゾ化合物 2 5 部と、式 (II) で表される化合物 1 部を加え、攪拌して溶解させた後、濾過して不溶分を除去することにより異方性色素膜形成用組成物 2 を得た。異方性色素膜形成用組成物 2 の粘度は 8 2 . 5 c P であった。

[0096] <塗布基板の調製>

ガラス製基材 (1 0 0 mm × 1 0 0 mm、厚さ 0 . 7 mm) 上にポリイミドの配向膜が形成された基材 (ポリイミド膜厚 約 8 0 0 Å) を、予め布でラビング処理を施したものを用意した。

[0097] [実施例 1]

上記塗布基板に、フロントリップのうち異方性色素膜の塗布面と平行をなす部分の長さAを0.5 mm、リアリップのうち異方性色素膜の塗布面と平行をなす部分の長さBを0.1 mm、ダイのスロット幅50 μ mとしたダイを用いて、異方性色素膜形成用組成物1を基材のラビング方向と塗布方向とを平行にし、塗布時の膜厚が3 μ mとなるように塗布した。

基材全面に欠陥なく塗布できるような上限の塗布速度を求めたところ、15 mm/sで塗布ができ、その後、膜厚約0.3 μ mの異方性色素膜1を得た。

尚、塗布条件は24～26℃、40%RH～60%RHで作製した。得られた異方性色素膜1は、膜厚ムラや塗布スジが発生しておらず、異方性色素膜全体が均一であった。また、異方性色素膜1の透過率、二色比及び偏光度を測定した。表1に測定結果を示す。

[0098] [実施例2～6]

A及びBの長さ、塗布時の膜厚並びに用いる異方性色素膜形成用組成物を表1の値に変更した以外は実施例1と同様にして、異方性色素膜2～6を得た。

異方性色素膜形成用組成物の塗布スピード、得られた異方性色素膜の膜厚、膜厚ムラや塗布スジの発生有無、異方性色素膜の透過率、二色比及び偏光度の測定結果を表1に測定結果を示す。

[0099] [比較例1～8]

A及びBの長さ、塗布時の膜厚並びに用いる異方性色素膜形成用組成物を表1の値に変更した以外は実施例1と同様にして、異方性色素膜7～14を得た。

異方性色素膜形成用組成物の塗布スピード、得られた異方性色素膜の膜厚、膜厚ムラや塗布スジの発生有無、異方性色素膜の透過率、二色比及び偏光度の測定結果を表1に測定結果を示す。

[0100] 実施例1～3に示すように、同一のダイリップの長さで、粘度の異なる異方性色素膜形成用組成物を用いた場合、本発明の第一の実施態様に係る製造

方法を用いることで、二色比及び偏光度に優れ、膜厚ムラや塗布スジの発生がない異方性色素膜を得られることが示された。

また、実施例 1、4 及び比較例 1～4 に示すように、同一の異方性色素膜形成用組成物を用い、異なるダイリップの長さを用いた場合でも、本発明の第一の実施態様に係る製造方法を用いた場合は、二色比及び偏光度に優れ、膜厚ムラや塗布スジの発生がない異方性色素膜を得られることが示された。

[0101]

[表1]

表 1

	異方性色素膜	異方性色素膜 形成用組成物	異方性色素膜 形成用組成物粘度 (cP)	A長さ (mm)	B長さ (mm)	塗布速度 (mm/sec)	偏光度 (%)	二色比	塗布時 膜厚 (μ m)	膜厚ムラ・ 塗布スジ の発生
実施例 1	1	1	40.0	0.5	0.1	15	99.9	42.3	3.0	◎
実施例 4	4			1.0	0.1	20	99.8	46.1	2.0	◎
比較例 1	7			0.5	0.5	15	99.2	30.5	2.0	○
比較例 2	8			0.5	2.0	12	94.2	14.3	2.0	×
比較例 3	9			0.5	1.0	13	94.9	17.4	2.0	×
比較例 4	10	2	16.0	0.1	0.1	20	98.4	22.9	2.0	×
実施例 2	2			0.5	0.1	15	99.8	41.1	2.0	◎
実施例 5	5			2.0	0.1	20	99.2	33.0	2.0	○
比較例 5	11			0.5	0.5	10	97.1	31.1	2.0	△
比較例 6	12			0.1	0.5	10	97.8	39.9	2.0	△
実施例 3	3	3	82.5	0.5	0.1	7	99.9	38.5	1.4	◎
実施例 6	6			2.0	0.1	3	99.8	33.0	1.4	○
比較例 7	13			0.5	0.5	3	99.1	30.5	1.5	○
比較例 8	14			0.1	0.5	5	99.7	32.8	1.5	○

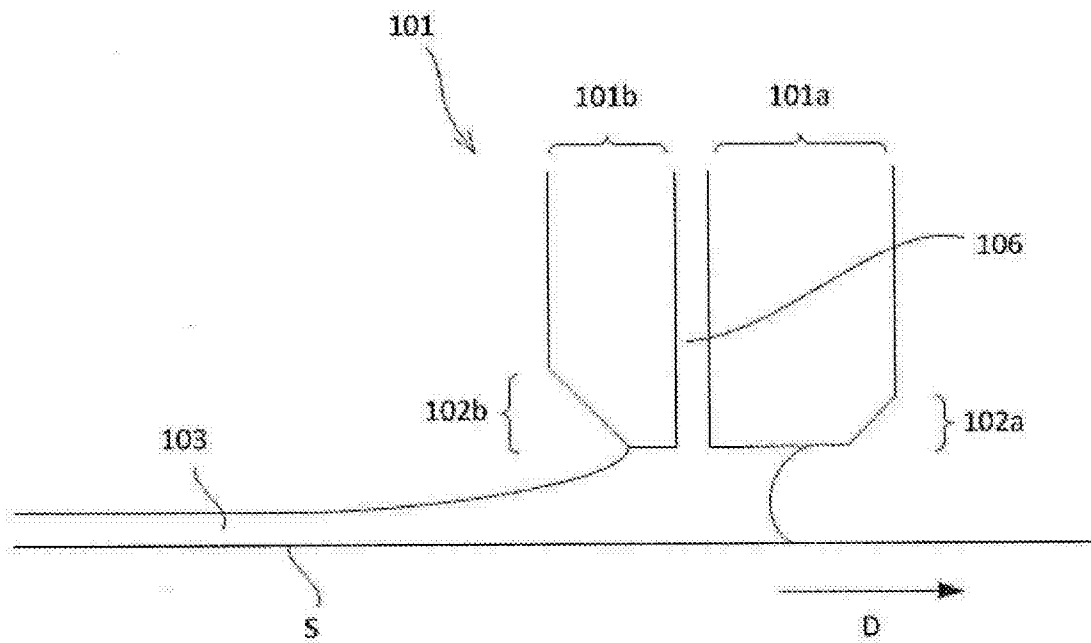
符号の説明

- [0102] 100 ダイコーター
101 ダイ
101a フロント側ダイ
101b リア側ダイ
102a フロントリップ
102b リアリップ
103 異方性色素膜形成用組成物
104 吐出口
105 塗布テーブル
106 スロット
108a ダイ駆動機構の保持部
108b ダイ駆動機構の駆動部
S 基板

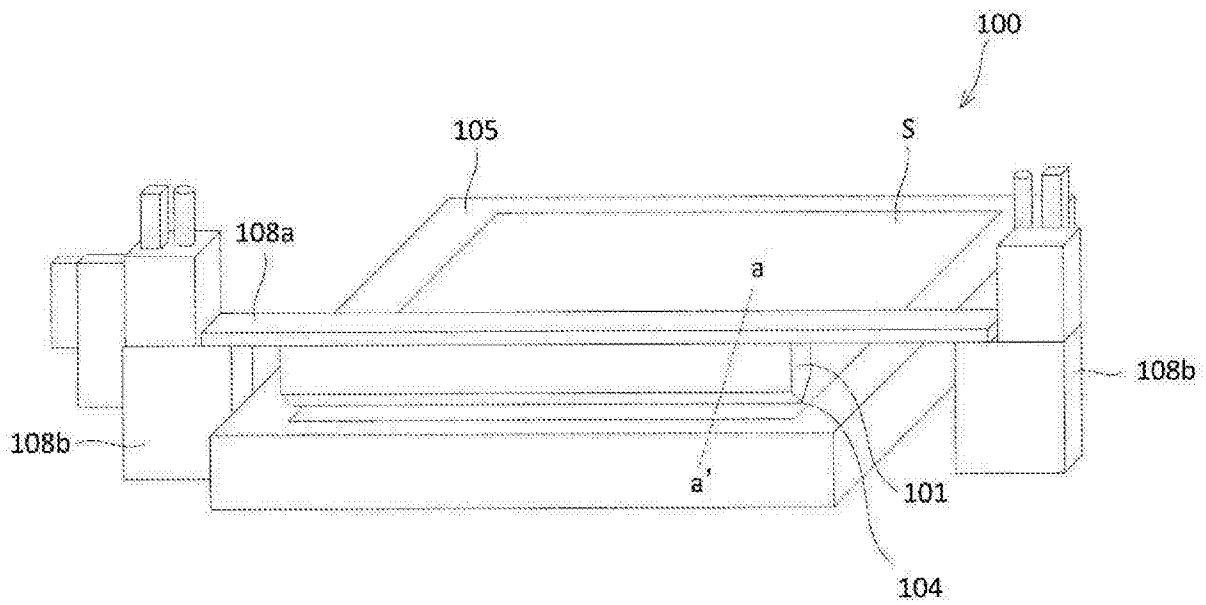
請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、ダイコーターを用いて異方性色素膜形成用組成物を塗布する工程を含む、異方性色素膜を製造する方法であって、
- 前記ダイコーターは、ダイコーターの進行方向側に位置するフロントリップと、前記進行方向とは反対側に位置するリアリップを有し、両リップはそれぞれ基板と対向するリップ下端面を有し、前記フロントリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをA、前記リアリップの下端面の前記進行方向に沿った長さをBとすると、 $A > B$ であり、異方性色素膜形成用組成物の粘度が10cP以上であることを特徴とする異方性色素膜の製造方法。
- [請求項2] 前記Bが、0.03mm以上、2mm以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 異方性色素膜形成用組成物が、アゾ化合物及び溶媒を含むものである、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか1項に記載の製造方法により得られた異方性色素膜。
- [請求項5] 請求項4に記載の異方性色素膜を含む、光学素子。
- [請求項6] 請求項5に記載の光学素子を含む、液晶素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D1/26(2006.01)i, B05C5/02(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D1/26, B05C5/02, G02B5/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	JP 2011-215337 A (Fujifilm Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), claim 1; paragraphs [0174], [0181] & US 2013/0107195 A1 & EP 2555023 A1 & WO 2011/125622 A1	1, 2, 3 4, 5, 6
Y X	JP 2010-152351 A (Fujifilm Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), claim 1; paragraphs [0044], [0220], [0221], [0248], [0251] & US 2010/0134726 A1 & WO 2010/038818 A1	1, 2, 3 4, 5, 6
Y	JP 9-131559 A (Toray Industries, Inc.), 20 May 1997 (20.05.1997), claims 1, 2, 4; paragraphs [0007], [0024], [0025]; fig. 3 (Family: none)	1, 2, 3

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2014 (04.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-153205 A (Toray Industries, Inc.), 06 June 2000 (06.06.2000), claims 1, 2; paragraphs [0025], [0079], [0080], [0126]; fig. 3, 4 (Family: none)	1, 2, 3
A	JP 2003-236451 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 August 2003 (26.08.2003), claims 1, 5; paragraphs [0026], [0031]; table 1; fig. 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-75798 A (Fujifilm Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims 1, 7; paragraphs [0217], [0032], [0034]; fig. 4 (Family: none)	1-6
A	JP 2012-141597 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 1, 4, 7; paragraph [0082] & CN 102565912 A & KR 10-2012-0066588 A & TW 201232066 A	1-6
A	JP 2013-37353 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims 1, 4, 13 & CN 102879848 A & KR 10-2013-0008466 A & TW 201307951 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B05D1/26(2006.01)i, B05C5/02(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B05D1/26, B05C5/02, G02B5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-215337 A（富士フイルム株式会社）2011. 10. 27, 【請求項1】【0174】【0181】	1、2、3
X	& US 2013/0107195 A1 & EP 2555023 A1 & WO 2011/125622 A1	4、5、6
Y	JP 2010-152351 A（富士フイルム株式会社）2010. 07. 08, 【請求項1】【0044】【0220】【0221】【0248】	1、2、3
X	【0251】 & US 2010/0134726 A1 & WO 2010/038818 A1	4、5、6

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横島 隆裕

4 S

3 9 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 9-131559 A (東レ株式会社) 1997. 05. 20, 【請求項 1】【請求項 2】【請求項 4】【0007】【0024】 【0025】【図 3】 (ファミリーなし)	1、2、3
Y	JP 2000-153205 A (東レ株式会社) 2000. 06. 06, 【請求項 1】【請求項 2】【0025】【0079】【0080】 【0126】【図 3】【図 4】 (ファミリーなし)	1、2、3
A	JP 2003-236451 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 08. 26, 【請求項 1】【請求項 5】【0026】【0031】【表 1】【図 2】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-75798 A (富士フイルム株式会社) 2007. 03. 29, 【請求項 1】【請求項 7】【0217】【0032】【0034】【図 4】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-141597 A (住友化学株式会社) 2012. 07. 26, 【請求項 1】【請求項 4】【請求項 7】【0082】 & CN 102565912 A & KR 10-2012-0066588 A & TW 201232066 A	1-6
A	JP 2013-37353 A (住友化学株式会社) 2013. 02. 21, 【請求項 1】【請求項 4】【請求項 13】 & CN 102879848 A & KR 10-2013-0008466 A & TW 201307951 A	1-6