

(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
2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/149038 A1

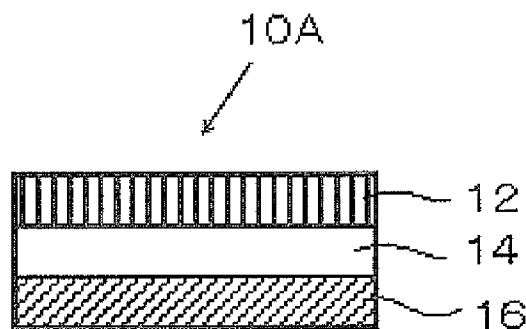
- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) B41M 5/52 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C09K 19/38 (2006.01)
B41J 2/325 (2006.01) C09K 19/60 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) G03B 35/26 (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01) G03C 1/76 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062164
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 27 日(27.05.2011)
- (25) 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 2010-122729 2010 年 5 月 28 日(28.05.2010) JP
特願 2010-122728 2010 年 5 月 28 日(28.05.2010) JP
特願 2010-170602 2010 年 7 月 29 日(29.07.2010) JP
特願 2010-242855 2010 年 10 月 28 日(28.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 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): 岩橋 伸卓 (IWAHASHI Nobutaka) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 森島 慎一 (MORISHIMA Shinichi) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 高橋 慶太 (TAKAHASHI Keita) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKs & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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: PRINTING PAPER FOR PRINTING STEREOSCOPIC IMAGE, STEREOSCOPIC IMAGE PRINTED MATTER, METHOD FOR PRODUCING STEREOSCOPIC IMAGE PRINTED MATTER, AND METHOD FOR PROVIDING STEREOSCOPIC IMAGE

(54) 発明の名称: 立体画像印刷用印画紙、立体画像印刷物、立体画像印刷物の製造方法、及び立体画像の提供方法

【図1】



(57) Abstract: Disclosed is a stereoscopic image in which crosstalk and a ghost image are reduced. Specifically disclosed is printing paper for printing a stereoscopic image, which has a light transmitting image receiving layer (12), a linear polarizing layer (14), and a phase difference layer (16) in this order, wherein the phase difference layer is a layer formed by fixing a composition containing a compound having refractive index anisotropy to an orientation state, and is patterned in first and second domains, the in-plane slow axes of which are located in different directions from one another, or the in-plane retardation of which differs from one another.

(57) 要約: クロストーク及びゴースト像が軽減された立体画像の提供。光透過性画像受像層 (12)、直線偏光層 (14)、及び位相差層 (16) をこの順で有し、前記位相差層が、屈折率異方性を有する化合物を含む組成物を、配向状態に固定して形成された層であり、且つ面内遅相軸が互いに異なる方向にある、又は面内レターデーションが互いに異なる第1及び第2のドメインにパターンニングされていることを特徴とする立体画像印刷用印画紙である。



WO 2011/149038 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

立体画像印刷用印画紙、立体画像印刷物、立体画像印刷物の製造方法、及び立体画像の提供方法

技術分野

[0001] 本発明は、画像を立体的に表示する立体画像印刷物、その印画紙、その製造方法、及びその観察者への提供方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、立体画像印刷物の製造方法として、種々の方法が提案されている。例えば、特許文献1には、左眼用および右眼用画素を一定の配列で混合して構成するとともに、前記左眼用および右眼用画素の上面に偏光フィルタを設け、さらに前記偏光フィルムの上に、1/4波長板を積層し、前記偏光フィルムの偏光軸と前記1/4波長板の遅れ軸とを左眼用と右眼用とで互いにそれぞれ±45度をなすことを特徴とする立体画像印刷物製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平5-210182号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記従来の方法によれば、円偏光メガネを装着した観察者が観察すると、奥行きのある立体画像として認識できる。しかし、クロストークやゴースト像が観察される場合があり、改善が求められている。

本発明は、従来の問題点に鑑みなされたものであって、立体画像印刷物のクロストーク及びゴースト像を軽減することを課題とする。より具体的には、本発明は、クロストークやゴースト像が低減された立体画像印刷物、及び

該立体画像を印刷可能な立体画像用印画紙、該立体画像印刷物の製造方法、並びに該立体画像印刷物を提供する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

[0005] 本発明者が種々検討した結果、上記従来例では、平面シート上に右眼用及び左眼用画素を描画しているが、平面シートの性質によっては、所望の右眼用及び左眼用画素を形成することができず、そのことが、クロストーク及びゴースト像の原因となっていることがわかった。この知見に基づき、さらに検討を重ねて、本発明を完成するに至った。

即ち、前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 光透過性画像受像層、直線偏光層、及び位相差層をこの順で有し、前記位相差層が、屈折率異方性を有する化合物を含む組成物を、配向状態に固定して形成された層であり、且つ面内遅相軸が互いに異なる方向にある、又は面内レターデーションが互いに異なる第1及び第2のドメインにパターンニングされていることを特徴とする立体画像印刷用印画紙。

[2] 前記位相差層が、前記組成物を、塗布手段、吹き付け手段及び滴下手段のいずれかの手段により、適用してなることを特徴とする[1]の印画紙。

[3] 前記光透過性画像受像層が、塗布手段、吹き付け手段及び滴下手段のいずれかの手段により形成された層であることを特徴とする[1]又は[2]の印画紙。

[4] 前記光透過性画像受像層が、銀塩写真法、感熱転写法、又はインクジェット法により画像受像可能な画像受像層であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかの印画紙。

[5] 前記位相差層が、 $1/4$ 波長層であって、第1及び第2のドメインの面内遅相軸が互いに 90° をなし、第1のドメインの面内遅相軸及び第2のドメインの面内遅相軸のそれぞれが、前記直線偏光層の偏光軸と $\pm 45^\circ$ の角度をなしていることを特徴とする[1]～[4]のいずれかの印画紙。

[6] 前記位相差層の第1のドメインの面内レターデーションが0であり

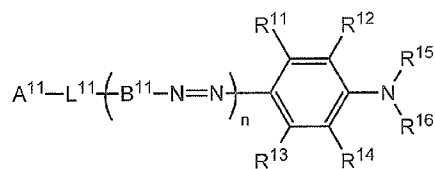
、第2のドメインの面内レターデーションが1/2波長であり、前記直線偏光層の偏光軸と第2のドメインの面内遅相軸とが45°の角度をなしていることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかの印画紙。

〔7〕 前記直線偏光層が、二色性色素を含む液晶性組成物を塗布することにより形成された塗布型の直線偏光層であることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれかの印画紙。

[0006] 〔8〕 前記直線偏光層が、下記一般式（I）、下記一般式（II）、下記一般式（III）、下記一般式（IV）、又は下記一般式（VI）で表わされる二色性色素の少なくとも一種を含有する液晶性組成物からなることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかの印画紙。

[化1]

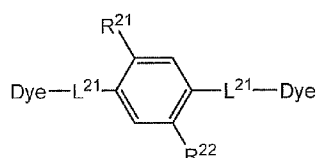
一般式（I）



（式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し； R^{15} 及び R^{16} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し； L^{11} は、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、又は $-CH=CH-$ を表し； A^{11} は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し； B^{11} は、置換基を有していてもよい、2価の芳香族炭化水素基又は2価の芳香族複素環基を表し； n は1～5の整数を表し、 n が2以上のとき複数の B^{11} は互いに同一でも異なってもよい。）

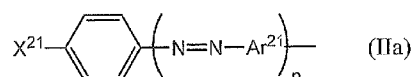
[0007] [化2]

一般式（II）



(式中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又は $-L^{22}-Y$ で表される置換基を表すが、但し、少なくとも一方は、水素原子以外の基を表し； L^{22} は、アルキレン基を表すが、アルキレン基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はそれぞれ $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-NRCOO-$ 、 $-OCONR-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRSO_2-$ 、又は $-SO_2NR-$ (R は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す)に置換されていてもよく； Y は、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、又は重合性基を表し； L^{21} はそれぞれ、アゾ基 ($-N=N-$)、カルボニルオキシ基 ($-C(=O)O-$)、オキシカルボニル基 ($-O-C(=O)-$)、イミノ基 ($-N=CH-$)、及びビニレン基 ($-C=C-$) からなる群から選ばれる連結基を表し； Dye はそれぞれ、下記一般式 (IIa) で表されるアゾ色素残基を表し；

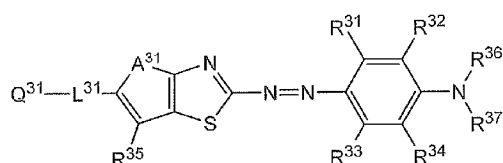
[0008] [化3]



式 (IIa) 中、 $*$ は L^{21} との結合部を表し； X^{21} は、ヒドロキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、無置換アミノ基、又はモノもしくはジアルキルアミノ基を表し； Ar^{21} は、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し； n は1~3の整数を表し、 n が2以上の時、2つの Ar^{21} は互いに同一でも異なってもよい。))

[0009] [化4]

一般式 (III)

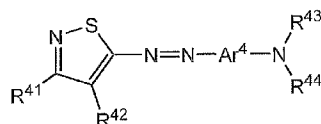


(式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し； R^{36} 及

び R^{37} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し； Q^{31} は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はシクロヘキサン環基を表し； L^{31} は2価の連結基を表し； A^{31} は酸素原子又は硫黄原子を表す。）

[0010] [化5]

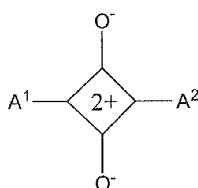
一般式 (IV)



(式中、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ、水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく； Ar^4 は、置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し； R^{43} 及び R^{44} はそれぞれ、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基を表し、互いに結合して複素環を形成していてもよい。)

[0011] [化6]

一般式 (VI)



(式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、炭化水素環基又は複素環基を表わす。)

[0012] [9] 前記位相差層が、硬化性液晶性組成物を硬化してなることを特徴とする [1] ～ [8] のいずれかの印画紙。

[1 0] 前記位相差層が、パターン露光された光配向膜によって配向制御された硬化性液晶性組成物を硬化してなることを特徴とする [1 2] の印画紙。

[1 1] 前記直線偏光層と前記位相差層との間に、波長550nmにおける面内レターデーション $R_e(550)$ が、0～10nmである、前記直線偏光層の保護層をさらに有することを特徴とする [1] ～ [1 0] のいずれ

かの印画紙。

[12] 前記保護層及び前記位相差層の、波長550nmにおける厚み方向レターデーションRt h (550)の合計の絶対値が、20nm以下であることを特徴とする[11]の印画紙。

[13] 前記光透過性画像受像層が、銀塩写真法により画像受像可能な画像受像層であり、青感光性乳剤層、緑感光性乳剤層、及び赤感光性乳剤層を有することを特徴とする[1]～[12]のいずれかの印画紙。

[14] 前記光透過性画像受像層が、感熱転写法により画像受像可能な画像受像層であり、染色性受容ポリマーの少なくとも1種を含有することを特徴とする[1]～[12]のいずれかの印画紙。

[15] 前記画像受像層が、インクジェット法により画像受像可能な画像受像層であり、水溶性高分子及び無機微粒子を少なくとも含む組成物からなることを特徴とする[1]～[12]のいずれかの印画紙。

[16] 前記位相差層と前記画像受像層との間の距離dが、500μm以下である[1]～[15]のいずれかの印画紙。

[17] 前記位相差層と前記画像受像層との間の距離dと、前記第1及び第2のドメインのパターン境界線の間隔pとの比(d/p)が、3以下である[1]～[16]のいずれかの印画紙。

[0013] [18] [1]～[17]のいずれかの印画紙と、該印画紙の光透過性画像受像層に形成された視差のある左眼用画像及び右眼用画像とを有する立体画像印刷物であって、該左眼用画像及び右眼用画像のそれぞれを構成する画素が、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置に形成されていることを特徴とする立体画像印刷物。

[19] 観察者の視認側と反対の面に、非偏光解消性の反射層をさらに有することを特徴とする[18]の立体画像印刷物。

[20] [1]～[13]のいずれかの印画紙の光透過性画像受像層に、ライトジェット法により視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置にそれぞれ

れ形成することを含む立体画像印刷物の製造方法。

[21] [1] ~ [12] 及び [14] のいずれかの印画紙の光透過性画像受像層に、色素を含有する感熱転写シートを重ね合わせること、電気信号によって発熱が制御されるサーマルヘッドによって該感熱転写シートを加熱して、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置にそれぞれ、色素を転写することで形成すること；

を含む立体画像印刷物の製造方法。

[22] [1] ~ [12] 及び [15] のいずれかの印画紙の光透過性画像受像層に、インクジェット法により、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置にそれぞれ形成することを含む立体画像印刷物の製造方法。

[23] [18] 又は [19] の立体画像印刷物を準備すること、該立体画像印刷物を、左眼用及び右眼用のレンズが、互いに逆向きの円偏光レンズ、又は偏光軸が互いに直交した直線偏光レンズである、偏光メガネを着用した観察者に対して表示すること、を含む立体画像の提供方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、クロストークやゴースト像が低減された、立体画像印刷物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 本発明の立体画像用印画紙の第1の態様の一例の断面模式図である。

[図2] 本発明の立体画像用印画紙に第1の態様に利用可能な1/4波長層の遅相軸の関係を説明するために使用した模式図である。

[図3] 本発明の立体画像用印画紙の第2の態様の一例の断面模式図である。

[図4] 本発明の立体画像用印画紙に第2の態様に利用可能な1/4波長層の遅相軸の関係を説明するために使用した模式図である。

[図5] 本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図

である。

[図6]本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図7]本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図8]本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図9]本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図10]本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図11]本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図12]本発明の立体画像用印画紙の第1及び第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図13]本発明の立体画像用印画紙の第1の態様の製造に利用可能な露光マスクの例を示した模式図である。

[図14]本発明の立体画像用印画紙の第2の態様に利用可能なパターンニングされた位相差層の形成方法の一例の流れを示す模式図である。

[図15]本発明の立体画像用印画紙の第2の態様の製造に利用可能な露光マスクの例を示した模式図である。

[図16]本発明の立体画像用印画紙の第2の態様の他の例の断面模式図である。

[図17]本発明の立体画像印刷物の一例の断面模式図である。

[図18]実施例で作製した立体画像印刷物の断面模式図である。

[図19]実施例で作製した立体画像印刷物の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」を

用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。

なお、本明細書では、 $R_e(\lambda)$ は波長 λ nmにおける面内レターデーション値（単位：nm）、及び $R_{th}(\lambda)$ は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値（単位：nm）である。また、波長が省略されている場合は、波長550 nmの値をいうものとする。また、面内レターデーション（ $R_e(\lambda)$ ）はKOBRA 21ADHまたはWR（王子計測機器（株）製）において波長 λ nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。厚み方向レターデーション（ $R_{th}(\lambda)$ ）は、 $R_e(\lambda)$ の値、及び斜め方向から入射して測定される複数の値に基づいて算出される値である。

また、本明細書では、「可視光」とは、380 nm～780 nmのことをいう。また、本明細書では、測定波長について特に付記がない場合は、測定波長は550 nmである。

また、本明細書において、角度（例えば「90°」等の角度）、及びその関係（例えば「直交」、「平行」、及び「45°で交差」等）については、本発明が属する技術分野において許容される誤差の範囲を含むものとする。例えば、厳密な角度 $\pm 10^\circ$ 未満の範囲内であることなどを意味し、厳密な角度との誤差は、 5° 以下であることが好ましく、 3° 以下であることがより好ましい。

[0017] また、本明細書において、「パターンング」とは、フィルム状（層状）の対象物に、光軸（遅相軸を含む意味で用いる）の方向が互いに異なる領域を2つ以上作製すること、または、同領域を2つ以上有することを意味する。

また、本明細書では、「クロストーク」及び「ゴースト像」とは、左右画像の分離が不完全である場合に、二重像として認識されること、及び目的画像以外の像として認識されることをいう。

[0018] 1. 立体画像印刷用印画紙

本発明は、光透過性画像受像層、直線偏光層、及び位相差層をこの順で有し、且つ前記位相差層が、面内遅相軸の方向又は面内レターデーションが互

いに異なる第1及び第2のドメインにパターニングされたパターニング位相差層であることを特徴とする立体画像印刷用印画紙に関する。

本発明の印画紙は、光透過性画像受像層を備えているので、色濃度の高い視差のある左眼画像及び右眼画像を形成することができる。その結果、画像受像層を利用していない従来例と比較して、クロストーク及びゴースト像を軽減することができる。さらに、塗布手段等により形成された色素受像性の画像受像層を有する態様では、薄層化が可能であり、クロストーク及びゴースト像をより軽減することができる。さらに、感熱転写法、インクジェット法、又は銀塩写真法（特にライトジェット法）により画像受像可能な画像受像層を備えた態様では、サーマルヘッド、インクジェットヘッド、又は画像描き込みのためのレーザー光を制御することで、位相差層のパターンに対応した所望の位置に、色濃度の高い視差のある左眼画像及び右眼画像を容易に形成することができる。

- [0019] 本発明の立体画像印刷用印画紙の第1の態様は、前記位相差層が、 $1/4$ 波長層であって、第1及び第2のドメインの面内遅相軸が互いに 90° をなすパターニング位相差層であって、第1のドメインの面内遅相軸及び第2のドメインの面内遅相軸のそれぞれが、前記直線偏光層の偏光軸と $\pm 45^\circ$ の角度をなしている態様である。図1に本態様の立体画像印刷用印画紙の一例の断面模式図を示す。図1に示す印画紙10Aは、光透過性画像受像層12、直線偏光層14、及び $1/4$ 波長層16をこの順で有する。 $1/4$ 波長層16は、それぞれの遅相軸が 90° の角度をなす第1のドメイン16a及び第2のドメイン16bにパターニングされている。例えば、図2に示す通り、第1のドメイン16aの遅相軸aは -45° の方向、及び第2のドメイン16の遅相軸bは $+45^\circ$ の方向になっていて、互いに 90° の角度をなしている。さらに、第1及び第2のドメイン16a、16bの遅相軸a及びbはそれぞれ、直線偏光層14の偏光軸と $\pm 45^\circ$ の角度をなしている。例えば、図2に破線で示す通り、直線偏光層14の偏光軸は、 0° の方向の偏光軸cであっても、 90° の方向の偏光軸c'であっても上記関係を満足する。

なお、図2には、第1及び第2のドメイン16a及び16bがスプライト形状である態様を示したが、この態様に限定されるものではない。

[0020] 光透過性画像受像層12に、種々の方法で画像が形成され、当該画像を1/4波長層16から観察すると、第1のドメイン16aに対応する位置の画像は、遅相軸aによって決定される向きの円偏光画像として観察者の眼に入射し、第2のドメイン16bに対応する位置の画像は、遅相軸bによって決定される向きの円偏光画像として観察者の眼に入射する。遅相軸a及びbが直交しているので、それぞれに対応して軸合わせされた偏光レンズを左右のレンズとして有する円偏光メガネを装着した観察者が観察すれば、第1及び第2のドメイン16a及び16bからの円偏光画像を、左眼及び右眼のいずれかにのみ入射させることができる。よって、光透過性画像受像層12の第1及び第2のドメイン16a、16bに対応する位置に、それぞれ視差のある左眼用及び右眼用の画像を構成する画素を印字することにより、当該画像を円偏光メガネを装着した観察者に表示すれば、立体画像として認識することができる。

[0021] 本発明の立体画像印刷用印画紙の第2の態様は、前記位相差層の第1のドメインの面内レターションが0であり、第2のドメインの面内レターションが1/2波長であるパターンニング位相差層であって、前記直線偏光層の偏光軸と第2のドメインの面内遅相軸とが45°の角度をなしている態様である。本態様の印画紙の一例の断面模式図を図3に示す。図3に示す印画紙20Aは、光透過性画像受像層22、直線偏光層24、及び位相差26をこの順で有する。位相差層26は、Reが0nmである第1のドメイン26a、及びReが1/2波長である第2のドメイン26bにパターンニングされている。また、第2のドメイン26bの遅相軸bは、+45°の方向になっていて、直線偏光層24の偏光軸と45°の角度をなしている。例えば、図4に破線で示す通り、直線偏光層24の偏光軸は、0°の方向の偏光軸c'であっても、90°の方向の偏光軸c'であっても上記関係を満足する。

[0022] 光透過性画像受像層22に種々の方法で画像が形成され、当該画像を位相

差層 2 6 から観察すると、第 1 のドメイン 2 6 a に対応する位置の画像は、直線偏光層 2 4 の偏光軸 c の方向によって決定される直線偏光画像として観察者の眼に入射し、第 2 のドメイン 2 6 b に対応する位置の画像は、第 2 のドメイン 2 6 b の 1 / 2 波長のレターデーションによって、第 1 のドメイン 2 6 a に対応する位置の画像と偏光軸が直交する直線偏光画像として観察者の眼に入射する。それぞれと対応して軸合わせされた直線偏光レンズを左右のレンズとして有する偏光メガネを装着した観察者が観察すれば、第 1 及び第 2 のドメイン 2 6 a 及び 2 6 b からの偏光画像を、左眼及び右眼のいずれかにのみ入射させることができる。よって、光透過性画像受像層 2 2 の第 1 及び第 2 のドメイン 2 6 a、2 6 b に対応する位置に、それぞれ視差のある左眼用及び右眼用の画像を構成する画素を印字することにより、当該画像を偏光メガネを装着した観察者に表示すれば、立体画像として認識することができる。

[0023] 本発明の立体画像用印画紙では、画像受像層に形成される左眼用及び右眼用の画像のパターン形状は位相差層の第 1 及び第 2 のドメインの形状とほぼ同一であることが好ましい。また、印画紙に形成される左眼用及び右眼用画像のパターンは、印画紙面内において同程度の面積を占めることが好ましい。また、それぞれの領域が印画紙面内の一部に偏ることなく、全体にわたって均等に分布していることが好ましい。人間の眼の解像度に対する感度は垂直方向に低く水平方向に高いため、水平方向の解像度が高くなるようなパターンが好ましい。また、奥行き知覚をもたらす両眼視差は、左右両眼のそれぞれの視野内における観察対象の位置の水平方向のずれに相当するため、水平方向の解像度が高いことは、奥行きのなめらかな立体視を与える点からも好ましい。

[0024] 図 1 及び図 3 に示す態様では、スプライト形状である態様を示したが、この態様に限定されるものではない。パターン形状として具体的には、横ストライプ、斜めストライプ、縦ストライプ、チェッカーが挙げられ、好ましくは横ストライプ、斜めストライプ、チェッカーであり、よりこのましくは横

ストライプ、ストライプの傾きが水平方向に対して 45° 以下の斜めストライプ、チェッカーであり、さらに好ましくは横ストライプ、ストライプの傾きが水平方向に対して 30° 以下の斜めストライプであり、よりさらに好ましくは横ストライプである。パターン境界線の間隔は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 5mm 以下であり、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上 2mm 以下であり、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であり、よりさらに好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である。間隔が大き過ぎると、境界線間の領域が黒表示として認識される側の眼において、パターン形状が黒い模様として容易に視認されるようになり、画質を悪化させるため好ましくない。逆に間隔が小さ過ぎると、偏光子と印画紙のパターンのわずかなずれが大きなクロストークを発生させるため好ましくない。

[0025] 図5～図12に、第1及び／又は第2の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。なお、図1及び図3中と同一の部材については、同一の番号を付し、詳細な説明は省略する。

図5に示す印画紙10B（又は20B）は、直線偏光層14（又は24）を保護する保護層14a、14bを有する。直線偏光膜として一般的なポリビニルアルコール（PVA）フィルム等は、吸湿性が高く耐久性改善のために、高分子フィルムによってその両面を保護して用いられることが多い。図5に示す例では、直線偏光層14（又は24）は、高分子フィルムからなる保護層14a及び14bによって保護されている。但し、直線偏光層14（又は24）と1/4波長層16（又は位相差層26）との間に配置される保護層14bが、高位相差であると、第1及び第2のドメイン16a、16b（又は26a、26b）から観察者の眼に入射する円偏光画像の円偏光状態を変化させ、クロストーク及びゴースト像の原因になる。よって、保護層14bは、低位相差であるのが好ましく、具体的には、波長 550nm における面内レターデーション $R_e(550)$ が、 $0\sim 10\text{nm}$ であるのが好ましく、 5nm 以下であるのがより好ましい。

[0026] また、保護層14bの R_{th} も円偏光画像の円偏光状態に影響を与え、ク

ロストーク及びゴースト像の原因になるので、1/4波長層16と保護層14bのR t hの合計の絶対値は、20nm以下であるのが好ましく、5nm以下であるのがより好ましい。

[0027] 図6に、第1及び第2の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。

図6に示す印画紙10C（又は20C）は、1/4波長層16（又は位相差層26）を硬化性液晶性組成物を硬化して形成した態様であり、より具体的には、その下に配置した配向膜からなる配向層15（又は25）によって、硬化性液晶性組成物の配向を制御し、該配向を固定して形成した1/4波長層16（又は位相差層26）を有する態様である。配向層15は、光照射によって配向規制力が発現し、光照射方向に応じて、配向軸が決定される光配向膜であっても、ラビング処理によって配向規制力が発現し、一般的には、ラビング処理方向に応じて、配向軸が決定されるラビング配向膜であってもよい。

[0028] 印画紙10Cの配向層15に利用される光配向膜の一例は、パターン露光により、互いに90°の角度をなす配向軸を有する第1の光配向膜ドメイン及び第2の光配向膜ドメインからなる。

また、印画紙10Cの配向層15に利用されるラビング配向膜の一例は、マスクラビング処理により、互いに90°の角度をなす配向軸を有する第1のラビング配向膜ドメイン及び第2のラビング配向膜ドメインからなるラビング配向膜である。

[0029] また、ラビング配向膜の中には、温度変化を与えると、配向規制力が変化又は消失するものもある。かかるラビング配向膜を配向層15（又は25）として利用しても勿論よい。具体的には、一方向にラビング処理されたラビング配向膜からなる配向層15であって、温度変化により配向規制力が変化するラビング配向膜を、互いに直交する面内遅相軸を有する第1のドメイン及び第2のドメインを含む1/4波長層16の形成に利用することができる。温度変化による配向規制力の変化は、例えば、配向膜材料、液晶、及び配向制御剤のいずれか2以上の材料間の親和性を変化させることにより達成で

き、ラビング方向に対して液晶の遅相軸が直交配向した配向状態、及びラビング方向に対して液晶の遅相軸が平行配向した配向状態を、それぞれ実現することができる。温度 T_1 °Cで、直交配向状態とした後に、フォトマスク下の紫外線照射により、当該配向状態を所定のパターンで固定した後、温度 T_2 （但し、 $T_1 < T_2$ ）°Cで、非照射領域を平行配向状態とする。さらに紫外線照射によりその状態を固定することで、面内遅相軸が互いに直交する第1及び第2のドメインを有するパターンニング1/4波長層を形成することができる。この例の詳細は後述する。

[0030] 印画紙10Cの配向層15に利用可能な一方向にラビング処理されたラビング配向膜の他の例としては、組成が互いに異なり、且つ互いに異なる配向制御能を示す配向制御表面を有する、第一の配向制御領域及び第二の配向制御領域を含んでおり、それぞれの配向制御表面が交互に配置されたパターンニング配向制御層であり、前記第一の配向制御領域及び前記第二の配向制御領域のそれぞれの配向制御面が、該配向制御面に平行な面内において液晶の長軸を互いに直交する方向に配向制御可能であるラビング配向膜である。この例についても詳細は後述する。

[0031] 印画紙20Cの配向層25の例としては、一方向にラビング処理されたラビング配向膜であって、温度変化を与えることにより配向規制力を消失する配向膜が挙げられる。温度 T_1 °Cで、直交又は水平配向状態とした後に、フォトマスク下の紫外線照射により、当該配向状態を所定のパターンで固定した後、温度 T_3 （但し、 $T_1 < T_3$ ）°Cで、非照射領域を等方性相状態にする。さらに紫外線照射によりその状態を固定することで、 R_e が1/2波長である第2のドメイン26bにパターンニングされている位相差層を形成することができる。

[0032] 図7に第1及び第2の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。図7に示す印画紙10D（又は20D）は、直線偏光層14（又は24）の保護層14aの表面と、画像受像層12（又は22）とを位置合わせした後、粘着剤で貼り合せた態様であり、保護層14aと画像受像層12（又は22）と

の間に粘着剤層 17 を有する態様である。

[0033] 図 8 に第 1 及び第 2 の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。図 8 に示す印画紙 10E (又は 20E) は、透明支持体 18 上に、配向層 15 (又は 25) を形成し、当該配向層 15 (又は 25) の配向制御能を利用してパターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) を形成し、積層体を作製し、該積層体のパターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) の表面を、直線偏光層 14 (又は 24) の保護層 14b と粘着剤で貼り合せた態様である。保護層 14b とパターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) との間、及び保護層 14a と画像受像層 12 (又は 22) との間に粘着剤層 17 を有する態様である。

なお、本態様に用いる透明支持体 18 は、後述する直線偏光層の保護層 14a、14b に利用可能な部材と同様であり、その好ましい範囲も同一である。

[0034] 図 9 に第 1 及び第 2 の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。図 9 に示す印画紙 10F (又は 20F) は、透明支持体 18 上に、配向層 15 (又は 25) を形成し、当該配向層 15 (又は 25) の配向制御能を利用してパターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) を形成し、積層体を作製し、該積層体のパターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) の表面を、直接、直線偏光層 14 の表面と粘着剤で貼り合せた態様である。直線偏光層 14 (又は 24) とパターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) との間に粘着剤層 17 を有する。本態様は、後述するように、パターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) と、画像受像層 12 の積層距離が短いので、クロストークがより軽減されるという効果がある。

[0035] 図 10 に第 1 及び第 2 の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。図 10 に示す印画紙 10G (又は 20G) は、いずれの表面にも保護層を有さず、直線偏光層 14 (又は 24) の表面を、画像受像層 12 の表面と粘着剤で貼り合せた態様である。本態様では、さらにパターンニング 1/4 波長層 16 (又は位相差層 26) と画像受像層 12 の積層距離が短くなるため、クロス

トークがより軽減される。

[0036] 図 1 1 に第 1 及び第 2 の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。図 1 1 に示す印画紙 1 0 H (又は 2 0 H) は、直線偏光層 1 4 (又は 2 4) の表面に、塗布手段等により、画像受像層 1 2 (又は 2 2) を直接形成した態様である。

[0037] 図 1 2 に第 1 及び第 2 の態様の印画紙の他の例の断面模式図を示す。図 1 2 に示す印画紙 1 0 I (又は 2 0 I) は、パターンニング 1 / 4 波長層 1 6 (又は位相差層 2 6) の表面に、配向層 1 5' を形成し、配向層 1 5' の表面に、二色性色素を含有する液晶組成物等の偏光材料を塗布等により適用し、配向層 1 5' の配向制御能により形成された塗布型の偏光層 1 4' (又は 2 4') を有する態様である。配向層 1 5' は、光照射によって配向規制力が発現し、光照射方向に応じて、配向軸が決定される光配向膜であっても、ラビング処理によって配向規制力が発現し、一般的には、ラビング処理方向に応じて、配向軸が決定されるラビング配向膜であってもよい。

[0038] 図 6 ~ 図 1 2 に示す印画紙 1 0 C ~ 1 0 I 又は 2 0 C ~ 2 0 I は、配向層 1 5 の配向規制力を利用して、第 1 のドメイン 1 6 a 及び第 2 のドメイン 1 6 b からなる 1 / 4 波長層 1 6、又は第 1 のドメイン 2 6 a 及び第 2 のドメイン 2 6 b からなる位相差層 2 6 をそれぞれ形成するため、配向膜を利用している。1 / 4 波長層 1 6 を形成するための光配向膜 1 5 の作製方法の一例は、以下の通りである。

まず、光配向膜用組成物を、直線偏光層 1 4 の表面に塗布して、膜を形成する。次に、ワイヤーグリッドを利用して直線偏光を照射する。具体的には、まず、図 1 3 (a) に示す様に、直線偏光層 1 4 の偏光軸 c と 4 5 度をなす方向 1 に、ワイヤーグリッド偏光子をセットし、マスク A (図中、黒色部が遮光部で、且つ白色部が光透過部である。マスク B についても同様である) を介して露光する。その後、図 1 3 (b) に示す様に、直線偏光層 1 4 の偏光軸 c と 4 5 度をなす方向 2 に、ワイヤーグリッド偏光子をセットし、マスク B を介して露光する。これにより、配向軸がそれぞれ $\pm 45^\circ$ の方向に

あり、互いに直交する、第1及び第2の光配向膜ドメインを形成することができる。さらに、この光配向膜上で硬化性液晶性組成物を配向させると、第1の光配向膜ドメイン上の液晶はその配向軸に従って配向し、及び第2の光配向膜ドメイン上の液晶はその配向軸に従って配向する。硬化反応を進行させて、それぞれの状態を固定すると、図2に示すような、遅相軸a及びbが互いに90°の方向をなし、且つ直線偏光層14の偏光軸cとそれぞれ±45°をなす第1及び第2のドメイン16a及び16bからなる1/4波長層16を形成することができる。

[0039] 光配向膜を利用して1/4波長層を形成した本態様の印画紙は、位置合わせ等の制御が比較的容易なパターン露光により、互いの遅相軸が90°をなし直線偏光層の偏光軸とそれぞれ±45°をなす1/4波長層を有するので、軸ズレ（例えば、1/4波長層の遅相軸間の軸ズレ、及び該遅相軸と直線偏光層の偏光軸との軸ズレ）が軽減されていて、本態様の印画紙上に形成された立体画像は、クロストーク及びゴースト像がより軽減されている。

[0040] なお、本発明の印画紙は、全ての層が固定されている必要はなく、取り外し可能に構成されていてもよい。例えば、光透過性画像受像層又はそれを含む積層体を、印画紙の他の構成部材から一旦取り外して、ライトジェット法等による画像形成、及び現像により立体画像を形成した後に、再び、他の部材と組み合わせて、所定の積層順に積層してもよい。

[0041] 以下、本発明の印画紙を構成する各部材について、それぞれ詳細に説明する。

光透過性画像受像層：

本発明に係る画像受像層は、光透過性である。具体的には、光透過率が70%以上であるのが好ましく、80%以上であるのがより好ましく、90%以上であるのが特に好ましい。本発明では、塗布手段、吹き付け手段及び滴下手段のいずれかにより形成された色素受像性の画像受像層であるのが、より高い色濃度の画像を形成でき、クロストーク及びゴーストの発生をより軽減できるので好ましい。なお、本明細書において、「画像受像層」とは色素

等からなる画像を受像可能な画像受像性の層であって、リバーサルのように、赤、緑、青の感光乳剤を受容し、ライトジェット法等により画像を形成する層、又は、感熱転写のように転写する色素を受容する層やインクジェット法のように打滴された色素を受容することにより画像を形成する層を意味するものとする。本発明では、画像受像層として、銀塩写真法（特にライトジェット法）、感熱転写法、又はインクジェット法により画像受像可能な画像受像層を利用するのが好ましい。それぞれ、画像描き込みのためのレーザー光、サーマルヘッド、又はインクジェットヘッドを制御することで、位相差層のパターンに対応した所望の位置に、色濃度の高い視差のある左眼画像及び右眼画像を容易に形成することができる。

[0042] [銀塩写真により画像受像可能な画像受像層]

本発明では、銀塩写真法により画像受像可能な画像受像層を利用するのが好ましい。特に好ましくはライトジェット法により画像受像可能なリバーサルフィルムを利用するのが好ましい。リバーサルフィルムを用いると、レーザー光等を制御して、デジタル化された画像データに基づいて、位相差層の第1及び第2のドメインに相当する正確な位置に、左眼用及び右眼用画像をそれぞれ高い画像濃度で形成することができ、クロストーク及びゴースト像を軽減できる。後述するインクジェット法又は感熱転写法により画像受像可能な画像受像層を利用しても、クロストーク及びゴースト像の軽減に寄与するが、リバーサルフィルムを用いると、クロストーク及びゴースト像の軽減効果に加えて、予期せぬことに、立体画像の奥行き感をさらに改善できることがわかった。これは人間の目は水平方向の解像度に敏感に反応するためであると考えられる。銀塩写真により画像受像可能な画像受像層上にライトジェット法等でレーザー光により描き込みし、現像した画像は、インクジェット方式及び感熱転写方式で書き込まれた画像と比較して、網点階調に関して、粒状感のない連続階調が得られる。立体画像は横方向（水平方向）の解像度が高ければ高いほど、滑らかな奥行き感のある高階調な画像となるので、銀塩写真により画像受像可能な画像受像層を利用している本態様では、より

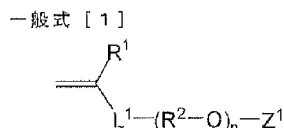
奥行き感のある立体画像が得られたものと考えられる。

- [0043] 本態様において利用可能な銀塩写真により画像受像可能な画像受像層は、リバーサルフィルムであることが好ましい。種々のリバーサルフィルムから選択することができる。中でも、デジタルデータに基づく描画が可能な、ライトジェット描き込み可能なリバーサルフィルムが好ましい。使用するリバーサルフィルムは、OD（光学濃度）が高いものが好ましく、具体的には3以上が好ましい。インクジェット用及び感熱転写用の印画紙のODは、1.2程度であり、それらのODより高いほうが好ましい。
- [0044] 本態様に利用可能な銀塩写真により画像受像可能な画像受像層の一例は、ライトジェット法によるレーザー描き込みが可能なリバーサルフィルムであって、光透過性支持体上に、青感光性乳剤層、緑感光性乳剤層、及び赤感光性乳剤層を有するフルカラー用ハロゲン化銀カラーリバーサルフィルムである。この例については、特開平10-232470号公報及び特開2002-40604号公報等に詳細な記載があり、本発明に利用することができる。また、市販品を利用してもよく、例えば、フジクローム Velvia 50 プロフェッショナルRVP50、フジクローム T64 プロフェッショナル、フジクロームPROVIA 100F プロフェッショナル、フジクロームPROVIA 400X プロフェッショナル、フジクロームASTIA 100F プロフェッショナル、フジクロームSensill 100、フジクローム Velvia 100F プロフェッショナル、フジクローム Velvia 100 プロフェッショナル、フジクローム TREBI 100C等を用いることもできる。
- [0045] [感熱転写画像受像層]

本発明に利用可能な熱転写法により画像受像可能な画像受像層（感熱転写画像受像層）については特に制限はない。種々の感熱転写画像受像層を種々利用することができる。感熱転写時に、転写インクシートから移行してくる色素を受容し、形成された画像を維持するために染着しやすい樹脂（染着性受容ポリマー）を主成分として含有しているのが好ましい。感熱転写画像受像層の材料の例には、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニ

ル樹脂、セルロース樹脂等が含まれる。また、以下の一般式〔1〕で表される繰り返し単位を有するポリマーを含有する感熱転写画像受像層は、転写感度及び画像保存性に優れているので好ましい。該ポリマーは、ラテックスとして含有されていてもよい。

[0046] [化7]



[0047] 一般式〔1〕において、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を表し、 L^1 は2価の連結基を表し、 R^2 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。 n は1～40の整数を表す。 Z^1 は水素原子、または炭素数1～30の直鎖、分岐もしくは環状の脂肪族炭化水素基を表す。ここで、 R^2 におけるアルキレン基、 Z^1 における脂肪族炭化水素基は置換基を有してもよく、 n が2以上のとき、複数の R^2 は互いに同じでも異なってもよい。

[0048] R^1 がハロゲン原子を表す場合、好ましくは塩素原子又はフッ素原子である。

[0049] L^1 における2価の連結基は、どのような連結基でも構わないが、好ましくは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^{11}-$ 〔ここで、 R^{11} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。〕、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{12})-$ 〔ここで、 R^{12} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。〕、アルキレン基、アリーレン基、またはこれらの2つ以上を組み合わせで形成される2価の連結基が好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-$ で表される基または置換基を有してもよいフェニレン基がより好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-$ で表される基がさらに好ましい。ここで、 X は酸素原子、イオウ原子または $-\text{N}(\text{R}^0)-$ を表し、 R^0 は、水素原子または置換基（該置換基として好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基であり、さらに好ましくは後述する R^c である）を表す。 L^1 は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ が最も好ましい。

[0050] R^2 のアルキレン基は鎖状でも分岐でもよいが、好ましくは鎖状である。また、炭素数は2～4が好ましい。

n は1～30の整数が好ましく、1～20の整数がより好ましく、1～10の整数が最も好ましい。

[0051] Z^1 における脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基およびシクロアルキニル基が挙げられるが、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基およびシクロアルケニル基が好ましく、アルキル基、シクロアルキル基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

アルケニル基およびアルキニル基は炭素数2～30（好ましくは2～20）、シクロアルキル基は炭素数3～30（好ましくは5～20）、シクロアルキニル基は炭素数6～30（好ましくは6～20）がそれぞれ好ましい。一方、アルキル基は炭素数1～20がより好ましい。

Z^1 は水素原子または上記の好ましい範囲の脂肪族基が好ましく、水素原子およびアルキル基がより好ましい。

[0052] ここで、本発明において、上記一般式〔1〕をも含め、各一般式で使用する、置換基もしくは「置換基を有していてもよい」における置換基に関して説明する。

本発明において、置換基とはどのようなものでも構わないが、下記の置換基群から選ばれる置換基が好ましい。

（置換基群）

アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリール基、2-ブテニル基、3-ペンテニ

ル基などが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換もしくは無置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、

- [0053] アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは2~10のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは2~10のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、よ

り好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ～ 20、より好ましくは炭素数 0 ～ 16、特に好ましくは炭素数 0 ～ 12 のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のカルバモイル基であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる）、

[0054] アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ～ 20、より好ましくは炭素数 6 ～ 16、特に好ましくは炭素数 6 ～ 12 のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のウレイド基であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボ

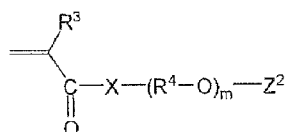
キシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは 1～12 のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる）、シリル基（好ましくは、炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは、炭素数 3～24 のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる）が含まれる。

これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基を二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

[0055] 前記一般式 [1] で表されるモノマーは、下記一般式 [2] で表されるモノマーであることが好ましい。

[0056] [化8]

一般式 [2]



[0057] 一般式 [2] において、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を表し、 X は酸素原子、イオウ原子または $\text{---N(R}^c\text{)---}$ を表す。ここで、 R^c は水素原子、または置換基を有していてもよい炭素数 1～8 のアルキル基もしくはシクロアルキル基を表す。 R^4 は炭素数 1～5 のアルキレン基を表す。 m は 1～40 の整数を表す。 Z^2 は水素原子、または炭素数 1～30 の直鎖、分岐もしくは環状の脂肪族炭化水素基を表す。ここで、 R^c におけるアルキル基、シクロアルキル基、 R^4 におけるアルキレン基、 Z^2 における脂肪族炭化水素基は置換基を有してもよく、 m が 2 以上のとき、複数の R^4 は互いに同じでも異なってもよい。

R^3 、 R^4 、 m および Z^2 は、それぞれ対応する一般式 [1] の R^1 、 R^2 、 n お

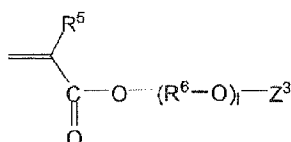
よびZ¹と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0058] Xは、酸素原子が好ましい。R^cで表されるアルキル基は炭素数3～8が好ましく、R^cで表されるシクロアルキル基は炭素数3～8が好ましい。

[0059] 前記一般式〔1〕又は〔2〕で表されるモノマーは、下記一般式〔3〕で表されるモノマーであることがより好ましい。

[0060] [化9]

一般式〔3〕



[0061] 一般式〔3〕において、R⁵は水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を表し、R⁶は炭素数2～4のアルキレン基を表す。lは1～40の整数を表す。Z³は水素原子、または炭素数1～20の直鎖、分岐もしくは環状の脂肪族炭化水素基を表す。ここで、R⁶におけるアルキレン基、Z³における脂肪族炭化水素基は置換基を有してもよく、lが2以上のとき、複数のR⁴は互いに同じでも異なってもよい。

R⁵、R⁶およびlは、それぞれ対応する一般式〔1〕のR¹、R²およびnと同義であり、好ましい範囲も同じである。Z³は一般式〔1〕におけるZ¹における包含される範囲において、好ましい範囲と同じである。

[0062] 前記一般式〔1〕～〔3〕で表されるモノマーの好ましい例には、特開2008-105397号公報の〔0035〕～〔0037〕、及び特開2008-105398号公報の〔0030〕～〔0033〕に記載の化合物が含まれる。

また、前記一般式〔1〕～〔3〕で表されるモノマーは、日本油脂製ブレインマーシリーズ、及び東亜合成製アロニックスシリーズとして市販されているので、当該市販品を用いることもできる。

[0063] 前記一般式〔1〕～〔3〕で表されるモノマーから誘導される繰り返し単位を有するポリマーは、他のモノマーとの共重合体であってもよい。他のモノマーの例には、特開2008-105397号公報の〔0039〕～〔0

042]に記載のモノマーの例が含まれ、好ましい例も同様である。また前記ポリマーの具体例には、同公報の[0043]～[0047]に記載のポリマーが含まれる。また、上記した通り、前記ポリマーは、ポリマーラテックスとして前記感熱転写画像受像層中に含有されていてもよく、該ポリマーラテックスも、前記一般式[1]～[3]で表されるモノマーと、他のモノマーとの共重合体であるのが好ましい。前記ポリマーラテックスを構成する他のモノマーの例には、特開2008-105398号公報の[0035]～[0048]に記載の他のモノマーが含まれ、好ましい例も同様である。また、前記ポリマーラテックスの好ましい例には、同公報の[0053]～[0057]に記載の共重合体が含まれ、ポリマーラテックスの詳細については、同公報の[0049]～[0051]に記載の態様と同様である。

[0064] 前記画像受像層は、前記一般式[1]で表されるモノマーの繰り返し単位を含むポリマー及びポリマーラテックスとともに、他のポリマー及び／又は他のポリマーラテックスの少なくとも1種を含有していてもよい。併用可能な他のポリマー及び／又は他のポリマーラテックスの例には、特開2008-105397号公報の[0049]～[0074]、並びに特開2008-105398号公報の[0059]～[0075]に記載の例が含まれる。

[0065] 前記画像受像層は、前記一般式[1]で表されるモノマーの繰り返し単位を含むポリマー等の主成分ポリマーを含む塗布組成物を、表面に塗布し、乾燥することで形成することができる。前記塗布組成物の調製には有機溶媒（例えば、メチルエチルケトン及びトルエン）を用いることができ、また可能であれば水及び有機溶媒の混合溶媒を用いてもよい。前記塗布組成物中には、前記主成分ポリマーとともに、紫外線吸収剤、離型剤、酸化防止剤等の1種以上の添加剤を含有していてもよい。紫外線吸収剤及び酸化防止剤は、画像受像層の耐久性を改善する目的で添加される。また離型剤は、画像形成時に積層される熱転写シートとの熱融着の防止を目的として添加される。離型剤の例には、シリコンオイル、リン酸エステル系可塑剤フッ素系化合物が

含まれ、特にシリコンオイルが好ましく用いられる。シリコンオイルとしては、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、アルコール変性、フッ素変性、アルキルアラルキルポリエーテル変性、エポキシ・ポリエーテル変性、ポリエーテル変性等の変性シリコンオイルが好ましく用いられるが、中でもビニル変性シリコンオイルとハイドロジェン変性シリコンオイルとの反応物が良い。離型剤の添加量は、主成分ポリマーに対して0.2～30質量部が好ましい。

[0066] 前記画像受像層は、前記塗布組成物を、任意の部材の表面に塗布し、乾燥させることで形成することができる。塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。塗布量については特に制限はない。一般的には、0.5～10 g/m²（固形分換算）が好ましい。また、感熱転写用画像受像層の膜厚についても制限はない。一般的には、1～20 μmであることが好ましい。

[0067] 前記感熱転写画像受像層は、2層以上の積層体であってもよく、例えば、上記ポリマーを含有する画像受像層と中間層との積層体であってもよい。この態様では、中間層を直線偏光層との間に配置するのが好ましい。該中間層は、熱転写時のサーマルヘッドからの熱によって、画像受像層の下に配置されている、直線偏光層等を劣化させないことを目的として、帯電調節を目的として、接着性の改善を目的として、又は印字感度の改善性を目的として、形成されるであろう。中間層については、特開2008-105397号公報の[0085]～[0097]に詳細な記載があり、参照することができる。

中間層は目的に応じて2層以上形成してもよい。また、中間層を有する態様は、画像受像層と少なくとも一層の中間層とを、同時重層塗布法により同時に塗布し、乾燥して形成するのが好ましい。

[0068] [インクジェット画像受像層]

本発明に利用可能なインクジェット法により画像受像可能な画像受像層（インクジェット画像受像層）については特に制限はない。種々のインクジェット画像受像層を種々利用することができる。上記インクジェット画像受像層は、インクジェット法によって着弾したインク中の色素を受容し、形成された画像を維持するために染着しやすい材料からなるのが好ましい。中でも、無機微粒子及び水溶性樹脂を含有する組成物からなる画像受像層が好ましい。以下、この態様について、詳細に説明する。

[0069] 無機微粒子と水溶性樹脂とを含む画像受像層は、無機微粒子と水溶性樹脂とを少なくとも含む溶液（以下、「画像受像層形成液」ということがある。）を、任意の部材の表面に塗布し、乾燥させることで形成することができる。前記画像受像層形成液の塗布法については、上記感熱転写画像受像層を形成するための塗布組成物の塗布法と同様、種々の方法に従って実施することができ、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

その際、画像受像層形成液の塗布と同時、又は、画像受像層形成液を塗布して形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前に、該塗布層にpHが7.1以上の塩基性溶液が付与されることが好ましい。すなわち、画像受像層は、画像受像層形成液の塗布後、この塗布層が恒率乾燥を示す間にpHが7.1以上の塩基性溶液を導入することで、好適に製造される。

[0070] pHが7.1以上の塩基性溶液は、必要に応じて架橋剤等を含有することができる。pHが7.1以上の塩基性溶液は、アルカリ溶液として用いることで画像受像層の硬膜化を促進でき、好ましくはpH7.5以上であり、特に好ましくはpH7.9以上である。前記pHが酸性側に近すぎると、架橋剤による水溶性樹脂の架橋反応が十分に行なわれず、ブロンジングの発生や、画像受像層にひび割れ等の欠陥を来すことがある。

- [0071] pHが7.1以上の塩基性溶液は、例えば、イオン交換水に、金属化合物（例えば1～5%）及び塩基性化合物（例えば1～5%）と、必要に応じてパラトルエンスルホン酸（例えば0.5～3%）とを添加し、十分に攪拌することで調製することができる。なお、各組成物の「%」はいずれも固形分質量%を意味する。
- [0072] ここで、前記「塗布層が減率乾燥を示す前」とは、通常、塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥」の現象を示す。この「恒率乾燥」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（頁707～712、丸善（株）発行、昭和55年）に記載されている。
- [0073] 前記の通り、画像受像層形成液の塗布後、該塗布層は減率乾燥を示すまで乾燥されるが、この乾燥は一般に40～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は前記範囲が適当である。
- [0074] 上記画像受像層形成液を乾燥してなる画像受像層の層厚としては、インクの液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15 μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、画像受像層の層厚としては、10～50 μmが好ましい。
- また、画像受像層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μmが好ましく、0.01～0.025 μmがより好ましい。
- 上記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製 ボアサイザー9320-PC2）を用いて測定することができる。
- [0075] （無機微粒子）
- 前記無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ベーマイト、擬ベーマイト等を挙げることができる。中でも、シ

リカ微粒子が好ましい。

[0076] 上記シリカ微粒子は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性及び保持の効率が高く、また屈折率が低いので、適切な微小粒子径まで分散を行なえば画像受像層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという利点がある。この様に画像受像層が透明であるということは、高い色濃度と良好な発色性及び光沢度を得る観点から重要である。

[0077] 無機微粒子の平均一次粒子径としては、20 nm以下が好ましく、15 nm以下がより好ましく、特に10 nm以下が好ましい。該平均一次粒子径が20 nm以下であると、インク吸収特性を効果的に向上させることができ、また同時に画像受像層表面の光沢性をも高めることができる。

また、無機微粒子のBET法による比表面積は200 m²/g以上が好ましく、250 m²/g以上がさらに好ましく、380 m²/g以上が特に好ましい。無機微粒子の比表面積が200以上m²/gであると、画像受像層の透明性が高く、印画濃度を高く保つことが可能である。

[0078] 本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1 gの試料の持つ総表面積、すなわち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、又は容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

[0079] 特にシリカ微粒子は、その表面にシラノール基を有し、該シラノール基の水素結合により粒子同士が付着し易いため、また該シラノール基と水溶性樹脂を介した粒子同士の付着効果のため、上記のように平均一次粒子径が20 nm以下の場合には画像受像層の空隙率が大きく、透明性の高い構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

[0080] 一般にシリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相

法) 粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは、当該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を指す。

[0081] 気相法シリカは、上記含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5 \sim 8$ 個/ nm^2 と多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2 \sim 3$ 個/ nm^2 と少ないことから疎な軟凝集(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

[0082] 本発明においては、上記乾式法で得られる気相法シリカ微粒子(無水シリカ)が好ましく、更に微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2 \sim 3$ 個/ nm^2 であるシリカ微粒子が好ましい。本発明に最も好ましく用いられる無機微粒子は、BET法による比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の気相法シリカである。

[0083] (水溶性樹脂)

前記水溶性樹脂としては、例えば、親水性基としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂[ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等]、セルロース系樹脂[メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセル

ロース（HPC）、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等）、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリビニルエーテル（PVE）等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド（PAAM）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕等が挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシル基及び／又はその塩を有するポリアクリル酸、マレイン酸樹脂、アルギン酸、ゼラチン類等も挙げることができる。

[0084] 中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂の例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等の各公報に記載されたものなどが挙げられる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の段落「0011」～「0014」に記載の化合物なども挙げられる。

これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0085] 本発明に用いられる水溶性樹脂の含有量としては、画像受像層の全固形分質量に対して、9～40質量%が好ましく、12～33質量%がより好ましい。

[0086] 画像受像層を主として構成する無機微粒子と水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

尚、透明性を保持して印画濃度を向上させる観点からは、無機微粒子に組み合わせる水溶性樹脂の種類が重要となる。該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹼化度70～100%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、鹼化度80～99.5%のポリビニルアルコール系樹脂が更に好ましい。

[0087] また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂と併用してもよい。併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

[0088] 無機微粒子（ x ）と水溶性樹脂（ y ）との質量含有比〔PB比（ $x : y$ ）〕は、画像受像層の膜構造及び膜強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比〔PB比〕が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当り）が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

本発明における画像受像層は、上記質量含有比〔PB比（ $x : y$ ）〕としては、該PB比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5 : 1～10 : 1が好ましい。

[0089] 画像記録機器の搬送系を通過する場合、印画紙に応力が加わることがあるので、画像受像層は十分な膜強度を有していることが必要である。また、印画紙をシート状に裁断加工する場合、画像受像層の割れや剥がれ等を防止する上でも、画像受像層は十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、前記質量含有比（ $x : y$ ）としては5 : 1以下がより好ましく、一方、例えばインクジェットプリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2 : 1以上であることがより好ましい。

例えば、平均一次粒子径が20nm以下の気相法シリカと水溶性樹脂とを

、質量含有比（ $x : y$ ） $2 : 1 \sim 5 : 1$ で水溶液中に完全に分散した溶液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が 30 nm 以下、空隙率が $50 \sim 80 \%$ 、細孔比容積が 0.5 ml/g 以上、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

[0090] 前記画像受像層形成液は、例えば、以下のようにして調製することができる。

無機微粒子として気相法シリカを用いる場合、気相法シリカと分散剤を水中に添加して（例えば、水中の気相法シリカは $10 \sim 20$ 質量%）、対向衝突型高圧ホモジナイザー（例えば、（株）スギノマシン製「アルティマイザー」）を用いて、例えば 120 MPa （好ましくは $100 \sim 200 \text{ MPa}$ ）の高圧条件で分散させた後、ホウ素化合物、PVA水溶液（例えば、上記気相法シリカの $1/3$ 程度の質量のPVAとなるように）、その他の成分を加え攪拌することにより調製することができる。得られた画像受像層形成液は均一なゾル状態であり、これを支持体上に塗布することにより、三次元網目構造を有する多孔質性の画像受像層を形成することができる。

[0091] 上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径 $50 \sim 300 \text{ nm}$ の水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等、従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行なうという点から、攪拌型分散機、コロイドミル分散機又は高圧分散機が好ましく、特に対向衝突型高圧分散機、オリフィス通過型高圧分散機が好ましい。

[0092] また、上記の調製における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 i -プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケト

ン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

[0093] また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、前述の有機媒染剤、染色用ポリマー、ポリイミン等の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1質量%～30質量%が好ましく、1質量%～10質量%が更に好ましい。

[0094] 本発明における前記インクジェット画像受像層は、必要に応じて各種の公知の添加剤、例えば架橋剤、酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、滲み防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有していてもよい。

[0095] 架橋剤としては、前記水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、例えば、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸塩（例えば、オルトホウ酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二ホウ酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタホウ酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四ホウ酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五ホウ酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5 ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸塩が好ましく、特にホウ酸が好ましい。

[0096] 上記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシー-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリ

アジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）；エポキシ樹脂；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。

上記の架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0097] 架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

[0098] 本発明における画像受像層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、画像受像層の表面pHを3～8、好ましくは5～7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. TAPPI）の定めた表面pHの測定のうちA法（塗布法）により測定を行う。例えば、前記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用pH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

[0099] 具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピ

オン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩（Zn、Al、Ca、Mg等の塩）、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、 γ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、画像受像層の表面pHが3～8になるように決めればよい。

上記の酸は金属塩（例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）の形態で使用してもよい。

[0100] 本発明における画像受像層は、紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有することが好ましい。

これら紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、

アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物(TEMPO化合物を含む)、2-(2-ヒドロキシフェニル)1,3,5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化水素スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

[0101] これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

[0102] 上記その他の成分は、前記画像受像層形成液に添加することができ、1種単独でも2種以上を併用してもよい。このその他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油滴化して用いてもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明における画像受像層では、上記その他の成分の含有量は0.01~10g/m²が好ましい。

[0103] また、無機微粒子として気相法シリカを用いる場合、気相法シリカの分散性を改善する目的で、シリカ表面をシランカップリング剤で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理をする部位のほかに、有機官能性基(例えば、ビニル基、アミノ基(1級~3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基)、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等)を有するものが好ましい。

[0104] 本発明において、画像受像層のカール防止用に、高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。上記高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えばアジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えばリン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2-ヘキサンジオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えばリノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

中でも、インク吸収速度の向上や印画濃度低下防止の観点からは、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオールが特に好ましい。

[0105] 本発明における画像受像層はポリマー微粒子分散物を含有してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-131664号、同62-110066号の各公報に記載がある。なお、ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を画像受像層に含有させると、層の

ひび割れやカールを防止することができる。

[0106] 直線偏光層：

本発明の印画紙は、直線偏光層を有する。直線偏光層としては、自然光などの任意の方向に振動する光を直線偏光とする層であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すればよい。偏光層の単層透過率は、30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、40%以上が特に好ましい。偏光層の単層透過率が、30%未満であると、光の利用効率が大幅に低下してしまう。また、偏光層のオーダーパラメーターは、0.7以上が好ましく、0.8以上がより好ましく、0.9以上が特に好ましい。偏光層のオーダーパラメーターが、0.7未満であると、光の利用効率が大幅に低下してしまう。偏光層の吸収軸の光学濃度は、1以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、2以上が特に好ましい。偏光層の吸収軸の光学濃度は、1未満であると、偏光度が大幅に低下し、クロストークやゴースト像が見えてしまう。偏光層の波長帯域は、可視光を偏光変換するという観点で、400nmから800nmをカバーすることが好ましい。偏光層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すればよいが、光学特性を発揮する点、視差を発生させない点、製造の容易さの点で、0.01~2 μ mであることが好ましく、0.05~2 μ mであることがさらに好ましい。

[0107] 前記直線偏光層については、その材料及びその作製方法については、なんら制限はない。例えば、ヨウ素系偏光板、二色性染料を用いる染料系偏光板、ポリエーテル系偏光板などが好適に挙げられる。これらのうち、ヨウ素系偏光板及び染料系偏光板は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを延伸し、これにヨウ素又は二色性染料を吸着することによって製造できる。この場合、偏光層の透過軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向となる。

これら延伸タイプの偏光板以外にも、偏光度が比較的高い観点から、以下の直線偏光膜も、本発明において直線偏光層として、好適に用いられる。例えば、特開2000-352611号公報に記載の重合性コレステリック液晶を用いた直線偏光板、特開平11-101964号公報、特開2006-

161051号公報、特開2007-199237号公報、特表2002-527786号公報、特表2006-525382号公報、特表2007-536415号公報、特表2008-547062号公報、特許第3335173号に記載の二色性色素を含有し一軸配向した液晶を用いたゲストーホスト型直線偏光板、特開昭55-95981号公報に記載のアルミニウムなどの金属グリッドを用いたワイヤグリッド偏光板、特開2002-365427号公報に記載のカーボンナノチューブを分散・配列させた高分子化合物又は液晶化合物からなる偏光板、特開2006-184624号公報に記載の金属微粒子を分散・配列させた高分子化合物からなる偏光板、特開平11-248937号公報、特表平10-508123号公報、特表2005-522726号公報、特表2005-522727号公報、特表2006-522365号公報に記載のポリビニレン型直線偏光板、特開平7-261024号公報、特開平8-286029号公報、特開2002-180052号公報、特開2002-90526号公報、特開2002-357720号公報、特開2005-154746号公報、特開2006-47966号公報、特開2006-48078号公報、特開2006-98927号公報、特開2006-193722号公報、特開2006-206878号公報、特開2006-215396号公報、特開2006-225671号公報、特開2006-328157号公報、特開2007-126628号公報、特開2007-133184号公報、特開2007-145995号公報、特開2007-186428号公報、特開2007-199333号公報、特開2007-291246号公報、特開2007-302807号公報、特開2008-9417号公報、特表2002-515075号公報、特表2006-518871号公報、特表2006-508034号公報、特表2006-531636号公報、特表2006-526013号公報、特表2007-512236号公報に記載の(クロモゲン)(SO₃M)_n等で表されるリオトロピック液晶性色素からなる偏光板、特開平8-278409号公報、特開平11-305036号公報に記載の二色性色素からなる偏

光板が好ましい例として挙げられる。コレステリック液晶は通常円偏光分離機能があるが、 $1/4$ 波長層との組み合わせによって直線偏光板にすることができる。この場合の $1/4$ 波長層は、少なくとも一種の液晶化合物を含有する組成物から形成されていることが好ましく、また、重合性基を有する少なくとも一種の液晶化合物を含有する組成物を、液晶相とした後、熱を供給及び／又は紫外線を照射することで硬化させて形成された層であることが好ましい。偏光度の観点から、ヨウ素系偏光板、二色性染料を用いる染料系偏光板、リオトロピック液晶性色素からなる偏光板、二色性色素からなる偏光板が好ましい。

[0108] 中でも、本発明において、前記直線偏光層としては、二色性色素を含む液晶性組成物を塗布することにより形成された塗布型の直線偏光層が、薄膜化できる点で好ましい。薄膜で高い二色比を達成する直線偏光層を利用することで、より明るい立体画像を提供できる。以下、二色性色素を含む液晶性組成物から形成される直線偏光層について、詳細に説明する。

[0109] [二色性色素]

前記直線偏光層の一態様の形成に用いられる「二色性色素」とは、方向によって吸光度が異なる色素を意味する。また、「二色性」及び「二色比」は、二色性色素組成物を二色性色素層としたときの、偏光軸方向の偏光の吸光度に対する、吸収軸方向の偏光の吸光度の比で計算される。前記直線偏光層の形成に用いられる二色性色素は、液晶性であるのが好ましく、ネマチック液晶性であるのがより好ましい。前記直線偏光層の形成に用いられる二色性色素を含有する液晶性組成物（以下、「二色性色素組成物」という場合もある）は、液晶性の非着色性低分子化合物を含んでいてもよいが、その占める割合が30質量%以下であるのが好ましく、より好ましくは20質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下であり、特に好ましくは5質量%以下である。即ち、本発明で使用する液晶性組成物では、二色性色素分子は自らの配向能によって、又は他の色素と併用することで配向し、その状態が固定されることで、二色性色素層として機能するのが好ましい。例えば、二

色性色素とともに、主成分として非着色性の液晶化合物を含有する組成物を利用して、液晶化合物の分子の配向に沿って、二色性色素の分子を配向させ、所定の二色比を達成している、いわゆるゲストホスト（GH）タイプの組成物として調製することもできるが、GHの態様よりも、前記態様のほうが高い二色比を達成可能であり、好ましい。本発明において使用する組成物は、液晶性の非着色性低分子化合物の占める割合が低いかあるいは全く含まないことで高い色素濃度を得ることができ、直線偏光層を薄膜化することができる。

[0110] 液晶性組成物から形成される直線偏光層は、X線回折測定において、配向軸垂直方向の周期構造に由来する回折ピークを示し、該回折ピークの少なくとも一つが表す周期が $3.0 \sim 15.0 \text{ \AA}$ であり、且つ、該回折ピークの強度が、配向軸に垂直な面内の膜法線方向 $\pm 70^\circ$ の範囲で極大値を示さないことも好ましい態様である。

[0111] ここで配向軸とは、直線偏光層が直線偏光に対してもっとも大きな吸光度を示す方向を意味し、通常、配向処理を行なった方向と一致する。例えば、二色性色素組成物の水平配向を固定した膜では、配向軸は、膜面内の軸であって、配向処理方向（本発明でラビング配向膜を利用した場合、そのラビング方向と一致し、光配向膜を利用した場合、光配向膜への光照射により発現する複屈折率の最も大きい方向と一致する）と一致する。

[0112] 一般に、二色性色素層を形成するアゾ系二色性色素はアスペクト比（＝分子長軸長／分子短軸長）の大きな棒状分子であり、分子長軸方向とほぼ一致する方向に、可視光を吸収する遷移モーメントが存在する（非特許文献 Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays）。そのため、二色性色素の分子長軸と配向軸のなす角度が平均して小さく、ばらつきが小さいほど、二色性色素層は高い二色比を示す。

[0113] 前記直線偏光層は、配向軸垂直方向の周期に由来する回折ピークを示すことが好ましい。該周期は、例えば、分子長軸を配向軸方向にそろえて配向した二色性色素の、分子短軸方向の分子間距離に対応し、本発明では、その範

囲は3.0～15.0 Åが好ましく、より好ましくは3.0～10.0 Åであり、さらに好ましくは3.0～6.0 Åであり、特に好ましくは3.3～5.5 Åである。

[0114] 前記直線偏光層は、上記回折ピークについて、配向軸に垂直な面内の膜法線方向±70°の範囲で強度分布を測定したとき、極大値を示さないことも好ましい。該測定において回折ピークの強度が極大値を示した場合、それは配向軸垂直方向すなわち分子短軸方向のパッキングに異方性があることを示している。このような集合状態として具体的には、結晶、ヘキサチック相、クリスタル相などが挙げられる（非特許文献 液晶便覧）。パッキングに異方性があると、不連続なパッキングによってドメインと粒界を生じ、ヘイズの発生やドメインごとの配向乱れ、偏光解消を招く恐れがあり好ましくない。前記直線偏光層は配向軸垂直方向のパッキングに異方性がないため、ドメインと粒界を生じることなく、均一な膜を形成する。このような集合状態として具体的には、ネマチック相、スメクチックA相、これらの相の過冷却状態などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、複数の集合状態が混在して、全体として、上記回折ピークの特徴を示す態様であってもよい。

[0115] 二色性色素層は、一般に膜に垂直又は垂直に近い角度で入射する光に対して用いられるため、面内方向に高い二色比を有することが好ましい。そのため、二色性色素層は面内方向に周期構造を有し、該周期構造に由来する回折ピークを示すことが好ましい。

[0116] 前記直線偏光層は、配向軸平行方向の周期に由来する回折ピークを示すことが好ましい。特に、配向軸垂直方向に隣接した分子が層を形成し、該層が配向軸平行方向に積層していることが好ましい。このような集合状態は、ネマチック相より高秩序なスメクチック相に類似のものであり、高い二色比が得られる。該周期は例えば、分子長又はその2倍に対応する場合を含み、その範囲は3.0～50.0 Åであり、好ましくは10.0～45.0 Åであり、より好ましくは15.0～40.0 Åであり、さらに好ましくは25.

0 ~ 35. 0 Åである。

[0117] 前記直線偏光層が示す回折ピークは、半値幅が1. 0 Å以下であることが好ましい。

ここで半値幅とは、X線回折測定の一つの回折ピーク内において、ベースラインを基準としたピーク頂点の強度を求め、ピーク頂点の左右に一つずつある、該強度の半分の強度を示す2点を取り、2点のそれぞれが示す周期の値の差をとった値のことである。

[0118] X線回折測定において回折ピークを示し、その半値幅が1. 0 Å以下である二色性色素層は、以下の理由により高い二色比を示すと推測される。

二色性色素の分子長軸と配向軸のなす角度のばらつきが大きいと、分子間距離のばらつきも大きくなる。すると、周期構造がある場合、その周期の値もばらつき、X線回折測定で得られる回折ピークはブロードになって大きな半値幅を示すことになる。

これに対し、回折ピークの半値幅が一定値以下であるシャープなピークであるということは分子間距離のばらつきが小さく、二色性色素の分子長軸と配向軸のなす角度が平均して小さいこと、すなわち高秩序に配向していることを意味し、高い二色比を発現すると推測される。

[0119] 本発明では、前記回折ピークの半値幅は、1. 0 Å以下であり、好ましくは0. 90 Å以下、より好ましくは0. 70 Å以下、さらに好ましくは0. 50 Å以下であり、好ましくは0. 05 Å以上である。半値幅が上限を上回ると、色素の分子間距離のばらつきが大きくなり、高秩序な配向が阻害され好ましくない。またこれが下限を下回ると、配向ひずみを生じやすくなってドメインと粒界を生じ、ヘイズの発生やドメインごとの配向乱れ、偏光解消を招く恐れがあり好ましくない。

[0120] 二色性色素層の回折ピークの周期及び半値幅は、薄膜評価用X線回折装置（リガク社製、商品名：「ATX-G」インプレーン光学系）、又はこれと同等の装置で測定されるX線プロファイルから得られる

[0121] 本発明に係る直線偏光層のX線回折測定は、例えば次の手順により行われ

る。

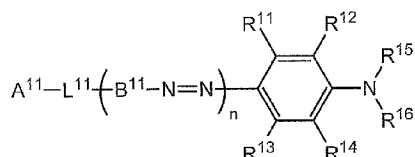
まず、直線偏光層について、 15° 刻みで全方向のインプレーン測定を実施する。ピークが観測された角度を固定したまま、サンプルを基板に平行な面内で回転して測定する所謂 ϕ スキャンにより、ピーク強度が大きい基板平面内における向きを決定する。得られた向きにおけるインプレーン測定のピークを用いて、周期、半値幅を求めることができる。

[0122] 前記直線偏光層の形成には、ネマチック液晶性を有するアゾ系二色性色素の少なくとも一種を含む二色性色素組成物を用いることが好ましい。

本発明における二色性色素組成物は、下記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表されるアゾ色素の少なくとも一種を含有することが特に好ましい。下記一般式 (I) ~ (IV) で表される二色性色素は、ネマチック液晶性を有するのが好ましい。

[0123] [化10]

一般式 (I)



[0124] 式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し； R^{15} 及び R^{16} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し； L^{11} は、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、又は $-CH=CH-$ を表し； A^{11} は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し； B^{11} は、置換基を有していてもよい、2価の芳香族炭化水素基又は2価の芳香族複素環基を表し； n は1~5の整数を表し、 n が2以上のとき複数の B^{11} は互いに同一でも異なってもよい。

[0125] 上記一般式 (I) において、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基としては以下の基を挙げることができる。

アルキル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12

、特に好ましくは炭素数 1～8 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリール基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 のアリール基であり、例えば、フェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられる）、置換もしくは無置換のアミノ基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～10、特に好ましくは炭素数 0～6 のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる）、

[0126] アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～10、特に好ましくは炭素数 1～6 であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる）、オキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～15、特に好ましくは 2～10 であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基などが挙げられる）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～10、特に好ましくは 2～6 であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～10、特に好ましくは炭素数 2～6 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2～2

0、より好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～6であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる）、

[0127] アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、ジエチルリン

酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基($-\text{CH}=\text{N}-$ もしくは $-\text{N}=\text{CH}-$)、アゾ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~12のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。

これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

[0128] $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ で表される基としては、好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0129] R^{15} 及び R^{16} で表される置換基を有していてもよいアルキル基としては、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -オクチル基などが挙げられる。 R^{15} 及び R^{16} で表されるアルキル基の置換基としては、前記 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ で表される置換基と同義である。 R^{15} 又は R^{16} がアルキル基を表す場合、 R^{12} 又は R^{14} と連結して環構造を形成してもよい。 R^{15} 及び R^{16} は、好ましくは水素原子、アルキル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、又はエチル基である。

[0130] A^{11} は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

該フェニル基又は該ナフチル基が有していてもよい置換基としては、アゾ化合物の溶解性やネマチック液晶性を高めるために導入される基、色素としての色調を調節するために導入される電子供与性や電子吸引力性を有する基、又は配向を固定化するために導入される重合性基を有する基が好ましく、具体的には、前記 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基と同義である。好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアシルアミノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルホニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルファモイル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいスルホニル基、置換基を有していてもよいウレイド基、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基、イミノ基、アゾ基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、ニトロ基、イミノ基、アゾ基である。これらの置換基のうち、炭素原子を有するものについては、炭素原子数の好ましい範囲は、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基についての炭素原子数の好ましい範囲と同様である。

[0131] 該フェニル基又は該ナフチル基は、これら置換基を1～5個有していてもよく、好ましくは1個有していることである。フェニル基についてより好ましくは、 L^1 に対してパラ位に1個置換基を有していることである。

[0132] 芳香族複素環基としては、単環又は二環性の複素環由来の基が好ましい。芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を

複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。芳香族複素環基として具体的には、ピリジル基、キノリル基、チオフェニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、チアジアゾリル基、キノロニル基、ナフタルイミドイル基、チエノチアゾリル基などが挙げられる。

[0133] 芳香族複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、チアジアゾリル基、又はチエノチアゾリル基が好ましく、ピリジル基、ベンゾチアゾリル基、チアジアゾリル基、又はチエノチアゾリル基がより好ましく、ピリジル基、ベンゾチアゾリル基、又はチエノチアゾリル基がさらに好ましい。

[0134] A¹¹は、特に好ましくは、置換基を有していてもよいフェニル基、ピリジル基、ベンゾチアゾリル基、又はチエノチアゾリル基である。

[0135] B¹¹は、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、又は2価の芳香族複素環基を表す。nは1～4を表し、nが2以上のとき、複数のB¹¹は互いに同一でも異なってもよい。

[0136] 該芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましい。該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアシルアミノ基、及びシアノ基が挙げられる。該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子がより好ましく、メチル基、又はハロゲン原子がさらに好ましい。

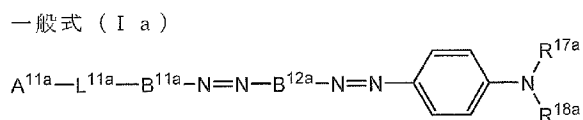
[0137] 該芳香族複素環基としては、単環又は二環性の複素環由来の基が好ましい。芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。芳香族複

素環基として具体的には、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾチアジアゾール基、フタルイミド基、チエノチアゾール基等が挙げられる。中でも、チエノチアゾール基が特に好ましい。

該芳香族複素環基が有していてもよい置換基としては、メチル基、及びエチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；無置換あるいはメチルアミノ基等のアミノ基；アセチルアミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。これらの置換基のうち、炭素原子を有するものについては、炭素原子数の好ましい範囲は、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基についての炭素原子数の好ましい範囲と同様である。

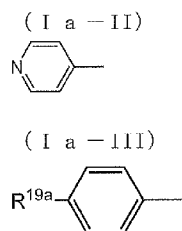
[0138] 前記一般式 (I) で表されるアゾ色素の好ましい例には、下記一般式 (I a) 及び (I b) のいずれかで表されるアゾ色素が含まれる。

[0139] [化11]



[0140] 式中、 R^{17a} 及び R^{18a} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はエチル基を表し； L^{11a} は、 $-N=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、又は $-CH=CH-$ を表し； A^{11a} は、下記一般式 (I a-I) 又は (I a-III) で表される基を表し； B^{11a} 及び B^{12a} はそれぞれ独立に、下記式 (I a-IV)、(I a-V)、又は (I a-VI) で表される基を表す；

[0141] [化12]

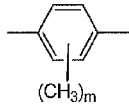


[0142] 式中、 R^{19a} は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有

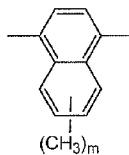
していてもよいオキシカルボニル基、又は置換基を有していてもよいアシルオキシ基を表す。

[0143] [化13]

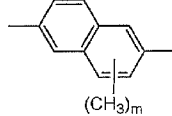
(I a - IV)



(I a - V)



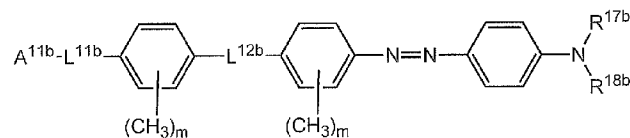
(I a - VI)



[0144] 式中、 m は0～2の整数を表す。

[0145] [化14]

一般式 (I b)



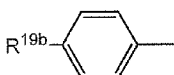
[0146] 式中、 R^{17b} 及び R^{18b} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はエチル基を表し； L^{11b} は、 $-N=N-$ 又は $-(C=O)O-$ を表し； L^{12b} は、 $-N=CH-$ 、 $-(C=O)O-$ 、又は $-O(C=O)-$ を表し； A^{11b} は、下記式 (I b - II) 又は (I b - III) で表される基を表し； m は0～2の整数を表す；

[化15]

(I b - II)



(I b - III)



[0147] 式中、 R^{19b} は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基を表す。

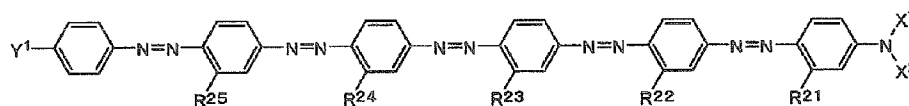
[0148] 前記一般式 (I a) 及び (I b) 中、各基が有する置換基の例には、一般式 (I) 中の $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基の例と同様である。また、アルキル基等の炭素原子を有する基については、炭素原子数の好ましい範囲は、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基についての炭素原子数の好ましい範囲と同様である。

[0149] なお、上記一般式 (I)、(I a) 及び (I b) で表される化合物は置換基として、重合性基を有していてもよい。重合性基を有していると、硬膜性が良化されるので好ましい。重合性基の例には、不飽和重合性基、エポキシ基、及びアジリジニル基が含まれ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。エチレン性不飽和重合性基の例には、アクリロイル基、及びメタクリロイル基が含まれる。

重合性基は分子末端に位置するのが好ましく、即ち、式 (I) 中では、 R^{15} 及び R^{16} の置換基として、並びに Ar^{11} の置換基として、存在するのが好ましい。

[0150] 以下に、式 (I) で表されるアゾ色素の具体例を示すが、以下の具体例に限定されるものではない。

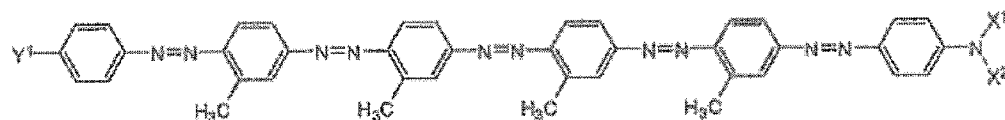
[0151] [化16]



No.	X ¹	X ²	R ²¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	R ²⁵	Y ¹
A-1	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-C ₄ H ₉
A-2	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉
A-3	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-H	-H	-C ₄ H ₉

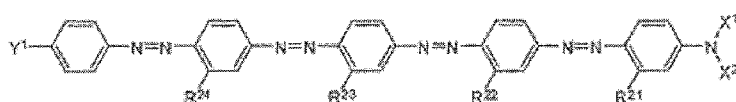
[0152]

[化17]



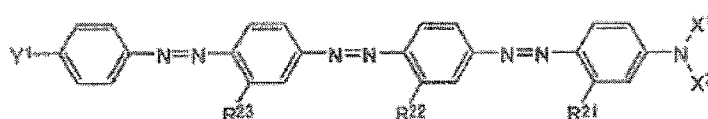
No.	X ¹	X ²	Y ¹
A-4	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
A-5	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	

[0153] [化18]



No.	X ¹	X ²	R ²¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	Y ¹
A-9	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-H	-H	-C ₂ H ₅
A-10	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-C ₂ H ₅
A-11	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅
A-15	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	

[0154] [化19]

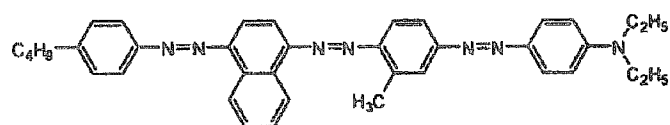


No.	X ¹	X ²	R ²¹	R ²²	R ²³	Y ¹
A-16	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉
A-17	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉
A-18	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-H	
A-19	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-H	
A-24	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-CH ₃	-H	-C ₆ H ₅
A-25	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-CH ₃	

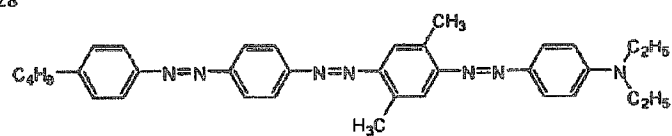
[0155]

[化20]

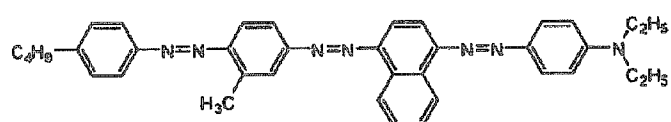
A-27



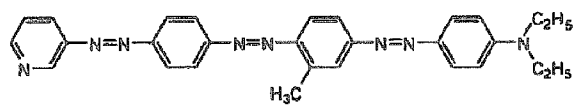
A-28



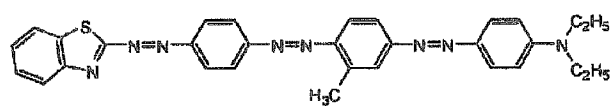
A-29



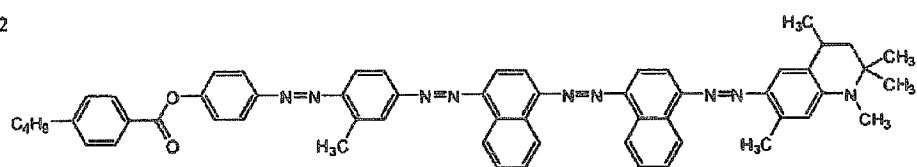
A-30



A-31



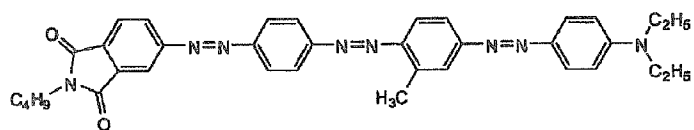
A-32



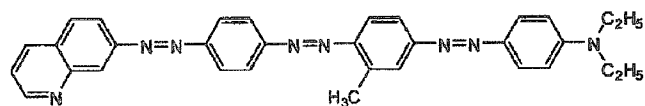
[0156]

[化21]

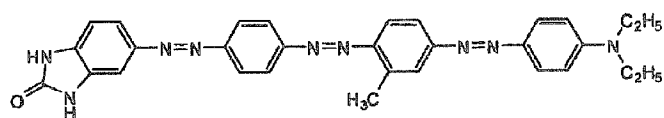
A-33



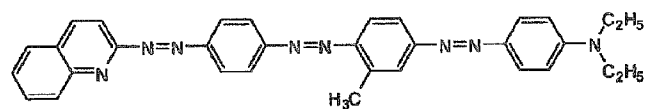
A-34



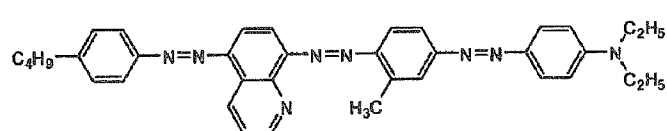
A-35



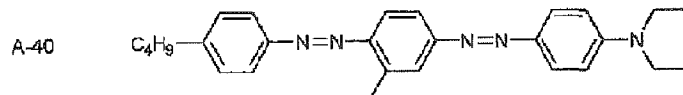
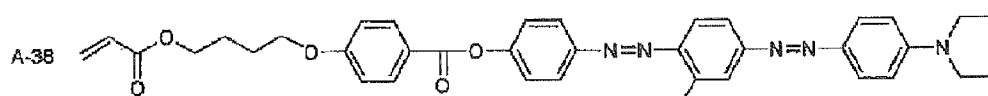
A-36



A-37



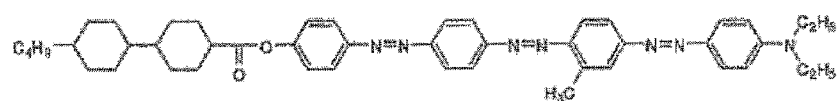
[0157] [化22]



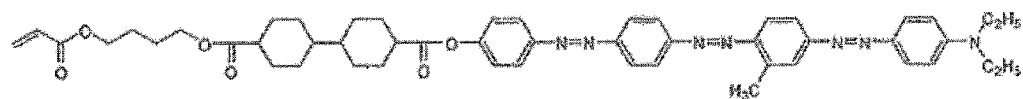
[0158]

[化23]

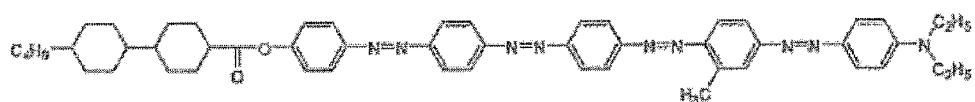
A-41



A-42

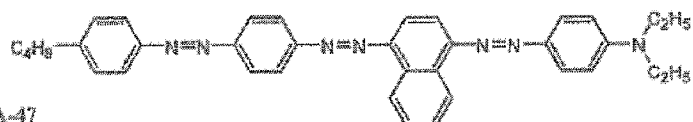


A-45

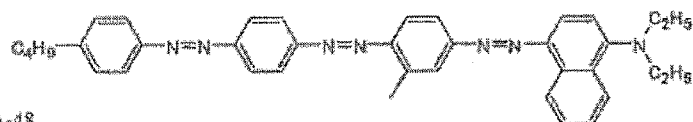


[0159] [化24]

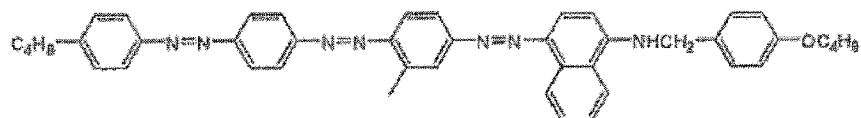
A-46



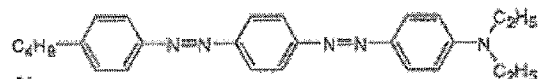
A-47



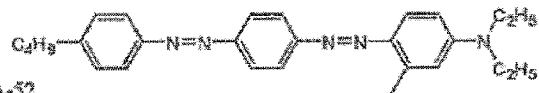
A-48



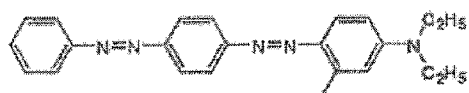
A-50



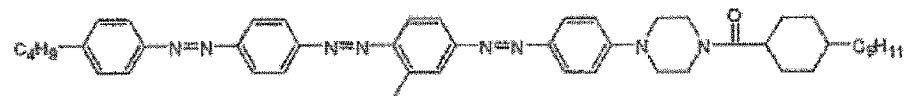
A-51



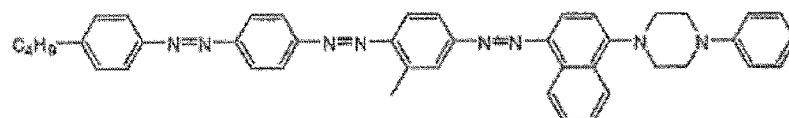
A-52



A-53

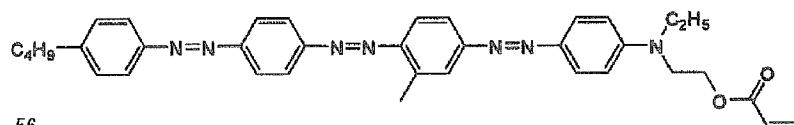


A-54

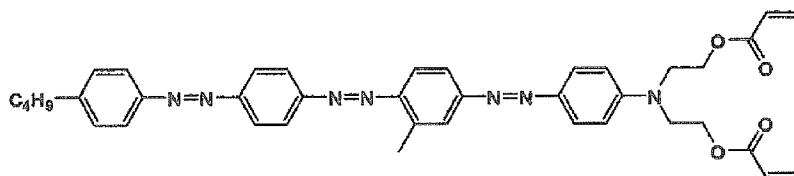


[0160] [化25]

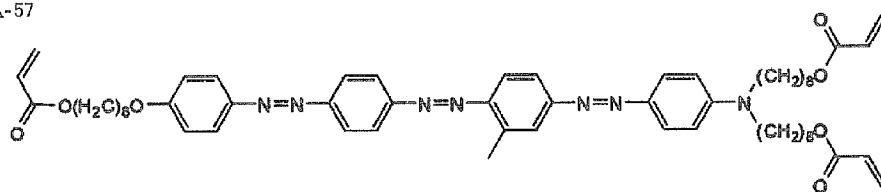
A-55



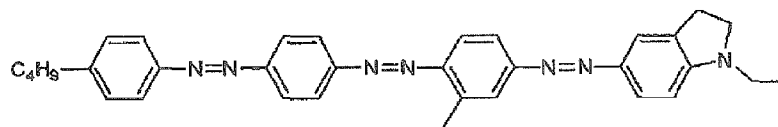
A-56



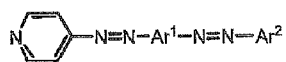
A-57



A-58



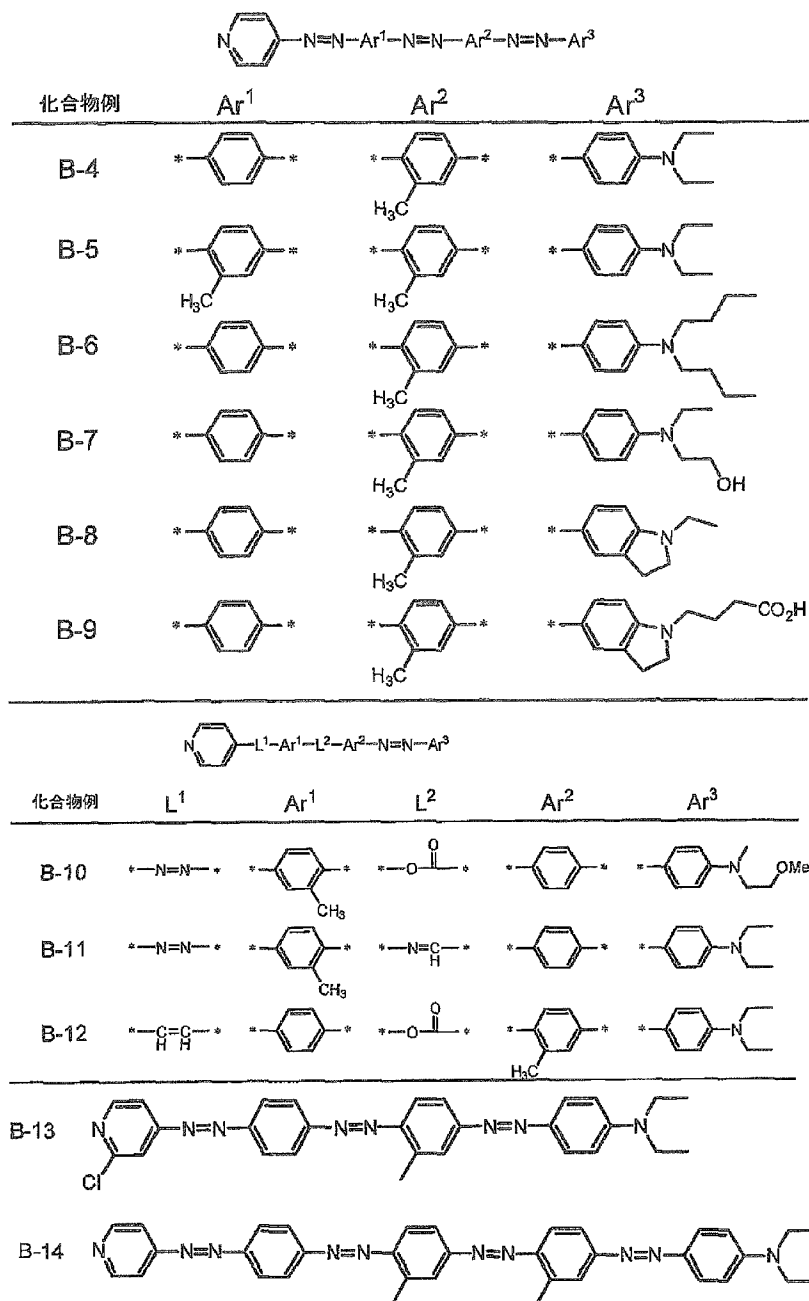
[0161] [化26]



化合物例	Ar ¹	Ar ²
B-1		
B-2		
B-3		

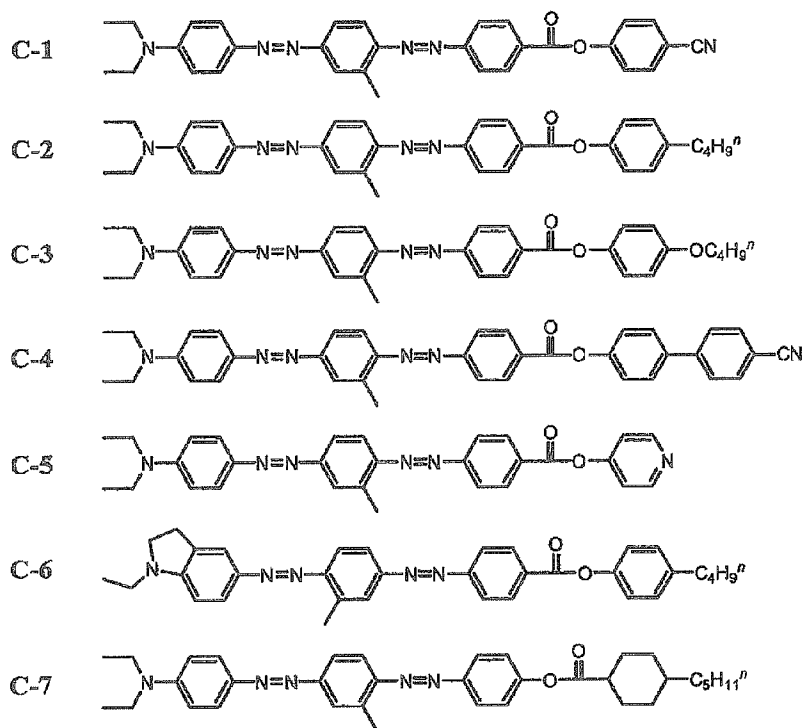
[0162]

[化27]



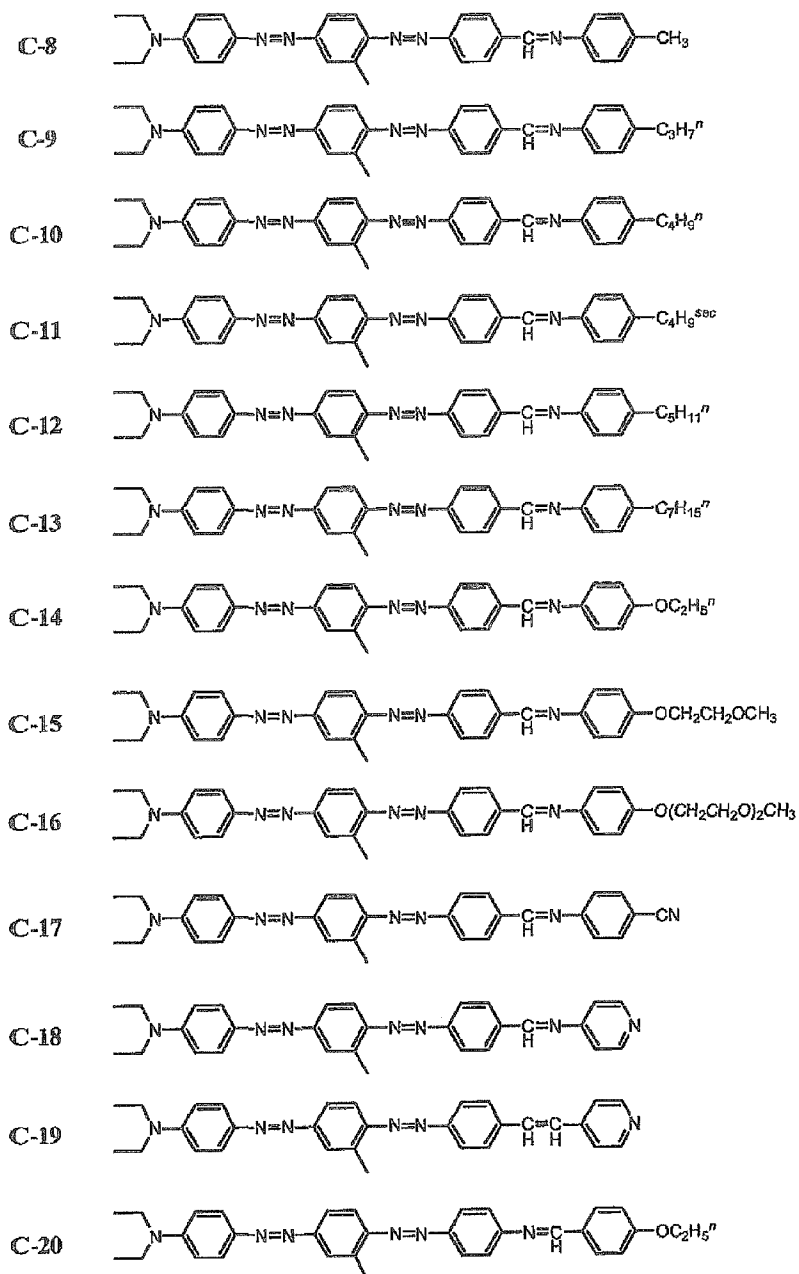
[0163]

[化28]



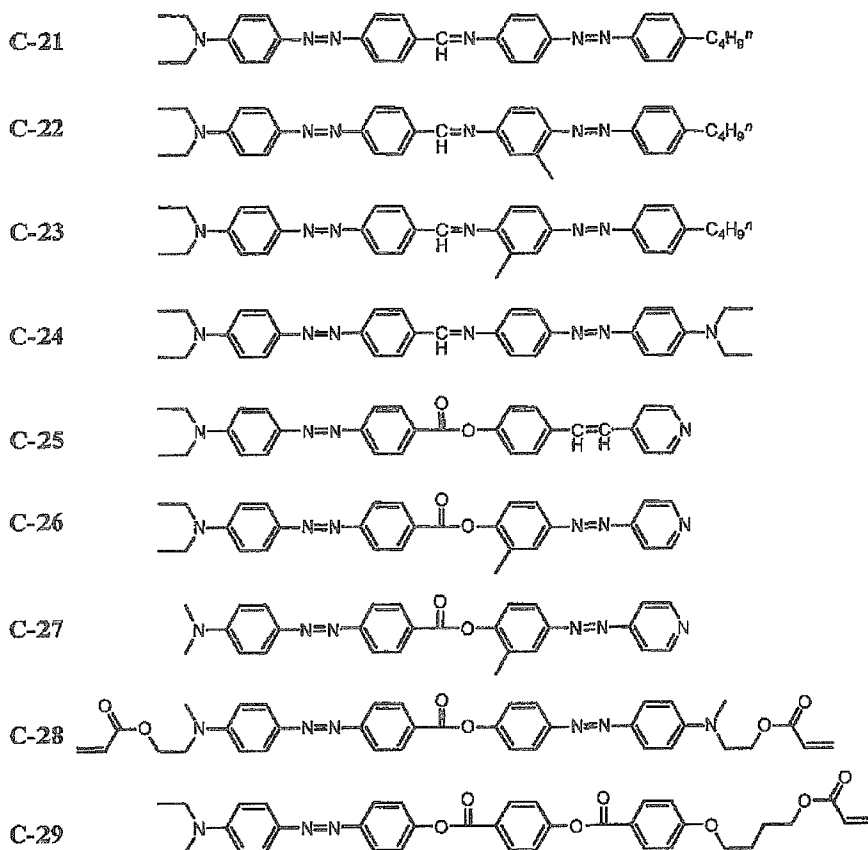
[0164]

[化29]



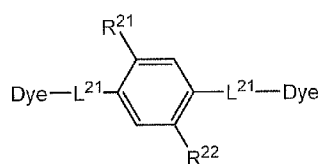
[0165]

[化30]



[0166] [化31]

一般式 (II)



[0167] 式中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又は $-L^{22}-Y$ で表される置換基を表すが、但し、少なくとも一方は、水素原子以外の基を表す。 L^{22} は、アルキレン基を表すが、アルキレン基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はそれぞれ $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-NRCOO-$ 、 $-OCONR-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRSO_2-$ 、又は $-SO_2NR-$ (R は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す)に置換されていてもよい。 Y は、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ

ル基、ハロゲン原子、又は重合性基を表す。

[0168] 中でも、 R^{21} 及び R^{22} の一方が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ 程度の短鎖の置換基であり、 R^{21} 及び R^{22} の他方が、 $C_5 \sim C_{30}$ 程度の長鎖の置換基であると、溶解性がより改善されるので好ましい。一般的に、液晶性の発現に関しては、その分子形状及び分極率の異方性等が大きく影響することがよく知られており、液晶便覧（2000年、丸善（株））等に詳しく記載されている。棒状液晶分子の代表的な骨格は、剛直なメソゲンと分子長軸方向の柔軟な末端鎖から成っており、式（I I）中の R^{21} 及び R^{22} に相当する分子短軸方向の側方置換基は、分子の回転を阻害しない小さな置換基とするか、又は置換していないのが一般的である。側方置換基に特徴を持たせた例としては、親水性（例えばイオン性）の側方置換基を導入することで、スメクチック相の安定化した例が知られているが、安定なネマチック相を発現する例はほとんど知られていない。特に、ネマチック相を発現する棒状液晶性分子の特定の置換位置に、長鎖の置換基を導入することで、配向秩序度を低下させることなく、溶解性を向上させた例は、全く知られていない。

[0169] R^{21} 及び R^{22} がそれぞれ表すアルキル基としては、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基が挙げられる。上記短鎖のアルキル基の例としては、 $C_1 \sim C_9$ が好ましく、 $C_1 \sim C_4$ がより好ましい。一方、上記長鎖のアルキル基としては、 $C_5 \sim C_{30}$ が好ましく、 $C_{10} \sim C_{30}$ がより好ましく、 $C_{10} \sim C_{20}$ がさらに好ましい。

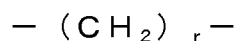
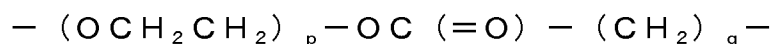
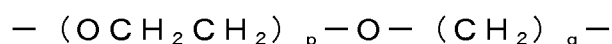
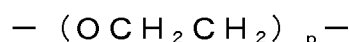
[0170] R^{21} 及び R^{22} がそれぞれ表すアルコキシ基としては、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシ基が挙げられる。上記短鎖のアルコキシ基の例としては、 $C_1 \sim C_8$ が好ましく、 $C_1 \sim C_3$ がより好ましい。一方、上記長鎖のアルコキシ基としては、 $C_5 \sim C_{30}$ が好ましく、 $C_{10} \sim C_{30}$ がより好ましく、 $C_{10} \sim C_{20}$ がさらに好ましい。

[0171] R^{21} 及び R^{22} がそれぞれ表す $-L^{22}-Y$ で表される置換基のうち、 L^{22} が表すアルキレン基は、 $C_5 \sim C_{30}$ が好ましく、 $C_{10} \sim C_{30}$ がより好ましく、 $C_{10} \sim C_{20}$ がさらに好ましい。前記アルキレン基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はそれぞれ $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-O$

CO—、—OCO—、—NRCOO—、—OCONR—、—CO—、—S—、—SO₂—、—NR—、—NRSO₂—、及び—SO₂NR—（Rは水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す）からなる2価基の群から選択された1以上によって置換されていてもよい。勿論、前記2価基の群から選択される2以上の基によって置換されていてもよい。また、L²²の末端であって、Yと結合するCH₂が、上記2価の基のいずれかで置換されていてもよい。また、L²²の先端であって、フェニル基と結合するCH₂が、上記2価の基のいずれかで置換されていてもよい。

[0172] 特に、溶解性向上の観点では、 L^{22} がアルキレンオキシ基である、又はアルキレンオキシ基を含んでいるのが好ましく、 L^{22} が、 $-(OCH_2CH_2)_p-$ （但し、 p は3以上の数を表し、3～10であるのが好ましく、3～6であるのがより好ましい）で表されるポリエチレンオキシ基であるか、又はポリエチレンオキシ基を含んでいるのがさらに好ましい。

以下に、 $-L^{2,2}$ の例を示すが、以下の例に限定されるものではない。下記式中、 q は 1 以上の数であり、 $1 \sim 10$ であるのが好ましく、 $2 \sim 6$ であるのがより好ましい。また、 r は $5 \sim 30$ であり、好ましくは $10 \sim 30$ であり、より好ましくは $10 \sim 20$ である。



[0173] R^{21} 及び R^{22} がそれぞれ表す $-L^{22}-Y$ で表される置換基のうち、 Y は、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基（好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基である）、カルボキシル基、ハロゲン原子、又は重合性基を表す。

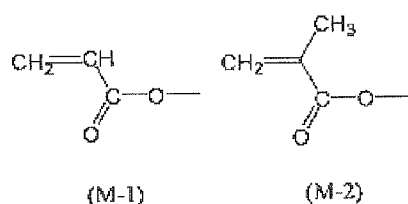
L^{22} とYとの組合せにより、 $-L^{22}-Y$ の末端は、例えばカルボキシル基

やアミノ基、アンモニウム基などの分子間相互作用を強める置換基となり得るし、またスルホニルオキシ基、ハロゲン原子等の脱離基にもなり得る。

また、 $-L^{22}-Y$ の末端は、架橋性基、重合性基など、他分子と共有結合を形成する置換基であってもよく、例えば、 $-O-C(=O)CH=CH_2$ 、及び $-O-C(=O)C(CH_3)=CH_2$ 等の重合性基であってもよい。

[0174] 硬化膜用の材料として利用する場合は、 Y は、重合性基であることが好ましい（但し、前記式（II）の化合物が重合性基を有していなくても、併用される化合物が重合性であれば、当該他の化合物の重合反応を進行させることで、式（II）の化合物の配向を固定することができる）。重合反応は、付加重合（開環重合を含む）又は縮合重合であることが好ましい。すなわち、重合性基は、付加重合反応又は縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。前記式で表される重合性基の例には、下記式（M-1）で表されるアクリレート基、及び下記式（M-2）で表されるメタクリレート基が含まれる。

[0175] [化32]



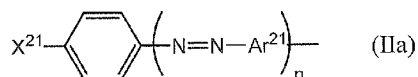
[0176] また、開環重合性基も好ましく、例えば、環状エーテル基が好ましく、エポキシ基又はオキセタニル基がより好ましく、エポキシ基が特に好ましい。

[0177] 前記一般式（II）中、 L^{21} はそれぞれ、アゾ基（ $-N=N-$ ）、カルボニルオキシ基（ $-C(=O)O-$ ）、オキシカルボニル基（ $-O-C(=O)-$ ）、イミノ基（ $-N=CH-$ ）、及びビニレン基（ $-C=C-$ ）からなる群から選ばれる連結基を表す。中でも、ビニレン基が好ましい。

[0178] 前記前記一般式（II）中、 Dye はそれぞれ、下記一般式（IIa）で表されるアゾ色素残基を表す。

[0179]

[化33]



- [0180] 式(IIa)中、*はL²¹との結合部を表し；X²¹は、ヒドロキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、無置換アミノ基、又はモノもしくはジアルキルアミノ基を表し；Ar²¹は、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表し；nは1～3の整数を表し、nが2以上の時、複数あるAr²¹は互いに同一でも異なってもよい。
- [0181] X²¹で表されるアルキル基は、好ましくはC₁～C₁₂、より好ましくは、C₁～C₆のアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が含まれる。アルキル基は置換基を有していてもよく、該置換基の例には、ヒドロキシ基、カルボキシル基、及び重合性基が含まれる。重合性基の好ましい例は、上記Yが表す重合性基の好ましい例と同様である。
- [0182] X²¹で表されるアルコキシは、好ましくはC₁～C₂₀、より好ましくはC₁～C₁₀、さらに好ましくはC₁～C₆のアルコキシ基である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基、ペンタオキシ基、ヘキサオキシ基、ヘプタオキシ基、オクタオキシ基などが挙げられる。アルコキシ基は置換基を有していてもよく、該置換基の例には、ヒドロキシ基、カルボキシル基、及び重合性基が含まれる。重合性基の好ましい例は、上記Yが表す重合性基の好ましい例と同様である。
- [0183] X²¹で表される置換もしくは無置換のアミノ基は、好ましくはC₀～C₂₀、より好ましくはC₀～₁₀、さらに好ましくはC₀～C₆のアミノ基である。具体的には、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチル・ヘキシルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる。
- [0184] 中でも、X²¹はアルコキシ基であるのが好ましい。
- [0185] 前記一般式(I I)中、Ar²¹は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環

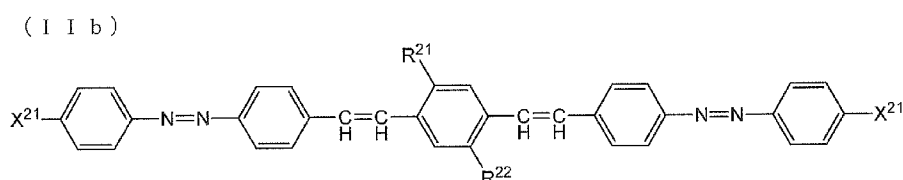
基の例には、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、ピリジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、キノリン環基、チオフェン環基、チアゾール環基、チアジアゾール環基、チエノチアゾール環基などが含まれる。中でも、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、チエノチアゾール環基が好ましく、1, 4-フェニレン基が最も好ましい。

[0186] $A r^{21}$ が有してもよい置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基、シアノ基などが好ましく、炭素数1～2のアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基がより好ましい。

[0187] n は、1又は2であるのが好ましく、1がより好ましい。

[0188] 前記一般式 (I I) で表される化合物の例には、以下の一般式 (I I b) で表される化合物が含まれる。式中の各記号の意義は、式 (I I) 中のそれぞれと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0189] [化34]

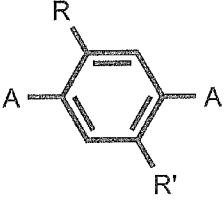
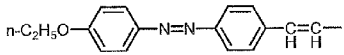
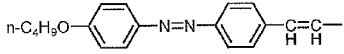
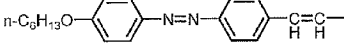
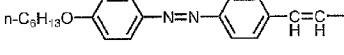
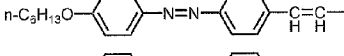
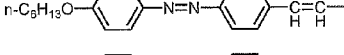
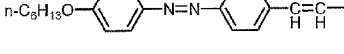
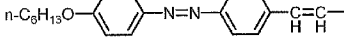
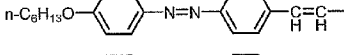
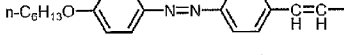
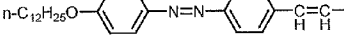
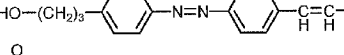
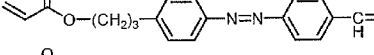
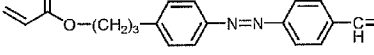


[0190] 式中、 X^{21} は互いに同一又は異なり、 C_{1-12} のアルコキシ基を表すのが好ましく； R^{21} 及び R^{22} は互いに異なっているのが好ましく、 R^{21} 及び R^{22} の一方が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ の短鎖の置換基（アルキル基、アルコキシ基、又は $-L^{22}-Y$ で表される置換基）であり、 R^{21} 及び R^{22} の他方が、 $C_5 \sim C_{30}$ の長鎖の置換基（アルキル基、アルコキシ基、又は $-L^{22}-Y$ で表される置換基）であるのが好ましい。あるいは、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ、 $-L^{22}-Y$ で表される置換基であり、 L^{22} がアルキレンオキシ基である、又はアルキレンオキシ基を含んでいるのも好ましい。

[0191] 以下に、前記一般式 (II) で表される化合物の具体例を示すが、以下の化合物例に限定されるものではない。

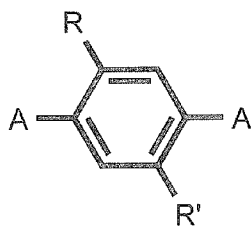
[0192]

[化35]

			
	A	R	R'
A2-1		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OMe}$
A2-2		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OMe}$
A2-3		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OMe}$
A2-4		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OH}$
A2-5		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6-\text{OH}$
A2-6		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
A2-7		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
A2-8		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
A2-9		MeO	$-\text{OC}_{18}\text{H}_{37}-\text{n}$
A2-10		$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OMe}$	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OMe}$
A2-11		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OMe}$
A2-12		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OH}$
A2-13		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
A2-14		MeO	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OMe}$

[0193]

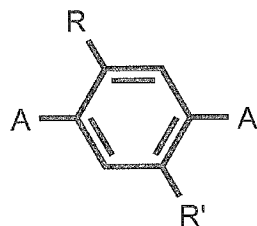
[化36]



	A	R	R'
A2-15		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$
A2-16		MeO	$-OC_{13}H_{27}-n$
A2-17		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$
A2-18		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$
A2-19		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$
A2-20		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$
A2-21		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$
A2-22		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$
A2-23		MeO	$-(OCH_2CH_2)_3-OH$

[0194]

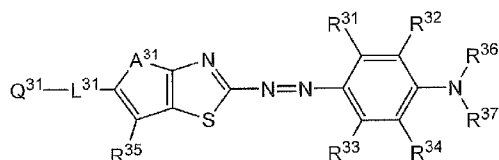
[化37]



	A	R	R'
A2-24		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂) ₃ —OH
A2-25		MeO	*—OC ₁₂ H ₂₅ —n
A2-26		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂) ₃ —OH
A2-27		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂) ₆ —OH
A2-28		H	*—OC ₁₈ H ₃₇ —n
A2-29		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂) ₃ —OMe
A2-30		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂) ₃ —OH
A2-31		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂) ₃ —OH
A2-32		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ —OH
A2-33		MeO	*—(OCH ₂ CH ₂) ₃ —OMe
A2-34		MeO	MeO

[0195] [化38]

一般式 (III)



[0196] 式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し； R^{36} 及び R^{37} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し； Q^{31} は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はシクロヘキサン環基を表し； L^{31} は2価の連結基を表し； A^{31} は酸素

原子又は硫黄原子を表す。

[0197] $R^{31} \sim R^{35}$ で表される置換基の例としては、前記式 (I) 中の $R^{11} \sim R^{14}$ がそれぞれ表す置換基の例と同様である。好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0198] 前記一般式 (III) において、 R^{36} 及び R^{37} で表される置換基を有していてもよいアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-オクチル基などが挙げられる。 R^{36} 及び R^{37} で表されるアルキル基の置換基としては、前記 $R^{31} \sim R^{35}$ で表される置換基と同義である。 R^{36} 及び R^{37} がアルキル基を表す場合、互いに連結して環構造を形成してもよい。 R^{36} 又は R^{37} がアルキル基を表す場合、それぞれ R^{32} 又は R^{34} と連結して環構造を形成してもよい。

R^{36} 及び R^{37} で表される基としては、特に好ましくは水素原子又はアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基である。

[0199] 前記一般式 (III) において、 Q^{31} は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる）、置換基を有していてもよい芳香族複素環基又は置換基を有していてもよいシクロヘキサン環基を表す。

Q^{31} で表される基が有していてもよい置換基としては、アゾ化合物の溶解性やネマチック液晶性を高めるために導入される基、色素としての色調を調節するために導入される電子供与性や電子吸引力を有する基、又は配向を固定化するために導入される重合性基を有する基が好ましく、具体的には、前記 $R^{31} \sim R^{35}$ で表される置換基と同義である。好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカ

ルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアシルアミノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルホニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルファモイル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいスルホニル基、置換基を有していてもよいウレイド基、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基、イミノ基、アゾ基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、ニトロ基、イミノ基、アゾ基である。これらの置換基のうち、炭素原子を有するものについては、炭素原子数の好ましい範囲は、 $R^{31} \sim R^{35}$ で表される置換基についての炭素原子数の好ましい範囲と同様である。

[0200] 該芳香族炭化水素基、該芳香族複素環基又は該シクロヘキサン環基は、これら置換基を1～5個有していてもよく、好ましくは1個有していることである。 Q^{31} がフェニル基である場合は、 L^{31} に対してパラ位に1個置換基を有しているのが好ましく、シクロヘキサン環基である場合は、 L^{31} に対して4位にトランス配置となるように1個置換基を有しているのが好ましい。

[0201] Q^{31} で表される芳香族複素環基としては、単環又は二環性の複素環由来の基が好ましい。芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。芳香族複素環基として具体的には、ピリジル基、キノリル基、チオフェニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、チアジアゾリル基、キノロニル基、ナフタルイミドイル基、チエノチアゾリル基などが挙げられる。

芳香族複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、チアジアゾリル基、又はチエノチアゾリル基が好ましく、ピ

リジル基、ベンゾチアゾリル基、チアジアゾリル基、又はチエノチアゾリル基が特に好ましく、ピリジル基、ベンゾチアゾリル基、又はチエノチアゾリル基が最も好ましい。

[0202] Q^{31} で表される基としては、特に好ましくは置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ベンゾチアゾリル基、チエノチアゾリル基又はシクロヘキサン環基であり、より好ましくは、フェニル基、ピリジル基、ベンゾチアゾリル基又はシクロヘキサン環基である。

[0203] 前記一般式 (III)において、 L^{31} で表される連結基としては、単結合、アルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基などが挙げられる）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～6であり、例えば、エテニレン基などが挙げられる）、アルキニレン基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～6であり、例えば、エチニレン基などが挙げられる）、アルキレンオキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、メチレンオキシ基などが挙げられる）、アミド基、エーテル基、アシルオキシ基（ $-C(=O)O-$ ）、オキシカルボニル基（ $-OC(=O)-$ ）、イミノ基（ $-CH=N-$ もしくは $-N=CH-$ ）、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、カルボニル基、 $-NR-$ 基（ここで、Rは水素原子、アルキル基又はアリール基を表す）、アゾ基、アゾキシ基、又はこれらを2つ以上組合せて構成される炭素数0～60の2価の連結基が挙げられる。

[0204] L^{31} で表される基としては、特に好ましくは単結合、アミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、イミノ基、アゾ基又はアゾキシ基であり、よりさらに好ましくはアゾ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、又はイ

ミノ基である。

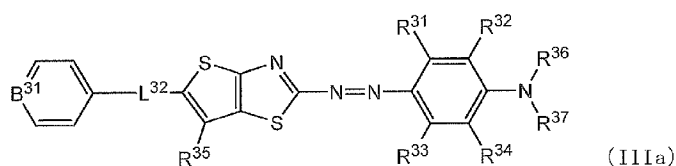
[0205] 前記一般式 (III) において、 A^{31} は酸素原子又は硫黄原子を表し、好ましくは硫黄原子である。

[0206] 前記一般式 (III) で表される化合物は、置換基として、重合性を有していてもよい。重合性を有していると、硬膜性が良化されるので好ましい。重合性の例には、不飽和重合性基、エポキシ基、及びアジリジニル基が含まれ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。エチレン性不飽和重合性基の例には、アクリロイル基、及びメタクリロイル基が含まれる。

重合性基は分子末端に位置するのが好ましく、即ち、式 (III) 中では、 R^{36} 及び $\diagup$ 又は R^{37} の置換基として、並びに Q^1 の置換基として、存在するのが好ましい。

[0207] 前記一般式 (III) で表される化合物のうち、特に好ましいものは、下記一般式 (IIIa) で表される化合物である。

[0208] [化39]



[0209] 式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ については、上記式 (III) 中のそれぞれと同義であり、好ましい範囲も同様である。 B^{31} は窒素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子を表し； L^{32} はアゾ基、アシルオキシ基 ($-C(=O)O-$)、オキシカルボニル基 ($-OC(=O)-$)、又はイミノ基を表す。

[0210] 前記一般式 (IIIa) において、 R^{35} は水素原子又はメチル基を表すのが好ましく、より好ましくは水素原子である。

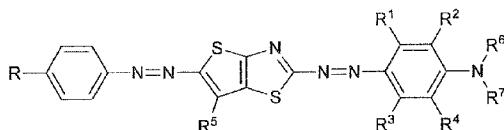
[0211] 前記一般式 (IIIa) において、 B^{31} が炭素原子の場合に有していてもよい置換基は、前記一般式 (III) において Q^{31} が有していてもよい置換基と同義であり、好ましい範囲も同一である。

前記一般式 (IIIa) において、 L^{32} はアゾ基、アシルオキシ基、オキシカ

ルボニル基、又はイミノ基を表し、好ましくはアゾ基又はアシルオキシ基、オキシカルボニル基であり、より好ましくはアゾ基である。

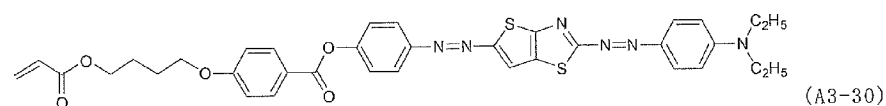
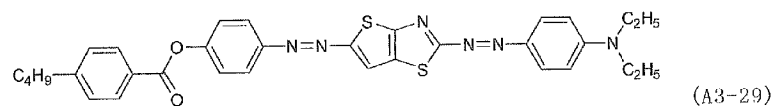
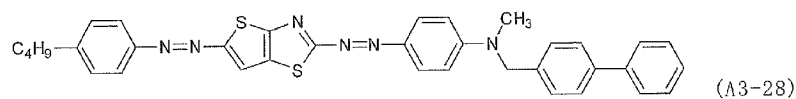
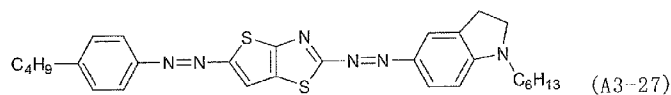
[0212] 以下に、式 (III) で表される化合物の具体例を示すが、以下の具体例に限定されるものではない。

[0213] [化40]

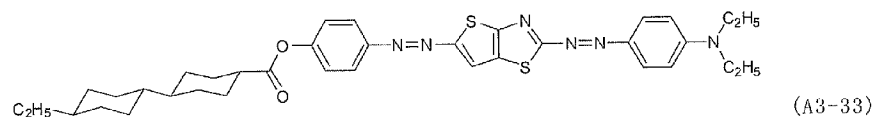
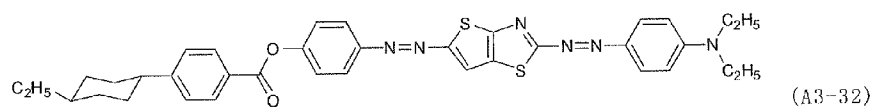
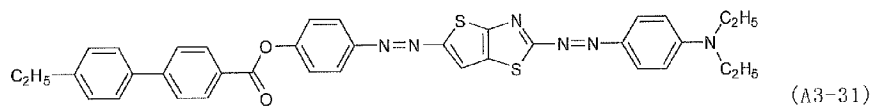


No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
A3-1	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-2	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₆ H ₁₃
A3-3	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₇ H ₁₅
A3-4	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-OC ₄ H ₉
A3-5	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CF ₃
A3-6	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-OH
A3-7	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CN
A3-8	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NO ₂
A3-9	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-F
A3-10	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-Br
A3-11	-H	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-I
A3-12	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉
A3-13	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉
A3-14	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₁₃	-C ₄ H ₉
A3-15	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OH	-C ₄ H ₉
A3-16	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-C ₄ H ₉
A3-17	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	-C ₄ H ₉
A3-18	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	-C ₄ H ₉
A3-19	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	-C ₄ H ₉
A3-20	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-21	-F	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-22	-Cl	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-23	-OH	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-24	-OCH ₃	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-25	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-26	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉

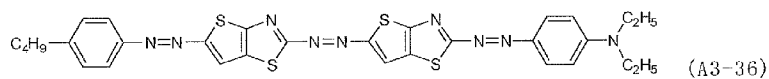
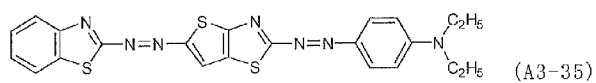
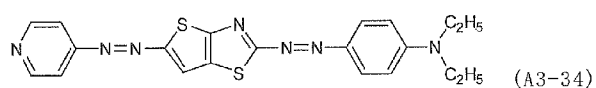
[0214] [化41]



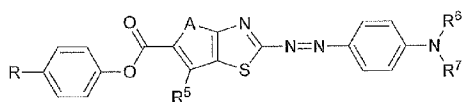
[0215] [化42]



[0216] [化43]

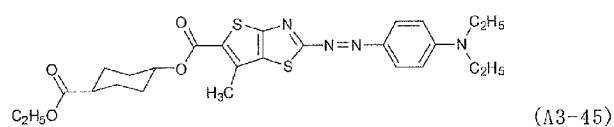
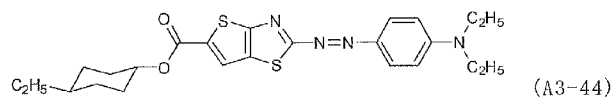


[0217] [化44]



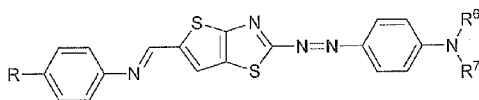
No.	A	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R
A3-37	S	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-38	S	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₇ H ₁₅
A3-39	S	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CN
A3-40	S	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-Br
A3-41	S	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-42	S	-H	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉
A3-43	O	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉

[0218] [化45]



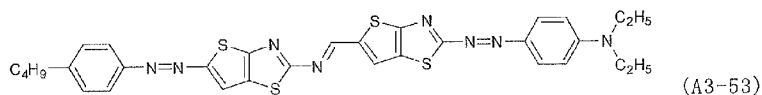
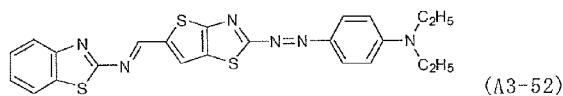
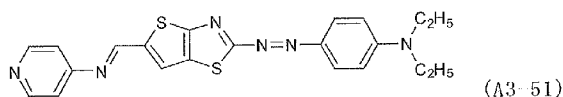
[0219]

[化46]



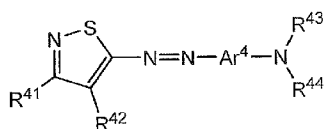
No.	R ⁶	R ⁷	R
A3-46	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉
A3-47	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-OC ₄ H ₉
A3-48	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CF ₃
A3-49	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-F
A3-50	-Cl	-CH ₃	-C ₄ H ₉

[0220] [化47]



[0221] [化48]

一般式 (IV)



[0222] 式中、R⁴¹及びR⁴²はそれぞれ、水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく；Ar⁴は、置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し；R⁴³及びR⁴⁴はそれぞれ、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基を表し、互いに結合して複素環を形成していてもよい。

[0223] 一般式(IV)において、R⁴¹及びR⁴²がそれぞれ表す置換基の例としては、前記一般式(I)中のR¹¹～R¹⁴がそれぞれ表す置換基の例と同様である。R⁴¹及びR⁴²としては、好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基であり、よりさらに好ましくは水素

原子、メチル基、シアノ基である。

[0224] R^{41} と R^{42} は互いに連結して環を形成することも好ましい。特に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を形成することが好ましい。芳香族複素環基としては、単環又は二環性の複素環由来の基が好ましい。芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。芳香族複素環基として具体的には、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、キノロン環、ナフタルイミド環、チエノチアゾール環などが挙げられる。

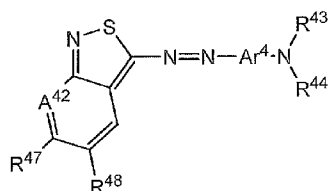
R^{41} と R^{42} が互いに連結して形成する環状基は、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環であり、より好ましくはベンゼン環又はピリジン環であり、もっとも好ましくはピリジン環である。

R^{41} と R^{42} は互いに連結して形成する環状基は置換基を有していてもよく、その範囲は R^1 、 R^2 で表される基と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0225] 前記一般式(IV)で表される化合物の例には、以下の一般式(IV')で表される化合物が含まれる。

[0226] [化49]

一般式(IV')



[0227] 式中、式(IV)中と同一の符号は、それぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。 A^{42} は、N又はCHを表し、 R^{47} 及び R^{48} はそれぞれ、水素原子又は置換基を表す。 R^{47} 及び R^{48} のいずれか一方は置換基であるのが好ましく、双方が置換基であるのも好ましい。置換基の好ましい例は、 R^{41} 及び R^{42}

²が表す置換基の例と同様であり、即ち、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホ基であるのが好ましく、より好ましくは、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基であり、さらに好ましくはアルキル基、シアノ基であり、最も好ましくはメチル基、シアノ基である。例えば、 R^{47} 及び R^{48} のいずれか一方が炭素原子数1～4のアルキル基であり、他方がシアノ基である化合物例も好ましい。

[0228] 一般式(IV')において、 A_{r4} で表される芳香族複素環基としては、単環又は二環性の複素環由来の基が好ましい。芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。芳香族複素環基として具体的には、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、キノロン環、ナフタルイミド環、チエノチアゾール環などが挙げられる。

A_{r4} で表される基は、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、チオフェン環であり、より好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、チオフェン環であり、もっとも好ましくはベンゼン環である。

A_{r4} は置換基を有していてもよく、その範囲は前記 R^{41} 、 R^{42} で表される基と同様である。

A_{r4} が有していてもよい置換基は、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、よりさらに好ましくは、メチル基である。 A_{r4} は無置換であるのも好ましい。

[0229] A_{r4} とアミノ基の結合は、 A_{r4} とアゾ基の結合と平行であることが、分子の直線性を高め、より大きな分子長及びアスペクト比を得られるため好ましい。例えば A_{r4} がアゾ基及びアミノ基と結合した6員環を含む場合、アミノ基はアゾ基に対して4位に結合していることが好ましく、アゾ基及びアミ

ノ基と結合した5員環を含む場合、アミノ基はアゾ基に対して3位又は4位に結合していることが好ましい。

[0230] 一般式(IV')において、 R^{43} 及び R^{44} で表されるアルキル基の範囲は前記 R^{41} 、 R^{42} で表されるアルキル基と同様である。該アルキル基は置換基を有していてもよく、当該置換基の例は、 R^{41} 、 R^{42} で表される置換基の例と同様である。 R^{43} 及び R^{44} が置換されていてもよいアルキル基を表す場合、互いに結合して複素環を形成していてもよい。また、可能な場合には Ar^4 が有する置換基と結合して環を形成していてもよい。

[0231] R^{43} と R^{44} は互いに連結して環を形成することが好ましい。好ましくは6員環又は5員環であり、より好ましくは6員環である。該環状基は、炭素とともに、炭素以外の原子を構成原子として有していてもよい。炭素以外の構成原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。該環状基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。

R^{43} と R^{44} からなる環状基として具体的には、3-ピロリン環、ピロリジン環、3-イミダゾリン環、イミダゾリジン環、4-オキサゾリン環、オキサゾリジン環、4-チアゾリン環、チアゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、アゼパン環、アゾカン環などが挙げられる。

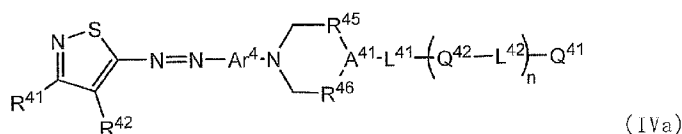
R^{43} と R^{44} からなる環状基は、好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環であり、より好ましくはピペリジン環、ピペラジン環であり、もっとも好ましくはピペラジン環である。

[0232] R^{43} と R^{44} からなる環状基は置換基を有していてもよく、その範囲は R^{41} 及び R^{42} で表される基と同様である。該環状基は剛直な直線状の置換基を一つ有し、該環状基と該置換基の結合は、該環状基と Ar^4 の結合と平行であることが、分子の直線性を高め、より大きな分子長及びアスペクト比を得られるため好ましい。

[0233] 一般式(IV)で表される二色性色素のうち、特に好ましいものは、下記一般

式 (IVa) で表される二色性色素である。

[0234] [化50]



[0235] 式中、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ、水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく； Ar^4 は、置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し； A^{41} は炭素原子又は窒素原子を表し； L^{41} 、 L^{42} 、 R^{45} 、及び R^{46} は単結合又は2価の連結基を表し； Q^{41} は、置換されていてもよい、環状炭化水素基又は複素環基を表し； Q^{42} は、置換されていてもよい、2価の環状炭化水素基又は複素環基を表し； n は0～3の整数を表し、 n が2以上の時、複数ある L^{42} 及び Q^{42} は互いに同一でも異なってもよい。

[0236] 一般式 (IVa) において、 R^{41} 及び R^{42} で表される基の範囲は、一般式 (IVa) における R^{41} 及び R^{42} と同様であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (IVa) において、 Ar^4 で表される2価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の範囲は、一般式 (IV) における Ar^4 と同様であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (IVa) において、 A^{41} は好ましくは窒素原子である。

[0237] 一般式 (IVa) において、 L^{41} 、 L^{42} 、 R^{45} 、及び R^{46} で表される連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基などが挙げられる）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～6であり、例えば、エチニレン基などが挙げられる）、アルキニレン基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～6であり、例えば、エチニレン基などが挙げられる）、アルキレンオキ

シ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～10、特に好ましくは炭素数 1～6 であり、例えば、メチレンオキシ基などが挙げられる）、アミド基、エーテル基、アシルオキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ）、オキシカルボニル基（ $-\text{OC}(=\text{O})-$ ）、イミノ基（ $-\text{CH}=\text{N}-$ もしくは $-\text{N}=\text{CH}-$ ）、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、カルボニル基、 $-\text{NR}-$ 基（ここで、R は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す）、アゾ基、アゾキシ基、又はこれらを 2 つ以上組合せて構成される炭素数 0～60 の 2 価の連結基が挙げられる。

[0238] L^{41} で表される連結基としては、好ましくは単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシ基、オキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基であり、より好ましくは単結合、アルキレン基であり、さらに好ましくは単結合、エチレン基である。

L^{42} で表される連結基としては、好ましくは単結合、アルキレン基、アルケニレン基、オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、イミノ基、アゾ基、アゾキシ基であり、より好ましくは単結合、オキシカルボニル基、アシルオキシ基、イミノ基、アゾ基、アゾキシ基であり、さらに好ましくは単結合、オキシカルボニル基、アシルオキシ基である。

[0239] R^{45} 、 R^{46} で表される連結基としては、好ましくは単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシ基、アシル基であり、より好ましくは単結合、アルキレン基であり、さらに好ましくは単結合、メチレン基である。

一般式 (IVa) 中、窒素原子、メチレン基、 R^{45} 、 R^{46} 、 A^{41} で形成される環の構成原子数は、 R^{45} 及び R^{46} によって決定し、例えば、 R^{45} 及び R^{46} がいずれも単結合である場合は、4 員環になり得；いずれか一方が単結合であり、他方がメチレン基である場合は、5 員環になり得；さらに、 R^{45} 及び R^{46} いずれもメチレン基である場合は、6 員環になり得る。

一般式 (IVa) 中、窒素原子、メチレン基、 R^{45} 、 R^{46} 、 A^{41} で形成され

る環は、好ましくは6員環又は5員環であり、より好ましくは6員環である。

[0240] 一般式 (IVa) において、 Q^{41} で表される基は、好ましくは芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10であり、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる）、芳香族複素環基、シクロヘキサン環基である。

Q^{41} で表される芳香族複素環基としては、単環又は二環性の複素環由来の基が好ましい。芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。芳香族複素環基として具体的には、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、キノロン環、ナフタルイミド環、チエノチアゾール環などが挙げられる。

Q^{41} で表される基は、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、キノリン環、チエノチアゾール環、シクロヘキサン環であり、より好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、シクロヘキサン環であり、もっとも好ましくはベンゼン環、ピリジン環、シクロヘキサン環である。

[0241] Q^{41} は置換基を有していてもよく、その範囲は前記 R^{41} 、 R^{42} で表される基と同様である。

Q^{41} が有していてもよい置換基は、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよい

アシルアミノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルホニルアミノ基、置換基を有していてもよいスルファモイル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいスルホニル基、置換基を有していてもよいウレイド基、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基、イミノ基、アゾ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、ニトロ基、イミノ基、アゾ基である。これらの置換基のうち、炭素原子を有するものについては、炭素原子数の好ましい範囲は、前記 R^{41} 、 R^{42} で表される基についての炭素原子数の好ましい範囲と同様である。

[0242] Q^{41} は置換基を一つ有し、 Q^{41} と該置換基の結合は、 Q^{41} と L^{41} 又は L^{42} の結合と平行であることが、分子の直線性を高め、より大きな分子長及びアスペクト比を得られるため好ましい。特に $n=0$ の場合は、 Q^{41} が前記位置に置換基を有するのが好ましい。

[0243] 一般式 (IVa) において、 Q^{42} は、置換されていてもよい、2価の環状炭化水素基又は複素環基を表す。

Q^{42} で表される2価の環状炭化水素基は、芳香族性であっても、非芳香族性であってもよい。2価の環状炭化水素基の好ましい例には、芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10であり、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる）、及びシクロヘキサン環基が含まれる。

Q^{42} で表される2価の環状複素環基も、芳香族性であっても非芳香族性であってもよい。複素環基としては、単環又は二環性の複素環由来の基が好ましい。複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子が挙げられる。複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有

する場合、これらは同一であっても異なってもよい。複素環基として具体的には、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、キノロン環、ナフタルイミド環、チエノチアゾール環、3-ピロリン環、ピロリジン環、3-イミダゾリン環、イミダゾリジン環、4-オキサゾリン環、オキサゾリジン環、4-チアゾリン環、チアゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、アゼパン環、アゾカン環などが挙げられる。

Q^{42} で表される基は、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、キノロン環、ナフタルイミド環、チエノチアゾール環、シクロヘキサン環であり、より好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、チアゾール環、チアジアゾール環、シクロヘキサン環であり、よりさらに好ましくは、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ピペラジン環である。

[0244] Q^{42} は置換基を有していてもよく、その範囲は前記 R^{41} 、 R^{42} で表される基と同様である。

Q^{42} が有していてもよい置換基の範囲は、前記 Ar^4 が有していてもよい置換基と同様であり、好ましい範囲も同様である。

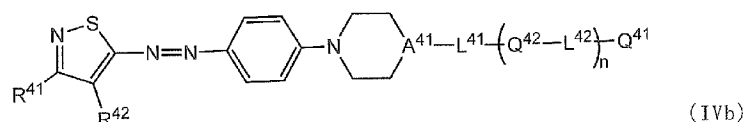
Q^{42} と L^{41} 及び L^{42} 、又は二つの L^{42} との結合は、平行であることが、分子の直線性を高め、より大きな分子長及びアスペクト比を得られるため好ましい。

[0245] 一般式(IVa)中、 n は0～3の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1であり、最も好ましくは1である。

[0246] 一般式(IVa)で表される二色性色素のうち、特に好ましいものは、下記一般式(IVb)で表される二色性色素である。

[0247]

[化51]



[0248] 式中、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ、水素原子又は置換基を表し； A^{41} は炭素原子又は窒素原子を表し； L^{41} 及び L^{42} はそれぞれ、単結合又は2価の連結基を表し； Q^{41} は、置換されていてもよい、環状炭化水素基又は複素環基を表し； Q^{42} は、置換されていてもよい、2価の環状炭化水素基又は複素環基を表し； n は0～3の整数を表し、 n が2以上の時、複数ある L^{42} 及び Q^{42} は互いに同一でも異なってもよい。

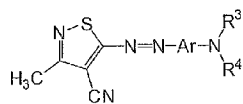
[0249] 一般式 (IVb) において、 R^{41} 、 R^{42} 、 L^{41} 、 L^{42} 、 Q^{41} 、 Q^{42} で表される基の範囲は、一般式 (IV) における R^{41} 、 R^{42} 、 L^{41} 、 L^{42} 、 Q^{41} 、 Q^{42} と同様であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (IVb) において、 A^{41} は好ましくは窒素原子である。

[0250] 以下に、式 (IV) で表される化合物の具体例を示すが、以下の具体例に限定されるものではない。

[0251]

[化52]

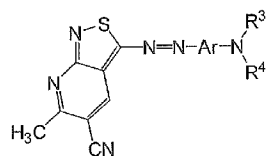


No.	Ar	R ³	R ⁴
A4-1		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-2		-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅
A4-3		-CH ₃	-(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃
A4-4		-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ Ph
A4-5		-H	-CH ₂ Ph
A4-6		-C ₂ H ₅	-CH ₂ Ph
A4-7			
A4-8			
A4-9		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-10		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-11		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-12		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-13			-CH ₂ Ph

[0252] [化53]

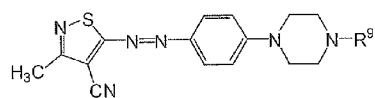
No.	Ar	R ³	R ⁴
A4-14		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-15		-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ Ph
A4-16			
A4-17			

[0253] [化54]



No.	Ar	R ³	R ⁴
A4-18		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-19			
A4-20			
A4-21		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
A4-22		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
A4-23			-CH ₂ Ph
A4-24		-CH ₃	-CH ₂ Ph
A4-25			

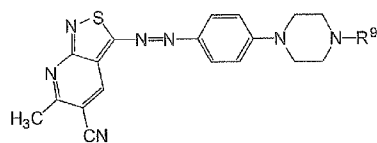
[0254] [化55]



No.	R ⁹
A4-26	-C ₅ H ₁₁
A4-27	-C ₁₂ H ₂₅
A4-28	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
A4-29	-(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃
A4-30	-COOC ₈ H ₁₇
A4-31	-C(=O)C ₁₁ H ₂₃
A4-32	CONHC ₈ H ₁₇

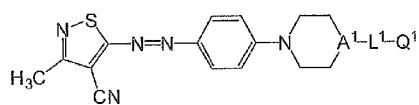
[0255]

[化56]



No.	R ⁹
A4-33	-C ₆ H ₁₁
A4-34	-C ₁₂ H ₂₅
A4-35	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
A4-36	-(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃
A4-37	-COOC ₈ H ₁₇
A4-38	-C(=O)C ₁₂ H ₂₅
A4-39	CONHC ₈ H ₁₇

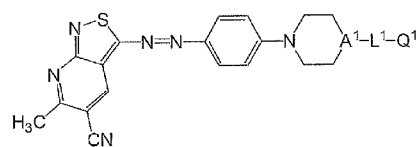
[0256] [化57]

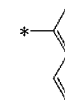


No.	A ¹	L ¹	Q ¹
A4-40	>CH-	-	-Ph
A4-41	>N-	-	-Ph
A4-42	>N-	-	*-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉
A4-43	>N-	-	*-C ₆ H ₄ -OH
A4-44	>N-	-	*-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅
A4-45	>N-	-COO-	*-C ₆ H ₄ -C ₁₂ H ₂₅
A4-46	>N-	-COOCH ₂ -	-Ph
A4-47	>N-	-CONH-	*-C ₆ H ₄ -CH ₃
A4-48	>N-	-CONH-	*-C ₆ H ₄ -CH ₃
A4-49	>N-	-CO-	*-C ₆ H ₄ -N
A4-50	>N-	-CO-	*-C ₆ H ₄ -N
A4-51	>N-	-CH ₂ CH ₂ -	Ph
A4-52	>N-	-CH ₂ CH ₂ O-	*-C ₆ H ₄ -C ₁₂ H ₂₅
A4-53	>N-	-CH ₂ CH ₂ OCO-	*-C ₆ H ₄ -N
A4-54	>N-	-CH ₂ CH ₂ OCO-	*-C ₆ H ₄ -N
A4-55	>N-	-CH ₂ CH ₂ OCO-	*-C ₆ H ₄ -OC ₃ H ₁₁

[0257]

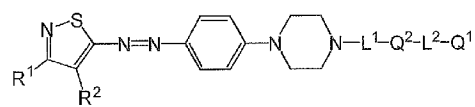
[化58]



No.	A ¹	L ¹	Q ¹
A4-56	>CH-	-	-Ph
A4-57	>N-	-	-Ph
A4-58	>N-	-	*-  -C ₄ H ₉
A4-59	>N-	-	*-  -OH
A4-60	>N-	-	*-  -C ₂ H ₅
A4-61	>N-	-COO-	*-  -C ₁₂ H ₂₅
A4-62	>N-	-COOCH ₂ -	-Ph
A4-63	>N-	-CONH-	*-  -OC ₂ H ₅
A4-64	>N-	-CONH-	*- 
A4-65	>N-	-CONH-	*- 
A4-66	>N-	-CO-	*- 
A4-67	>N-	-CO-	*- 
A4-68	>N-	-CH ₂ CH ₂ -	-Ph
A4-69	>N-	-CH ₂ CH ₂ O-	*-  -C ₁₂ H ₂₅
A4-70	>N-	-CH ₂ CH ₂ OCO-	*- 
A4-71	>N-	-CH ₂ CH ₂ OCO-	*- 
A4-72	>N-	-CH ₂ CH ₂ OCO-	*-  -OC ₅ H ₁₁

[0258]

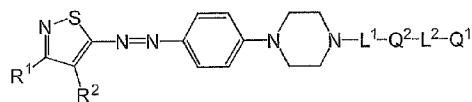
[化59]



No.	R ¹	R ²	L ¹	Q ²	L ²	Q ¹
A4-73	-CH ₃	-CN	-		-	-Ph
A4-74	-CH ₃	-CN	-		-	
A4-75	-CH ₃	-CN	-		-COO-	
A4-76	-CH ₃	-CN	-		-COO-	
A4-77	-CH ₃	-CN	-		-COO-	
A4-78	-CH ₃	-CN	-		-COOCH ₂ -	-Ph
A4-79	-CH ₃	-CN	-		-CONH-	
A4-80	-CH ₃	-CN	-		-CONH-	
A4-81	-CH ₃	-CN	-		-CONH-	
A4-82	-CH ₃	-CN	-		-OCO-	
A4-83	-CH ₃	-CN	-		-OCO-	
A4-84	-CH ₃	-CN	-		-NHCO-	
A4-85	-CH ₃	-CN	-		-OCO-	

[0259]

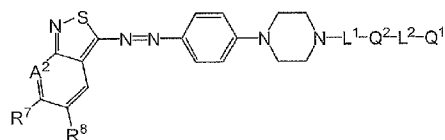
[1460]



No.	R ¹	R ²	L ¹	Q ²	L ²	Q ¹
A4-86	-CH ₃	-CN	-COO-		-OCO-	
A4-87	-CH ₃	-CN	-COO-		-COO-	
A4-88	-CH ₃	-CN	-CO-		-	-Ph
A4-89	-CH ₃	-CN	-CO-		-COO-	
A4-90	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -		-OCO-	
A4-91	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -		-	-Ph
A4-92	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -		-COO-	
A4-93	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -		-CO-	
A4-94	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -		-	-Ph
A4-95	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ O-		-OCO-	
A4-96	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCO-		-COO-	
A4-97	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ OCO-		-	-Ph
A4-98	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ OCO-		-	-Ph
A4-99	-H	-Cl	-CH ₂ CH ₂ OCO-		-	-Ph
A4-100	-H	-SO ₃ H	-CH ₂ CH ₂ OCO-		-	-Ph
A4-101	-H	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ OCO-		-	-Ph

[0260]

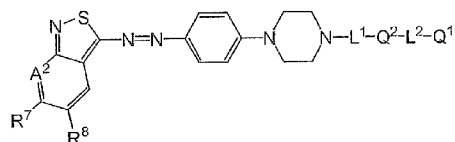
[化61]



No.	A ²	R ⁷	R ⁸	L ¹	Q ²	L ²	Q ¹
A4-102	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-$	$-Ph$
A4-103	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-$	
A4-104	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-COO-$	
A4-105	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-COO-$	
A4-106	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-COO-$	
A4-107	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-COOCH_2-$	$-Ph$
A4-108	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-CONH-$	
A4-109	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-CONH-$	
A4-110	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-CONH-$	
A4-111	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-OCO-$	
A4-112	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-OCO-$	
A4-113	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-NHCO-$	
A4-114	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-$		$-OCO-$	
A4-115	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-COO-$		$-OCO-$	
A4-116	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-COO-$		$-COO-$	
A4-117	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-CO-$		$-$	$-Ph$
A4-118	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-CO-$		$-COO-$	
A4-119	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-CH_2CH_2-$		$-OCO-$	
A4-120	$-N=$	$-CH_3$	$-CN$	$-CH_2CH_2-$		$-$	$-Ph$

[0261]

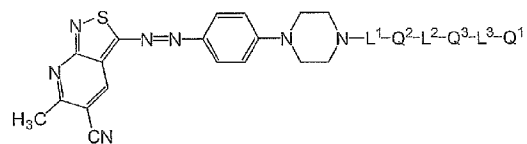
[化62]



No.	A ²	R ⁷	R ⁸	L ¹	Q ²	L ²	Q ¹
A4-121	-N=	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-COO-	*--C ₁₂ H ₂₅
A4-122	-N=	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-CO-	*--C ₄ H ₉
A4-123	-N=	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-124	-N=	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ O-	*--*	-OCO-	*--CH ₃
A4-125	-N=	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ OCO-	*-N-*	-COO-	*--C ₁₂ H ₂₅
A4-126	-N=	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-127	-N=	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-128	-N=	-H	-Cl	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-129	-N=	-H	-SO ₃ H	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-130	-N=	-H	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-131	-CH=	-CH ₃	-CN	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-132	-CH=	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-133	-CH=	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-134	-CH=	-H	-Cl	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-135	-CH=	-H	-SO ₃ H	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph
A4-136	-CH=	-H	-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ -	*-N-*	-	-Ph

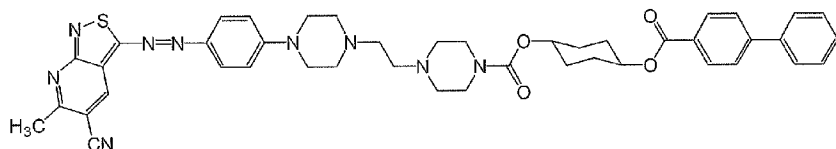
[0262]

[化63]

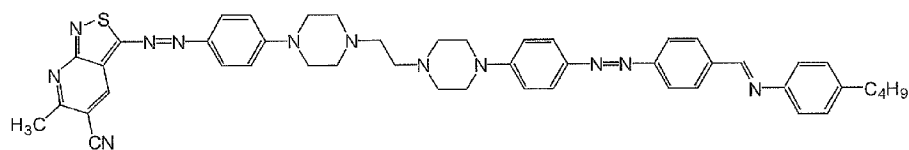


No.	L^1	Q^2	L^2	Q^3	L^3	Q^1
A4-137	—		—		—COO—	
A4-138	—		—COO—		—OCO—	
A4-139	—		—OCO—		—CONH—	
A4-140	—CH ₂ CH ₂ —		—COO—		—OCO—	
A4-141	—CH ₂ CH ₂ —		—		—N=N—	
A4-142	—COO—		—OCO—		—	—Ph

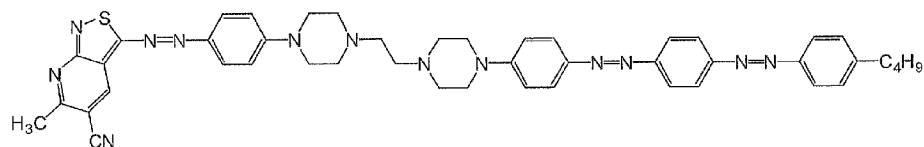
[0263] [化64]



(A4-143)



(A4-144)



(A4-145)

[0264] 前記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表される化合物 (アゾ色素) は、「Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display」(A. V. Ivashchenko著、CRC社、1994年)、「総説合成染料」(堀口博著、三共出版、1968年) 及びこれらに引用されている文献に記載の方法を参考にして合成することができる。

また、本発明における前記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で

表されるアゾ色素は、Journal of Materials Chemistry (1999), 9(11), 2755-2763等に記載の方法に準じて容易に合成することができる。

[0265] 前記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表されるアゾ色素は、その分子構造から明らかなように、分子形状が平板で直線性がよく、剛直なコア部分と柔軟な側鎖部分を有しており、且つアゾ色素の分子長軸末端に極性なアミノ基を有するため、それ自身液晶性、特にネマチック液晶性を発現しやすい性質を有しているという特徴を有する。

このようにして、本発明において、上記 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表される二色性色素の少なくとも一種を含有する二色性色素組成物は、液晶性を有するものとなる。

さらに、前記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表されるアゾ色素は、分子の平面性が高いため強い分子間相互作用が働き、分子同士が会合状態を形成しやすい性質も有している。

[0266] 前記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表されるアゾ色素を含有する二色性色素組成物は、会合形成により可視の広い波長領域において高い吸光度を表すということだけでなく、この色素を含有した組成物が、具体的にはネマチック液晶性を有するため、例えば、ラビングしたポリビニルアルコール配向膜表面への塗布などの積層プロセスを経ることによって、高次の分子配向状態を実現できる。したがって、前記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表されるアゾ色素を含有する二色性色素組成物から形成された直線偏光層は偏光特性が高く、それを有する印画紙は、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を提供することができる。

前記二色性色素組成物の好ましい (D) は 18 以上である。

[0267] 前記一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表されるアゾ色素の液晶性については、好ましくは 10 ~ 300 °C、より好ましくは 100 ~ 250 °C でネマチック液晶相を示す。

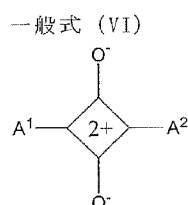
[0268] 前記二色性色素組成物は一般式 (I)、(II)、(III)、又は (IV) で表されるアゾ色素を 1 種以上含有することが好ましい。高い二色比の直線偏光

層とするためには、黒色の二色性色素組成物から形成することが好ましい。
 なお、前記一般式（I a）で表わされるアゾ色素は、マゼンタのアゾ色素であり、一般式（I b）及び（II）で表わされるアゾ色素は、イエロー又はマゼンタのアゾ色素であり、一般式（III）及び（IV）で表わされるアゾ色素は、シアンのアゾ色素である。これらを混合することで黒色の組成物を調製してもよい。

[0269] なお、前記二色性色素は、一般式（I）、（II）、（III）、又は（IV）で表されるアゾ色素以外の色素であってもよい。一般式（I）、（II）、（III）、又は（IV）で表されるアゾ色素以外の色素も、液晶性を示す化合物から選択されるのが好ましい。このような色素としては、例えば、シアニン系色素、アゾ金属錯体、フタロシアニン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクアリリウム系色素、キノン系色素、トリフェニルメタン系色素、及びトリアリルメタン系色素等を挙げることができる。好ましくは、スクアリリウム系色素である。特に、「Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display」（A. V. Ivashchenko著、CRC社、1994年）に記載のものも用いることができる。

[0270] 本発明に使用可能なスクアリリウム系色素は、下記一般式（VI）で表されることが特に好ましい。

[0271] [化65]

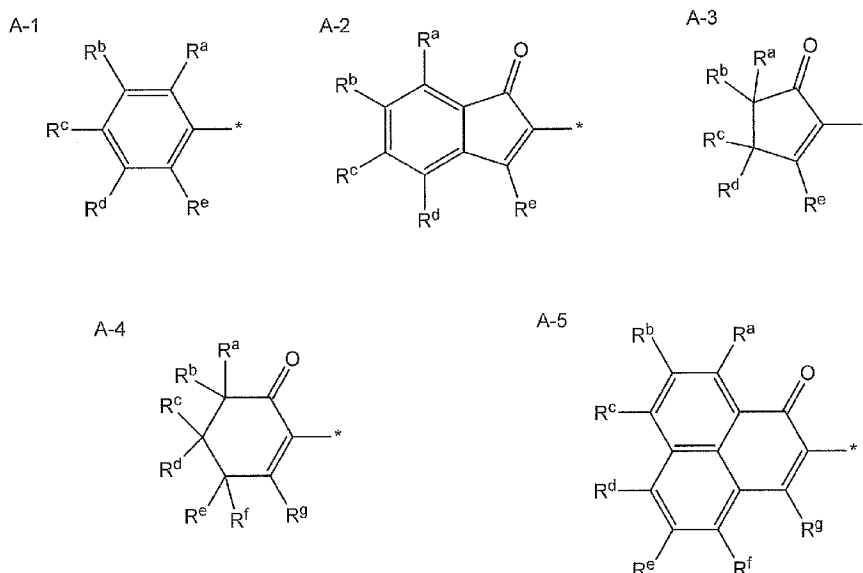


[0272] 式中、A¹及びA²はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、炭化水素環基又は複素環基を表わす。

[0273] 炭化水素環基は、5～20員の単環又は縮合環の基であるのが好ましい。炭化水素環基は、芳香族環であっても、非芳香族環であってもよい。炭化水素環を構成している炭素原子は、水素原子以外の原子で置換されていてもよ

い。例えば、炭化水素環を構成している 1 以上の炭素原子は、 $C=O$ 、 $C=S$ 又は $C=NR$ (R は水素原子又は C_{1-10} のアルキル基) であってもよい。また、炭化水素環を構成している 1 以上の炭素原子は、置換基を有していてもよく、置換基の具体例については、後述する置換基群 G から選択することができる。前記炭化水素環基の例には、以下の基が含まれるが、これらに限定されるものではない。

[0274] [化66]



[0275] 上記式中、 $*$ は、スクアリウム骨格に結合する部位を示し、 $R^a \sim R^g$ はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、可能であれば互いに結合して環構造を形成していてもよい。該置換基は、後述する置換基群 G から選択することができる。

特に、以下の例が好ましい。

式 A-1 中、 R^c は $-N(R^{c1})(R^{c2})$ であり、 R^{c1} 及び R^{c2} はそれぞれ、水素原子、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～10 の置換もしくは無置換のアルキル基を表わし、 R^b 及び R^d が水素原子であり、即ち、下記式 A-1 a で表される基である。

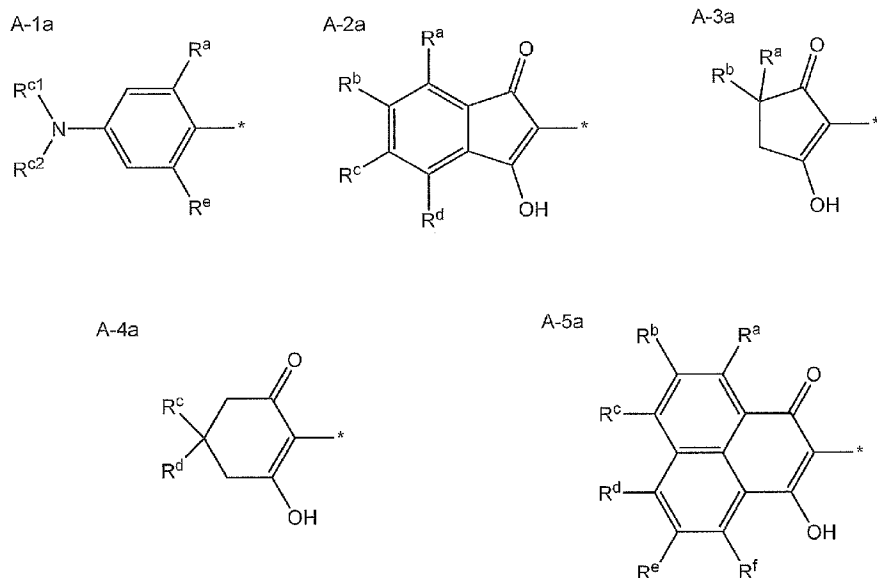
式 A-2 中、 R^e がヒドロキシ基であり、即ち、下記式 A-2 a で表される基である。

式A-3中、R^oがヒドロキシ基であり、R^c及びR^dが水素原子であり、即ち、下記式A-3aで表される基である。

式A-4中、R^gがヒドロキシ基であり、R^a、R^b、R^e及びR^fが水素原子であり、即ち、下記式A-4aで表される基である。

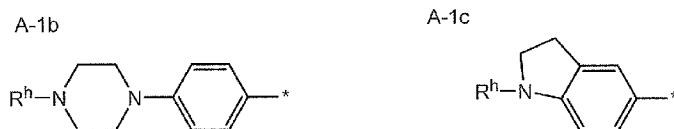
式A-5中、R^gがヒドロキシ基であり、即ち、下記式A-5aで表される基である。

[0276] [化67]



[0277] 上記式A-1a中、R^{c1}及びR^{c2}は各々独立に、水素原子又は炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基を表わし；上記式中のその他の記号は、上記式A-1～A-5中のそれぞれと同義である。アルキル基の置換基の例としては、後述の置換基群Gが挙げられ、好ましい範囲も同様である。R^{c1}及びR^{c2}が、置換もしくは無置換のアルキル基である場合、互いに連結して、含窒素複素環基を形成してもよい。また、R^{c1}及びR^{c2}の少なくとも一方が、式A-1a中のベンゼン環の炭素原子と結合して、縮合環を形成していてもよい。例えば、以下の式A-1b及びA-1cであってもよい。

[0278] [化68]

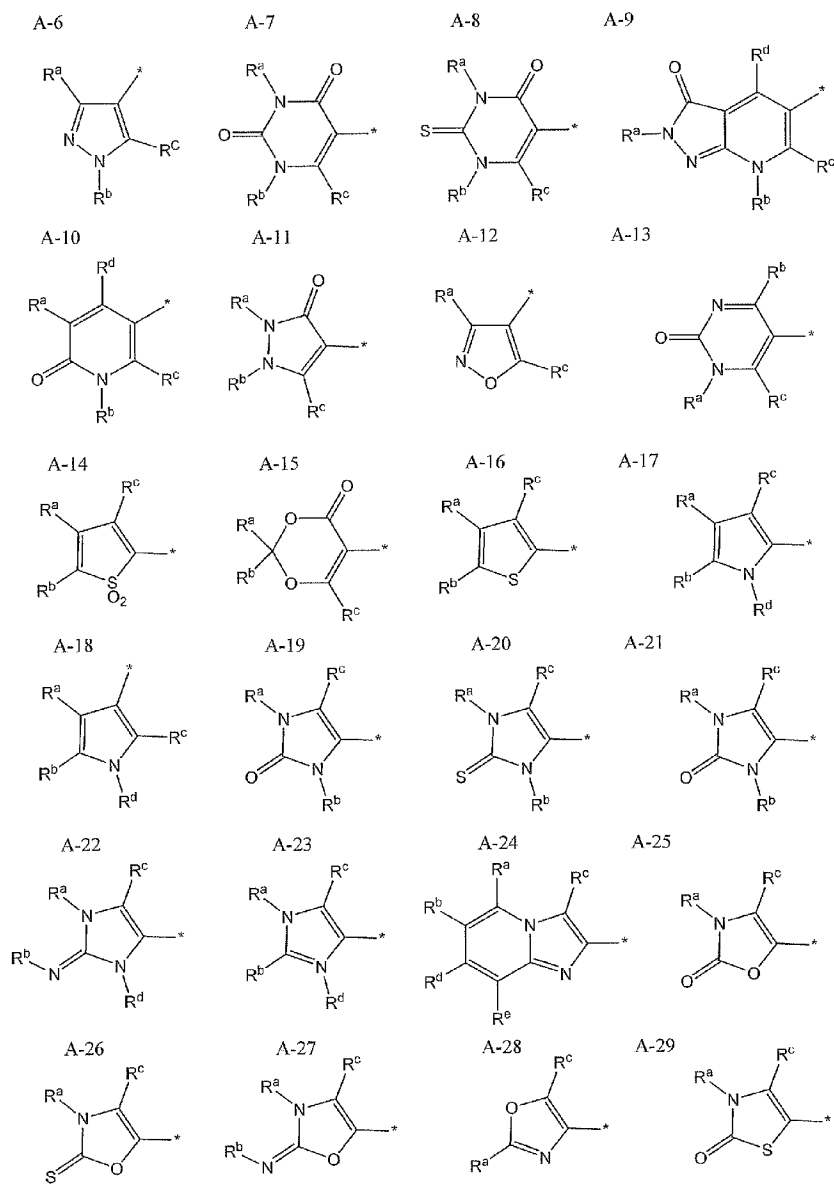


[0279] 式中、*は、スクアリウム骨格に結合する部位を示し、R^hは、水素原子又は置換基を表す。該置換基の例には、後述の置換基群Gが含まれる。R^hは、ベンゼン環を1以上含む置換基であるのが好ましい。

[0280] 複素環基は、5～20員の単環又は縮合環の基であるのが好ましい。複素環基は、窒素原子、硫黄原子、及び酸素原子の少なくとも1つを環構成原子として有する。また、環構成原子として1以上の炭素原子を含んでいてもよく、複素環を構成している、ヘテロ原子又は炭素原子は、水素原子以外の原子で置換されていてもよい。例えば、複素環を構成している1以上の硫黄原子は、例えば、S=O又はS(O)₂であってもよく、また複素環を構成している1以上の炭素原子は、C=O、C=S又はC=NR（Rは水素原子又はC₁₋₁₀のアルキル基）であってもよい。また、複素環基は、芳香族環であっても、非芳香族環であってもよい。複素環基を構成している1以上のヘテロ原子及び／又は炭素原子は、置換基を有していてもよく、置換基の具体例については、後述する置換基群Gから選択することができる。前記複素環基の例には、以下の基が含まれるが、これらに限定されるものではない。

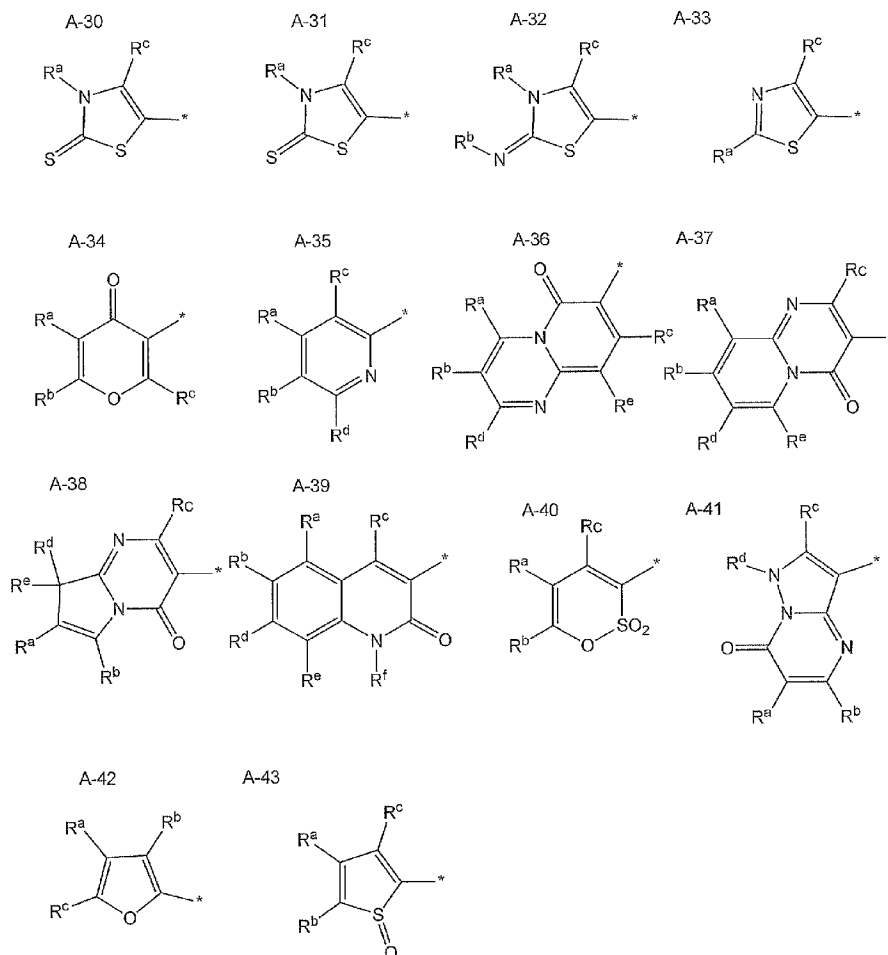
[0281]

[化69]



[0282]

[化70]



[0283] 上記式中、*は、スクアリウム骨格に結合する部位を示し、 $R^a \sim R^f$ はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、可能であれば互いに結合して環構造を形成していてもよい。該置換基は、後述する置換基群Gから選択することができる。

A-6～A-43中、 R^c はヒドロキシ基(OH)又はヒドロチオキシ基(SH)であるのが好ましい。

[0284] 好ましい炭化水素環基は、A-1、A-2、及びA-4で表される炭化水素環基である。より好ましくは、A-1a、A-2a及びA-4aである。特に好ましくは、A-1及びA-2で表される炭化水素環基であり、より好ましくはA-1a及びA-2aである。さらに好ましくは、A-1aであり、中でも、 R^a 及び R^e が水素原子又は水酸基を表わすA-1aで表される炭

化水素環基である。

[0285] 好ましい複素環基は、A-6、A-7、A-8、A-9、A-10、A-11、A-14、A-24、A-34、A-37及びA-39で示される複素環である。特に好ましくは、A-6、A-7、A-8、A-9、A-11、A-14、A-34及びA-39で示される複素環である。これらの式中、R_cはヒドロキシ基（OH）又はヒドロチオキシ基（SH）であるのがより好ましい。

[0286] 前記式（VI）中、A¹及びA²の少なくとも一方が、A-1（より好ましくはA-1a）であることが特に好ましい。

[0287] 前記炭化水素環基及び複素環基は1以上の置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、下記の置換基群Gが含まれる。

置換基群G：

炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換もしくは無置換の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、メトキシエチル、エトキシカルボニルエチル、シアノエチル、ジエチルアミノエチル、ヒドロキシエチル、クロロエチル、アセトキシエチル、トリフルオロメチル等）；炭素数7～18（好ましくは炭素数7～12）の置換もしくは無置換のアラルキル基（例、ベンジル、カルボキシベンジル等）；炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアルケニル基（例、ビニル等）；炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアルキニル基（例、エチニル等）；炭素数6～18（好ましくは炭素数6～10）の置換もしくは無置換のアリール基（例、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3、5-ジカルボキシフェニル等）；

[0288] 炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアシル基（例、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、クロロアセチル等）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換もしくは無置換のアルキル又

はアリールスルホニル基（例、メタンスルホニル、p-トルエンスルホニル等）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）のアルキルスルフィニル基（例、メタンスルフィニル、エタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等）；炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）のアルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）；炭素数7～18（好ましくは炭素数7～12）のアリールオキシカルボニル基（例、フェノキシカルボニル、4-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェニルカルボニル等）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換もしくは無置換のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、メトキシエトキシ等）；炭素数6～18（好ましくは炭素数6～10）の置換もしくは無置換のアリールオキシ基（例、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）のアルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ等）；炭素数6～10のアリールチオ基（例、フェニルチオ等）；

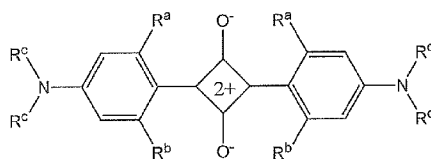
[0289] 炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアシルオキシ基（例、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ、クロロアセチルオキシ等）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基（例、メタンスルホニルオキシ等）；炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基（例、メチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ等）；無置換のアミノ基又は炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換アミノ基（例、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、モルホリノ、ピペリジノ、ピロリジノ、ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、n-ブトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、メチルスルファモイルアミノ、フェニルスルファモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、

エチルチオカルボニルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等) ;

[0290] 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のカルバモイル基 (例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、*t*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル等) ; 無置換のスルファモイル基、炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換スルファモイル基 (例、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等) ; ハロゲン原子 (例、フッ素、塩素、臭素等) ; 水酸基 ; ニトロ基 ; シアノ基 ; カルボキシ基 ; ヘテロ環基 (例、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、インドレニン、ピリジン、スルホラン、フラン、チオフェン、ピラゾール、ピロール、クロマン、クマリンなど) 。

[0291] 式 (VI) で表される二色性スクアリウム色素の例には、以下の例示化合物が含まれるが、これらに限定されるものではない。

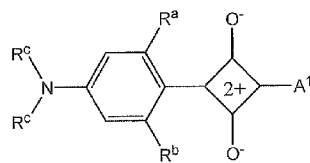
[0292] [化71]



No.	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d
VI-1	H	H	CH ₃	CH ₃
VI-2	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
VI-3	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
VI-4	OH	H	CH ₃	CH ₃
VI-5	OH	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
VI-6	OH	H	CH ₃	C ₂ H ₅
VI-7	OH	OH	CH ₃	CH ₃
VI-8	OH	OH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
VI-9	OH	OH	CH ₃	C ₂ H ₅
VI-10	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃

[0293]

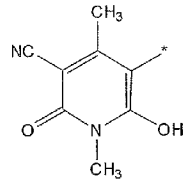
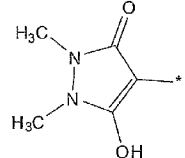
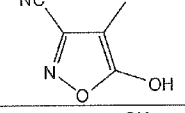
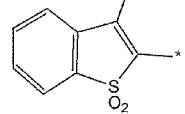
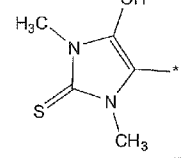
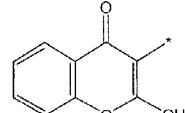
[化72]



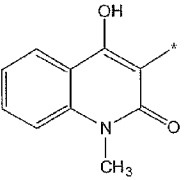
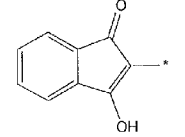
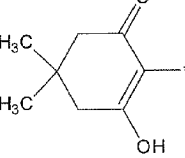
No.	R ^a	R ^b	R ^c	A
VI-11	H	H	CH ₃	
VI-12	H	H	C ₂ H ₅	
VI-13	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-14	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-15	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-16	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-17	OH	H	C ₂ H ₅	

[0294]

[化73]

VI-18	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-19	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-20	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-21	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-22	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-23	OH	H	C ₂ H ₅	

[0295] [化74]

VI-24	OH	H	C ₂ H ₅	
VI-25	H	H	C ₂ H ₅	
VI-26	H	H	C ₂ H ₅	

[0296] 前記一般式 (VI) で表され二色性スクアリリウム色素は、Journal of Chemical Society, Perkin Trans. 1 (2000), 599-603、Synthesis (2002), No. 3, 413-417等に記載の方法に準じて容易に合成することができる。

[0297] 本発明に使用する二色性色素は、遷移モーメントと分子長軸のなす角度が0度以上20度以下であることが好ましく、より好ましくは0度以上15度以下であり、さらに好ましくは0度以上10度以下であり、特に好ましくは0度以上5度以下である。ここで分子長軸とは、化合物中で原子間距離が最大となる2つの原子を結ぶ軸を言う。遷移モーメントの方向は分子軌道計算により求めることができ、そこから分子長軸となす角度も計算することができる。

[0298] 本発明に使用する二色性色素は、剛直な直線状の構造であることが好ましい。具体的には、分子長は好ましくは17 Å以上であり、より好ましくは20 Å以上であり、さらに好ましくは25 Å以上である。また、アスペクト比は好ましくは1.7以上であり、より好ましくは2以上であり、さらに好ましくは2.5以上である。これによって良好な一軸配向が達成され、偏光性能の高い二色性色素層及び立体画像印刷物を得ることができる。

ここで分子長とは、化合物中で最大の原子間距離に両端の2原子のファンデルワールス半径を加えた値である。アスペクト比とは分子長/分子幅であり、分子幅とは、分子長軸に垂直な面に各原子を投影したときの最大の原子間距離に両端の2原子のファンデルワールス半径を加えた値である。

[0299] 前記二色性色素組成物は、1種以上の前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、又は(VI) で表される色素を主成分として含有する。具体的には、前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、又は(VI) で表される色素の含有量は、含有される全色素の合計の含有量に対して、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。上限値は100質量%であり、即ち、含有される色素が全て、一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、又は(VI) で表される色素であっても勿論よい。

[0300] また、前記二色性色素組成物に含まれる、溶剤を除く全固形分において、

1種以上の一般式（I）、（II）、（III）、（IV）、又は（VI）で表される二色性色素の含有量は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが特に好ましい。上限値は特に制限されないが、下記の界面活性剤等、他の添加剤を含有する態様では、それらの効果を得るためには、前記二色性色素組成物に含まれる、溶剤を除く全固形分における、1種以上の一般式（I）、（II）、（III）、（IV）、又は（VI）で表される二色性色素の含有量は、95質量%以下であるのが好ましく、90質量%以下であるのがより好ましい。

[0301] 前記二色性色素組成物は、サーモトロピック液晶性、即ち、熱によって液晶相に転移して、液晶性を示すのが好ましい。好ましくは10～300℃、より好ましくは100～250℃でネマチック液晶相を示す。特に、ネマチック液晶相より低温領域にスメクチックA液晶相を示すことが好ましく、その好ましい温度範囲は、10～200℃、より好ましくは50～200℃である。

[0302] 前記二色性色素組成物の塗布液を配向膜上に適用すると、二色性色素は配向膜との界面では配向膜のチルト角で配向し、空気との界面では空気界面のチルト角で配向する。本発明の二色性色素組成物塗布液を配向膜の表面に塗布後、二色性色素を均一配向（モノドメイン配向）させることで、水平配向を実現することができる。

二色性色素を水平配向させ、且つその配向状態に固定することによって形成された二色性色素層は、立体画像印刷物として利用することができる。

[0303] 本発明において、チルト角とは、二色性色素の分子の長軸方向と界面（配向膜界面あるいは空気界面）のなす角度を指す。配向膜側のチルト角を有る程度小さくし水平配向させることが高い二色比の直線偏光層となるので好ましい。好ましい配向膜側のチルト角は0°～10°、さらに好ましくは0°～5°、特に好ましいのは0°～2°、最も好ましくは0°～1°である。また、好ましい空気界面側のチルト角は0°～10°、さらに好ましくは0°～5°、特に好ましいのは0°～2°である。

[0304] 一般的に、空気界面側の二色性色素のチルト角は、所望により添加される他の化合物（例えば、特開2005-99248号公報、特開2005-134884号公報、特開2006-126768号公報、特開2006-267183号公報記載の水平配向化剤など）を選択することにより調整することができ、好ましい水平配向状態を実現することができる。

また、配向膜側の二色性色素のチルト角は、配向膜チルト角制御剤等により制御することができる。

[0305] 前記二色性色素組成物は、上記二色性色素以外に、1種以上の添加剤を含有していてもよい。前記二色性色素組成物は、ラジカル重合性基を有する非液晶性の多官能モノマー、重合開始剤、風ムラ防止剤、ハジキ防止剤、糖類、防黴、抗菌及び殺菌の少なくともいずれかの機能を有する薬剤等を含有していてもよい。

[0306] [配向膜]

前記直線偏光層を、二色性色素を含有する液晶性組成物から形成する態様では、該直線偏光層の製造には、配向膜を利用するのが好ましい。利用可能な配向膜は、当該配向膜上で、二色性色素の分子を所望の配向状態とすることができるのであれば、どのような層でもよい。有機化合物（好ましくはポリマー）の膜表面へのラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログルーブを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロッジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアрил酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。中でも、本発明では、配向膜のプレチルト角の制御し易さの点からはラビング処理により形成するラビング配向膜が好ましく、配向の均一性の点からは光照射により形成する光配向膜が好ましい。ラビング配向膜の材料として、ポリビニルアルコール及びポリイミドなどが一般的である。また、光配向膜については、後述する位相差層の形成に利用可能な配向膜の例と同様である。

[0307] 直線偏光層の保護層：

前記直線偏光層は、その両面に、保護層を有していてもよい。保護層には、光透過性の高分子フィルムを用いることができる。但し、上記した通り、位相差層との間に配置される層の光学特性は、観察者の眼に入射する円偏光画像の偏光状態に影響を与えるので、低位相差であることが好ましく、位相差は0か実質的に0に等しいフィルムであるのが好ましい。具体的には、位相差層と直線偏光層との間に配置される保護層の R_e は、0～10nmであるのが好ましい。また、厚み方向のレターデーション R_{th} も、円偏光画像の偏光状態に影響を与えるので、位相差層と直線偏光層との間に配置される保護層の R_{th} も低いのが好ましく、該保護層及び前記位相差層の、 R_{th} の合計の絶対値が、20nm以下であることが好ましい。

[0308] 前記保護層として用いる高分子フィルムの材料については、特に制限はない。光学性能透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性、等方性などに優れるポリマーが好ましく、上述の光学特性を満足するフィルムを形成可能な材料であれば、いずれも用いることができる。例えば、ポリカーボネート系ポリマー、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）等のスチレン系ポリマーなどがあげられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、又は前記ポリマーを混合したポリマーも例としてあげられる。また本発明の高分子フィルムは、アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の紫外線

硬化型、熱硬化型の樹脂の硬化層として形成することもできる。

[0309] また、前記保護層の材料としては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を好ましく用いることが出来る。熱可塑性ノルボルネン系樹脂としては、日本ゼオン（株）製のゼオネックス、ゼオノア、J S R（株）製のアートン等があげられる。

[0310] また、前記保護層として用いられるフィルムを形成する材料としては、従来偏光板の透明保護フィルムとして用いられてきた、トリアセチルセルロースに代表される、セルロース系ポリマー（以下、セルロースアシレートという）を好ましく用いることができる。以下に、前記保護層として使用可能なセルロースアシレート系フィルムについて詳細に説明するが、その技術的事項は、他の高分子フィルムについても同様に適用できる。

前記セルロースアシレート系フィルムの作製に用いられるセルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リントや木材パルプ（広葉樹パルプ、針葉樹パルプ）などがあり、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細は、例えばプラスチック材料講座（17）繊維素系樹脂（丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、1970年発行）や発明協会公開技報2001-1745（7頁～8頁）に記載されているが、本発明は、該記載に制限されるものではない。

[0311] セルロースアシレートはセルロースの水酸基がアシル化されたもので、その置換基はアシル基の炭素原子数が2のアセチル基から炭素原子数が22のものまでいずれも用いることができる。本発明のセルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素原子数3～22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって置換度を得ることができる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することができる。

セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基へのアシル置換度が2.50～3.00であることがのぞましい

。更には置換度が2.75～3.00であることがのぞましく、2.85～3.00であることがよりのぞましい。

[0312] セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素原子数3～22の脂肪酸のうち、炭素数2～22のアシル基としては、脂肪族基でも芳香族基でもよく特に限定されず、単一でも2種類以上の混合物でもよい。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれ更に置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、iso-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることが出来る。これらの中でも、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t-ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブタノイルがより好ましい。

[0313] 上述のセルロースの水酸基に置換するアシル置換基のうちで、実質的にアセチル基／プロピオニル基／ブタノイル基の少なくとも2種類からなる場合においては、その置換度が2.50～3.00の場合にセルロースアシレートフィルム光学異方性を低下させることができる。より好ましいアシル置換度は2.60～3.00であり、更にのぞましくは2.65～3.00である。また、セルロースの水酸基に置換するアシル置換基がアセチル基のみからなる場合には、フィルム光学異方性を低下させることができることに加え、更に添加剤との相溶性、使用する有機溶剤への溶解性の観点で置換度が2.80～2.99であることが好ましく、2.85～2.95であることがより好ましい。

[0314] 前記セルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で180～700

であり、セルロースアセレートにおいては、180～550がより好ましく、180～400が更に好ましく、180～350が特に好ましい。重合度が高すぎるとセルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなり、流延によりフィルム作製が困難になる。重合度が低すぎると作製したフィルムの強度が低下してしまう。平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年）により測定できる。特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。

また、前記セルロースアシレートの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって評価され、その多分散性指数 M_w/M_n （ M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量）が小さく、分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0～3.0であることが好ましく、1.0～2.0であることが更に好ましく、1.0～1.6であることがより更に好ましい。

- [0315] 低分子成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100質量部に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量部分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアシレートを合成することができる。本発明のセルロースアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは1質量%以下であり、特には0.7質量%以下である。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2.5～5質量%の含水率が知られている。本発明でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されな

い。これらのセルロースアシレートの合成方法は発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）にて 7 頁～12 頁に詳細に記載されている。

[0316] 前記セルロースアシレートは置換基、置換度、重合度、分子量分布など前述した範囲であれば、単一あるいは異なる 2 種類以上のセルロースアシレートを混合して用いることができる。

[0317] 前記セルロースアシレートには、種々の添加剤（例えば、光学的異方性を低下する化合物、波長分散調整剤、微粒子、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、剥離剤、光学特性調整剤など）を加えることができる。前記セルロース系アシレートフィルムを溶液製膜法（ソルベントキャスト法）により製造する態様では、添加剤の添加時期はドープ調製工程（セルロースアシレート溶液の調製工程）における、いずれのタイミングであってもよい。ドープ調製工程の最後に添加剤を添加し、調製する工程を行ってもよい。

これらの添加剤の添加量を調整することにより、 $0 \leq R_e(550) \leq 10$ を満足するセルロースアシレート系フィルムを製造することができる。

[0318] また、保護層の R_{th} 及び位相差層の R_{th} の合計が $|R_{th}| \leq 20 \text{ nm}$ を満たすために、保護層は、 $-150 \text{ nm} \leq R_{th}(630) \leq 50 \text{ nm}$ を満たすことが好ましい。

[0319] 前記保護層として用いるセルロースアシレート系フィルムは、光学的異方性、特にフィルム膜厚方向のレターデーション、 R_{th} を低下させる化合物を、少なくとも一種含有することが好ましい。該化合物は、フィルム中のセルロースアシレートが面内及び膜厚方向に配向するのを抑制する化合物であり、当該化合物を添加することで、光学的異方性を十分に低下させ、 R_e 及び R_{th} の低い、セルロースアシレート系フィルムを得ることができる。この目的を達成するためには、光学的異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートに十分に相溶し、化合物自身が棒状の構造や平面性の構造を持たないことが有利である。例えば、芳香族基のような平面性の官能基を複数持っている化合物では、それらの官能基を同一平面ではなく、非平面に持つ

ような構造が有利である。

[0320] 前記光学的異方性を低下させる化合物は、オクタノールー水分配係数（ $\log P$ 値）が0～7の化合物が好ましい。 $\log P$ 値が7を超える化合物は、セルロースアシレートとの相溶性に乏しく、フィルムの白濁や粉吹きを生じやすい。また、 $\log P$ 値が0よりも小さな化合物は親水性が高いために、セルロースアセテートフィルムの耐水性を悪化させる場合がある。 $\log P$ 値として更に好ましい範囲は1～6であり、特に好ましい範囲は1.5～5である。

オクタノールー水分配係数（ $\log P$ 値）の測定は、JIS日本工業規格Z7260-107（2000）に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノールー水分配係数（ $\log P$ 値）は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21(1987).）、Viswanadhan's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163(1989).）、Broto's fragmentation法（Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19, 71(1984).）などが好ましく用いられるが、Crippen's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21(1987).）がより好ましい。ある化合物の $\log P$ の値が測定方法あるいは計算方法により異なる場合に、該化合物が本発明の範囲内であるかどうかは、Crippen's fragmentation法により判断することが好ましい。なお本明細書に記載の $\log P$ の値は、Crippen's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21(1987).）により求めたものである。

[0321] 前記光学的異方性を低下させる化合物は、芳香族基を有していてもよいし、有していなくてもよい。また光学的異方性を低下させる化合物は、分子量が150以上3000以下であることが好ましく、170以上2000以下であることが好ましく、200以上1000以下であることが特に好ましい。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でも良

い。

光学的異方性を低下させる化合物は、好ましくは、 25°C で液体であるか、融点が $25\sim 250^{\circ}\text{C}$ の固体であり、更に好ましくは、 25°C で液体であるか、融点が $25\sim 200^{\circ}\text{C}$ の固体である。また光学的異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートフィルム作製のドープ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

光学的異方性を低下させる化合物の添加量は、セルロースアシレートに対し 0.01 ないし 30 質量%であることが好ましく、 1 ないし 25 質量%であることがより好ましく、 5 ないし 20 質量%であることが特に好ましい。

光学的異方性を低下させる化合物は、単独で用いても、 2 種以上化合物を任意の比で混合して用いてもよい。

[0322] 光学的異方性を低下させる化合物は、少なくとも一方の側の表面から全膜厚の 10% までの部分における該化合物の平均含有率が、該セルロースアシレートフィルムの中央部における該化合物の平均含有率の $80\sim 99\%$ であるのが好ましい。当該化合物の存在量は、例えば、特開平 $8-57879$ 号公報に記載の赤外吸収スペクトルを用いる方法などにより表面及び中心部の化合物量を測定して求めることができる。

[0323] 前記セルロースアシレート系フィルムに添加可能な光学的異方性を低下させる化合物の具体例には、特開 $2006-199855$ 号公報の[0035]～[0058]に記載の化合物が含まれるが、これら化合物に限定されるものではない。

[0324] より視認側に配置される前記保護層として用いられるフィルムは、外光の影響、特に紫外線の影響を受けやすい。よって、当該保護層として用いられるフィルムは、UV吸収剤を含有することが望ましい。UV吸収剤は、中でも、 $200\sim 400\text{nm}$ の紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|R_e(400) - R_e(700)|$ 及び $|R_{th}(400) - R_{th}(700)|$ の双方を低下させる化合物が好ましく、セルロースアシレート固形分に対して $0.01\sim 30$ 質量%使用するのがよい。

[0325] また、保護層に用いられるフィルムには高い光透過率が要求される。その点においては、 $200 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|R_e(400) - R_e(700)|$ 及び $|R_{th}(400) - R_{th}(700)|$ を低下させる化合物をセルロースアシレートフィルムに添加する場合、分光透過率が優れていることが要求される。保護層に用いられるセルロースアシレート系フィルムに用いられるUV吸収剤は、波長 380 nm における分光透過率が 45% 以上 95% 以下であり、且つ波長 350 nm における分光透過率が 10% 以下であることが好ましい。

[0326] また、UV吸収剤は揮散性の観点から分子量が $250 \sim 1000$ であることが好ましい。より好ましくは $260 \sim 800$ であり、更に好ましくは $270 \sim 800$ であり、特に好ましくは $300 \sim 800$ である。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であってもよいし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でもよい。

UV吸収剤は、セルロースアシレートフィルム作製のドーブ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

[0327] 前記セルロースアシレート系フィルムに添加可能なUV吸収剤の具体例には、特開 $2006-199855$ 号公報の $[0059] \sim [0135]$ に記載の化合物が含まれる。

[0328] 前記保護層として用いられるセルロースアシレート系フィルムには、マト剤として微粒子を添加することが好ましい。使用可能な微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が 20 nm 以下であり、かつ見かけ比重が 70 g/l リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が $5 \sim 16 \text{ nm}$ と小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重

は90～200 g／リットル以上が好ましく、100～200 g／リットル以上が更に好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

[0329] これらの微粒子は、通常平均粒子径が0.1～3.0 μm の2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.1～3.0 μm の凹凸を形成させる。2次平均粒子径は0.2 μm 以上1.5 μm 以下が好ましく、0.4 μm 以上1.2 μm 以下が更に好ましく、0.6 μm 以上1.1 μm 以下が最も好ましい。1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とした。

[0330] 二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0331] これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が20 nm以下であり、かつ見かけ比重が70 g／リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいため特に好ましい。

[0332] 本発明において2次平均粒子径の小さな粒子を有するセルロースアシレートフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースアシレート溶液に加えて攪拌溶解し、更にメインのセルロースアシレート溶液（ドープ液）と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかに

も、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。最終的なセルロースアシレートドープ溶液中でのマツト剤微粒子の添加量は1 m³あたり0.01～1.0 gが好ましく、0.03～0.3 gが更に好ましく、0.08～0.16 gが最も好ましい。

[0333] 使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

[0334] 前記保護層として用いられるセルロースアシレート系フィルムには、光学的に異方性を低下する化合物、UV吸収剤の他に、種々の添加剤（例えば、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、剥離剤、赤外吸収剤、など）を添加することができ、それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば20℃以下と20℃以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に可塑剤の混合などであり、例えば特開2001-151901号公報などに記載されている。更にまた、赤外吸収剤としては、例えば、特開2001-194522号公報に記載されている。またその添加する時期はドープ調製工程においていずれのタイミングでもよく、またドープ調製工程の最後に添加剤を添加してもよい。更にまた、各添加剤の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、セルロースアシレート系フィルムが多層から形成される場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開2001-151902号公報

などに記載されている方法を利用することができる。詳細は、発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）の 16 頁～22 頁にも記載があり、参照することができる。

[0335] 位相差層：

本発明の前記第 1 の態様では、位相差層として $1/4$ 波長層であって、面内遅相軸が互いに 90° で交差する第 1 及び第 2 のドメインにパターニングされたパターニング位相差層を利用する。 $1/4$ 波長層の波長 550 nm における面内レターデーション $R_e(550)$ は、 $100\text{ nm} \leq R_e(550) \leq 150\text{ nm}$ を満たすことが好ましく、 $110\text{ nm} \leq R_e(550) \leq 140\text{ nm}$ を満たすことがさらに好ましく、 $120\text{ nm} \leq R_e(550) \leq 140\text{ nm}$ を満たすことがよりさらに好ましい。

[0336] また、本発明の第 2 の態様では、 R_e が 0 nm である第 1 のドメイン、及び R_e が $1/2$ 波長である第 2 のドメインにパターニングされたパターニング位相差層を利用する。

[0337] 第 1 の態様に利用されるパターニング $1/4$ 波長層、及び第 2 の態様に利用されるパターニング位相差層は、屈折率異方性を有する化合物を含む組成物を、配向状態に固定して形成された層である。前記組成物を、塗布手段、吹き付け手段及び滴下手段のいずれかの手段により、適用して形成すると、薄層化できるので好ましい。特に、屈折率異方性を有する化合物として液晶化合物を含有する硬化性液晶性組成物を、任意の部材の表面に塗布等し、所望の配向状態とし、硬化反応を進行させてその状態を固定して形成するのが好ましい。

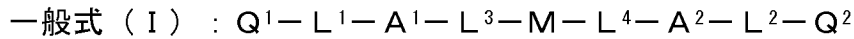
[0338] 前記位相差層は、液晶化合物、特に少なくとも 1 つの反応性基を有する液晶化合物を含む硬化性組成物から形成することができる。少なくとも 1 つの反応性基を有する液晶化合物を含む硬化性組成物から前記位相差層を形成することによって、後述の光配向層等の配向層による遅相軸方向の制御が容易になる。また、後述のパターン露光による遅相軸方向の制御、及び面内レターデーションの発現または消失が容易になる。

[0339] 一般的に、液晶化合物はその形状から、棒状タイプと円盤状タイプに分類できる。さらにそれぞれ低分子と高分子タイプがある。高分子とは一般に重合度が100以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス，土井 正男 著，2頁，岩波書店，1992）。本発明では、いずれの液晶化合物を用いることもできるが、棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物を用いるのが好ましい。2種以上の棒状液晶化合物、2種以上の円盤状液晶化合物、又は棒状液晶化合物と円盤状液晶化合物との混合物を用いてもよい。温度変化や湿度変化を小さくできることから、反応性基を有する棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物を用いて形成することがより好ましく、少なくとも1つは1液晶分子中の反応性基が2以上あることがさらに好ましい。液晶化合物は二種類以上の混合物でもよく、その場合少なくとも1つが2以上の反応性基を有していることが好ましい。

[0340] 液晶化合物が重合条件の異なる2種類以上の反応性基を有することもまた好ましい。この場合、条件を選択して複数種類の反応性基の一部種類のみを重合させることにより、未反応の反応性基を有する高分子を含む位相差層を作製することが可能となる。用いる重合条件としては重合固定化に用いる電離放射線の波長域でもよいし、用いる重合機構の違いでもよいが、好ましくは用いる開始剤の種類によって制御可能な、ラジカル性の反応基とカチオン性の反応基の組み合わせがよい。前記ラジカル性の反応性基がアクリル基および／またはメタクリル基であり、かつ前記カチオン性基がビニルエーテル基、オキセタン基および／またはエポキシ基である組み合わせが反応性を制御しやすく特に好ましい。

[0341] 棒状液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶化合物だけではなく、高分子

液晶化合物も用いることができる。上記高分子液晶化合物は、低分子の反応性を有する棒状液晶化合物が重合した高分子化合物である。特に好ましく用いられる上記低分子の反応性を有する棒状液晶化合物としては、下記一般式（I）で表される棒状液晶化合物である。



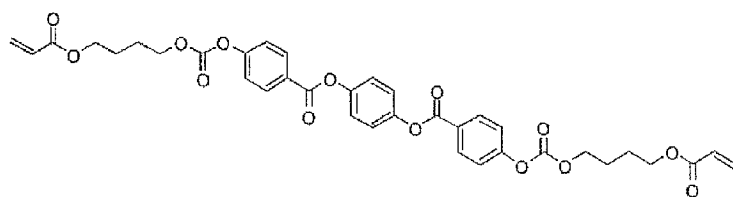
式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に、反応性基であり、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表す。 A^1 および A^2 はそれぞれ独立に、炭素原子数2～20のスペーサ基を表す。 M はメソゲン基を表す。

[0342] 以下に、前記一般式（I）で表される化合物の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、一般式（I）で表される化合物は、特表平11-513019号公報（WO97/00600）に記載の方法で合成することができる。

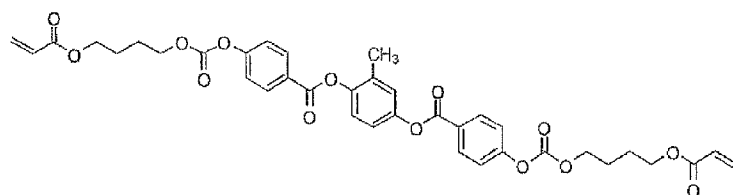
[0343]

[化75]

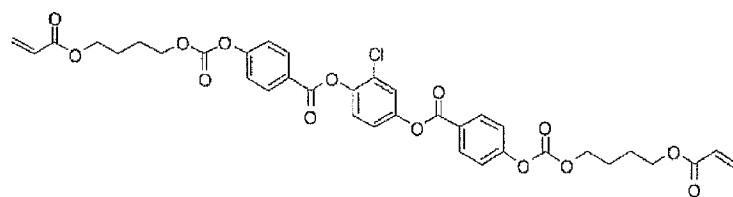
I - 1



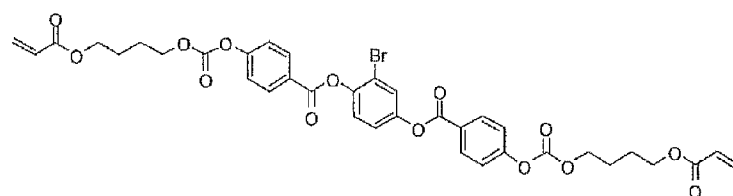
I - 2



I - 3



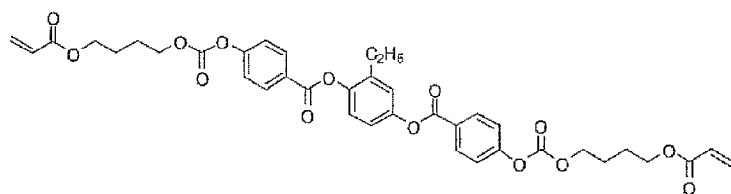
I - 4



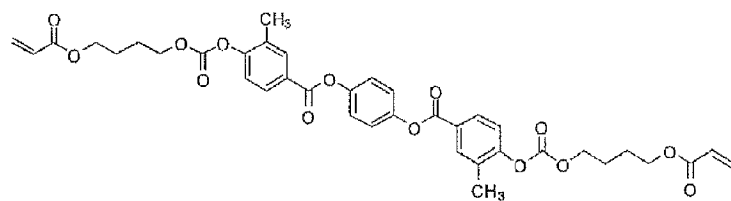
[0344]

[化76]

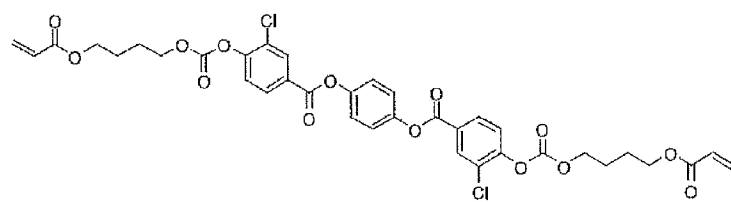
I - 5



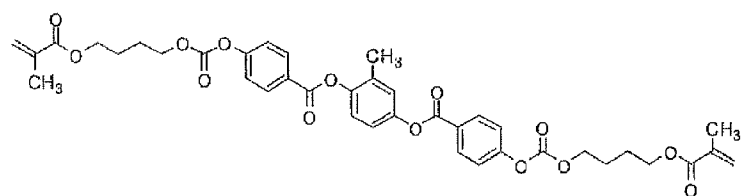
I - 6



I - 7



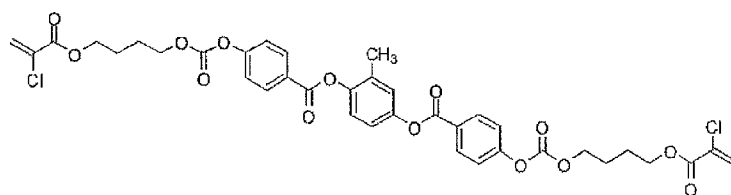
I - 8



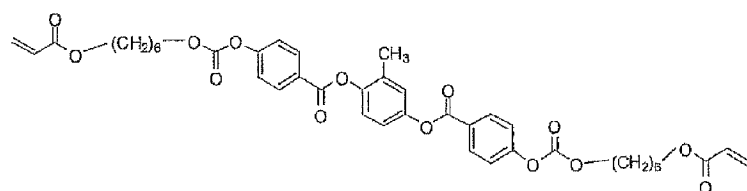
[0345]

[化77]

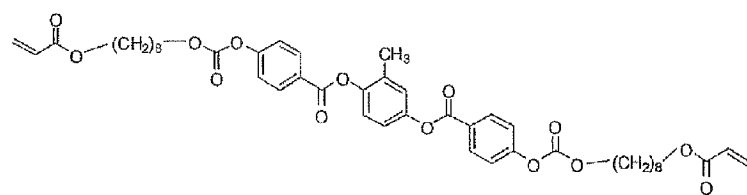
I - 9



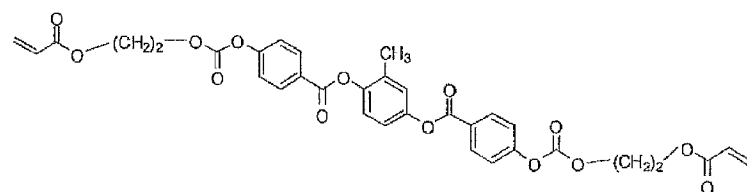
I - 10



I - 11



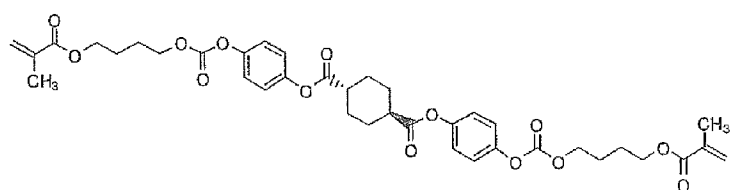
I - 12



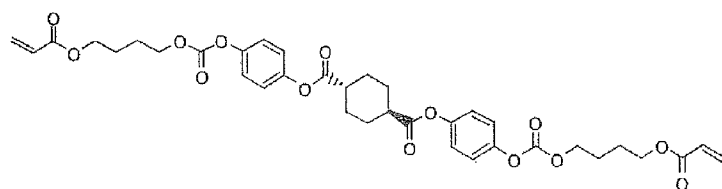
[0346]

[化78]

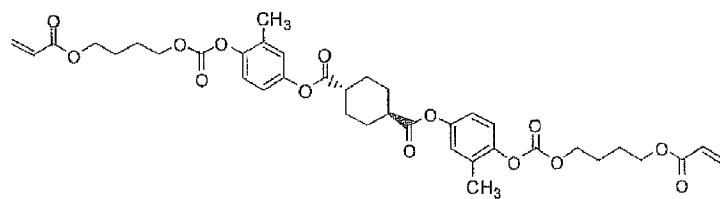
I - 13



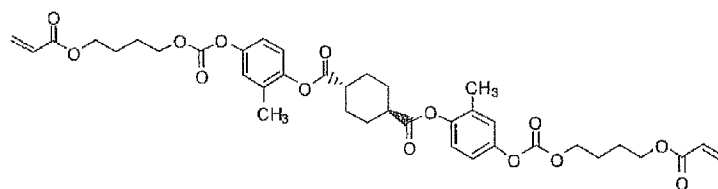
I - 14



I - 15



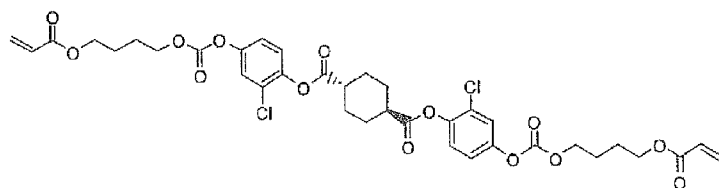
I - 16



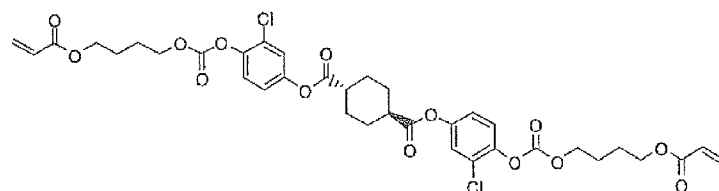
[0347]

[化79]

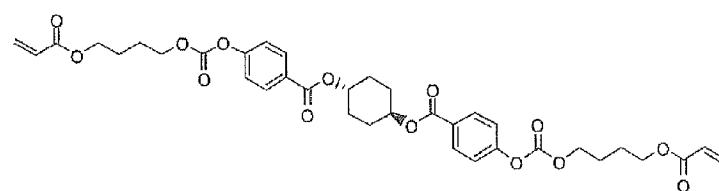
I-17



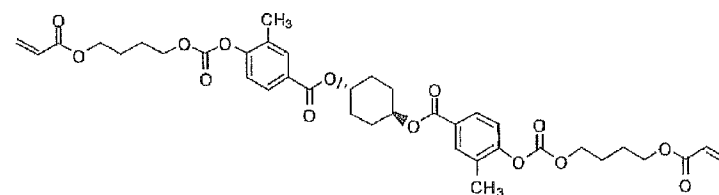
I-18



I-19



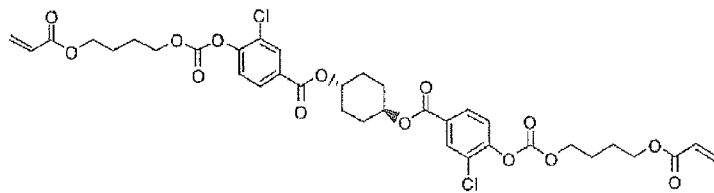
I-20



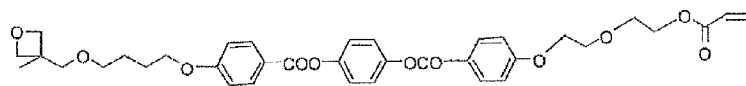
[0348]

[化80]

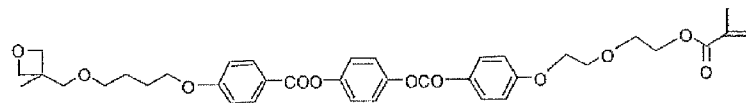
I-21



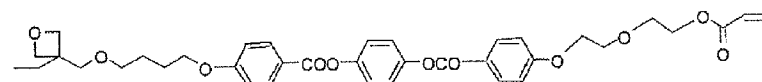
I-22



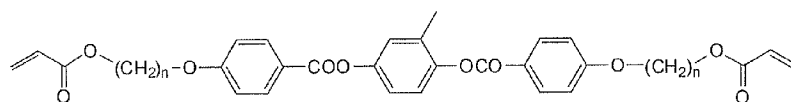
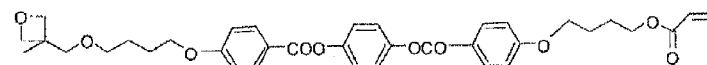
I-23



I-24



I-25



I-26 : n=3

I-27 : n=4

I-28 : n=6

[0349] 通常、棒状液晶は波長が長くなるほどレターデーションが小さくなるので、波長G（550nm）におけるレターデーションが $\lambda/4$ の137.5nmのものを使用する場合、波長R（600nm）に対してはそれより小さく、逆に波長B（450nm）に対してはそれよりも大きくなってしまふ。この問題を解決するためには、 $\Delta n d$ （450nm） $<$ $\Delta n d$ （550nm） $<$ $\Delta n d$ （650nm）を満足する、即ち、可視光域において、位相差が波

長に対して逆分散特性（波長が長いほど位相差が大きくなる性質）の棒状液晶を、第1の態様及び第2の態様に利用するそれぞれの位相差層として用いることも好ましい。このような棒状液晶の例には、特開2007-279688号公報記載の一般式（I）、一般式（II）の化合物が含まれる。

[0350] 本発明の他の態様として、前記位相差層にディスコティック液晶を使用した態様がある。前記位相差層は、モノマー等の低分子量の液晶性ディスコティック化合物の層または重合性の液晶性ディスコティック化合物の重合（硬化）により得られるポリマーの層であるのが好ましい。前記ディスコティック（円盤状）化合物の例としては、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体およびJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。上記ディスコティック（円盤状）化合物は、一般的にこれらを分子中心の円盤状の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等の基（L）が放射線状に置換された構造であり、液晶性を示し、一般的にディスコティック液晶とよばれるものが含まれる。ただし、このような分子の集合体が一様に配向した場合は負の一軸性を示すが、この記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば、前記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。

[0351] 本発明では、下記一般式 (III) で表わされるディスコティック液晶性化合物を用いるのが好ましい。

一般式 (III) : $D(-L-P)_n$

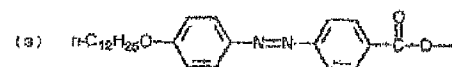
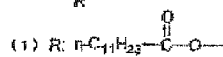
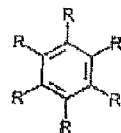
式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、nは4～12の整数である。

前記式 (III) 中、円盤状コア (D)、二価の連結基 (L) および重合性基 (P) の好ましい具体例は、それぞれ、特開2001-4837号公報に記載の (D1)～(D15)、(L1)～(L25)、(P1)～(P18) が挙げられ、同公報に記載される円盤状コア (D)、二価の連結基 (L) および重合性基 (P) に関する内容をここに好ましく適用することができる。

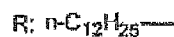
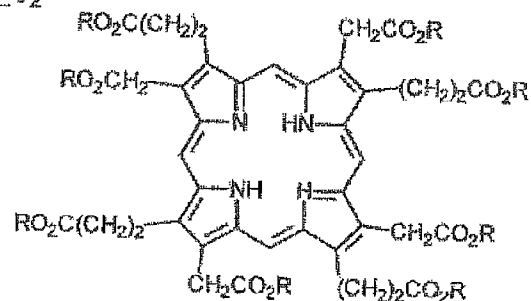
上記ディスコティック化合物の好ましい例を下記に示す。

[0352] [化81]

TE-1



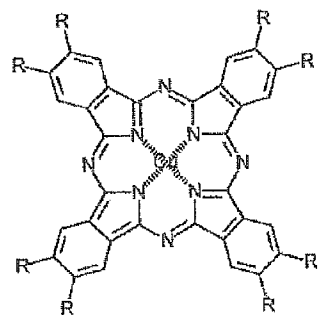
TE-2



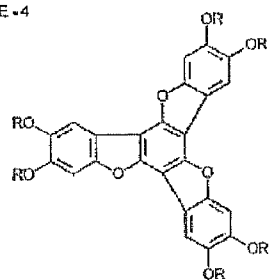
[0353]

[化82]

TE-3

R: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{—}$

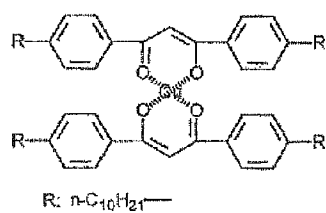
TE-4

(1) R: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O—}$  —C(=O)— 又は(2) $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO—}$

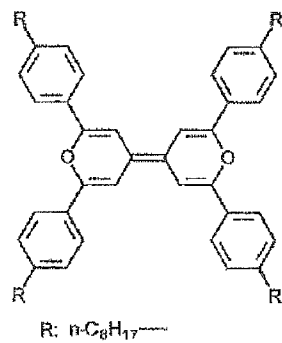
[0354]

[化83]

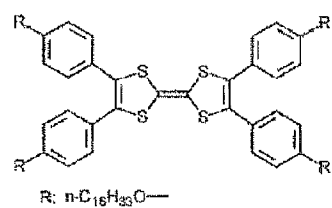
TE-5



TE-6



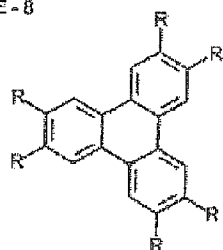
TE-7



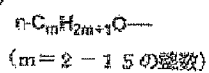
[0355]

[化84]

TE-8



(1)



(2)



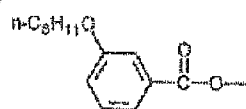
(3)



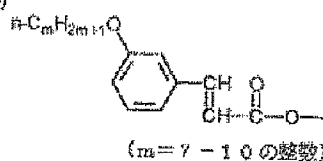
(4)



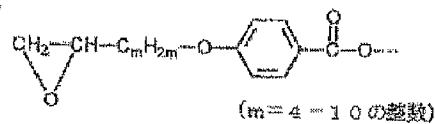
(5)



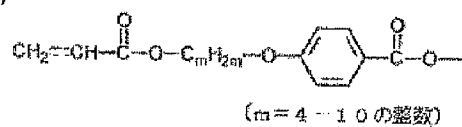
(6)



(7)

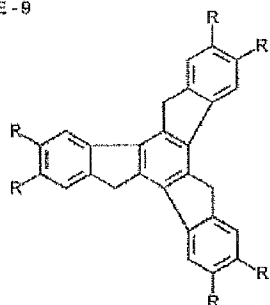


(8)



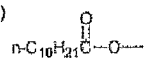
[0356] [化85]

TE-9

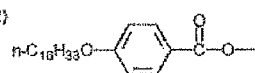


R

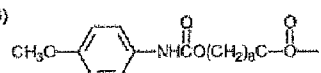
(1)



(2)

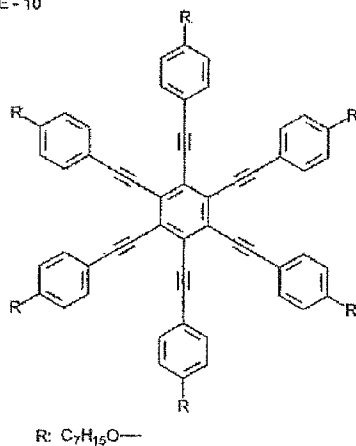


(3)

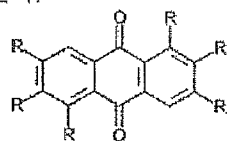


[0357] [化86]

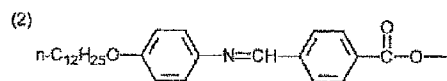
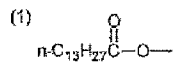
TE-10



TE-11



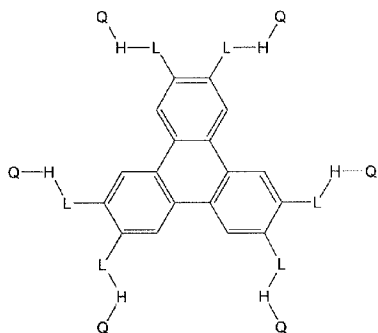
R:



[0358] 前記位相差層の主原料として使用可能なディスコティック液晶としては、下記一般式 (II) 又は (III) で表されるディスコティック液晶であることが特に好ましい。

[0359] [化87]

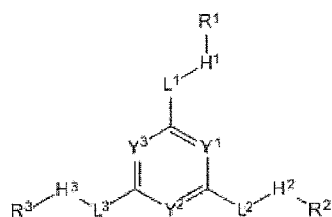
一般式 (II)



[0360] 式中、L、H、Qは、前記一般式 (I) におけるL、H、Qとそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0361] [化88]

一般式 (III)



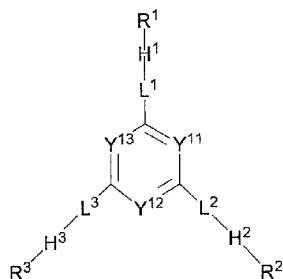
[0362] 式中、 Y^1 、 Y^2 、及び Y^3 は、後述する一般式 (IV) における Y^{11} 、 Y^{12} 、及び Y^{13} と同義であり、その好ましい範囲も同一である。また、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 H^1 、 H^2 、 H^3 、 R^1 、 R^2 、及び R^3 も、後述する一般式 (IV) における L^1 、 L^2 、 L^3 、 H^1 、 H^2 、 H^3 、 R^1 、 R^2 、 R^3 と同義であり、その好ましい範囲も同一である。

[0363] 分子内に複数個の芳香環を有しているディスコティック液晶は、配向制御剤として用いられるピリジニウム化合物又はイミダゾリウム化合物等のオニウム塩との間に分子間 $\pi-\pi$ 相互作用が起こるため、垂直配向を実現できる。特に、例えば、一般式 (II) において、 L が、 $*-CH=CH-$ 又は $*-C\equiv C-$ のいずれか一方を少なくとも一つ以上含む二価の連結基である場合、及び、一般式 (III) において、複数個の芳香環及び複素環が単結合で連結される場合は、該連結基により結合の自由回転が強く束縛されることにより分子の直線性が保持されるため、液晶性が向上すると共に、より強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用が起こり安定な垂直配向が実現できる。

[0364] 前記ディスコティック液晶としては、下記一般式 (IV) で表される化合物が好ましい。

[0365] [化89]

一般式 (IV)



[0366] 式中、 Y^{11} 、 Y^{12} 及び Y^{13} は、それぞれ独立に置換されていてもよいメチン又は窒素原子を表す。

[0367] Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} がメチンの場合、メチンの水素原子は置換基で置き換わってもよい。メチンが有していてもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子およびシアノ基を好ましい例として挙げることができる。これらの置換基の中では、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子およびシアノ基がさらに好ましく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12アルコキシカルボニル基、炭素数2～12アシルオキシ基、ハロゲン原子およびシアノ基がより好ましい。

Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} は、化合物の合成の容易さおよびコストの点において、いずれもメチンであることがより好ましく、メチンは無置換であることがさらに好ましい。

[0368] L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に単結合又は二価の連結基を表す。

L^1 、 L^2 および L^3 が二価の連結基の場合、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、二価の環状基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R^7 は炭素原子数1～7のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数1～4のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基または水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

[0369] L^1 、 L^2 および L^3 における二価の環状基とは、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基（以下、環状基と呼ぶことがある）である。環状基は5員環、6員環、または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環である

ことがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、および複素環のいずれでもよい。芳香族環としては、ベンゼン環およびナフタレン環が好ましい例として挙げられる。脂肪族環としては、シクロヘキサン環が好ましい例として挙げられる。複素環としては、ピリジン環およびピリミジン環が好ましい例として挙げられる。環状基は、芳香族環および複素環がより好ましい。なお、本発明における2価の環状基は、環状構造のみ（但し、置換基を含む）からなる2価の連結基であることがより好ましい（以下、同じ）。

[0370] L^1 、 L^2 および L^3 で表される二価の環状基のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1,4-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1,5-ジイル基およびナフタレン-2,6-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。

[0371] L^1 、 L^2 および L^3 で表される二価の環状基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子、塩素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数が2～16アルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル基で置換されたカルバモイル基および炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。

[0372] L^1 、 L^2 および L^3 としては、単結合、 $^*-O-CO-$ 、 $^*-CO-O-$ 、 $^*-CH=CH-$ 、 $^*-C\equiv C-$ 、 $^*-$ 二価の環状基-、 $^*-O-CO-$ 二価の環状基-、 $^*-CO-O-$ 二価の環状基-、 $^*-CH=CH-$ 二価の環状基-、 $^*-C\equiv C-$ 二価の環状基-、 $^*-$ 二価の環状基- $O-CO-$ 、 *

—二価の環状基—CO—O—、*—二価の環状基—CH=CH—および*—二価の環状基—C≡C—が好ましい。特に、単結合、*—CH=CH—、*—C≡C—、*—CH=CH—二価の環状基—および*—C≡C—二価の環状基—が好ましく、単結合が最も好ましい。ここで、*は一般式(IV)中の Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} を含む6員環側に結合する位置を表す。

[0373] 一般式(I)中、 H^1 、 H^2 及び H^3 は、それぞれ独立に一般式(IV-A)又は(IV-B)の基を表す。

[0374] [化90]

一般式(IV-A)



一般式(IV-A)中、 YA^1 及び YA^2 は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表し；

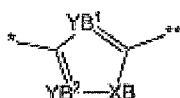
XA は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し；

*は上記一般式(IV)における $L^1 \sim L^3$ 側と結合する位置を表し；

**は上記一般式(IV)における $R^1 \sim R^3$ 側と結合する位置を表す。

[0375] [化91]

一般式(IV-B)



一般式(IV-B)中、 YB^1 及び YB^2 は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表し；

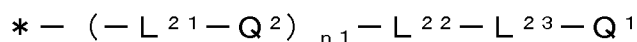
XB は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し；

*は上記一般式(IV)における $L^1 \sim L^3$ 側と結合する位置を表し；

**は上記一般式(IV)における $R^1 \sim R^3$ 側と結合する位置を表す。

[0376] 一般式(IV)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に下記一般式(IV-R)を表す。

[0377] 一般式(IV-R)



一般式 (IV-R) 中、* は、一般式 (IV) における $H^1 \sim H^3$ 側と結合する位置を表す。

L^{21} は単結合又は二価の連結基を表す。 L^{21} が二価の連結基の場合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ および $-C \equiv C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R^7 は炭素原子数 1～7 のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数 1～4 のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基または水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

[0378] L^{21} は単結合、 $***-O-CO-$ 、 $***-CO-O-$ 、 $***-CH=CH-$ および $***-C \equiv C-$ (ここで、*** は一般式 (DI-R) 中の * 側を表す) のいずれかが好ましく、単結合がより好ましい。

[0379] Q^2 は少なくとも 1 種類の環状構造を有する二価の基 (環状基) を表す。このような環状基としては、5 員環、6 員環、または 7 員環を有する環状基が好ましく、5 員環または 6 員環を有する環状基がより好ましく、6 員環を有する環状基がさらに好ましい。上記環状基に含まれる環状構造は、縮合環であっても良い。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、および複素環のいずれでもよい。芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が好ましい例として挙げられる。脂肪族環としては、シクロヘキサン環が好ましい例として挙げられる。複素環としては、ピリジン環およびピリミジン環が好ましい例として挙げられる。

[0380] 上記 Q^2 のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1, 4-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイルナフタレン-2, 7-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基として

は1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2, 5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2, 5-ジイル基が好ましい。これらの中でも、特に、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-2, 6-ジイル基および1, 4-シクロヘキシレン基が好ましい。

[0381] Q^2 は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数2～16のアルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数が1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

[0382] n_1 は、0～4の整数を表す。 n_1 としては、1～3の整数が好ましく、1もしくは2がさらに好ましい。

[0383] $L^{2,2}$ は、 $**-O-$ 、 $** -O-CO-$ 、 $** -CO-O-$ 、 $** -O-CO-O-$ 、 $** -S-$ 、 $** -NH-$ 、 $** -SO_2-$ 、 $** -CH_2-$ 、 $** -CH=CH-$ または $** -C\equiv C-$ を表し、 $**$ は Q^2 側と結合する位置を表す。

$L^{2,2}$ は、好ましくは、 $** -O-$ 、 $** -O-CO-$ 、 $** -CO-O-$ 、 $** -O-CO-O-$ 、 $** -CH_2-$ 、 $** -CH=CH-$ 、 $** -C\equiv C-$ であり、より好ましくは、 $** -O-$ 、 $** -O-CO-$ 、 $** -O-$

CO—O—、*—CH₂—である。L²²が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～6のアシル基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、炭素原子数2～6のアシルオキシ基、炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素原子数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましい。

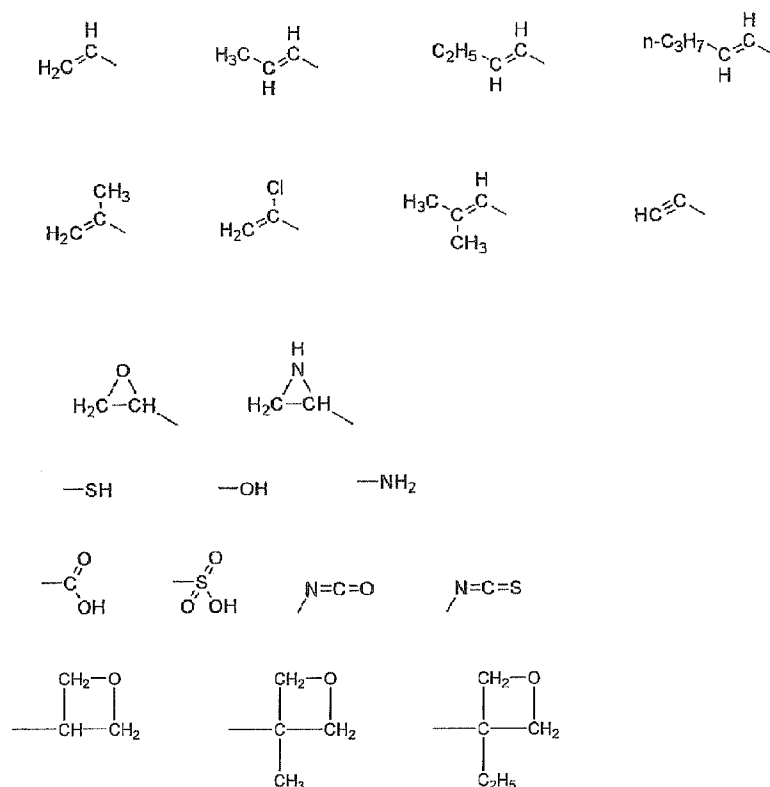
[0384] L²³は、—O—、—S—、—C(=O)—、—SO₂—、—NH—、—CH₂—、—CH=CH—および—C≡C—ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。ここで、—NH—、—CH₂—、—CH=CH—の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～6のアシル基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、炭素原子数2～6のアシルオキシ基、炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素原子数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましい。これらの置換基に置換されることにより、本発明の液晶性化合物から液晶性組成物を調製する際に、使用する溶媒に対する溶解性を向上させることができる。

[0385] L²³は、—O—、—C(=O)—、—CH₂—、—CH=CH—および—C≡C—ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれることが好ましい。L²³は、炭素原子を1～20個含有することが好ましく、炭素原子を2～14個を含有することがより好ましい。さらに、L²³は、—CH₂—を1～16個含有することが好ましく、—CH₂—を2～12個含有することがさらに

好ましい。

[0386] Q¹は重合性基または水素原子を表す。本発明の液晶性化合物を光学補償フィルムのような位相差の大きさが熱により変化しないものが好ましい光学フィルム等に用いる場合には、Q¹は重合性基であることが好ましい。重合反応は、付加重合（開環重合を含む）または縮合重合であることが好ましい。すなわち、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

[0387] [化92]

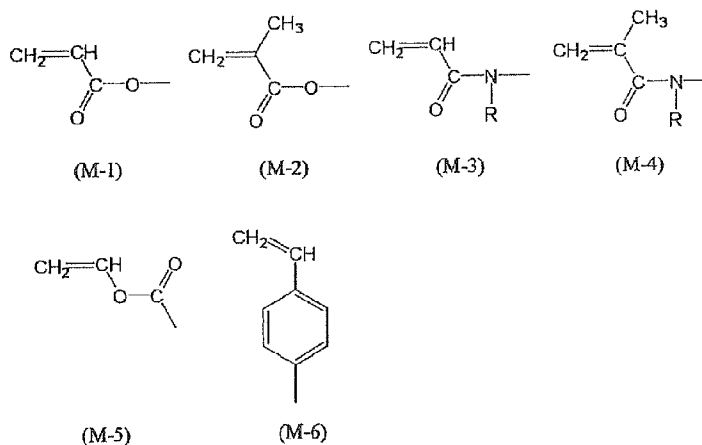


[0388] さらに、重合性基は付加重合反応が可能な官能基であることが特に好ましい。そのような重合性基としては、重合性エチレン性不飽和基または開環重合性基が好ましい。

[0389] 重合性エチレン性不飽和基の例としては、下記の式（M-1）～（M-6）が挙げられる。

[0390]

[化93]



[0391] 式 (M-3)、(M-4) 中、R は水素原子またはアルキル基を表し、水素原子またはメチル基が好ましい。

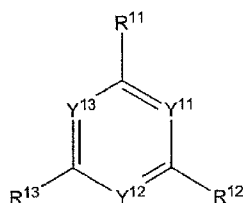
上記式 (M-1) ~ (M-6) の中、(M-1) または (M-2) が好ましく、(M-1) がより好ましい。

[0392] 開環重合性基は、環状エーテル基が好ましく、エポキシ基またはオキセタニル基がより好ましい。

[0393] 前記式 (IV) の化合物の中でも、下記一般式 (IV') で表される化合物がより好ましい。

[0394] [化94]

一般式 (IV')



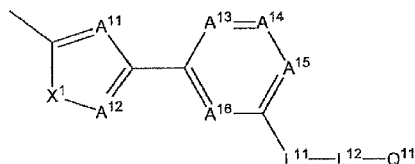
[0395] 一般式 (D IV) 中、Y¹¹、Y¹² および Y¹³ は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表し、メチンが好ましく、メチンは無置換であるのが好ましい。

[0396] R¹¹、R¹² および R¹³ は、それぞれ独立に下記一般式 (IV' - A)、下記一般式 (IV' - B) または下記一般式 (IV' - C) を表す。固有複屈折の波長分散性を小さくしようとする場合、一般式 (IV' - A) または一般式 (IV

’-C)が好ましく、一般式(IV’-A)がより好ましい。R¹¹、R¹²およびR¹³は、R¹¹=R¹²=R¹³であることが好ましい。

[0397] [化95]

一般式(IV’-A)



[0398] 一般式(IV’-A)中、A¹¹、A¹²、A¹³、A¹⁴、A¹⁵およびA¹⁶は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。

A¹¹およびA¹²は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。

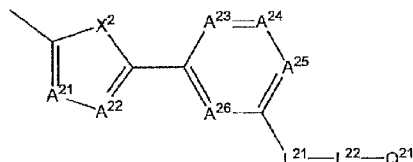
A¹³、A¹⁴、A¹⁵およびA¹⁶は、それらのうち、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、すべてメチンであることがより好ましい。さらに、メチンは無置換であることが好ましい。

A¹¹、A¹²、A¹³、A¹⁴、A¹⁵またはA¹⁶がメチンの場合の置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数2～16のアルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数が1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

X¹は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、酸素原子が好ましい。

[0399] [化96]

一般式 (IV' - B)



[0400] 一般式 (IV' - B) 中、A²¹、A²²、A²³、A²⁴、A²⁵およびA²⁶は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。

A²¹およびA²²は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。

A²³、A²⁴、A²⁵およびA²⁶は、それらのうち、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、すべてメチンであることがより好ましい。

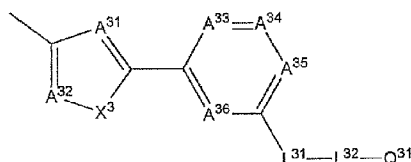
A²¹、A²²、A²³、A²⁴、A²⁵またはA²⁶がメチンの場合の置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数2～16のアルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数が1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

X²は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、酸素原子が好ま

しい。

[0401] [化97]

一般式 (IV' - C)



[0402] 一般式 (IV' - C) 中、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} および A^{36} は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。

A^{31} および A^{32} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。

A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} および A^{36} は、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、すべてメチンであることがより好ましい。

A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} または A^{36} がメチンの場合、メチンは置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数2～16のアルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数が1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

X^3 は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、酸素原子が好ま

しい。

[0403] 一般式 (IV' - A) 中の L^{11} 、一般式 (IV' - B) 中の L^{21} 、一般式 (IV' - C) 中の L^{31} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ を表す。好ましくは、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ であり、より好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-C\equiv C-$ である。特に、小さい固有複屈折の波長分散性が期待できる、一般式 (DI - A) 中の L^{11} は、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-C\equiv C-$ が特に好ましく、この中でも $-CO-O-$ が、より高温でディスコティックネマチック相を発現できるため、好ましい。上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、炭素原子数 2～6 のアシル基、炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基、炭素原子数 2～6 のアシルオキシ基、炭素原子数 2～6 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数 2～6 のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素原子数 2～6 のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基がより好ましい。

[0404] 一般式 (IV' - A) 中の L^{12} 、一般式 (IV' - B) 中の L^{22} 、一般式 (IV' - C) 中の L^{32} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ および $-C\equiv C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。ここで、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシ基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基

、炭素原子数 2～6 のアシル基、炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基、炭素原子数 2～6 のアシルオキシ基、炭素原子数 2～6 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数 2～6 のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素原子数 2～6 のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1～6 のアルキル基がより好ましく、特にハロゲン原子、メチル基、エチル基が好ましい。

[0405] L^{12} 、 L^{22} 、 L^{32} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ および $-C\equiv C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれることが好ましい。

[0406] L^{12} 、 L^{22} 、 L^{32} はそれぞれ独立して、炭素数 1～20 であることが好ましく、炭素数 2～14 であることがより好ましい。炭素数 2～14 が好ましく、 $-CH_2-$ を 1～16 個有することがより好ましく、 $-CH_2-$ を 2～12 個有することがさらに好ましい。

[0407] L^{12} 、 L^{22} 、 L^{32} を構成する炭素数は、液晶の相転移温度と化合物の溶媒への溶解性に影響を及ぼす。一般的に炭素数は多くなるほど、ディスコティックネマチック相（ND 相）から等方性液体への転移温度が低下する傾向にある。また、溶媒への溶解性は、一般的に炭素数は多くなるほど向上する傾向にある。

[0408] 一般式（IV' - A）中の Q^{11} 、一般式（IV' - B）中の Q^{21} 、一般式（IV' - C）中の Q^{31} はそれぞれ独立して重合性基または水素原子を表す。また、 Q^{11} 、 Q^{21} 、 Q^{31} は重合性基であることが好ましい。重合反応は、付加重合（開環重合を含む）または縮合重合であることが好ましい。すなわち、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例については、上記と同様であり、好ましい例も上記と同様である。

[0409] 前記一般式（IV）で表される化合物の具体例には、特開 2006-76992 号公報の [0052] の [化 13] ～ [化 43] に記載の例示化合物、並びに特開 2007-2220 号公報の [0040] の [化 13] ～ [006

3] の [化 3 6] に記載の例示化合物が含まれる。但し、これらの化合物に限定されるものではない。

[0410] 上記化合物は、種々の方法により合成することができ、例えば、特開 2 0 0 7 - 2 2 2 0 号公報の [0 0 6 4] ~ [0 0 7 0] に記載の方法により合成することができる。

[0411] 前記ディスコティック液晶化合物は、液晶相として、カラムナー相およびディスコティックネマチック相 (N_D 相) を示すことが好ましく、これらの液晶相の中では、良好なモノドメイン性を示すディスコティックネマチック相 (N_D 相) が好ましい。

[0412] 前記ディスコティック液晶化合物の中でも、液晶相を $20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲で発現させるものが好ましい。より好ましくは $40^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $60^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ である。ここで $20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ で液晶相を発現するとは、液晶温度範囲が 20°C をまたぐ場合 (例えば、 $10^{\circ}\text{C} \sim 22^{\circ}\text{C}$) や、 300°C をまたぐ場合 (例えば、 $298^{\circ}\text{C} \sim 310^{\circ}\text{C}$) も含む。 $40^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ と $60^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ に関しても同様である。

[0413] 前記位相差層は、液晶化合物を含有する組成物 (例えば塗布液) を、後述する光配向層やラビング配向層の表面に塗布し、所望の液晶相を示す配向状態とした後、該配向状態を熱又は電離放射線の照射により固定することで作製された層であることが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド (例、 N, N -ジメチルホルムアミド)、スルホキシド (例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物 (例、ピリジン)、炭化水素 (例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド (例、クロロホルム、ジクロロメタン)、エステル (例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン (例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル (例、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン) が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

[0414] 棒状液晶化合物を利用する場合は、棒状液晶を水平配向させるのが好まし

い。尚、本明細書において「水平配向」とは、棒状液晶の子長軸と層面が平行であることをいう。厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が10度未満の配向を意味するものとする。傾斜角は0～5度が好ましく、0～3度がより好ましく、0～2度がさらに好ましく、0～1度が最も好ましい。

なお、前記組成物中には、液晶の水平配向を促進する添加剤を添加してもよく、該添加剤の例には、特開2009-223001号公報の[0055]～[0063]に記載の化合物が含まれる。

[0415] 一方、円盤状液晶化合物を利用する場合は、分子の円盤面を層面に対して垂直にして配向させるのが好ましい。前記一般式(IV)で表されるディスコティック液晶は、分子内に複数個の芳香環を有しているため、ピリジニウム化合物又はイミダゾリウム化合物との間に強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用が起こり、ディスコティック液晶の配向膜界面近傍におけるチルト角を増加させる。特に、一般式(IV')で表されるディスコティック液晶は、複数個の芳香環が単結合で連結されているため、分子の回転自由度が束縛された直線性の高い分子構造を有しているため、ピリジニウム化合物又はイミダゾリウム化合物との間により強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用が起こり、ディスコティック液晶の配向膜界面近傍におけるチルト角を増加させ垂直配向状態が実現できる。

[0416] 次に、配向させた液晶化合物は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶化合物に導入した反応性基の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれるが、光重合反応がより好ましい。光重合反応としては、ラジカル重合、カチオン重合のいずれでも構わない。ラジカル光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特

許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。カチオン光重合開始剤の例には、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系等を例示する事ができ、有機スルフォニウム塩系、が好ましく、トリフェニルスルフォニウム塩が特に好ましい。これら化合物の対イオンとしては、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロフォスフェートなどが好ましく用いられる。

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01~20質量%であることが好ましく、0.5~5質量%であることがさらに好ましい。

[0417] 液晶化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $25 \sim 800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $10 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20 \sim 500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $40 \sim 350\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照射波長としては $250 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $300 \sim 410\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは加熱条件下で光照射を実施してもよい。

[0418] 前記位相差層は、偏光照射による光配向で面内のレターデーションが発現あるいは増加した層であってもよい。この偏光照射は上記配向固定化における光重合プロセスを兼ねてもよいし、先に偏光照射を行ってから非偏光照射でさらに固定化を行ってもよいし、非偏光照射で先に固定化してから偏光照射によって光配向を行ってもよいが、偏光照射のみを行うか先に偏光照射を行ってから非偏光照射でさらに固定化を行うことが望ましい。偏光照射が上記配向固定化における光重合プロセスを兼ねる場合であってかつ重合開始剤

としてラジカル重合開始剤を用いる場合、偏光照射は酸素濃度0.5%以下の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $20 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $100 \sim 350\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。偏光照射によって硬化する液晶性化合物の種類については特に制限はないが、反応性基としてエチレン不飽和基を有する液晶性化合物が好ましい。照射波長としては $300 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $350 \sim 400\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。

- [0419] 前記位相差層は、最初の偏光照射（光配向のための照射）の後に、偏光もしくは非偏光紫外線をさらに照射してもよい。最初の偏光照射の後に偏光もしくは非偏光紫外線をさらに照射することで反応性基の反応率を高め（後硬化）、密着性等を改良し、大きな搬送速度で生産できるようになる。後硬化は偏光でも非偏光でも構わないが、偏光であることが好ましい。また、2回以上の後硬化をすることが好ましく、偏光のみでも、非偏光のみでも、偏光と非偏光を組み合わせてもよいが、組み合わせる場合は非偏光より先に偏光を照射することが好ましい。紫外線照射は不活性ガス置換してもしなくてもよいが、特に重合開始剤としてラジカル重合開始剤を用いる場合は酸素濃度0.5%以下の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度は $20 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $100 \sim 350\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。照射波長としては偏光照射の場合は $300 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $350 \sim 400\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。非偏光照射の場合は $200 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $250 \sim 400\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。

- [0420] 液晶性化合物が重合条件の異なる２種類以上の反応性基を有することもまた好ましい。この場合、条件を選択して複数種類の反応性基の一部種類のみを重合させることにより、未反応の反応性基を有する高分子を含む位相差層を作製することが可能である。このような液晶性化合物として、ラジカル性の反応基とカチオン性の反応基を有する液晶性化合物（具体例としては例えば、前述の I-22～I-25）を用いた場合に特に適した重合固定化の条件について以下に説明する。
- [0421] まず、重合開始剤としては重合させようと意図する反応性基に対して作用する光重合開始剤のみを用いることが好ましい。すなわち、ラジカル性の反応基を選択的に重合させる場合にはラジカル光重合開始剤のみを、カチオン性の反応基を選択的に重合させる場合にはカチオン光重合開始剤のみを用いることが好ましい。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の 0.01～20 質量%であることが好ましく、0.1～8 質量%であることがより好ましく、0.5～4 質量%であることが特に好ましい。
- [0422] 次に、重合のための光照射は紫外線を用いることが好ましい。この際、照射エネルギーおよび／または照度が強すぎるとラジカル性反応性基とカチオン性反応性基の両方が非選択的に反応してしまう恐れがある。したがって、照射エネルギーは、 $5\text{ mJ/cm}^2 \sim 500\text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましく、 $10 \sim 400\text{ mJ/cm}^2$ であることがより好ましく、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 200\text{ mJ/cm}^2$ であることが特に好ましい。また照度は $5 \sim 500\text{ mW/cm}^2$ であることが好ましく、 $10 \sim 300\text{ mW/cm}^2$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100\text{ mW/cm}^2$ であることが特に好ましい。照射波長としては $250 \sim 450\text{ nm}$ にピークを有することが好ましく、 $300 \sim 410\text{ nm}$ にピークを有することがさらに好ましい。
- [0423] また光重合反応のうち、ラジカル光重合開始剤を用いた反応は酸素によって阻害され、カチオン光重合開始剤を用いた反応は酸素によって阻害されない。従って、液晶性化合物としてラジカル性の反応基とカチオン性の反応基を有する液晶化合物を用いてその反応性基の片方種類を選択的に重合させる

場合、ラジカル性の反応基を選択的に重合させる場合には窒素などの不活性ガス雰囲気下で光照射を行うことが好ましく、カチオン性の反応基を選択的に重合させる場合には敢えて酸素を有する雰囲気下（例えば大気下）で光照射を行うことが好ましい。

[0424] 第1の態様に利用される前記1／4波長層の形成には、光配向層を利用するのが好ましい。光配向層は、光照射によって配向制御能を発現し、光照射方向に従って、配向軸が決定する性質を有する。よって、パターンニング露光により、配向軸が互いに直交するドメインを形成することができ、その上で、棒状液晶を水平配向させることで、遅相軸が互いに直交するドメインからなる1／4波長層を形成することができる。マスク露光された光配向膜と同様、マスクラビング処理されたラビング配向膜を利用することによっても、第1の態様に利用される前記1／4波長層を形成することができる。

[0425] また、さらに、水平配向膜（配向処理（例えばラビング処理）方向に液晶分子の長軸を配向規制する配向膜）と、直交配向膜（配向処理（例えばラビング処理）方向と直交する方向に液晶分子の長軸を配向規制する配向膜）とを、パターン形成し、その上で、硬化性液晶組成物を配向させることによって、第1の態様に利用される前記1／4波長層を形成することができる。

また、配向膜、並びに硬化性液晶性組成物中の配向制御剤及び液晶性化合物の組み合わせによっては、温度変化を与えることによって、水平配向状態及び直交配向状態の切り替えが可能な場合もある。さらに、液晶性化合物の種類によっては、所定の配向制御剤の存在下であるか、非存在下であるかによって、水平配向状態及び直交配向状態の切り替えが可能な場合もある。これらの現象を利用することによっても、面内遅相軸が互いに直交した第1及び第2のドメインからなる位相差層を形成することができる。これらの現象は、ディスコティック液晶が、その円盤面を層面に対して垂直に配向させて配向した状態で生じる場合が多く、また配向膜の主成分としては変性又は未成分のポリビニルアルコールを、及び配向制御剤としては、ある程度の長さの脂肪族炭化水素基を有する、好ましくは液晶性の、オニウム塩（好ましくは

ピリジニウム塩又はイミダゾリウム塩)を利用する場合に、生じる。

[0426] 光照射により形成される光配向膜に用いられる光配向材料としては、多数の文献等に記載がある。本発明の配向膜では、例えば、特開2006-285197号公報、特開2007-76839号公報、特開2007-138138号公報、特開2007-94071号公報、特開2007-121721号公報、特開2007-140465号公報、特開2007-156439号公報、特開2007-133184号公報、特開2009-109831号公報、特許第3883848号、特許第4151746号に記載のアゾ化合物、特開2002-229039号公報に記載の芳香族エステル化合物、特開2002-265541号公報、特開2002-317013号公報に記載の光配向性単位を有するマレイミド及び／又はアルケニル置換ナジイミド化合物、特許第4205195号、特許第4205198号に記載の光架橋性シラン誘導体、特表2003-520878号公報、特表2004-529220号公報、特許第4162850号に記載の光架橋性ポリイミド、ポリアミド、又はエステルが好ましい例として挙げられる。特に好ましくは、アゾ化合物、光架橋性ポリイミド、ポリアミド、又はエステルである。

[0427] 上記材料から形成した光配向膜に、直線偏光又は非偏光照射を施し、光配向膜を製造する。

本明細書において、「直線偏光照射」とは、前記光配向材料に光反応を生じせしめるための操作である。用いる光の波長は、用いる光配向材料により異なり、その光反応に必要な波長であれば特に限定されるものではない。好ましくは、光照射に用いる光のピーク波長が200nm～700nmであり、より好ましくは光のピーク波長が400nm以下の紫外光である。

[0428] 光照射に用いる光源は、通常使われる光源、例えばタングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀ランプ、水銀キセノンランプ、カーボンアークランプ等のランプ、各種のレーザー（例、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンイオンレーザー

、ヘリウムカドミウムレーザー、YAGレーザー）、発光ダイオード、陰極線管などを挙げることができる。

[0429] 直線偏光を得る手段としては、偏光板（例、ヨウ素偏光板、二色色素偏光板、ワイヤーグリッド偏光板）を用いる方法、プリズム系素子（例、グラントムソンプリズム）やブリュースター角を利用した反射型偏光子を用いる方法、又は偏光を有するレーザー光源から出射される光を用いる方法が採用できる。また、フィルタや波長変換素子等を用いて必要とする波長の光のみを選択的に照射してもよい。

[0430] 照射時間は好ましくは1分～60分、さらに好ましくは1分～10分である。

[0431] パターニングされた光配向層を得るために、光配向材料からなる膜をパターン露光する。パターン露光には、遮光部と光透過部とを有する露光マスクを用いるのが好ましい。例えば、図13に示す通りの露光マスクA及びBを用いて露光を行うことができる。また、レーザーや電子線などを用いてマスクなしに決められた位置にフォーカスして直接描画してもよい。

[0432] 第2の態様に利用可能なパターニングされた位相差層の形成方法の一例の流れを、図14に模式的に示す。

まず、ポリイミドフィルム等の支持体18'を準備する（図14（a））。なお、支持体18'は、可能であれば剥離してもよく、その場合は、光透過性である必要はない。その上に、配向膜用材料を塗布して、配向膜25を形成する（図14（b））。配向膜25はラビング配向膜であっても、光配向膜であってもよい。また、剥離性を高めるために、支持体18'と配向膜25との間に、剥離層を形成してもよい。配向膜25に、所望により配向規制力の発現の処理（例えば、ラビング処理又は直線偏光照射）を施した後、2つの異なる反応性基（例えば、オキセタニル基及び重合性エチレン性不飽和基）を有する液晶化合物を含有する硬化性液晶性組成物の塗布液を塗布して、塗膜26'を形成する（図14（c））。塗膜26'から溶媒を除去し、所定の配向状態になった後に、紫外線を照射して一方の反応性基の反応の

みを進行させて、その状態を固定化してプレ位相差層 26'' を形成する（図 14（d））。

[0433] 次に、他方の反応性基の重合を開始させることが可能な重合開始剤を含有する組成物をプレ位相差層 26'' の表面に塗布し、重合開始剤供給層 30 を形成する（図 14（e））。重合開始剤供給層 30 中の重合開始剤は、その下に配置されているプレ位相差層 26'' に移動可能なように構成されている。次に、例えば、図 15（a）に示す通りの第 1 のドメイン 26 a に相当する部分が遮光部、及び第 2 のドメインに相当する部分が光透過部となっている露光マスクを介して、紫外線を照射すると、光透過部のみが露光される。重合開始剤層 30 から浸透した重合開始剤の存在下で、露光されることにより、露光部中の液晶化合物の他方の反応性基の反応が進行し、光透過部の配向状態が強固に固定化される。当該露光部は、液晶化合物が所定の配向状態に固定され、面内レターデーションが $1/2$ 波長である第 2 のドメイン 16 b となる。一方、露光されていない遮光部の液晶化合物は、最初の露光により一方の反応性基の反応が進行しているものの、他方の反応性基は未反応のままとなっている。よって、等方相温度を超え、他方の反応性基の反応が進行可能な温度まで加熱すると、当該遮光部は、等方相状態に固定され、即ち、面内レターデーションが 0 nm の第 1 のドメインが形成される。この様にして、パターニングされた位相差層 26 が形成される（図 14（f））。

[0434] 本発明の第 2 の態様に利用可能なパターニングされた位相差層の形成方法の他の例の流れを説明する。

まず、透明支持体 27 a を準備する。その上に、配向膜用材料を塗布して、配向膜 25 a を形成する。配向膜 25 a はラビング配向膜であっても、光配向膜であってもよい。配向膜 25 a に、所望により配向規制力の発現の処理（例えば、ラビング処理又は直線偏光照射）を施した後、水平配向するように調整された棒状液晶化合物を含有する硬化性液晶性組成物又は垂直配向するように調整された円盤状液晶化合物を含有する硬化性液晶性組成物の塗布液を塗布して、塗膜 26 a' を形成する。塗膜 26 a' から溶媒を除去し

、所定の配向状態になった後に、露光マスクを介して紫外線を照射して照射部分のみ硬化反応を進行させて、その状態を固定化してプレ位相差層 26 a”を形成する。

[0435] 露光されていない遮光部の液晶化合物は、未硬化のままとなっている。よって、等方相温度を超えるまで加熱し、その状態で紫外線照射すると等方相状態に固定され、即ち、面内レターデーションが 0 nm のドメインが形成される。この様にして、パターニングされた位相差層 26 a が形成される。

または、露光されていない遮光部の液晶化合物は、未硬化のままとなっているため、この液晶化合物を溶解可能な溶剤（有機溶剤であっても水溶液であってもよい。アルカリや酸性の水溶液も好ましい。）で洗浄除去することにより面内レターデーションが 0 nm のドメインが形成される。この様にして、パターニングされた位相差層 26 を形成することもできる。

[0436] この様にして形成されたパターニングされた位相差層 26 を有する、本発明の印画紙の一例の断面模式図を、図 16 に示す。なお、図 16 中、図 3 及び図 14 中の同一の部材については、同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。

図 16 に示す印画紙 20 J は、図 14 に示す方法で作製された位相差層 26 を含む積層体の重合開始剤供給層 30 の表面を、粘着剤層 17 を介して、保護層 14 b の表面に貼合し、支持体 18' を除去して作製された印画紙である。直線偏光層 24 の偏光軸 c と、位相差層 26 の第 2 のドメイン 26 b の遅相軸 c は、図 15 (b) に示す様に、45° をなして貼合する。

[0437] 他の任意の層：

本発明の印画紙は、他の任意の層を有していてもよい。例えば、直線偏光層を保護するための保護層、及び貼合のための粘着剤層等を有していてもよい。但し、画像受像層と位相差層との間の距離は、クロストークやゴースト像の発生に影響するので、他の任意の層が、画像受像層と位相差層との間に配置される場合は、その厚みが薄いほうが好ましい。例えば、位相差層と画像受像層との間に、直線偏光層の他に粘着層や保護層が配置されており、位

相差層と画像受像層との間に距離がある場合、位相差層のパターンの境界線と平行でない方向に画像を傾けて観察した際にクロストークを発生する。この斜めから観察した際のクロストークは、位相差層と画像受像層の距離 d をパターン境界線の間隔 p との比において十分に小さくすることで軽減することができ、 d/p は好ましくは3以下であり、より好ましくは2以下であり、さらに好ましくは1以下であり、よりさらに好ましくは0.8以下である。パターン境界線の間隔 p が大き過ぎると画質を悪化させるので、 p をある程度小さく保ったまま d/p を小さくするために、位相差層と画像受像層の距離 d は好ましくは2 mm以下であり、より好ましくは1 mm以下であり、さらに好ましくは500 μm 以下であり、よりさらに好ましくは200 μm 以下であり、特に好ましくは100 μm 以下である。特に、20 μm 以下であると、斜め方向から観察した際にもクロストークの発生を大幅に軽減することができる。

[0438] また、第1の態様では、前述の通り、位相差が波長に対して逆分散特性を示すように、パターンニング1/4波長層とパターンニング1/2波長層を積層する態様も好ましい。偏光層の透過軸に対して、パターンニング1/4波長層の遅相軸が $\pm 15^\circ$ の角度をなすように、パターンニング1/2波長層の遅相軸が $\pm 75^\circ$ の角度をなすように積層することで、特開平10-68816号公報に記載の原理により、広い波長領域でより完全な円偏光が得られるようになり、波長分散による色調の変化を抑えることができる。

また、パターンニング1/4波長層に1/2波長層を積層する様態も好ましい。偏光板の透過軸に対して、パターンニング1/4波長層の遅相軸が $\pm 22.5^\circ$ の角度をなすように、1/2波長層の遅相軸が 90° の角度をなすように積層することで、広い波長領域でより完全な円偏光が得られるようになり、波長分散による色調の変化を抑えることができる。上記の構成に比べて波長特性は劣るが、1/2波長層をパターンニングしないため製造工程が簡便になる。

積層する1/2波長層を増やし、各層を適切な角度で積層することで、さ

らに波長特性を改善することもできるが、製造に要する材料・工程が増え、コストが増大し、印画紙が厚くなるため、上記の（パターンング）1／2波長層のみを積層する様態が好ましい。

[0439] また、第2の態様では、実質的にパターンング1／4波長層として機能させるために、パターンング1／2波長層に1／4波長層を積層する態様も好ましい。パターンング1／2波長層の遅相軸に対して、1／4波長層の遅相軸が45°の角度をなすように積層することで、印画紙を透過した光は円偏光となり、円偏光メガネをかけた観察者が顔を左右に傾けた際にも、クロストークを生じることなく立体画像を認識することができる。

パターンング1／2波長層を透過した直線偏光に対し、広い波長領域で1／4波長の位相差を与えるように1／2波長層と1／4波長層を積層する様態も好ましい。パターンング1／2波長層の遅相軸に対して、1／2波長層の遅相軸が15°の角度をなすように、1／4波長層の遅相軸が75°の角度をなすように積層することで、特開平10-68816号公報に記載の原理により、上記の構成よりも広い波長領域でより完全な円偏光が得られるようになり、波長分散による色調の変化を抑えることができる。

積層する1／2波長層を増やし、各層を適切な角度で積層することで、さらに波長特性を改善することもできるが、製造に要する材料・工程が増え、コストが増大し、印画紙が厚くなるため、上記の1／4波長層のみ、または1／2波長層と1／4波長層を積層する様態が好ましい。

[0440] 印画紙の製造方法：

本発明の印画紙の製造方法の一例は、以下の通りである。

まず、高分子フィルムの表面に二色性色素を含有する液晶性組成物を塗布し、所望の配向状態に固定して、塗布型の直線偏光膜を形成する。必要であれば、高分子フィルムの表面に配向膜を形成し、その上に、直線偏光層を形成する。直線偏光層の表面に、保護層となる高分子フィルムを積層してもよい。

次に、該高分子フィルムの裏面（直線偏光膜を形成した側と反対側の表面

）に、光配向材料を塗布し、膜を形成した後、パターン露光により、互いに配向軸が 90° をなす、第1及び第2の光配向膜ドメインからなる光配向膜を形成する。

前記光配向膜の表面に、棒状液晶を含有する硬化性液晶組成物を塗布し、第1及び第2の光配向膜ドメインそれぞれの配向軸に従って、棒状液晶を水平配向させ、遅相軸が互いに 90° をなす第1及び第2のドメインからなる $1/4$ 波長層を形成する。

次に、前記直線偏光層の表面（所望により、保護層となる高分子フィルムが積層されている態様では、高分子フィルムの表面）に、光透過性画像受像層を配置する。

[0441] 本発明の印画紙の製造方法の他の例は、以下の通りである。

まず、図14に示す方法によりパターンニングされた位相差層を含む積層体を作製する。

別途、高分子フィルムの表面に二色性色素を含有する液晶性組成物を塗布し、所望の配向状態に固定して、塗布型の直線偏光膜を形成する。必要であれば、高分子フィルムの表面に配向膜を形成し、その上に、直線偏光層を形成する。直線偏光層の表面に、保護層となる高分子フィルムを積層してもよい。

次に、該高分子フィルムの裏面（直線偏光膜を形成した側と反対側の表面）に、上記パターンニングされた位相差層を含む積層体の外側表面（位相差層や重合開始剤供給層の表面）を、接着剤層を介して、貼合する。

次に、前記直線偏光層の表面（所望により、保護層となる高分子フィルムが積層されている態様では、高分子フィルムの表面）に、光透過性画像受像層を配置する。

[0442] 本発明の印画紙の厚みについては特に制限はなく、一般的な印画紙と同様、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

また、本発明の印画紙は、全体として光透過性であることが好ましい。即

ち、印画紙全体として、光透過率が70%以上であるのが好ましく、80%以上であるのがより好ましく、90%以上であるのが特に好ましい。

[0443] 本発明の印画紙は、上記層以外に、所望により、その他の機能層、例えば、酸素が侵入するのを防止する酸素遮断層、ハードコート層、反射防止層等を有していてもよい。また、保護層として、透明樹脂組成物を硬化させてなる透明樹脂硬化層を有していてもよい。これらの層は、例えば、直線偏光層（特に二色性色素を含有する液晶組成物から形成された直線偏光層）の保護層として、位相差層との間に配置することができる。

[0444] 2. 立体画像印刷物及びその製造方法

本発明は、本発明の印画紙を利用した、立体画像印刷物及びその製造方法にも関する。まず、本発明の立体画像印刷物の製造方法について説明する。

銀塩写真により画像受像可能な画像受像層を有する印画紙を利用した態様であって、ライトジェット法により、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置にそれぞれ形成することを含む立体画像印刷物の製造方法である。

[0445] 本態様に利用可能なライトジェット記録装置については、特に制限はない。デジタルデータに基づいて、レーザー光により記録するライトジェット記録装置を種々利用することができる。

[0446] 本発明の立体画像印刷物の製造方法の第2の態様は、

本発明の印画紙の光透過性の画像受像層に、色素を含有する感熱転写シートを重ね合わせること；

電気信号によって発熱が制御されるサーマルヘッドによって該感熱転写シートを加熱して、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置に色素を転写することでそれぞれ形成すること；

を含む立体画像印刷物の製造方法である。

[0447] 第2の態様に利用される感熱転写シート（インクシート）については、特に制限はない。一般的には、支持体上に拡散転写染料を含む色素層を設けた

ものであり、任意のインクシートを使用することができる。熱転写時の熱エネルギーの付与手段は、従来公知の付与手段のいずれも使用することができ、例えば、サーマルプリンタ（例えば、日立製作所製、商品名、ビデオプリンターVY-100）等の記録装置によって記録時間をコントロールすることにより、 $5 \sim 100 \text{ mJ/mm}^2$ 程度の熱エネルギーを付与することによって所期の目的を十分に達成することができる。

[0448] また、本発明の立体画像印刷物の製造方法の第3の態様は、

本発明の印画紙の光透過性の画像受像層に、インクジェット法により、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置にそれぞれ形成することを含む立体画像印刷物の製造方法である。

[0449] 第3の態様に利用されるインクジェット記録装置についても特に制限はなく、インクジェットヘッドを備えた記録装置であれば、いずれも使用することができる。

[0450] 上記態様の方法の一例では、画像データ処理装置によって、画像データが、視差のある左眼用画像データ及び右眼用画像データとしてデジタル化される。デジタル化された画像データの例には、デジタルカメラで撮影された画像のデータ、より具体的には、左右二系統の撮影レンズを備えたデジタルカメラで撮影した画像等のデジタルデータが含まれる。この画像データ処理装置に、第1の態様ではライトジェット記録装置が、第1の態様ではサーマルプリンタが、第2の態様ではインクジェット記録装置がそれぞれ接続されていて、画像データ処理装置から送信されるデジタル信号に応じて、それぞれ、レーザー光による描き込み、サーマルヘッドの作動、及びインクジェットヘッドの作動が、制御されている。

[0451] 上記態様では、ライトジェット法、感熱転写法又はインクジェット法によって、画像受像層に、高い画像濃度で、デジタルデータに応じて正確に画像を形成することができるので、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置に

、それぞれ形成することができる。その結果、クロストーク及びゴースト像の軽減された立体画像印刷物を製造することができる。

る。

[0452] 上記第 1 及び第 2 の態様のそれぞれの方法に従って製造された立体画像印刷物を、位相差層 16（又は 26）から観察すると、第 1 のドメイン 16 a（又は 26 a）に対応する位置の画像は、遅相軸 a によって決定される向きの円偏光画像（又は直線偏光画像）として観察者の眼に入射し、第 2 のドメイン 16 b（又は 26 b）に対応する位置の画像は、遅相軸 b によって決定される向きの円偏光画像（又は直線偏光画像）として観察者の眼に入射する。遅相軸 a 及び b が直交しているので、それぞれと対応して軸合わせされた偏光レンズを左右のレンズとして有する円偏光メガネ（又は直線偏光メガネ）を装着した観察者が観察すれば、第 1 及び第 2 のドメイン 16 a 及び 16 b（又は 26 a 及び 26 b）からの円偏光画像（又は直線偏光画像）を、左眼及び右眼のいずれかにのみ入射させることができ、観察者は、立体画像として認識する。

[0453] 上記方法により製造される、本発明の立体画像印刷物のいくつかの例の断面模式図を、図 17 に示す。なお、図 5 中に示す部材と同一の部材については、それぞれ同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。

図 17 に示す立体画像印刷物は、図 5 に示す態様の印画紙 10 B（又は 20 B）の画像受像層 12（又は 22）に、上記第 1、第 2 又は第 3 の態様の方法に従って、視差のある左眼用及び右眼用画像を形成し、その後、画像受像層 12（又は 22）上に、非偏光解消性の反射層 19 を積層した立体画像印刷物である。図 17 に示す立体画像印刷物は、外光の反射光により立体像を観察可能な態様である。本発明の立体画像印刷物は、反射層 19 を積層せず、透過光を利用して観察する態様も好ましい。

[0454] なお、本発明の立体画像印刷物の態様は上記に示す態様に限定されるべきものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。例えば、直線偏光層 14、14' に対し、1/4 波長層 16 又は位相差層 26

が観察者側に位置している限りにおいて、画像受像層 1 2 又は 2 2 は散乱等による偏光解消が小さければ、どの位置にあっても構わない。一方、画像受像層 1 2 又は 2 2 の偏光解消が大きい場合、画像受像層 1 2 又は 2 2 は、直線偏光層 1 4 もしくは 1 4' より観察者側にあってはならない。

[0455] 反射層：

本態様に利用可能な非偏光解消性の反射層としては、例えば金属薄膜が被覆された紙、金属薄膜製鏡、金属箔、又はプラスチックに浮遊させた金属薄片が好ましい。

[0456] 3. 立体画像印刷物の表示方法

本発明はまた、本発明の立体画像印刷物を、観察者に表示する方法にも関する。本発明の前記方法は、

本発明の立体画像印刷物を準備すること、及び

該立体画像印刷物を、左眼用及び右眼用のレンズが、互いに逆向きの円偏光レンズ、又は偏光軸が互いに直交している直線偏光レンズである、偏光メガネを着用した観察者に対して表示すること、

を含む立体画像の提供方法である。

本発明の方法は、例えば、屋外及び屋内における商品の宣伝広告などに利用可能であろう。

また、高い明度の立体画像印刷物を観察者に表示するため、観察者側から又は背面側から立体画像印刷物をライト等により光照射してもよい。

実施例

[0457] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

1. 実施例 1 - 1

[立体画像用印画紙の作製]

(保護層の作製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液Aを調製した。

<セルロースアシレート溶液A組成>

置換度 2.86 のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7.8 質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3.9 質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	300 質量部
メタノール（第2溶媒）	54 質量部
1-ブタノール	11 質量部

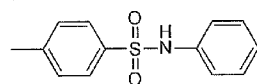
[0458] 別のミキシングタンクに、下記の組成物を投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、添加剤溶液Bを調製した。

<添加剤溶液B組成>

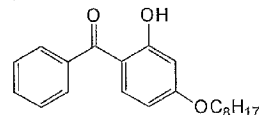
下記化合物B1（Re低下剤）	40 質量部
下記化合物B2（波長分散制御剤）	4 質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	80 質量部
メタノール（第2溶媒）	20 質量部

[0459] [化98]

化合物B1



化合物B2



[0460] <セルロースアセテート保護フィルムの作製>

セルロースアシレート溶液Aを477質量部に、添加剤溶液Bの40質量部を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。ドープを流延口から0℃に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率70質量%の場外で剥ぎ取り、フィルムの中方向の両端をピンテンター（特開平4-1009号公報の図3に記載のピンテンター）で固定し、溶媒含有率が3乃至5質量%の状態、

横方向（機械方向に垂直な方向）の延伸率が3%となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚み60 μm のセルロースアセテート保護フィルムを作製した。保護フィルムの正面Reは2.0 nmであった。

[0461] （直線偏光層の作製）

セルロースアセテート保護フィルムを、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテート保護フィルムの表面をケン化した。

続いて、厚さ80 μm のロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して直線偏光膜を得た。ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤として、アルカリけん化処理したセルロースアセテート保護フィルムを2枚用意して直線偏光膜を間にして貼り合わせ、両面がセルロースアセテート保護フィルムによって保護された直線偏光層を得た。この際両側のセルロースアセテートフィルム保護フィルムの遅相軸が直線偏光膜の透過軸と平行になるように貼り付けた。

[0462] （1/4波長層の作製）

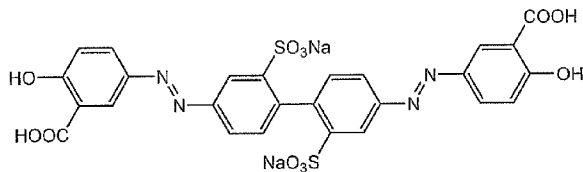
<光配向膜の作製>

前記直線偏光層の保護フィルムの表面に、下記構造の光配向材料E-1 1%水溶液をスピコート塗布し、100℃で1分間乾燥した。得られた塗布膜に、空気下にて160 W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を照射する。このとき、ワイヤーグリッド偏光子（Moxtek社製，ProFlux PPL02）を図13（a）に示すように、方向1にセットして、さらにマスクA（画像パターンを有す石英露光マスク）を通して、露光を行う。その後、図13（b）に示すように、ワイヤーグリッド偏光子を方向2にセットして、さらにマスクBを通して、露光を行う。露

光マスク面と光配向膜の間の距離を $200\ \mu\text{m}$ に設定する。この際用いる紫外線の照度は UV-A 領域（波長 $380\ \text{nm} \sim 320\ \text{nm}$ の積算）において $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量は UV-A 領域において $1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ とする。

[0463] [化99]

E-1



[0464] < 1/4 波長層の作製 >

下記の 1/4 波長層用組成物を調製後、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルタでろ過して、1/4 波長層用塗布液として用いる。該塗布液を塗布、膜面温度 105°C で 2 分間乾燥して液晶相状態とした後、 75°C まで冷却して、空気下にて $160\ \text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を照射して、その配向状態を固定化して、厚さ $1.3\ \mu\text{m}$ の、直線偏光層の偏光軸に対して、遅相軸が、各々、 $\pm 45^\circ$ にパターンニングされた 1/4 波長層を作製する。得られた試料のチルト角は、ほぼ 1° であり、測定波長 $550\ \text{nm}$ における R_e は $138\ \text{nm}$ であり、保護層との R_{th} の合計は $13\ \text{nm}$ である。

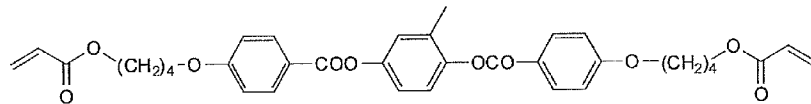
[0465] < 1/4 波長層用組成 >

棒状液晶 I-27	100 質量部
水平配向剤 A	0.3 質量部
光重合開始剤	3.3 質量部
（イルガキュア 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）	
増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）	1.1 質量部
メチルエチルケトン	300 質量部

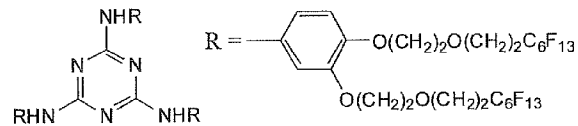
[0466]

[化100]

棒状液晶 1 - 2 7



水平配向剤 A



[0467] (立体画像用印画紙の作製)

<画像受像層の作製>

前記直線偏光層の 1/4 波長層の反対に位置するセルロースアセテート保護フィルム表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設けた。さらに下記組成の中間層 A をバーコーターにより塗布し乾燥した後、引き続いて下記組成の受容層 A をバーコーターにより塗布し乾燥させた。バーコーター塗布は 40℃で行い、乾燥は各層 50℃で 16 時間行った。それぞれの乾燥時の塗布量が中間層 A : 1.0 g/m²、受容層 A 1 : 3.0 g/m²となるように塗布を行った。

[0468] <中間層 A>

ポリエステル樹脂 (バイロン 200、商品名、東洋紡(株)製) 10 質量部

蛍光増白剤 1 質量部

(Uvitex OB、商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

酸化チタン 30 質量部

メチルエチルケトン/トルエン (質量比 1/1) 90 質量部

[0469] <受容層 A>

ポリエステル樹脂 100 質量部

(特開平 2-265789 号公報の実施例 1-1 に記載の樹脂)

アミノ変性シリコーン 5 質量部

(信越化学工業(株)社製、商品名、X-22-3050C)

エポキシ変性シリコーン

5 質量部

(信越化学工業(株)社製、商品名、X-22-300E)

メチルエチルケトン／トルエン(質量比1／1)

400 質量部

[0470] (立体画像用印画紙)

この様にして、図6に示す構成と同様(但し、画像受像層12が、中間層Aと受容層Aとの積層体であり、中間層Aが保護層14a側に配置された積層体である)の構成の立体画像用印画紙を製造した。直線偏光層14の表面裏面に、各々、セルロースアセテート保護フィルム(14a、14b)が積層されており、さらに、観察者の視認側には、光配向膜15及びパターンニングされた1/4波長層16が積層されており、且つ反対側には、中間層A及び受容層Aとの積層体である画像受像層12が配置されている、立体画像用印画紙を製造した。

[0471] (立体画像用インクシートの作製)

厚さ6.0 μm のポリエステルフィルム(ルミラー、商品名、(株)東レ製)を基材フィルムとして用いた。そのフィルム背面側に耐熱スリップ層(厚み1 μm)を形成し、かつ表面側に下記組成のイエロー、マゼンタ、シアン組成物を、それぞれ単色に塗布(乾膜時の塗布量1 g/m^2)した。

イエロー組成物

染料(マクロレックスイエロー6G、商品名、バイエル社製) 5.5 質量部

ポリビニルブチラル樹脂

4.5 質量部

(エスレックBX-1、商品名、積水化学工業(株)製)

メチルエチルケトン／トルエン(質量比1／1)

90 質量部

マゼンタ組成物

マゼンタ染料(ディスパーズレッド60)

5.5 質量部

ポリビニルブチラル樹脂

4.5 質量部

(エスレックBX-1、商品名、積水化学工業(株)製)

メチルエチルケトン／トルエン(質量比1／1)

90 質量部

シアン組成物

シアン染料（ソルベントブルー 63） 5. 5 質量部

ポリビニルブチラル樹脂 4. 5 質量部

（エスレック B X-1、商品名、積水化学工業（株）製）

メチルエチルケトン／トルエン（質量比 1／1） 90 質量部

[0472] [立体画像印刷物の作製]

（右眼用及び左眼用画像形成）

前記インクシート及び前記印画紙を、日本電産コパル社製昇華型プリンター DPB1500（商品名）に装填可能なように加工し、高速プリントモードで右眼用画素は 1/4 波長層の右眼用部分に位置決めして画像を出力し、左眼用画素は 1/4 波長層の左眼用部分に位置決めして画像を出力し、立体画像印刷物を作製した。

[0473] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。なお、偏光メガネは、左眼用円偏光フィルタ及び右眼用円偏光フィルタから構成されており、各々の円偏光フィルタは、直線偏光フィルタと 1/4 λ 位相差フィルムが、その偏光軸と遅相軸が 45° の角度をなすように積層されており、且つ、左眼用と右眼用で、直線偏光フィルタの偏光軸が直交しているものを使用した。

[0474] 2. 実施例 1-2

[立体画像用印画紙の作製]

（画像受像層の作製）

実施例 1-1 で作製した直線偏光層の保護層の表面にコロナ放電処理を行った後、下記画像受像層形成液と下記 PAC 液とを、それぞれ 183 g/m²、11.4 g/m²の塗布量となるようにインラインブレンド後、エクストルージョンダイコーターで塗布を行った。その後、冷風乾燥機にて 5℃、相対湿度 30%（風速 3～8 m/sec）で 5 分処理後、更に 25℃相対湿

度 25% (風速 3 ~ 8 m/sec) の乾燥風で 20 分間乾燥させた。これにより、保護層上に乾燥膜厚 30 μ m の画像受像層を形成した。

[0475] <画像受像層形成液>

下記の「シリカ分散液」の組成に従って、イオン交換水にジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体 (シャロール DC902P) を混合した液にシリカ微粒子を混合し、更に、ジルコゾール ZA-30 を添加したスラリーを、(株)スギノマシン社製、アルティマイザーで、170 MPa で分散し、メジアン径 (平均粒子径) 120 nm のシリカ分散液を調製した。

上記のシリカ分散液に下記「画像受像層形成液」の組成に従いイオン交換水、7.5% ほう酸液、SC-505、ポリビニルアルコール溶解液、スーパーフレックス 650-5 を順次添加混合し、画像受像層形成液を調製した。

[0476] <シリカ分散液>

- | | |
|---|----------|
| (1) 気相法シリカ微粒子 | 15.0 質量部 |
| (日本アエロジル (株) 製 AEROSIL 300SF75) | |
| (2) イオン交換水 | 82.9 質量部 |
| (3) シャロール DC-902P (51.5% 溶液) | 1.31 質量部 |
| (第一工業製薬 (株) 製 分散剤) | |
| (4) 酢酸ジルコニル | 0.81 質量部 |
| (第一稀元素化学工業 (株) 製 ジルコゾール ZA-30 (50% 溶液)) | |

[0477] <画像受像層形成液>

- | | |
|--|----------|
| (1) シリカ分散液 | 59.5 質量部 |
| (2) イオン交換水 | 7.8 質量部 |
| (3) 7.5% ほう酸液 (架橋剤) | 4.4 質量部 |
| (4) ジメチルアミン・エピクロルヒドリン・ポリアルキレンポリアミン重縮合物 | |
| (50% 溶液) (ハイモ (株) 製 SC-505) | 0.1 質量部 |

(5) 下記ポリビニルアルコール溶解液 26.0質量部

(6) カチオン変性ポリウレタン 2.2質量部

(第一工業製薬(株)製 スーパーフレックス650-5(25%液)

)

[0478] <ポリビニルアルコール溶解液>

(1) ポリビニルアルコール 6.96質量部

(日本酢ビ・ポバール(株)製 JM-33、鹼化度94.3mol%

、

重合度3300)

(2) ポリオキシエチレンラウリルエーテル 0.23質量部

(花王(株)製 界面活性剤 エマルゲン109P)

(3) ジエチレングリコールモノブチルエーテル 2.12質量部

(協和発酵(株)製 ブチセノール20P)

(4) イオン交換水 90.69質量部

[0479] <PAC液>

(1) 塩基度83%のポリ塩化アルミニウム水溶液 20質量部

(大明化学工業(株)製 アルファイン83)

(2) イオン交換水 80質量部

[0480] この様にして、図6に示す構成と同様の構成の立体画像用印画紙を製造した。直線偏光層14の表面裏面に、各々、セルロースアセテート保護フィルム(14a、14b)が積層されており、さらに、観察者の視認側には、光配向膜15及びパターンニングされた1/4波長層16が積層されており、且つ、反対側には、無機微粒子と水溶性高分子を含有する組成物からなる画像受像層12が配置されている、立体画像用印画紙を製造した。

[0481] [立体画像印刷物の作製]

左右二系統の撮影レンズを備えたデジタルカメラで撮影した、右眼用データ及び左眼用データを、各々、デジタルデータに変換したのち、インクジェット用インクをピエゾ方式のインクジェットヘッドを用いて、上記で得られ

た立体画像用印画紙の画像受像層に打滴し、右眼用画素及び左眼用画素を作製した。右眼用画素は1/4波長層の右眼用部分に位置決めして画像を出力し、左眼用画素は1/4波長層の左眼用部分に位置決めして画像を出力した。

[0482] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0483] 3. 実施例1-3

[立体画像用印画紙の作製]

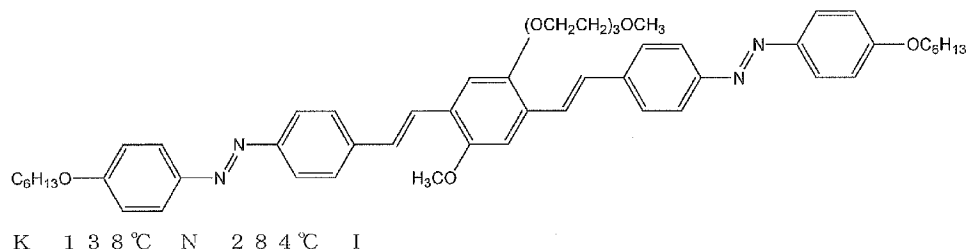
(直線偏光層の作製)

実施例1-1で作製した保護層の表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の4%水溶液を、12番バーで塗布を行い、80℃で5分間乾燥させた。その後に、400rpmで3往復ラビング処理を行い、ラビング配向膜付保護層を作製した。

[0484] クロロホルム99質量部に下記構造のイエローアゾ色素A2-3（一般式(II)の化合物）0.24質量部、下記構造のマゼンタアゾ色素A-46（一般式(I)の化合物）0.33質量部、下記構造のシアンアゾ色素A3-1（一般式(III)の化合物）0.37質量部、及び下記構造のスクアリリウム色素VI-5 0.06質量部を加え、攪拌溶解後、濾過して直線偏光層用塗布液を得た。次に、前記ラビング配向膜上に、該塗布液を塗布し、室温で自然乾燥して直線偏光層を作製した。得られた直線偏光層の厚さは0.4μmであり、二色比は42であった。また、直線偏光用組成物は、サーモトロピック液晶性を有しており、そのアイソトロピック相転移温度は240℃であった。

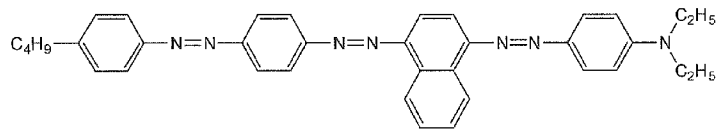
[0485] [化101]

A2-3



[0486] [化102]

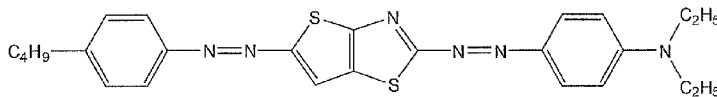
A-46



K 158 °C N 240 °C I

[0487] [化103]

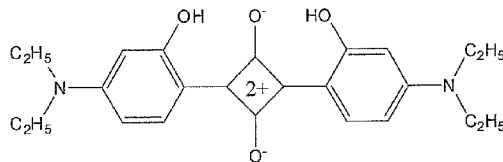
A3-1



K 200 °C N 237 °C I

[0488] [化104]

VI-5



K 281 °C I

[0489] (酸素遮断層用塗布液の調製)

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して酸素遮断層用塗布液とした。

ポリビニルアルコール（PVA205（商品名、クラレ（株）製）3.2質量部、ポリビニルピロリドン（PVP K-30（商品名、日本触媒（株）製）1.5質量部、メタノール44質量部、水56質量部を添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルタで濾過して酸素遮断層用塗布液を調製した。

[0490] (酸素遮断層の作製)

前記記載の、直線偏光層の上層に、前記酸素遮断層用塗布液を塗布し、100 °Cで2分間乾燥し酸素遮断層を作製した。酸素遮断層の厚さは1 μmであり、正面Reは0 nmであった。

[0491] (透明樹脂硬化層用塗布液の調製)

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して透明樹脂硬化層塗布液

とした。

トリメチロールプロパントリアクリレート（ビスコート#295（商品名、大阪有機化学（株）製）7.5質量部に、質量平均分子量15000のポリ（グリシジルメタクリレート）2.7質量部、メチルエチルケトン7.3質量部、シクロヘキサノン5.0質量部及び光重合開始剤（イルガキュア184（商品名）、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）0.5質量部を添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルタで濾過して透明樹脂硬化層用の塗布液を調製した。

[0492]（透明樹脂硬化層用塗布液の作製）

前記酸素遮断層の上層に、該透明樹脂硬化層用塗布液を塗布し、100°Cで2分間乾燥した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度100ppm以下）5Jの紫外線を照射して重合し、直線偏光層（層厚0.4 μm ）の表面に、層厚1 μm の酸素遮断層、層厚2 μm の透明樹脂硬化層が順次積層された積層体を作製した。透明樹脂硬化層の正面Reは0nmであった。

[0493]（1/4波長層の作製）

前記透明樹脂硬化層の上層に、実施例1-1と同様の方法で1/4波長層を形成した。

[0494]（画像受像層の作製）

直線偏光層と反対側の保護層の表面に、実施例1-2と同様の方法で画像受像層を形成した。

[0495]（立体画像用印画紙の作製）

この様にして、図6に示す構成と同様（但し、保護層14aと直線偏光層との間に配向膜が配置され、また保護層14bが、酸素遮断層及び透明樹脂硬化層の積層体である）の構成の立体画像用印画紙を製造した。塗布型直線偏光層12の一方の表面に、配向膜付きセルロースアセテート保護フィルム（14a）、及び他方の表面に酸素遮断層と透明硬化樹脂層の積層体（14b）が配置されており、さらに、観察者の視認側には、光配向膜15及びパターンニングされた1/4波長層16が積層されており、且つ反対側には、無機

微粒子と水溶性高分子を含有する組成物からなる画像受像層 1 2 が配置されている、立体画像用印画紙を製造した。

[0496] [立体画像印刷物の作製]

実施例 1 - 2 と同様の方法で右眼用画素及び左眼用画素を作製した。

画像を形成した後、画像受像層の上層に、アルミ反射層を積層し、図 1 7 に示すのと同様の立体画像印刷物を製造した。

[0497] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0498] 4. 実施例 1 - 4

[立体画像用印刷物の作製]

保護層作製時の添加剤溶液 B から添加剤 B 1 (R_e 低下剤)、及び添加剤 B 2 (波長分散制御剤)を除いた以外は、実施例 1 - 1 と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの保護層 (セルロースアセテート保護フィルム) の厚みは 200 μ m であり、550 nm における R_e 値は 15 nm、R_t h は 85 nm であった。

[立体画像の観察]

観察者が偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ立体画像は観察可能であったが、該保護層の高い R_e により、若干のゴースト像が認識されてしまった。

[0499] 5. 実施例 1 - 5

[立体画像用印刷物の作製]

アルミ反射層を積層しない以外は、実施例 1 - 3 と同様に立体画像用印刷物を作製した。

[立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を 1 / 4 波長層

の 0° の方向（図2に示す偏光軸cの方向）に 30° 傾けて観察したところ、若干のクロストークが認識されるものの、立体画像を観察することができた。

一方、実施例1-1の立体画像印刷物を同様に傾けて観察したところ、大きなクロストークを生じ、立体画像として認識することはできなかった。

塗布型偏光膜は、薄膜で偏光機能を発現できるため、前記立体画像印刷物は $1/4$ 波長層と画像受像層の間が約 $60\mu\text{m}$ と短くなっているのに対し、実施例1-1の立体画像印刷物は、偏光膜が延伸型のヨウ素偏光膜であるため、塗布型偏光膜に比べて厚膜である。そのため、 $1/4$ 波長層と画像受像層の間が約 $140\mu\text{m}$ 離れており、傾けた際により大きな視差を生じる。そのため、大きなクロストークが発生したと考えられる。

[0500] 6. 実施例1-6

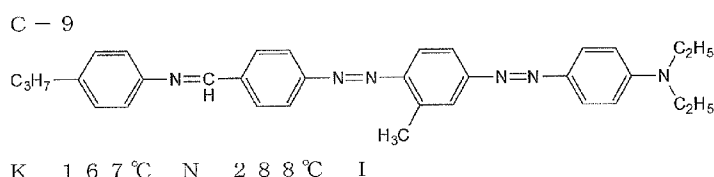
[立体画像用印刷物の作製]

直線偏光層作製時の直線偏光層用組成物を、下記組成に変更した以外は、実施例1-3と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの直線偏光層の厚みは $0.4\mu\text{m}$ であり、二色比は37であった。

[0501] <直線偏光層用組成物>

- | | |
|------------------|--------|
| (1) イエローアゾ色素A2-3 | 0.2質量部 |
| (2) マゼンタアゾ色素C-9 | 0.4質量部 |
| (3) シアンアゾ色素A3-1 | 0.4質量部 |
| (4) クロロホルム | 99質量部 |

[0502] [化105]



[0503] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0504] 7. 実施例 1-7

[立体画像用印画物の作製]

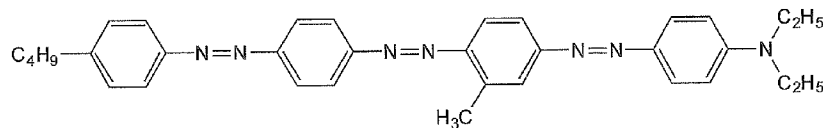
直線偏光層作製時の直線偏光層用組成物を、下記組成に変更した以外は、実施例 1-3 と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの直線偏光層の厚みは $0.8 \mu\text{m}$ であり、二色比は 7:1 であった。

[0505] <直線偏光層用組成物>

- | | |
|------------------|---------|
| (1) マゼンタアゾ色素A-16 | 1.2 質量部 |
| (2) マゼンタアゾ色素B-4 | 0.8 質量部 |
| (3) クロロホルム | 9.8 質量部 |

[0506] [化106]

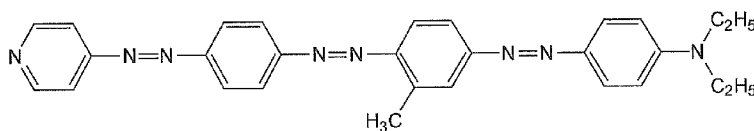
A-16



K 137℃ N 266℃ I

[化107]

B-4



K 235℃ N 240℃ I

[立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0507] 8. 実施例 1-8

実施例 1-1 で作製した保護層の表面に、実施例 1-1 と同様の操作にて光配向膜及び 1/4 波長層を順次形成した。得られた 1/4 波長層の各々の遅相軸は直交しており、チルト角は、ほぼ 1° であり、測定波長 550 nm における R_e は 138 nm であり、保護層との R_{th} の合計は 13 nm であった。また、1/4 波長層の膜厚は $1.3 \mu\text{m}$ であった。

[0508] 次に、1/4 波長層の表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA

103」の4%水溶液を、12番バーで塗布を行い、80℃で5分間乾燥させた。その後に、1/4波長層の遅相軸と±45°の角度をなすように400rpmで3往復ラビング処理を行い、ラビング配向膜付1/4波長層を作製した。

[0509] 次に、実施例1-3で調製した直線偏光層用塗布液を前記ラビング配向膜上に塗布し、室温で自然乾燥して直線偏光層を作製した。得られた直線偏光層の厚さは0.4μmであり、二色比は4.2であった。また、該直線偏光層の偏光軸に対して、1/4波長層の遅相軸は、各々、±45°にパターンニングされていた。

[0510] 次に、実施例1-3と同様の手順にて、酸素遮断層及び透明樹脂硬化層を順次積層した。酸素遮断層及び透明樹脂硬化層の層厚は、それぞれ、1μm及び2μmであった。また、各々の層の正面Reは、いずれも0nmであった。

[0511] 前記透明樹脂硬化層の表面に、実施例1-3と同様の方法で画像受像層を形成した後、実施例1-3と同様の方法で立体画像印刷物を作製した。なお、アルミ反射層は積層しなかった。

[立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた位相差層の0°の方向（図2に示す偏光軸cの方向）に30度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、塗布型偏光膜が薄膜であっても偏光機能を発現でき、パターンニングされた位相差層と画像受像層の間が5μm以下と極めて短くなっているため、クロストークが発生しないと考えられる。

[0512] 9. 実施例1-9

[立体画像用画像受像フィルムの作製]

(画像受像層の作製)

下記組成中の(1)沈降法シリカ微粒子と(2)イオン交換水と(3)「シャロールDC-902P」と(4)「ZA-30」とを混合し、超音波分散機〔(株)エスエムテーク製〕を用いて分散させた後、得られた分散液を45℃に加熱して20時間保持した。その後これに、(5)ホウ酸と(6)ポリビニルアルコール溶解液と(7)スーパーフレックス650と(8)エタノールとを30℃下に加え、画像受像層用塗布液Aを調製した。

[0513] <画像受像層用塗布液Aの組成>

(1) 沈降法シリカ微粒子 (無機微粒子) 10.0部

(P-78A (粒径7.7 μm) と P-604 (粒径0.64 μm) とを75:25 [質量比] にて混合; いずれも水澤化学工業(株)製; 以下、シリカ微粒子という。)

(2) イオン交換水 62.8部

(3) シャロールDC-902P (51.5%水溶液) 0.87部

(分散剤、第一工業製薬(株)製)

(4) ZA-30 (酢酸ジルコニル) 0.54部

(第一稀元素化学工業(株)製)

(5) ホウ酸 (架橋剤) 0.44部

(6) ポリビニルアルコール (水溶性樹脂) 溶解液 34.9部

—組成—

・ PVA-235 2.43部

(鹼化度88%、重合度3500 (株)クラレ製)

・ ポリオキシエチレンラウリルエーテル 0.08部

(エマルゲン109P (10%水溶液)、HLB値13.

6、花王(株)製; 界面活性剤)

・ ジエチレングリコールモノブチルエーテル 0.74部

(ブチセノール20P、協和発酵(株)製)

・ イオン交換水 31.0部

(7) スーパーフレックス 650 (25%水分散液) 2. 47部

(第一工業製薬(株)製)

(8) エタノール 1. 3部

[0514] 表面がゼラチンで下塗りされた、厚み $175\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの下塗り面に、上記より得た画像受像層用塗布液Aを塗布量が $204\ \text{ml}/\text{m}^2$ となるように塗布した。このとき、8質量%のポリ塩化アルミ水溶液(アルファイン83; 大明化学工業(株)製)を画像受像層用塗布液Aに予め、塗布量が $12.0\ \text{ml}/\text{m}^2$ となるように塗布直前に混合しておいた。

[0515] 塗布後、熱風乾燥機にて 80°C (風速 $3\sim 8\ \text{m}/\text{秒}$) にて塗布膜の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この間、塗布膜は恒率乾燥を示した。そして、この塗布膜を、減率乾燥を示す前に下記組成の塩基性溶液Cに3秒浸漬し、塗布膜上にその $13\ \text{g}/\text{m}^2$ を付着させ、更に 80°C 下で10分間乾燥させた。以上のようにして、乾燥層厚 $33\ \mu\text{m}$ の立体画像用画像受像フィルムを作製した。

<塩基性溶液Cの組成>

(1) ホウ酸 0. 65部

(2) 炭酸ジルコニルアンモニウム 2. 5部

(ジルコゾールAC-7 (28%水溶液)、第一稀元素化学工業(株)製)

(3) 炭酸アンモニウム(一級; 関東化学(株)製) 3. 5部

(4) イオン交換水 63. 3部

(5) ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤) 30. 0部

(花王(株)製、エマルゲン109P (2%水溶液)、HLB値13. 6)

[0516] [立体画像用画像受像フィルムへの印字]

左右二系統の撮影レンズを備えたデジタルカメラで撮影した、右眼用データ及び左眼用データを、各々、デジタルデータに変換したのち、インクジェ

ット用インクをピエゾ方式のインクジェットヘッドを用いて、上記立体画像用印画紙の画像受像層に打滴し、右眼用画素及び左眼用画素を作製した。右眼用画素及び左眼用画素は、 $254\mu\text{m}$ ごとに交互に入れ替えた横ストライプ形状として画像を出力した。

[0517] [立体画像用印刷物の作製]

<1/4波長層の作製>

実施例1-1で作製したセルロースアセテート保護フィルム表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の4%水溶液を、12番バーで塗布を行い、 80°C で5分間乾燥させた。その後に、 400rpm で一方方向に1往復、ラビング処理を行い、ラビング配向膜付透明支持体を作製した。

[0518] 下記組成の1/4波長層用組成物を調製後、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルタでろ過して、1/4波長層用塗布液として用いる。該塗布液を塗布、膜面温度 80°C で1分間乾燥して液晶相状態とし均一配向させた後、室温まで冷却した。次に、横ストライプ幅 $254\mu\text{m}$ のマスクを1/4波長層用塗布液を塗布した基板上に配置し、空気下にて $20\text{mW}/\text{cm}^2$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を5秒間照射して、その配向状態を固定化することにより第1位相差領域を形成した。続いて、膜面温度 140°C まで昇温し、一旦等方相にした後、 100°C まで降温し、その温度で1分間加熱して均一配向させた。室温まで冷却した後、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ で20秒間全面照射して、その配向状態を固定化することにより第2位相差領域を形成した。この様にして遅相軸が直交したパターンニング1/4波長層を作製した。膜厚は、 $0.8\mu\text{m}$ であり、チルト角は、ほぼ 90° であり、測定波長 550nm における R_e は 138nm であり、保護層との R_{th} の合計は -36nm である。

[0519] <1/4波長層用組成物の組成>

ディスコティック液晶E-1	100質量部
配向膜界面配向剤（I I-1）	1.0質量部

／4波長層のストライプと立体画像用画像受像フィルムに印字したストライプとが一致するように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは $16\mu\text{m}$ であった。

この様にして、図8に示す構成と同様の立体画像印刷物を得た。

[0524] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた位相差層の 0° の方向（図2に示す偏光軸cの方向）に 30 度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング1／4波長層と画像受像層の距離dは $122\mu\text{m}$ であり、パターン幅pは $254\mu\text{m}$ であり、 d/p は 0.48 であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0525] 10. 実施例1-10

[立体画像用画像受像フィルムの作製]

実施例1-9と同様の方法にて、立体画像用画像受像フィルムを作製した後、同様に印字を行った。

[0526] [立体画像用印刷物の作製]

<1／4波長層の作製>

(1) 平行配向膜（第一の配向膜）の作製

実施例1-1で作製したセルロースアセテート保護フィルムの表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の4%水／メタノール溶液（PVA-103（4.0g）を水72g及びメタノール24gに溶解させた、粘度4.35cp、表面張力44.8dyne）を、12番バーで塗布を行い、 80°C で5分間乾燥させた。

[0527] (2) パターンニング直交配向膜（第二の配向膜）の作製

和光純薬製ポリアクリル酸（ $M_w 25000$ ）2.0gをトリエチルアミン2.52g／水1.12g／プロパノール5.09g／3-メトキシ-1

ーブタノール5.09 gに溶解させ、塗布液を調製した。

[0528] 次に、フレキシ版として、図18に示す形状の凹凸を有する合成ゴム状フレキシ版を作製した。

[0529] 図18に記載のフレキシ印刷装置として、フレキシプルーフ100 (RK Print Coat Instruments Ltd. UK) を使用した。アニロックスローラ13はセル400線/cm (容積3 cm³/m²) を使用した。上記フレキシ版をフレキシプルーフ100の圧胴に感圧テープをつけて貼り合わせた。印圧ローラに前記平行配向膜を貼り付けた後、前記パターンニング直交配向膜用塗布液をドクターブレードに入れ、印刷速度30 m/minで直交配向膜を平行配向膜の上にパターン印刷した。

[0530] (3) ラビング配向層の作製

80℃で5分間乾燥させた後に、1000 rpmで一方向に1往復、ラビング処理を行い、ラビング配向層を作製した。

[0531] 実施例1-9と同様にして、1/4波長層用塗布液を調製し、該塗布液を塗布、膜面温度110℃で1分間乾燥して液晶相状態とした後、80℃まで冷却して、空気下にて160 W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて紫外線を照射して、その配向状態を固定化して、厚さ0.8 μmの遅相軸が直交したパターンニング1/4波長層を作製した。各々のチルト角は、ほぼ90°であり、測定波長550 nmにおけるReは138 nmであり、保護層とのRthの合計は-36 nmである。

[0532] <直線偏光層の作製>

厚さ80 μmのポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で5倍に延伸し、乾燥して厚さ30 μmの直線偏光層を得た。

[0533] <パターンニング1/4波長層と直線偏光層の積層>

上記のパターンニング1/4波長層の1/4波長層側に偏光層がくるように粘着剤で貼り付けパターンニング1/4波長層と偏光層を積層した。なお、直線偏光層の偏光軸が、パターンニング1/4波長層の遅相軸と、各々、±45°となるように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは16 μmであった。

[0534] <直線偏光層と立体画像用画像受像フィルムとの積層>

上記で作製したパターンニング1/4波長層付直線偏光層を粘着剤を用いて、立体画像用画像受像フィルムと貼り合わせた。なお貼合は、パターンニング1/4波長層のストライプと立体画像用画像受像フィルムに印字したストライプが一致するように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは $16\mu\text{m}$ であった。

この様にして、図9に示す構成と同様の立体画像印刷物を得た。

[0535] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた1/4波長層の 0° の方向（図2に示す偏光軸cの方向）に 30° 度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング1/4波長層と画像受像層の距離dは $62\mu\text{m}$ であり、パターン幅pは $254\mu\text{m}$ であり、 d/p は0.24であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0536] 11. 実施例1-11

[立体画像用画像受像フィルムの作製]

実施例1-9と同様の方法にて、立体画像用画像受像フィルムを作製した後、同様に印字を行った。

[0537] [立体画像用印刷物の作製]

<直線偏光層の作製>

実施例1-10で作製したパターンニング1/4波長層の上層に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の4%水/メタノール溶液（PVA-103（4.0g）を水72g及びメタノール24gに溶解させた、粘度4.35cp、表面張力44.8dyne）を、12番バーで塗布を行い、 80°C で5分間乾燥させた後、400rpmで1方向に3往復、ラビング処理を行い、ラビング配向層付パターンニング1/4波長層を作製した。配向

層の厚みは $0.9\ \mu\text{m}$ であり、ラビング方向は、パターンニング $1/4$ 波長層の遅相軸と、各々、 $\pm 45^\circ$ となる方向に実施した。

[0538] 実施例 1-2 で調製した直線偏光層用塗布液を、前記ラビング配向層付パターンニング $1/4$ 波長層上に塗布し、室温で自然乾燥して直線偏光層を積層した。得られた直線偏光層の厚さは $0.4\ \mu\text{m}$ であり、二色比は 4.2 であった。また、直線偏光層の偏光軸は、パターンニング $1/4$ 波長層の遅相軸と、各々、 $\pm 45^\circ$ であった。

[0539] <直線偏光層と立体画像用画像受像フィルとの積層>

上記で作製したパターンニング $1/4$ 波長層付直線偏光層を粘着剤を用いて、立体画像用画像受像フィルムと貼り合わせた。なお貼合は、パターンニング $1/4$ 波長層のストライプと立体画像用画像受像フィルムに印字したストライプが一致するように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは $16\ \mu\text{m}$ であった。

この様にして、図 11 に示す構成と同様の立体画像印刷物を得た。

[0540] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた $1/4$ 波長層の 0° の方向（図 2 に示す偏光軸 c の方向）に 30 度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング $1/4$ 波長層と画像受像層の距離 d は $17.7\ \mu\text{m}$ であり、パターン幅 p は $254\ \mu\text{m}$ であり、 d/p は 0.07 であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0541] 12. 比較例 1-1

画像受像層 12 を形成しなかった以外は、実施例 1-2 で作製したのと同様の構成の積層体を作製した。

直線偏光層の $1/4$ 波長層と反対側に積層されたセルロースアセテート保護フィルムの表面に、実施例 1-1 と同様に感熱転写法で、及び実施例 1-

2と同様にインクジェット法で画像を形成したが、形成された画像濃度は低く、またセルロースアセレートフィルム上で色素が移動してしまい、所望の画像を形成できなかった。その結果、円偏光メガネで観察しても、立体画像として認識することはできなかった。

[0542] 13. 実施例2-1

[立体画像用印画紙の作製]

(保護層の作製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液Aを調製した。

<セルロースアシレート溶液A組成>

置換度2.86のセルロースアセレート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール	11質量部

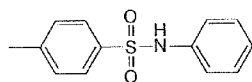
[0543] 別のミキシングタンクに、下記の組成物を投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、添加剤溶液Bを調製した。

<添加剤溶液B組成>

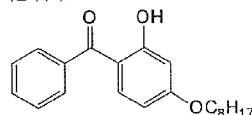
下記化合物B1(R _e 低下剤)	40質量部
下記化合物B2(波長分散制御剤)	4質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	80質量部
メタノール(第2溶媒)	20質量部

[0544] [化109]

化合物B1



化合物B2



[0545] <セルロースアセテート保護フィルムの作製>

セルロースアシレート溶液Aを477質量部に、添加剤溶液Bの40質量部を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。ドープを流延口から0℃に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率70質量%の場で剥ぎ取り、フィルムの中方向の両端をピンテンター（特開平4-1009号の図3に記載のピンテンター）で固定し、溶媒含有率が3乃至5質量%の状態、横方向（機械方向に垂直な方向）の延伸率が3%となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚み60 μ mのセルロースアセテート保護フィルムを作製した。保護フィルムの正面Reは2.0nmであった。

[0546] （直線偏光層の作製）

セルロースアセテート保護フィルムを、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアシレート保護フィルムの表面をケン化した。

続いて、厚さ80 μ mのロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して直線偏光膜を得た。ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤として、アルカリけん化処理したセルロースアシレート保護フィルムを2枚用意して直線偏光膜を間にして貼り合わせ、両面がセルロースアシレート保護フィルムによって保護された直線偏光層を得た。この際両側のセルロースアシレートフィルム保護フィルムの遅相軸が直線偏光膜の透過軸と平行になるように貼り付けた。

[0547] （パターンニングされた位相差層の作製）

<剥離層用塗布液CU-1の調製>

下記の組成物を調製し、孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルタでろ過して、剥離層用塗布液CU-1として用いた。

B-1はメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルメタクリレート及びメタクリル酸の共重合体で共重合組成比（モル比）＝55／30／10／5、重量平均分子量＝10万、 $T_g \doteq 70^{\circ}\text{C}$ である。

B-2はスチレンとアクリル酸の共重合体で共重合組成比（モル比）＝65／35、重量平均分子量＝1万、 $T_g \doteq 100^{\circ}\text{C}$ である。

力学特性制御層用塗布液組成（％）

バインダー（B-1）	5. 89
バインダー（B-2）	13. 74
BPE-500（新中村化学（株）製）	9. 20
メガファックF-780-F（大日本インキ化学工業（株）製）	0. 55
メタノール	11. 22
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	6. 43
メチルエチルケトン	52. 97

[0548] ＜配向層用塗布液AL-1の調製＞

下記の組成物を調製し、孔径30 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、配向層用塗布液AL-1として用いた。

配向層用塗布液組成（％）

ポリビニルアルコール（PVA205、クラレ（株）製）	3. 21
ポリビニルピロリドン（Luvitec K30、BASF社製）	1. 48
蒸留水	52. 10
メタノール	43. 21

[0549] ＜位相差層用塗布液LC-1の調製＞

下記の組成物を調製後、孔径0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、位相差層用塗布液LC-1として用いた。

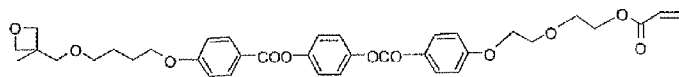
I-22は2つの反応性基を有する液晶化合物であり、2つの反応性基の片方はラジカル性の反応性基であるアクリル基、他方はカチオン性の反応性基であるオキセタニル基である。

位相差層用塗布液組成 (%)

棒状液晶 (I-22)	32.59
水平配向剤 (LC-1-2)	0.02
カチオン系光重合開始剤 (CPI100-P、サンアプロ株式会社製)	0.66
重合制御剤 (IRGANOX1076、 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)	0.07
メチルエチルケトン	66.66

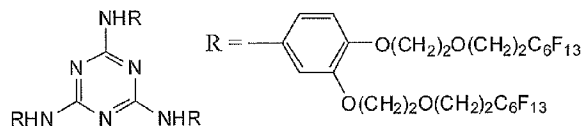
[0550] [化110]

I-22



[0551] [化111]

水平配向剤 (LC-1-2)



[0552] (ラジカル重合開始剤供給層用塗布液AD-1の調製)

下記の組成物を調製後、孔径0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、ラジカル重合開始剤供給層用塗布液AD-1として用いた。

B-3はベンジルメタクリレート、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル

の共重合体で共重合組成比（モル比）＝35.9／22.4／41.7、重量平均分子量＝3.8万である。

RPI-1としては2-トリクロロメチル-5-（p-スチリルスチリル）-1,3,4-オキサジアゾールを用いた。

[0553]

ラジカル重合開始剤供給層用塗布液組成（質量％）

バインダー（B-3）	8.05
KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）	4.83
ラジカル光重合開始剤（RPI-1）	0.12
ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.002
メガファックF-176PF（大日本インキ化学工業（株）製）	0.05
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	34.80
メチルエチルケトン	50.538
メタノール	1.61

[0554] <パターンニングされた位相差層の作製>

厚さ75 μ mのポリイミドフィルム仮支持体の上に、ワイヤーバーを用いて順に、剥離層用塗布液CU-1、配向層用塗布液AL-1を塗布、乾燥した。乾燥膜厚はそれぞれ14.6 μ m、1.6 μ mであった。次いで、ワイヤーバーを用いて位相差層用塗布液LC-1を塗布、膜面温度90℃で2分間乾燥して液晶相状態とした後、空気下にて160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を照射してその配向状態を固定化して厚さ3.2 μ mの位相差層を形成した。この際用いた紫外線の照度はUV-A領域（波長320nm～400nmの積算）において100mW/cm²、照射量はUV-A領域において80mJ/cm²であった。さらに、位相差層上にラジカル重合開始剤供給層用塗布液AD-1を塗布、乾燥して1.2 μ mのラジカル重合開始剤供給層を形成した後、ミ

カサ社製M-3L露光装置とフォトマスクIを用いて露光量 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ でパターン露光を行った。その後 230°C のクリーンオーブンで1時間のベークを行うことにより未露光部分を等方相で熱固定化し、パターニングされた $1/2$ 波長層を作製した。該パターニングされた $1/2$ 波長層の、測定波長 550 nm における露光部の面内レターデーションは 275 nm ($1/2$ 波長)であり、未露光部の面内レターデーションは 0 nm であった。

[0555] (立体画像用印画紙の作製)

<パターニングされた位相差層と直線偏光層の積層>

前記パターニングされた位相差層の表面(即ち重合開始剤供給層の表面)に粘着シートをつけ、前記直線偏光層に貼り合せた後、ポリイミドフィルム仮支持体及び剥離層を剥離した。この際、図15(b)に示すように、位相差層の第2のドメインの遅相軸bが直線偏光層の偏光軸cと 45° の角度をなすように貼り付けた。

[0556] <画像受像層の作製>

前記直線偏光層の位相差層の反対に位置するセルロースアセテート保護フィルム表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設けた。さらに下記組成の中間層Aをバーコーターにより塗布し乾燥した後、引き続いて下記組成の受容層Aをバーコーターにより塗布し乾燥させた。バーコーター塗布は 40°C で行い、乾燥は各層 50°C で16時間行った。それぞれの乾燥時の塗布量が中間層A: $1.0\text{ g}/\text{m}^2$ 、受容層A: $3.0\text{ g}/\text{m}^2$ となるように塗布を行った。

[0557] <中間層A>

ポリエステル樹脂(バイロン200、商品名、東洋紡(株)製) 10質量部

蛍光増白剤 1質量部

(Uvitex OB、商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

酸化チタン 30質量部

メチルエチルケトン／トルエン（質量比 1／1） 90 質量部

[0558] <受容層 A>

ポリエステル樹脂 100 質量部

（特開平 2-265789 号公報の実施例 2-1 に記載の樹脂）

アミノ変性シリコーン 5 質量部

（信越化学工業（株）社製、商品名、X-22-3050C）

エポキシ変性シリコーン 5 質量部

（信越化学工業（株）社製、商品名、X-22-300E）

メチルエチルケトン／トルエン（質量比 1／1） 400 質量部

[0559] <立体画像用印画紙>

上記通りにして、図 16 と同様の構成（但し、画像受像層 22 が、中間層 A と受容層 A との積層体であり、中間層 A が保護層 14 a 側に配置された積層体である）の立体画像用印画紙を作製した。即ち、直線偏光層 24 の表面裏面に、各々、セルロースアセテート保護フィルム（14 a、14 b）が積層されており、さらに、観察者の視認側には、粘着層 17、開始剤層 30、パターンニングされた位相差層 26、及び配向層 25 が積層されており、且つ反対側には、中間層 A 及び受容層 A との積層体である画像受像層 22 が配置されている、立体画像用印画紙を製造した。

[0560] （立体画像用インクシートの作製）

厚さ 6.0 μm のポリエステルフィルム（ルミラー、商品名、（株）東レ製）を基材フィルムとして用いた。そのフィルム背面側に耐熱スリップ層（厚み 1 μm ）を形成し、かつ表面側に下記組成のイエロー、マゼンタ、シアン組成物を、それぞれ単色に塗布（乾膜時の塗布量 1 g/ m^2 ）した。

イエロー組成物

染料（マクロレックスイエロー 6 G、商品名、バイエル社製） 5.5 質量部

ポリビニルブチラル樹脂 4.5 質量部

（エスレック B X-1、商品名、積水化学工業（株）製）

メチルエチルケトン／トルエン（質量比 1／1）	90 質量部
マゼンタ組成物	
マゼンタ染料（ディスパーズレッド 60）	5.5 質量部
ポリビニルブチラル樹脂	4.5 質量部
（エスレック B X-1、商品名、積水化学工業（株）製）	
メチルエチルケトン／トルエン（質量比 1／1）	90 質量部
シアン組成物	
シアン染料（ソルベントブルー 63）	5.5 質量部
ポリビニルブチラル樹脂	4.5 質量部
（エスレック B X-1、商品名、積水化学工業（株）製）	
メチルエチルケトン／トルエン（質量比 1／1）	90 質量部

[0561] [立体画像印刷物の作製]

（右眼用及び左眼用画像形成）

前記インクシート及び前記印画紙を、日本電産コパル社製昇華型プリンター DPB1500（商品名）に装填可能なように加工し、高速プリントモードで右眼用画素はパターニングされた 1／2 波長層の右眼用部分に位置決めして画像を出力し、左眼用画素はパターニングされた位相差層の左眼用部分に位置決めして画像を出力し、立体画像印刷物を作製した。この際、右眼用画素が R_e が 1／2 波長の第 2 のドメインに相当する部分に形成されている場合、左眼用画素は R_e が 0 nm の第 1 のドメインに相当する部分に形成れて、一方、右眼用画素が R_e が 0 nm の第 1 のドメインに相当する部分に形成されている場合、左眼用画素は R_e が 1／2 波長である第 2 のドメインに相当する部分に形成した。

[0562] [立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。なお、偏光メガネは、左眼用直線偏光フィルタ及び右眼用直線偏光フィルタから構成されており、各々の直線偏光フィルタは、その偏光軸が直交してい

るものを使用した。

[0563] 14. 実施例2-2

[立体画像用印画紙の作製]

(画像受像層の作製)

実施例2-1で作製した直線偏光層の保護層の表面にコロナ放電処理を行った後、下記画像受像層形成液と下記PAC液とを、それぞれ183 g/m²、11.4 g/m²の塗布量となるようにインラインブレンド後、エクストルージョンダイコーターで塗布を行った。その後、冷風乾燥機にて5℃、相対湿度30%（風速3～8 m/sec）で5分処理後、更に25℃相対湿度25%（風速3～8 m/sec）の乾燥風で20分間乾燥させた。これにより、保護層上に乾燥膜厚30 μmの画像受像層を形成した。

[0564] <画像受像層形成液>

下記の「シリカ分散液」の組成に従って、イオン交換水にジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体（シャロールDC902P）を混合した液にシリカ微粒子を混合し、更に、ジルコゾールZA-30を添加したスラリーを、（株）スギノマシン社製、アルティマイザーで、170 MPaで分散し、メジアン径（平均粒子径）120 nmのシリカ分散液を調製した。

上記のシリカ分散液に下記「画像受像層形成液」の組成に従いイオン交換水、7.5%ホウ酸液、SC-505、ポリビニルアルコール溶解液、スーパーフレックス650-5を順次添加混合し、画像受像層形成液を調製した。

[0565] <シリカ分散液>

- | | |
|-------------------------------|---------|
| (1) 気相法シリカ微粒子 | 15.0質量部 |
| (日本アエロジル(株)製 AEROSIL 300SF75) | |
| (2) イオン交換水 | 82.9質量部 |
| (3) シャロールDC-902P (51.5%溶液) | 1.31質量部 |
| (第一工業製薬(株)製 分散剤) | |
| (4) 酢酸ジルコニル | 0.81質量部 |

(第一稀元素化学工業(株)製 ジルコゾールZ A-30 (50%溶液))

[0566] <画像受像層形成液>

- | | |
|---|---------|
| (1) シリカ分散液 | 59.5質量部 |
| (2) イオン交換水 | 7.8質量部 |
| (3) 7.5%ホウ酸液(架橋剤) | 4.4質量部 |
| (4) ジメチルアミン・エピクロルヒドリン・ポリアルキレンポリアミン重縮合物
(50%溶液)(ハイモ(株)製 SC-505) | 0.1質量部 |
| (5) 下記ポリビニルアルコール溶解液 | 26.0質量部 |
| (6) カチオン変性ポリウレタン
(第一工業製薬(株)製 スーパーフレックス650-5 (25%液)) | 2.2質量部 |

[0567] <ポリビニルアルコール溶解液>

- | | |
|---|----------|
| (1) ポリビニルアルコール
(日本酢ビ・ポバール(株)製 JM-33、鹼化度94.3mol%、
重合度3300) | 6.96質量部 |
| (2) ポリオキシエチレンラウリルエーテル
(花王(株)製 界面活性剤 エマルゲン109P) | 0.23質量部 |
| (3) ジエチレングリコールモノブチルエーテル
(協和発酵(株)製 ブチセノール20P) | 2.12質量部 |
| (4) イオン交換水 | 90.69質量部 |

[0568] <PAC液>

- | | |
|---|-------|
| (1) 塩基度83%のポリ塩化アルミニウム水溶液
(大明化学工業(株)製 アルファイン83) | 20質量部 |
| (2) イオン交換水 | 80質量部 |

[0569] (立体画像用印画紙)

この様にして、図 16 に示す構成と同様の構成の立体画像用印画紙を製造した。直線偏光層 24 の表面裏面に、各々、セルロースアセテート保護フィルム (14a、14b) が積層されており、さらに、観察者の視認側には、光配向膜 25 及びパターンニングされた位相差層 26 が積層されており、且つ反対側には、無機微粒子と水溶性高分子を含有する組成物からなる画像受像層 22 が配置されている、立体画像用印画紙を製造した。

[0570] [立体画像印刷物の作製]

左右二系統の撮影レンズを備えたデジタルカメラで撮影した、右眼用データ及び左眼用データを、各々、デジタルデータに変換したのち、インクジェット用インクをピエゾ方式のインクジェットヘッドを用いて、実施例 2-2 で得られた立体画像用印画紙の画像受像層に打滴し、右眼用画素及び左眼用画素を作製した。右眼用画素はパターンニングされた位相差層の右眼用部分に位置決めして画像を出力し、左眼用画素はパターンニングされた位相差層の左眼用部分に位置決めして画像を出力した。

[0571] [立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0572] 15. 実施例 2-3

[立体画像用印画紙の作製]

(直線偏光層の作製)

実施例 2-1 で作製した保護層の表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の 4% 水溶液を、12 番バーで塗布を行い、80℃で 5 分間乾燥させた。その後に、400rpm で 3 往復ラビング処理を行い、ラビング配向膜付保護層を作製した。

[0573] クロロホルム 99 質量部に下記構造のイエローアゾ色素 A2-3 (一般式 (II) の化合物) 0.24 質量部、下記構造のマゼンタアゾ色素 A-46 (一般式 (I) の化合物) 0.33 質量部、下記構造のシアンアゾ色素 A3-1 (一般式 (III) の化合物) 0.37 質量部、及び下記構造のスクア

した。

ポリビニルアルコール（PVA205（商品名、クラレ（株）製）3.2質量部、ポリビニルピロリドン（PVP K-30（商品名、日本触媒（株）製）1.5質量部、メタノール44質量部、水56質量部を添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルタで濾過して酸素遮断層用塗布液を調製した。

[0579]（酸素遮断層の作製）

前記記載の、直線偏光層の上層に、前記酸素遮断層用塗布液を塗布し、100℃で2分間乾燥し酸素遮断層を作製した。酸素遮断層の厚さは1 μm であり、正面Reは0nmであった。

[0580]（透明樹脂硬化層用塗布液の調製）

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して透明樹脂硬化層塗布液とした。

トリメチロールプロパントリアクリレート（ビスコート#295（商品名、大阪有機化学（株）製）7.5質量部に、質量平均分子量15000のポリ（グリシジルメタクリレート）2.7質量部、メチルエチルケトン7.3質量部、シクロヘキサノン5.0質量部及び光重合開始剤（イルガキュア184（商品名）、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）0.5質量部を添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルタで濾過して透明樹脂硬化層用の塗布液を調製した。

[0581]（透明樹脂硬化層用塗布液の作製）

前記酸素遮断層の上層に、該透明樹脂硬化層用塗布液を塗布し、100℃で2分間乾燥した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度100ppm以下）5Jの紫外線を照射して重合し、直線偏光層（層厚0.4 μm ）の表面に、層厚1 μm の酸素遮断層、層厚2 μm の透明樹脂硬化層が順次積層された積層体を作製した。透明樹脂硬化層の正面Reは0nmであった。

[0582]（パターンニングされた位相差層の作製）

前記透明樹脂硬化層の上層に、実施例2-1と同様の方法でパターンニング

された位相差層を含む積層体を積層した。

[0583] (画像受像層の作製)

直線偏光層と反対側の保護層の表面に、実施例 2-2 と同様の方法で画像受像層を形成した

[0584] (立体画像用印画紙の作製)

この様にして、図 16 に示す構成と同様（但し、保護層 14a と直線偏光層との間に配向膜が配置され、また保護層 14b が、酸素遮断層及び透明樹脂硬化層の積層体である）の構成の立体画像用印画紙を製造した。塗布型直線偏光層 24 の一方の表面に、配向膜付きセルロースアセテート保護フィルム（14a）、及び他方の表面に酸素遮断層と透明硬化樹脂層の積層体（14b）が配置されており、さらに、観察者の視認側には、パターンング位相差層 26 及びその形成に利用された配向層 25 及び開始剤層 30 を有し、且つ反対側には、無機微粒子と水溶性高分子を含有する組成物からなる画像受像層 22 が配置されている、立体画像用印画紙を製造した。

[0585] [立体画像印刷物の作製]

実施例 2-2 と同様の方法で右眼用画素及び左眼用画素を作製した。

画像を形成した後、画像受像層の上層に、アルミ反射層を積層し、図 17 に示すのと同様の立体画像印刷物を製造した。

[0586] [立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0587] 16. 実施例 2-4

[立体画像用印画物の作製]

保護層作製時の添加剤溶液 B から添加剤 B1（Re 低下剤）、及び添加剤 B2（波長分散制御剤）を除いた以外は、実施例 2-1 と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの保護層（セルロースアセテート保護フィルム）の厚みは 200 μm であり、550 nm における Re 値は 15 nm、Rth は 85 nm であった。

[立体画像の観察]

観察者が偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ立体画像は観察可能であったが、該保護層の高い R_e により、若干のゴースト像が認識されてしまった。

[0588] 17. 実施例2-5

[立体画像用印刷物の作製]

アルミ反射層を積層しない以外は、実施例2-3と同様に立体画像用印刷物を作製した。

[立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた位相差層の 0° の方向（図4に示す偏光軸 c の方向）に 30° 傾けて観察したところ、若干のクロストークが認識されるものの、立体画像を観察することができた。

一方、実施例2-1の立体画像印刷物を同様に傾けて観察したところ、大きなクロストークを生じ、立体画像として認識することはできなかった。

前記立体画像印刷物は、塗布型偏光膜が薄膜であっても偏光機能を発現できるため、パターンニングされた位相差層と画像受像層の間が約 $60\mu\text{m}$ と短くなっているのに対し、実施例2-1の立体画像印刷物は、偏光膜が延伸型のヨウ素偏光膜であるため、塗布型偏光膜に比べて厚膜であり、そのため、パターンニングされた位相差層と画像受像層の間が約 $140\mu\text{m}$ 離れており、傾けた際により大きな視差を生じる。そのため、大きなクロストークが発生したと考えられる。

[0589] 18. 実施例2-6

[立体画像用印刷物の作製]

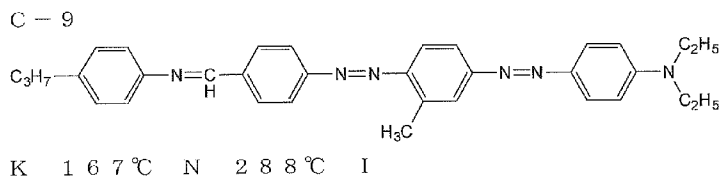
直線偏光層作製時の直線偏光層用組成物を、下記組成に変更した以外は、実施例2-3と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの直線偏光層

の厚みは0.4 μm であり、二色比は37であった。

[0590] <直線偏光層用組成物>

- | | |
|------------------|--------|
| (1) イエローアゾ色素A2-3 | 0.2質量部 |
| (2) マゼンタアゾ色素C-9 | 0.4質量部 |
| (3) シアンアゾ色素A3-1 | 0.4質量部 |
| (4) クロロホルム | 99質量部 |

[0591] [化116]



[0592] [立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0593] 19. 実施例2-7

[立体画像用印画物の作製]

直線偏光層作製時の直線偏光層用組成物を、下記組成に変更した以外は、実施例2-3と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの直線偏光層の厚みは0.4 μm であり、二色比は30であった。

[0594] <直線偏光層用組成物>

- | | |
|-------------------|---------|
| (1) イエローアゾ色素A2-3 | 0.15質量部 |
| (2) マゼンタアゾ色素C-9 | 0.30質量部 |
| (3) シアンアゾ色素A3-1 | 0.15質量部 |
| (4) シアンアゾ色素A4-120 | 0.40質量部 |
| (4) クロロホルム | 99質量部 |

[0595] [立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0596] 20. 実施例2-8

[立体画像用印画物の作製]

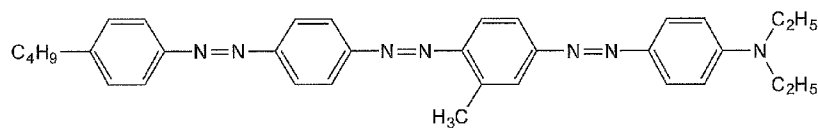
直線偏光層作製時の直線偏光層用組成物を、下記組成に変更した以外は、実施例 2-3 と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの直線偏光層の厚みは $0.8 \mu\text{m}$ であり、二色比は 7:1 であった。

[0597] <直線偏光層用組成物>

- | | |
|-------------------|---------|
| (1) マゼンタアゾ色素 A-16 | 1.2 質量部 |
| (2) マゼンタアゾ色素 B-4 | 0.8 質量部 |
| (3) クロロホルム | 9.8 質量部 |

[0598] [化117]

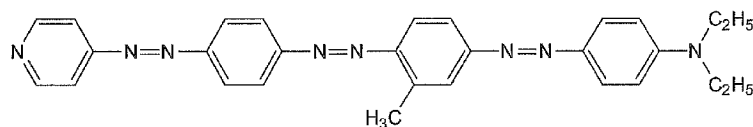
A-16



K 137°C N 266°C I

[化118]

B-4



K 235°C N 240°C I

[0599] [立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

[0600] 2.1. 実施例 2-9

実施例 2-1 で作製したパターンニングされた位相差層の表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の 4% 水溶液を、12 番バーで塗布を行い、80°C で 5 分間乾燥させた。その後に、位相差層の第 2 のドメインの遅相軸 b と 45° の角度をなすように 400 rpm で 3 往復ラビング処理を行い、ラビング配向膜付パターンニングされた位相差層を作製した。

[0601] 次に、実施例 2-3 で調製した直線偏光層用塗布液を前記ラビング配向膜上に塗布し、室温で自然乾燥して直線偏光層を作製した。得られた直線偏光

層の厚さは $0.4\mu\text{m}$ であり、二色比は4.2であった。また、位相差層の第2のドメインの遅相軸bは、直線偏光層の偏光軸cと 45° の角度をなしていた。

[0602] 次に、実施例2-3と同様の手順にて、酸素遮断層及び透明樹脂硬化層を順次積層した。酸素遮断層及び透明樹脂硬化層の層厚は、それぞれ、 $1\mu\text{m}$ 及び $2\mu\text{m}$ であった。また、各々の層の正面Reは、いずれも0nmであった。

[0603] 前記透明樹脂硬化層の表面に、実施例2-3と同様の方法で画像受像層を形成した後、実施例2-3と同様の方法で立体画像印刷物を作製した。なお、アルミ反射層は積層しなかった。

[0604] [立体画像の観察]

観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が直線偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた位相差層の 0° の方向（図4に示す偏光軸cの方向）に 30° 傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、塗布型偏光膜が薄膜で偏光機能を発現でき、パターンニングされた位相差層と画像受像層の間が $5\mu\text{m}$ 以下と極めて短くなっているため、クロストークが発生しないと考えられる。

[0605] 2.2. 実施例2-10

[立体画像用画像受像フィルムの作製]

(画像受像層の作製)

下記組成中の(1)沈降法シリカ微粒子と(2)イオン交換水と(3)「シャロールDC-902P」と(4)「ZA-30」とを混合し、超音波分散機〔(株)エスエムテ製〕を用いて分散させた後、得られた分散液を 45°C に加熱して20時間保持した。その後これに、(5)ホウ酸と(6)ポリビニルアルコール溶解液と(7)スーパーフレックス650と(8)エタ

ノールとを30℃下で加え、画像受像層用塗布液Aを調製した。

[0606] <画像受像層用塗布液Aの組成>

- | | |
|---|-------|
| (1) 沈降法シリカ微粒子（無機微粒子） | 10.0部 |
| (P-78A（粒径7.7μm）とP-604（粒径0.64μm）とを75：25〔質量比〕にて混合；いずれも水澤化学工業（株）製；以下、シリカ微粒子という。) | |
| (2) イオン交換水 | 62.8部 |
| (3) シャロールDC-902P（51.5%水溶液） | 0.87部 |
| (分散剤、第一工業製薬（株）製) | |
| (4) ZA-30（酢酸ジルコニル） | 0.54部 |
| (第一稀元素化学工業（株）製) | |
| (5) ホウ酸（架橋剤） | 0.44部 |
| (6) ポリビニルアルコール（水溶性樹脂）溶解液 | 34.9部 |

—組成—

- | | |
|---|-------|
| ・PVA-235 | 2.43部 |
| (鹼化度88%、重合度3500（株）クラレ製) | |
| ・ポリオキシエチレン라우リルエーテル | 0.08部 |
| (エマルゲン109P（10%水溶液）、HLB値13.6、花王（株）製；界面活性剤) | |
| ・ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 0.74部 |
| (ブチセノール20P、協和発酵（株）製) | |
| ・イオン交換水 | 31.0部 |
| (7) スーパーフレックス650（25%水分散液） | 2.47部 |
| (第一工業製薬（株）製) | |
| (8) エタノール | 1.3部 |

[0607] 表面がゼラチンで下塗りされた、厚み175μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの下塗り面に、上記より得た画像受像層用塗布液Aを塗布量が204ml/m²となるように塗布した。このとき、8質量%のポ

リ塩化アルミ水溶液（アルファイン 83；大明化学工業（株）製）を画像受像層用塗布液 A に予め、塗布量が 12.0 ml/m^2 となるように塗布直前に混合しておいた。

- [0608] 塗布後、熱風乾燥機にて 80°C （風速 $3 \sim 8 \text{ m/秒}$ ）にて塗布膜の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。この間、塗布膜は恒率乾燥を示した。そして、この塗布膜を、減率乾燥を示す前に下記組成の塩基性溶液 C に 3 秒浸漬し、塗布膜上にその 13 g/m^2 を付着させ、更に 80°C 下で 10 分間乾燥させた。

以上のようにして、乾燥層厚 $33 \mu\text{m}$ の立体画像用画像受像フィルムを作製した。

<塩基性溶液 C の組成>

- | | |
|---|--------|
| (1) ホウ酸 | 0.65 部 |
| (2) 炭酸ジルコニルアンモニウム | 2.5 部 |
| (ジルコゾール AC-7 (28% 水溶液)、第一稀元素化学工業 (株) 製) | |
| (3) 炭酸アンモニウム (一級；関東化学 (株) 製) | 3.5 部 |
| (4) イオン交換水 | 63.3 部 |
| (5) ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤) | 30.0 部 |
| (花王 (株) 製、エマルゲン 109P (2% 水溶液)、HLB 値 13.6) | |

- [0609] [立体画像用画像受像フィルムへの印字]

左右二系統の撮影レンズを備えたデジタルカメラで撮影した、右眼用データ及び左眼用データを、各々、デジタルデータに変換したのち、インクジェット用インクをピエゾ方式のインクジェットヘッドを用いて、上記立体画像用画像受像フィルムの画像受像層に打滴し、右眼用画素及び左眼用画素を作製した。右眼用画素及び左眼用画素は、 $254 \mu\text{m}$ ごとに交互に入れ替えた横ストライプ形状として画像を出力した。

- [0610] [立体画像用印刷物の作製]

< 1 / 2 波長層の作製 >

実施例 2 - 1 で作製したセルロースアセテート保護フィルム表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA 103」の 4 % 水溶液を、12 番バーで塗布を行い、80℃で 5 分間乾燥させた。その後に、400 rpm で一方方向に 1 往復、ラビング処理を行い、ラビング配向層付透明支持体を作製した。なお、配向層の厚みは 0.9 μm であった。

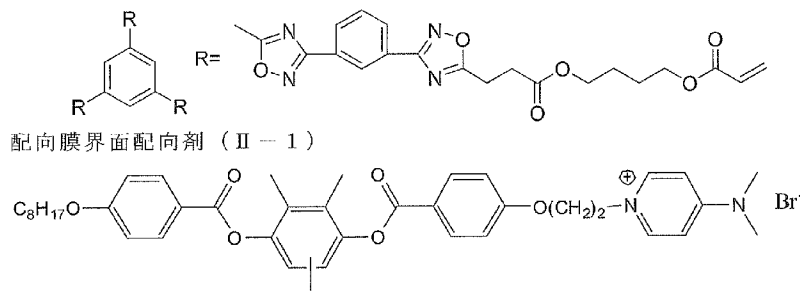
[0611] 下記組成の位相差層形成用組成物を調製後、孔径 0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、1 / 2 波長用塗布液として用いる。該塗布液を塗布、膜面温度 80℃で 1 分間乾燥して液晶相状態とし均一配向させた後、室温まで冷却した。次に、横ストライプ幅 254 μm のマスクを 1 / 2 波長層用塗布液を塗布した基板上に配置し、空気下にて 20 mW / cm^2 の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を 5 秒間照射して、その配向状態を固定化することにより第 1 位相差領域を形成した。続いて、膜面温度 140℃まで昇温し、一旦等方相にした後、20 mW / cm^2 で 20 秒間全面照射して、その配向状態を固定化することにより第 2 位相差領域を形成した。この様にしてパターンング 1 / 2 波長層を作製した。膜厚は、1.6 μm であり、チルト角は、ほぼ 90° であり、測定波長 550 nm における第 1 位相差領域の R_e は 275 nm であり、保護層との R_{th} の合計は -80 nm であり、第 2 位相差領域の R_e は 0 nm であり、 R_{th} は 0 nm であった。

[0612] < 位相差層形成用組成物 >

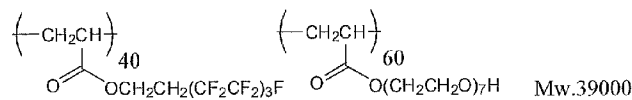
ディスコティック液晶 E-1	100 質量部
配向膜界面配向剤 (I I-1)	1.0 質量部
空気界面配向剤 (P-1)	0.4 質量部
光重合開始剤	3.0 質量部
(イルガキュア 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製)	
増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）	1.0 質量部
メチルエチルケトン	300 質量部

[0613] [化119]

ディスコティック液晶 E-1



空気界面配向剤 (P-1)



[0614] <直線偏光層の作製>

厚さ $80\ \mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で5倍に延伸し、乾燥して厚さ $30\ \mu\text{m}$ の直線偏光層を得た。

[0615] <パターンング1/2波長層と直線偏光層との積層>

上記のパターンング1/2波長層の1/2波長層側に偏光層がくるように粘着剤で貼り付け、更に偏光層のもう一方の側に実施例2-1で作製したセルロースアセテート保護フィルムをアルカリケン化処理を行った後、粘着剤を塗設してから貼り合わせ、パターンング1/2波長層と偏光層を積層した。なお、直線偏光層の偏光軸が、パターンング1/2波長層の遅相軸と、 45° となるように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは $16\ \mu\text{m}$ であった。

[0616] <直線偏光層と立体画像用画像受像フィルムとの積層>

上記で作製したパターンング1/2波長層付直線偏光層を、粘着剤を用いて立体画像用画像受像フィルムと貼り合わせた。なお貼合は、パターンング1/2波長層のストライプと立体画像用画像受像フィルムに印字したストライプが一致するように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは $16\ \mu\text{m}$ であった。

この様にして、図8に示す構成と同様の立体画像印刷物を得た。

[0617] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた位相差層の 0° の方向（図4に示す偏光軸cの方向）に 30° 傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング1/2波長層と画像受像層の距離dは $122\mu\text{m}$ であり、パターン幅pは $254\mu\text{m}$ であり、 d/p は0.48であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0618] 23. 実施例2-11

[立体画像用印画紙の作製]

実施例2-10と同様の方法にて、立体画像用画像受像フィルムを作製した後、同様に印字を行った。

[0619] [立体画像用印刷物の作製]

<1/2波長層の作製>

実施例2-10で作製したラビング配向層付透明支持体に、実施例2-10で作製した1/2波長用塗布液を塗布、膜面温度 80°C で1分間乾燥して液晶相状態とし均一配向させた後、室温まで冷却した。次に、横ストライプ幅 $254\mu\text{m}$ のマスクを1/2波長層用塗布液を塗布した基板上に配置し、空気下にて $20\text{mW}/\text{cm}^2$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を5秒間照射して、その配向状態を固定化することにより第1位相差領域を形成した。続いて、エタノール溶液で未照射を洗浄除去することによりパターンニング1/2波長層を作製した。膜厚は、 $1.6\mu\text{m}$ であり、チルト角は、ほぼ 90° であり、測定波長 550nm における第1位相差領域の R_e は 275nm であり、保護層との R_{th} の合計は -80nm であり、洗浄領域（第2位相差領域）の R_e は 0nm であり、 R_{th} は 0nm であった。

[0620] <直線偏光層の作製>

厚さ $80\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で5倍に延伸し、乾燥して厚さ $30\mu\text{m}$ の直線偏光層を得た。

[0621] <パターンニング 1 / 2 波長層と直線偏光層との積層>

上記のパターンニング 1 / 2 波長層の 1 / 2 波長層側に偏光層がくるように粘着剤で貼り付けパターンニング 1 / 2 波長層と偏光層を積層した。なお、直線偏光層の偏光軸が、パターンニング 1 / 2 波長層の遅相軸と 45° となるように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは $16\ \mu\text{m}$ であった。

[0622] <直線偏光層と立体画像用画像受像フィルムとの積層>

上記で作製したパターンニング 1 / 2 波長層付直線偏光層を、粘着剤を用いて立体画像用画像受像フィルムと貼り合わせた。なお貼合は、パターンニング 1 / 2 波長層のストライプと立体画像用画像受像フィルムに印字したストライプが一致するように貼合せを行い、粘着剤層の厚みは $16\ \mu\text{m}$ であった。

この様にして、図 9 に示す構成と同様の立体画像印刷物を得た。

[0623] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた 1 / 2 波長層の 0° の方向（図 4 に示す偏光軸 c の方向）に 30 度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング 1 / 2 波長層と画像受像層の距離 d は $62\ \mu\text{m}$ であり、パターン幅 p は $254\ \mu\text{m}$ であり、 d/p は 0.24 であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0624] 2.4. 比較例 2-1

画像受像層 22 を形成しなかった以外は、実施例 2-2 で作製したのと同様の構成の積層体を作製した。

直線偏光層のパターンニングされた位相差層と反対側に積層されたセルロースアセテート保護フィルムの表面に、実施例 2-1 と同様に感熱転写法で、及び実施例 2-2 と同様にインクジェット法で画像を形成したが、形成された画像濃度は低く、またセルロースアセテートフィルム上で色素が移動して

しまい、所望の画像を形成できなかった。その結果、直線偏光メガネを装着して観察しても、立体画像として認識することはできなかった。

[0625] 25. 実施例3-1

<立体画像用リバーサルフィルムの準備>

リバーサルフィルム（富士フィルム社製フジクローム ベルビア50）を準備した。

左右二系統の撮影レンズを備えたデジタルカメラ（富士フィルム社製 FinePix Real 3D W1）を用いて、右眼用画像及び左眼用画像を作成した。次に、3D画像作成用ソフト（ストライパー）を用いて右眼用画像及び左眼用画像を200 μ mごとに交互に入れ替えた画像を作成した。最後に、上記準備した市販のリバーサルフィルムに、該画像データをライトジェット2080（解像度：1016 dpi、リバーサル（RDPIII））により出力し、3次元立体写真用透明画像（有効画面サイズ 178mm x 232mm）を得た。

[0626] <1/4波長層の作製>

[ラビング配向膜付透明支持体の作製]

市販のセルロールアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士フィルム（株）製、Re（550）は3nm、|Rth（630）|は50nm）の表面に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の4%水溶液を、12番バーで塗布を行い、80℃で5分間乾燥させた。その後に、400rpmで一方向に3往復、ラビング処理を行い、ラビング配向膜付支持体を作製した。なお、配向膜の膜厚は、0.9 μ mであった。

[0627] [パターンニング位相差層の作製]

下記組成の位相差層形成用組成物を調製後、孔径0.2 μ mのポリプロピレン製フィルタでろ過して、光学異方性層用塗布液として用いた。該塗布液を塗布し、膜面温度80℃で1分間乾燥して液晶相状態とし均一配向させた後、室温まで冷却した。次に、200 μ mピッチのストライプマスクを光学異方性層用塗布液を塗布した基板上に配置し、空気下にて20mW/cm²の

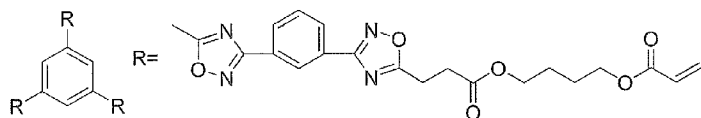
空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を5秒間照射して、その配向状態を固定化することにより第1位相差領域を形成した。続いて、膜面温度140℃まで昇温し、一旦等方相にした後、100℃まで降温し、その温度で1分間加熱して均一配向させた。室温まで冷却した後、20 mW/cm²で20秒間全面照射して、その配向状態を固定化することにより第2位相差領域を形成した。この様にしてパターンニング位相差板1を作製した。膜厚は、0.8 μmであった。

[0628] <位相差層形成用組成物>

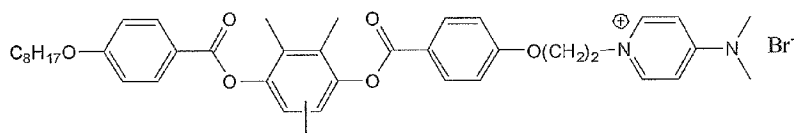
ディスコティック液晶E-1	100質量部
配向膜界面配向剤（II-1）	1.0質量部
空気界面配向剤（P-1）	0.4質量部
光重合開始剤	3.0質量部
（イルガキュア907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）	
増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）	1.0質量部
メチルエチルケトン	300質量部

[0629] [化120]

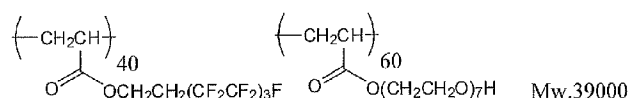
ディスコティック液晶 E-1



配向膜界面配向剂 (II-1)



空氣界面配向劑 (P-1)



[0630] パターニング位相差層を、第 1 位相差領域又は第 2 位相差領域のいずれか一方の遅相軸が、直交位に組合された 2 枚の偏光板のいずれか一方の偏光軸と平行になるように、偏光板の間に入れ、さらに、位相差 530 nm の鋭敏色板を、その遅相軸が偏光板の偏光軸と 45° の角度をなすように、位相差

層の上においた。次に、位相差層を $+45^\circ$ 回転させた状態、及び -45° 回転させた状態を偏光顕微鏡（NIKON製 ECLIPSE E600W POL）で観察した。 $+45^\circ$ 回転させた場合は、第1位相差領域の遅相軸と鋭敏色板の遅相軸が平行になっているため、位相差は 530nm よりも大きくなり、その色は青色に変化した。一方、第2位相差領域の遅相軸は鋭敏色板の遅相軸と直交しているため、位相差は 530nm よりも小さくなり、その色は黄色に変化した。 -45° 回転させた場合、逆の現象となった。これらの観察結果から、第1位相差領域及び第2位相差領域の面内遅相軸が直交していることを確認した。

[0631] [位相差板の評価]

作製したパターンニング位相差板1について、KOBRA-21ADH（王子計測器（株）製）を用いて前記方法に従って、配向膜界面のディスコティック液晶のチルト角（分子の円盤面の層面に対する角度）、空気界面のディスコティック液晶のチルト角、及び R_e 、 R_{th} をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。下記表中、垂直とは、チルト角 $70^\circ \sim 90^\circ$ を表す。また、パターンニング位相差板1について、KOBRA-21ADH（王子計測器（株）製）を用いて、前記方法に従って、第1及び第2位相差領域の面内遅相軸の方向を決定した。表1に、第1及び第2位相差領域の面内遅相軸の方向と配向膜のラビング方向の方向との関係を示す。

[表1]

表1.

	遅相軸 方向	チルト角		光学特性	
		配向膜側	空気界面	R_e	R_{th}
パターンニング位相差板1	直交	垂直	垂直	140nm	-38nm
	平行	垂直	垂直	140nm	-38nm

[0632] 表1に示す結果から、パターンニング位相差板1は、垂直配向状態に固定されたディスコティック液晶を含有し、面内遅相軸が直交した第1位相差領域と第2位相差領域を有する、 $1/4$ 波長板として機能する位相差板であることが理解できる。

[0633] [偏光板の作製]

厚さ $80\ \mu\text{m}$ のロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して厚さ $30\ \mu\text{m}$ の偏光膜を得た。

上記で作製したパターンニング位相差板1を粘着剤を用いて 45° で偏光板と貼り合わせた。さらに貼合時は、粘着剤を用いて、円偏光メガネをかけながらバックライトに照らして、パターンニング位相差板1、直線偏光層及びリバーサル画像を貼合した。粘着剤層の厚さは各々 $16\ \mu\text{m}$ であった。

この様にして、図19に示す構成の立体画像印刷物を得た。

[0634] (実装評価)

作製した立体画像印刷物を、図19に示す通り、バックライトに照らして、右眼用／左眼用の円偏光メガネを通して観察したところ、クロストークのない鮮明な立体画像を観察することができた。また、特に、奥行き感にも優れていた。

さらに、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた1／4波長層の 0° の方向（図2に示す偏光軸cの方向）に 30° 傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング1／4波長層と画像受像層の距離dは $62\ \mu\text{m}$ であり、パターン幅pは $200\ \mu\text{m}$ であり、 d/p は0.31であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0635] 26. 実施例3-2：光配向膜を利用した1／4位相差を利用した実施例

[立体画像用印画紙の作製]

<立体画像用リバーサルフィルムの準備>

リバーサルフィルム（富士フイルム社製フジクローム ベルビア50）を準備し、実施例3-1と同様にして、3D画像を形成した。

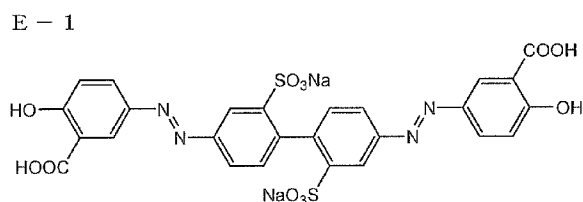
[0636] (1／4波長層の作製)

<光配向膜の作製>

直線偏光層の保護フィルム（厚さ $40\ \mu\text{m}$ 、正面 $R_e = 1\ \text{nm}$ ）の表面に、下記構造の光配向材料E-1 1%水溶液をスピコート塗布し、100

℃で1分間乾燥した。得られた塗布膜に、空気下にて 160 W/cm^2 の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を照射する。このとき、ワイヤーグリッド偏光子（Moxtek社製，ProFlux PPL02）を図13（a）に示すように、方向1にセットして、さらにマスクA（画像パターンを有す石英露光マスク）を通して、露光を行う。その後、図13（b）に示すように、ワイヤーグリッド偏光子を方向2にセットして、さらにマスクBを通して、露光を行う。露光マスク面と光配向膜の間の距離を $200\text{ }\mu\text{m}$ に設定する。この際用いる紫外線の照度はUV-A領域（波長 $380\text{ nm}\sim 320\text{ nm}$ の積算）において 100 mW/cm^2 、照射量はUV-A領域において 1000 mJ/cm^2 とする。

[0637] [化121]



[0638] <1/4波長層の作製>

下記の1/4波長層用組成物を調製後、孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルタでろ過して、1/4波長層用塗布液として用いる。該塗布液を塗布、膜面温度 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ で2分間乾燥して液晶相状態とした後、 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却して、空気下にて 160 W/cm^2 の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を照射して、その配向状態を固定化して、厚さ $1.3\text{ }\mu\text{m}$ の、直線偏光層の偏光軸に対して、遅相軸が、各々、 $\pm 45^{\circ}$ にパターンニングされた1/4波長層を作製する。得られた試料のチルト角は、ほぼ 1° であり、測定波長 550 nm における R_e は 138 nm であり、保護層との R_{th} の合計は 13 nm である。

[0639] <1/4波長層用組成>

棒状液晶 I - 27

100質量部

水平配向剤A

0.3質量部

光重合開始剤

3. 3 質量部

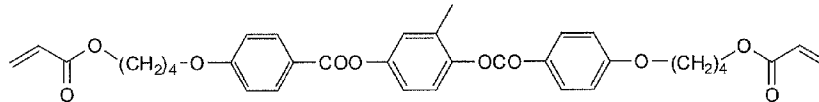
(イルガキュア 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)

増感剤 (カヤキュアー D E T X、日本化薬 (株) 製) 1. 1 質量部

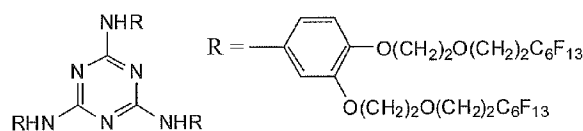
メチルエチルケトン 300 質量部

[0640] [化122]

棒状液晶 I - 27



水平配向剤 A



[0641] この様にして、作製した偏光板及びパターンング 1 / 4 波長層の積層体と、作製したリバーサル画像とを貼合し、図 19 に示す構成（但し、パターンング 1 / 4 波長層と偏光層との間には、粘着剤層は存在せず、光配向膜が配置されている構成）の立体画像印刷物を得た。

[0642] この立体画像印刷物を、観察者が円偏光メガネを介して観察した。この円偏光メガネは、左眼用円偏光フィルタ及び右眼用円偏光フィルタから構成されており、各々の円偏光フィルタは、直線偏光フィルタと 1 / 4 波長位相差フィルムが、その偏光軸と遅相軸が 45° の角度をなすように積層されており、且つ、左眼用と右眼用で、直線偏光フィルタの偏光軸が直交しているものを使用した。

観察された立体画像は、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像であり、特に奥行き感に優れていた。

さらに、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンングされた 1 / 4 波長層の 0° の方向（図 2 に示す偏光軸 c の方向）に 30 度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンング 1 / 4 波長層と画像受像層の距離 d は 86 μm であり、パターン幅 p は 200 μm であり、d / p は 0.43 で

あるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0643] 27. 実施例3-3

[立体画像用印画紙の作製]

<立体画像用リバーサルフィルムの準備>

リバーサルフィルム（富士フイルム社製フジクローム ベルビア50）を準備し、実施例3-1と同様にして、3D画像を形成した。

[0644] （保護層の作製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液Aを調製した。

<セルロースアシレート溶液A組成>

置換度2.86のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7.8質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3.9質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	300質量部
メタノール（第2溶媒）	54質量部
1-ブタノール	11質量部

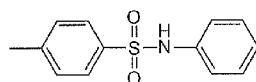
[0645] 別のミキシングタンクに、下記の組成物を投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、添加剤溶液Bを調製した。

<添加剤溶液B組成>

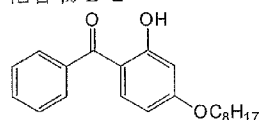
下記化合物B1（Re低下剤）	40質量部
下記化合物B2（波長分散制御剤）	4質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	80質量部
メタノール（第2溶媒）	20質量部

[0646] [化123]

化合物B1



化合物B2



[0647] <セルロースアセテート保護フィルムの作製>

セルロースアシレート溶液Aを477質量部に、添加剤溶液Bの40質量部を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。ドープを流延口から0℃に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率70質量%の場で剥ぎ取り、フィルムの巾方向の両端をピンテンター（特開平4-1009号の図3に記載のピンテンター）で固定し、溶媒含有率が3～5質量%の状態、横方向（機械方向に垂直な方向）の延伸率が3%となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚み60μmのセルロースアセテート保護フィルムを作製した。保護フィルムの正面Reは2.0nmであった。

[0648] （直線偏光層の作製）

セルロースアセテート保護フィルムを、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアシレート保護フィルムの表面をケン化した。

続いて、厚さ80μmのロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して直線偏光膜を得た。ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤として、アルカリけん化処理したセルロースアシレート保護フィルムを2枚用意して直線偏光膜を間にして貼り合わせ、両面がセルロースアシレート保護フィルムによって保護された直線偏光層を得た。この際、両側のセルロースアシレートフィルム保護フィルムの遅相軸が直線偏光膜の透過軸と平行になるように貼り付けた。

[0649] （パターンニングされた位相差層の作製）

<剥離層用塗布液CU-1の調製>

下記の組成物を調製し、孔径30μmのポリプロピレン製フィルタでろ過して、剥離層用塗布液CU-1として用いた。

B-1はメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルメタクリレート及びメタクリル酸の共重合体で共重合組成比（モル比）＝55／30／10／5、重量平均分子量＝10万、 $T_g \doteq 70^{\circ}\text{C}$ である。

B-2はスチレンとアクリル酸の共重合体で共重合組成比（モル比）＝65／35、重量平均分子量＝1万、 $T_g \doteq 100^{\circ}\text{C}$ である。

力学特性制御層用塗布液組成（％）

バインダー（B-1）	5. 89
バインダー（B-2）	3. 74
BPE-500（新中村化学（株）製）	9. 20
メガファックF-780-F（大日本インキ化学工業（株）製）	0. 55
メタノール	11. 22
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	6. 43
メチルエチルケトン	52. 97

[0650] <配向層用塗布液AL-1の調製>

下記の組成物を調製し、孔径30 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、配向層用塗布液AL-1として用いた。

配向層用塗布液組成（％）

ポリビニルアルコール（PVA205、クラレ（株）製）	3. 21
ポリビニルピロリドン（Luvitec K30、BASF社製）	1. 48
蒸留水	52. 10
メタノール	43. 21

[0651] <位相差層用塗布液 LC-1 の調製>

下記の組成物を調製後、孔径 0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、位相差層用塗布液 LC-1 として用いた。

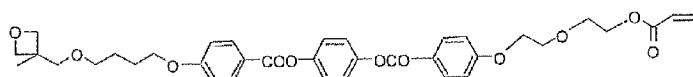
I-22 は 2 つの反応性基を有する液晶化合物であり、2 つの反応性基の片方はラジカル性の反応性基であるアクリル基、他方はカチオン性の反応性基であるオキセタニル基である。

 位相差層用塗布液組成 (%)

棒状液晶 (I-22)	32.59
水平配向剤 (LC-1-2)	0.02
カチオン系光重合開始剤 (CPI100-P、サンアプロ株式会社製)	0.66
重合制御剤 (IRGANOX1076、 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)	0.07
メチルエチルケトン	66.66

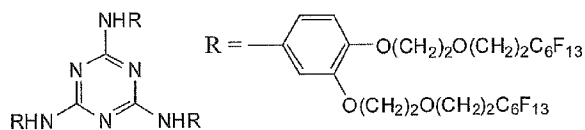
[0652] [化124]

I-22



[0653] [化125]

水平配向剤 (LC-1-2)



[0654] (ラジカル重合開始剤供給層用塗布液 AD-1 の調製)

下記の組成物を調製後、孔径 0.2 μm のポリプロピレン製フィルタでろ過して、ラジカル重合開始剤供給層用塗布液 AD-1 として用いた。

B-3はベンジルメタクリレート、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの共重合体で共重合組成比（モル比）＝35.9／22.4／41.7、重量平均分子量＝3.8万である。

RPI-1としては2-トリクロロメチル-5-（p-スチリルスチリル）1,3,4-オキサジアゾールを用いた。

[0655]

ラジカル重合開始剤供給層用塗布液組成（質量％）

バインダー（B-3）	8.05
KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）	4.83
ラジカル光重合開始剤（RPI-1）	0.12
ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.002
メガファックF-176PF（大日本インキ化学工業（株）製）	0.05
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	34.80
メチルエチルケトン	50.538
メタノール	1.61

[0656] <パターンニングされた位相差層の作製>

厚さ75 μ mのポリイミドフィルム仮支持体の上に、ワイヤーバーを用いて順に、剥離層用塗布液CU-1、配向層用塗布液AL-1を塗布、乾燥した。乾燥膜厚はそれぞれ14.6 μ m、1.6 μ mであった。次いで、ワイヤーバーを用いて位相差層用塗布液LC-1を塗布、膜面温度90℃で2分間乾燥して液晶相状態とした後、空気下にて160W/cm²の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて紫外線を照射してその配向状態を固定化して厚さ3.2 μ mの位相差層を形成した。この際用いた紫外線の照度はUV-A領域（波長320nm～400nmの積算）において100mW/cm²、照射量はUV-A領域において80mJ/cm²であった。さらに、位相差層上にラジカル重合開始剤供給層用塗布液AD-1

を塗布、乾燥して1.2 μm のラジカル重合開始剤供給層を形成した後、ミカサ社製M-3L露光装置とフォトマスクIを用いて露光量50 mJ/cm^2 でパターン露光を行った。その後、温度230°Cのクリーンオーブンで、1時間のベークを行うことにより未露光部分を等方相で熱固定化し、パターンニングされた1/2波長層を作製した。該パターンニングされた1/2波長層の、測定波長550 nm における露光部の面内レターデーションは275 nm （1/2波長）であり、未露光部の面内レターデーションは0 nm であった。

この様にして、直線偏光板とパターンニング1/2波長層との積層体を作製した。直線偏光板の吸収軸と、1/2波長のドメインの面内遅相軸とを45°で交差させて積層した。

[0657] [立体画像印刷物の作製]

作製した直線偏光板及びパターンニング1/2波長層の積層体と、作製したリバーサル画像とを貼合した。右眼用画素がReが1/2波長の第2のドメインに相当する部分に形成されている場合、左眼用画素はReが0 nm の第1のドメインに相当する部分に形成されて、一方、右眼用画素がReが0 nm の第1のドメインに相当する部分に形成されている場合、左眼用画素はReが1/2波長である第2のドメインに相当する部分に形成した。

この立体画像印刷物を、観察者が直線偏光メガネを介して観察した。観察された立体画像は、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像であり、特に奥行き感に優れていた。

[0658] 28. 実施例3-4

[立体画像用印刷物の作製]

保護層作製時の添加剤溶液Bから添加剤B1（Re低下剤）、及び添加剤B2（波長分散制御剤）を除いた以外は、実施例3-3と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの保護層（セルロースアセテート保護フィルム）の厚みは200 μm であり、550 nm におけるRe値は15 nm 、Rthは85 nm であった。

[0659] 立体画像の観察

観察者が偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ立体画像は観察可能であったが、該保護層の高い R_e により、若干のゴースト像が認識されてしまった。

[0660] 29. 実施例3-5

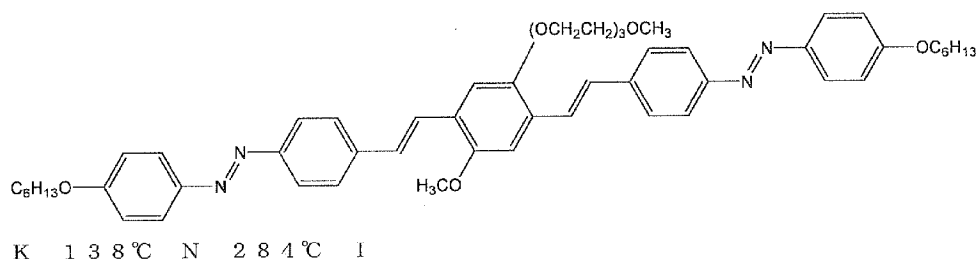
(直線偏光層の作製)

実施例3-1で作製したパターンニング位相差板1の支持体であるTACフィルム(厚さ $80\mu\text{m}$)の裏面(パターンニング1/4波長層が形成されていない側の面)に、クラレ社製ポリビニルアルコール「PVA103」の4%水溶液を、12番バーで塗布を行い、 80°C で5分間乾燥させた。その後に、 400rpm で3往復ラビング処理を行い、ラビング配向膜付保護層を作製した。配向膜の厚さは $0.5\mu\text{m}$ であった。

[0661] クロロホルム99質量部に下記構造のイエローアゾ色素A2-3(一般式(II)の化合物) 0.24質量部、下記構造のマゼンタアゾ色素A-46(一般式(I)の化合物) 0.33質量部、下記構造のシアンアゾ色素A3-1(一般式(III)の化合物) 0.37質量部、及び下記構造のスクアリリウム色素VI-5 0.06質量部を加え、攪拌溶解後、濾過して直線偏光層用塗布液を得た。次に、前記ラビング配向膜上に、該塗布液を塗布し、室温で自然乾燥して直線偏光層を作製した。得られた直線偏光層の厚さは $0.4\mu\text{m}$ であり、二色比は42であった。また、直線偏光用組成物は、サーモトロピック液晶性を有しており、そのアイソトロピック相転移温度は 240°C であった。

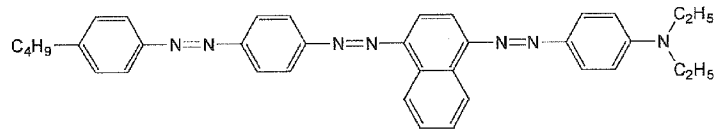
[0662] [化126]

A2-3



[0663] [化127]

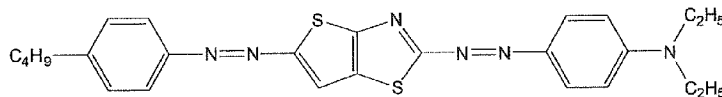
A-46



K 158 °C N 240 °C I

[0664] [化128]

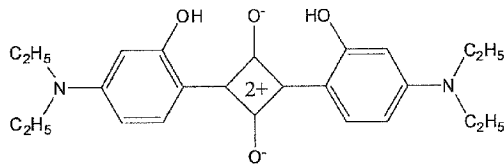
A3-1



K 200 °C N 237 °C I

[0665] [化129]

VI-5



K 281 °C I

[0666] (酸素遮断層用塗布液の調製)

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して酸素遮断層用塗布液とした。

ポリビニルアルコール（PVA205（商品名、クラレ（株）製）3.2質量部、ポリビニルピロリドン（PVP K-30（商品名、日本触媒（株）製）1.5質量部、メタノール44質量部、水56質量部を添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルタで濾過して酸素遮断層用塗布液を調製した。

[0667] (酸素遮断層の作製)

前記記載の、直線偏光層の上層に、前記酸素遮断層用塗布液を塗布し、100 °Cで2分間乾燥し酸素遮断層を作製した。酸素遮断層の厚さは1 μmであり、面内レターデーションReは0 nmであった。

[0668] (透明樹脂硬化層用塗布液の調製)

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して透明樹脂硬化層塗布液

とした。

トリメチロールプロパントリアクリレート（ビスコート#295（商品名、大阪有機化学（株）製）7.5質量部に、質量平均分子量15000のポリ（グリシジルメタクリレート）2.7質量部、メチルエチルケトン7.3質量部、シクロヘキサノン5.0質量部及び光重合開始剤（イルガキュア184（商品名）、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）0.5質量部を添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルタで濾過して透明樹脂硬化層用の塗布液を調製した。

[0669]（透明樹脂硬化層用塗布液の作製）

前記酸素遮断層の上層に、該透明樹脂硬化層用塗布液を塗布し、100°Cで2分間乾燥した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度100ppm以下）5Jの紫外線を照射して重合し、直線偏光層（層厚0.4 μm ）の表面に、層厚1 μm の酸素遮断層、層厚2 μm の透明樹脂硬化層が順次積層された積層体を作製した。透明樹脂硬化層の面内レターデーション R_e は0nmであった。

[0670] この様にして、直線偏光層と、パターンニング1/4波長層である位相差板1との積層体を作製した。

この積層体を用いた以外は、実施例3-1と同様にして、この積層体と、リバーサル画像（実施例3-1と同様の方法で作製）とを貼合し、立体画像印刷物を作製した。

この立体画像印刷物を、観察者が円偏光メガネを介して観察したところ、観察された立体画像は、実施例3-1と同様、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像であり、特に奥行き感に優れていた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた1/4波長層の0°の方向（図2に示す偏光軸cの方向）に30度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング1/4波長層と画像受像層の距離dは100.8 μm であり、パターン幅pは200 μm であり、d/pは0.

50であるためクロストークが発生しないと考えられる。

さらに、実施例3-1の立体画像印刷物と比較して、直線偏光膜が薄層で高い二色比を達成しているので、より明るい立体画像として認識された。

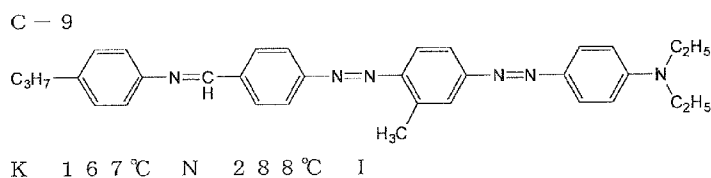
[0671] 30. 実施例3-6

直線偏光層作製時の直線偏光層用組成物を、下記組成に変更した以外は、実施例3-5と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの直線偏光層の厚みは0.4 μm であり、二色比は37であった。

[0672] <直線偏光層用組成物>

(1) イエローアゾ色素A2-3	0.2質量部
(2) マゼンタアゾ色素C-9	0.4質量部
(3) シアンアゾ色素A3-1	0.4質量部
(4) クロロホルム	99質量部

[0673] [化130]



[0674] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、実施例3-5と同様、明るい、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

さらに、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた1/4波長層の0°の方向（図2に示す偏光軸cの方向）に30度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング1/4波長層と画像受像層の距離dは100.8 μm であり、パターン幅pは200 μm であり、d/pは0.

50であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0675] 31. 実施例3-7

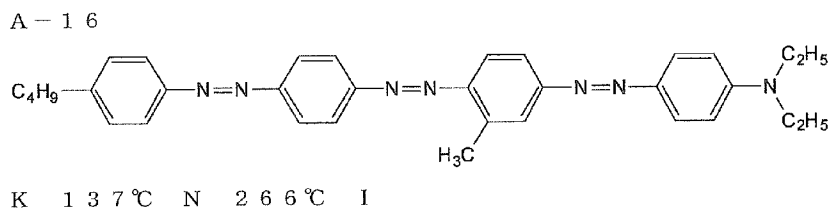
[立体画像用印画物の作製]

直線偏光層作製時の直線偏光層用組成物を、下記組成に変更した以外は、実施例 3－5 と同様に立体画像用印刷物を作製した。このときの直線偏光層の厚みは 0.8 μm であり、二色比は 7.1 であった。

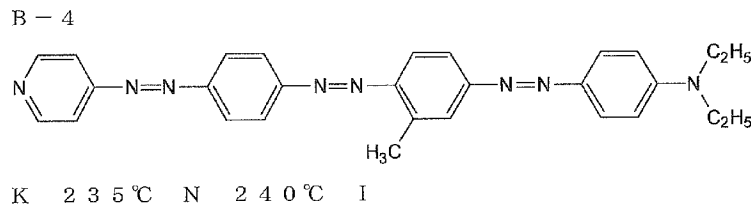
[0676] <直線偏光層用組成物>

- | | |
|-------------------|---------|
| (1) マゼンタアゾ色素 A－16 | 1.2 質量部 |
| (2) マゼンタアゾ色素 B－4 | 0.8 質量部 |
| (3) クロロホルム | 9.8 質量部 |

[0677] [化131]



[0678] [化132]



[0679] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、実施例 3－5 と同様、明るい、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

また、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた 1/4 波長層の 0° の方向（図 2 に示す偏光軸 c の方向）に 30 度傾けて観察しても、ほとんどクロストークが認識されず、鮮明な立体画像を観察することができた。

前記立体画像印刷物は、パターンニング 1/4 波長層と画像受像層の距離 d は 101.2 μm であり、パターン幅 p は 200 μm であり、d/p は 0.50 であるためクロストークが発生しないと考えられる。

[0680] 3 2. 実施例 3-8

[立体画像用印画物の作製]

厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、正面 $R_e = 1\ \text{nm}$ の保護フィルムに変更した以外は、実施例 3-2 と同様に立体画像用印刷物を作製した。

[0681] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、実施例 3-2 と同様に、明るい、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

しかしながら、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた $1/4$ 波長層の 0° の方向（図 2 に示す偏光軸 c の方向）に 30 度傾けて観察したところ、立体画像として認識できるものの、クロストークも観察された。

前記立体画像印刷物は、パターンニング $1/4$ 波長層と画像受像層の距離 d は $146\ \mu\text{m}$ であり、パターン幅 p は $200\ \mu\text{m}$ であり、 d/p は 0.73 であるためクロストークが観察されたと考えられる。

[0682] 3 3. 実施例 3-9

[立体画像用印画物の作製]

厚さ $600\ \mu\text{m}$ 、正面 $R_e = 1\ \text{nm}$ の保護フィルムに変更した以外は、実施例 3-2 と同様に立体画像用印刷物を作製した。

[0683] [立体画像の観察]

観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物を観察したところ、実施例 3-2 と同様に、明るい、クロストークやゴースト像のない鮮明な立体画像を観察することができた。

しかしながら、観察者が円偏光メガネを介して前記立体画像印刷物をパターンニングされた $1/4$ 波長層の 0° の方向（図 2 に示す偏光軸 c の方向）に 30 度傾けて観察したところ、立体画像として認識できるものの、クロストークが大きく観察された。

前記立体画像印刷物は、パターンニング $1/4$ 波長層と画像受像層の距離 d

は $646\ \mu\text{m}$ であり、パターン幅 p は $200\ \mu\text{m}$ であり、 d/p は 3.23 であるためクロストークが大きく観察されたと考えられる。

[0684] 34. 比較例 3-1

リバーサルフィルムの代わりに、リバーサルフィルムから乳剤層を取り去り、支持体フィルムのみを配置した以外は、実施例 3-1 で作製したのと同様の構成の積層体を作製した。

実施例 3-1 と同様にして立体画像を観察したが、円偏光メガネで観察しても、立体画像として認識することはできなかった。

符号の説明

[0685] 10A~10I、20A~20J 立体画像用印画紙

12、22 光透過性画像受像層

14、24 直線偏光層

14a、14b 直線偏光層の保護層

15、25 配向層

16 $1/4$ 波長層

17 粘着剤層

26 パターニング位相差層

18 光透過性支持体

18' 支持体

19 反射層

30 重合開始剤供給層

請求の範囲

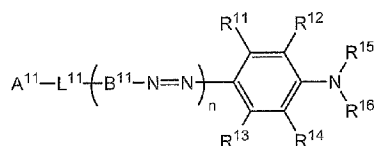
- [請求項1] 光透過性画像受像層、直線偏光層、及び位相差層をこの順で有し、前記位相差層が、屈折率異方性を有する化合物を含む組成物を、配向状態に固定して形成された層であり、且つ面内遅相軸が互いに異なる方向にある、又は面内レターデーションが互いに異なる第1及び第2のドメインにパターニングされていることを特徴とする立体画像印刷用印画紙。
- [請求項2] 前記位相差層が、前記組成物を、塗布手段、吹き付け手段及び滴下手段のいずれかの手段により、適用してなることを特徴とする請求項1に記載の印画紙。
- [請求項3] 前記光透過性画像受像層が、塗布手段、吹き付け手段及び滴下手段のいずれかの手段により形成された層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の印画紙。
- [請求項4] 前記光透過性画像受像層が、銀塩写真法、感熱転写法、又はインクジェット法により画像受像可能な画像受像層であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項5] 前記位相差層が、 $1/4$ 波長層であって、第1及び第2のドメインの面内遅相軸が互いに 90° をなし、第1のドメインの面内遅相軸及び第2のドメインの面内遅相軸のそれぞれが、前記直線偏光層の偏光軸と $\pm 45^\circ$ の角度をなしていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項6] 前記位相差層の第1のドメインの面内レターデーションが0であり、第2のドメインの面内レターデーションが $1/2$ 波長であり、前記直線偏光層の偏光軸と第2のドメインの面内遅相軸とが 45° の角度をなしていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項7] 前記直線偏光層が、二色性色素を含む液晶性組成物を塗布することにより形成された塗布型の直線偏光層であることを特徴とする請求項1

～6のいずれか1項に記載の印画紙。

- [請求項8] 前記位相差層が、硬化性液晶性組成物を硬化してなることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項9] 前記位相差層が、パターン露光された光配向膜によって配向制御された硬化性液晶性組成物を硬化してなることを特徴とする請求項8に記載の印画紙。
- [請求項10] 前記直線偏光層と前記位相差層との間に、波長550nmにおける面内レターデーション $R_e(550)$ が、0～10nmである、前記直線偏光層の保護層をさらに有することを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項11] 前記保護層及び前記位相差層の、波長550nmにおける厚み方向レターデーション $R_{th}(550)$ の合計の絶対値が、20nm以下であることを特徴とする請求項10に記載の印画紙。
- [請求項12] 前記光透過性画像受像層が、銀塩写真法により画像受像可能な画像受像層であり、青感光性乳剤層、緑感光性乳剤層、及び赤感光性乳剤層を有することを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項13] 前記光透過性画像受像層が、感熱転写法により画像受像可能な画像受像層であり、染色性受容ポリマーの少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項14] 前記画像受像層が、インクジェット法により画像受像可能な画像受像層であり、水溶性高分子及び無機微粒子を少なくとも含む組成物からなることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項15] 前記直線偏光層が、下記一般式(I)、下記一般式(II)、下記一般式(III)、下記一般式(IV)、又は下記一般式(VI)で表わされる二色性色素の少なくとも一種を含有する液晶性組成物からなることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の印画紙。

[化1]

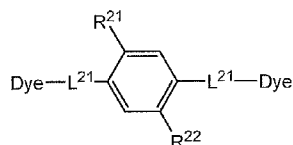
一般式 (I)



(式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し； R^{15} 及び R^{16} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し； L^{11} は、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、又は $-CH=CH-$ を表し； A^{11} は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し； B^{11} は、置換基を有していてもよい、2価の芳香族炭化水素基又は2価の芳香族複素環基を表し； n は1～5の整数を表し、 n が2以上のとき複数の B^{11} は互いに同一でも異なってもよい。)

[化2]

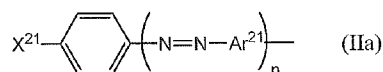
一般式 (II)



(式中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又は $-L^{22}-Y$ で表される置換基を表すが、但し、少なくとも一方は、水素原子以外の基を表し； L^{22} は、アルキレン基を表すが、アルキレン基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はそれぞれ $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-NRCOO-$ 、 $-OCONR-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRSO_2-$ 、又は $-SO_2NR-$ (R は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)に置換されていてもよく； Y は、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基

、ハロゲン原子、又は重合性基を表し； L^{21} はそれぞれ、アゾ基（ $-N=N-$ ）、カルボニルオキシ基（ $-C(=O)O-$ ）、オキシカルボニル基（ $-O-C(=O)-$ ）、イミノ基（ $-N=CH-$ ）、及びビニレン基（ $-C=C-$ ）からなる群から選ばれる連結基を表し； Dye はそれぞれ、下記一般式（IIa）で表されるアゾ色素残基を表し；

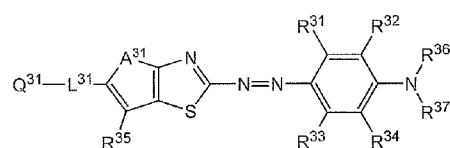
[化3]



式（IIa）中、 $*$ は L^{21} との結合部を表し； X^{21} は、ヒドロキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、無置換アミノ基、又はモノもしくはジアルキルアミノ基を表し； Ar^{21} は、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し； n は1～3の整数を表し、 n が2以上の時、2つの Ar^{21} は互いに同一でも異なってもよい。）

[化4]

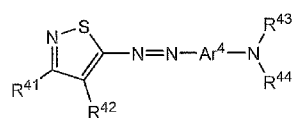
一般式（III）



（式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し； R^{36} 及び R^{37} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し； Q^{31} は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はシクロヘキサン環基を表し； L^{31} は2価の連結基を表し； A^{31} は酸素原子又は硫黄原子を表す）

[化5]

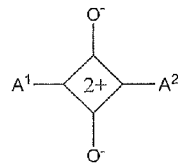
一般式（IV）



(式中、 $R^{4.1}$ 及び $R^{4.2}$ はそれぞれ、水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成していてもよく； $A^{r.4}$ は、置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し； $R^{4.3}$ 及び $R^{4.4}$ はそれぞれ、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基を表し、互いに結合して複素環を形成していてもよい。)

[化6]

一般式 (VI)



(式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の、炭化水素環基又は複素環基を表わす。)

- [請求項16] 前記位相差層と前記画像受像層との間の距離 d が、 $500\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1～15のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項17] 前記位相差層と前記画像受像層との間の距離 d と、前記第1及び第2のドメインのパターン境界線の間隔 p との比 (d/p) が、3以下である請求項1～16のいずれか1項に記載の印画紙。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれか1項に記載の印画紙と、該印画紙の光透過性画像受像層に形成された視差のある左眼用画像及び右眼用画像とを有する立体画像印刷物であって、該左眼用画像及び右眼用画像のそれぞれを構成する画素が、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応する位置に形成されていることを特徴とする立体画像印刷物。
- [請求項19] 観察者の視認側と反対の面に、非偏光解消性の反射層をさらに有することを特徴とする請求項18に記載の立体画像印刷物。
- [請求項20] 請求項1～13のいずれか1項に記載の印画紙の光透過性画像受像層に、ライトジェット法により視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第1のドメイン及び第2のドメインに対応

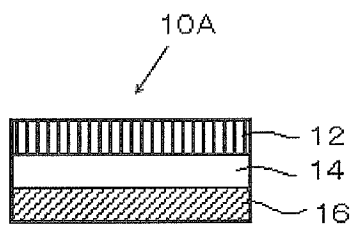
する位置にそれぞれ形成することを含む立体画像印刷物の製造方法。

- [請求項21] 請求項 1 ～ 1 2 及び 1 4 のいずれか 1 項に記載の印画紙の光透過性画像受像層に、色素を含有する感熱転写シートを重ね合わせること、電気信号によって発熱が制御されるサーマルヘッドによって該感熱転写シートを加熱して、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第 1 のドメイン及び第 2 のドメインに対応する位置にそれぞれ、色素を転写することで形成すること；
を含む立体画像印刷物の製造方法。

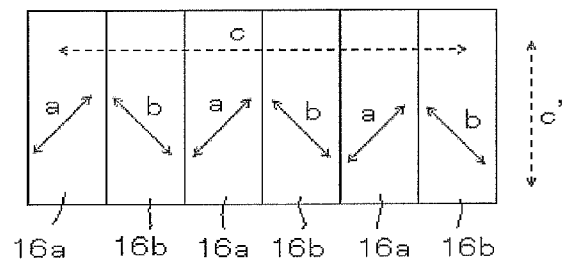
- [請求項22] 請求項 1 ～ 1 2 及び 1 5 のいずれか 1 項に記載の印画紙の光透過性画像受像層に、インクジェット法により、視差のある左眼用画像及び右眼用画像を、前記印画紙の位相差層の第 1 のドメイン及び第 2 のドメインに対応する位置にそれぞれ形成することを含む立体画像印刷物の製造方法。

- [請求項23] 請求項 1 8 又は 1 9 に記載の立体画像印刷物を準備すること、
該立体画像印刷物を、左眼用及び右眼用のレンズが、互いに逆向きの円偏光レンズ、又は偏光軸が互いに直交した直線偏光レンズである、偏光メガネを着用した観察者に対して表示すること、
を含む立体画像の提供方法。

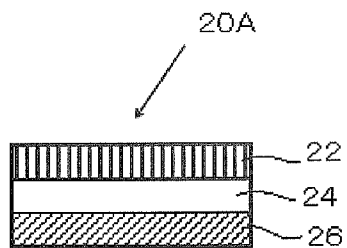
[図1]



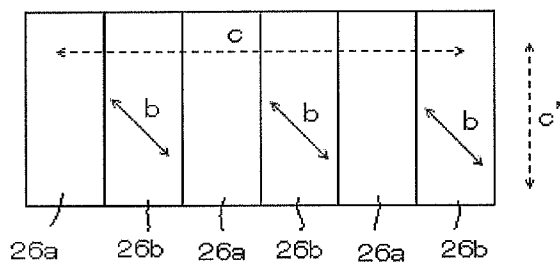
[図2]



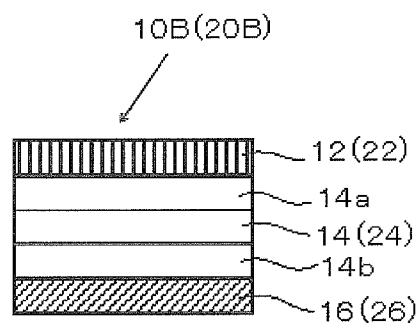
[図3]



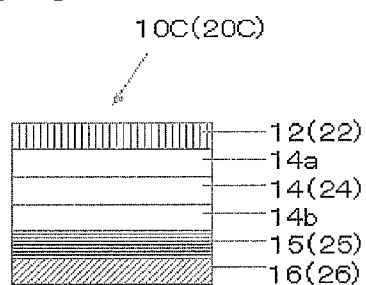
[図4]



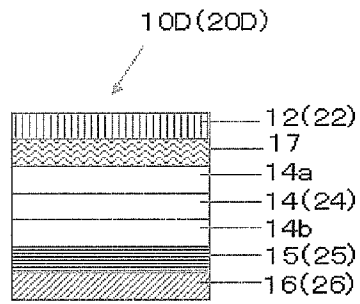
[図5]



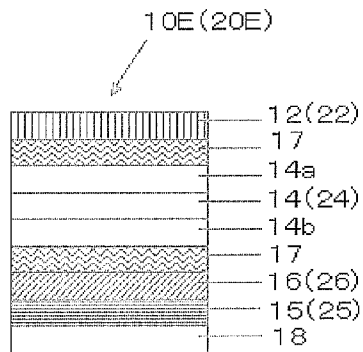
[図6]



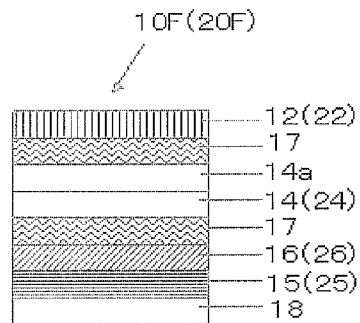
[図7]



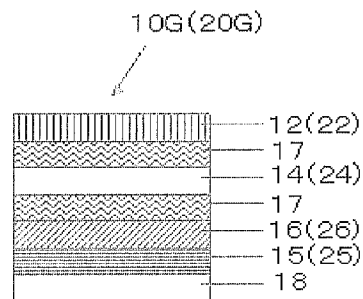
[図8]



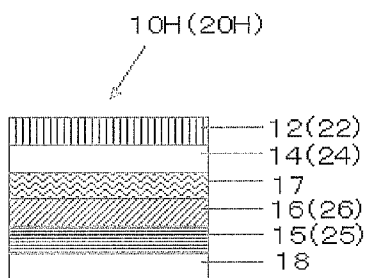
[図9]



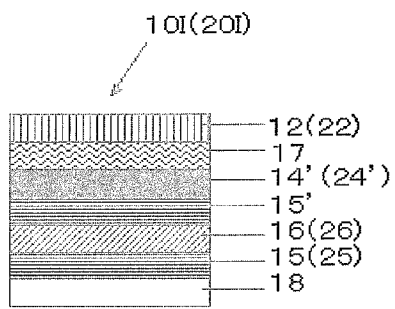
[図10]



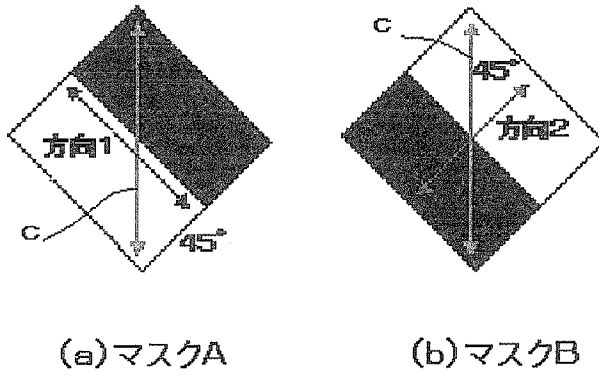
[図11]



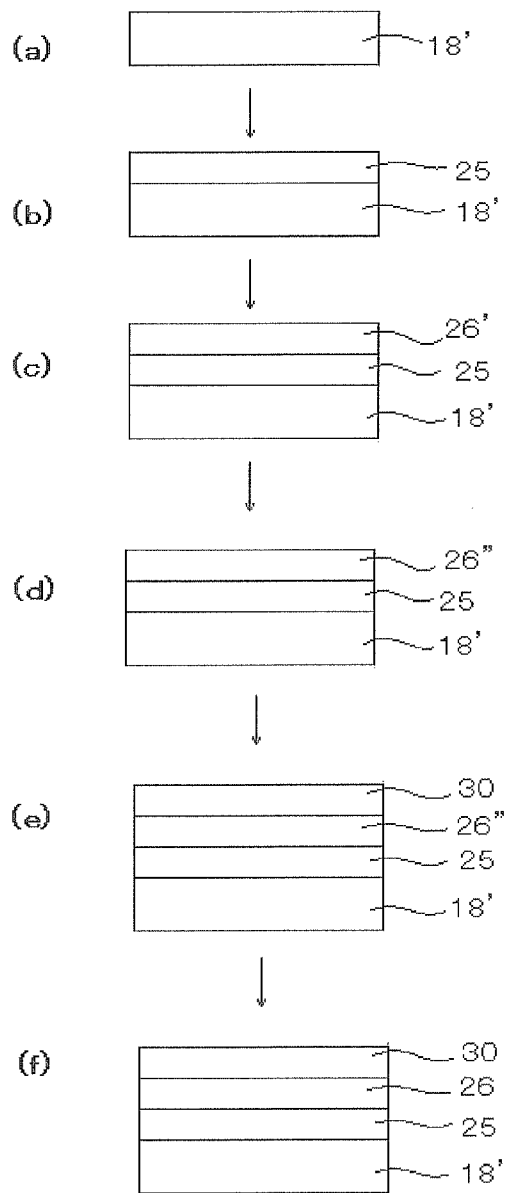
[図12]



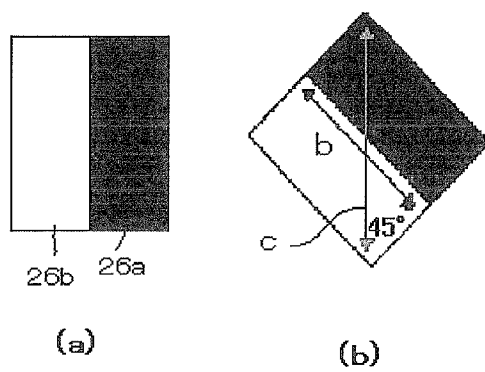
[図13]



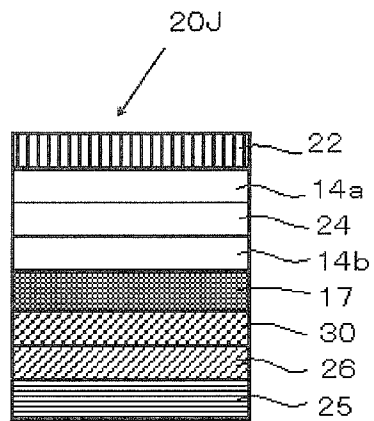
[図14]



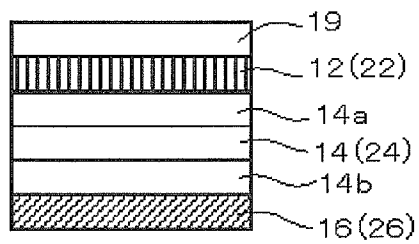
[図15]



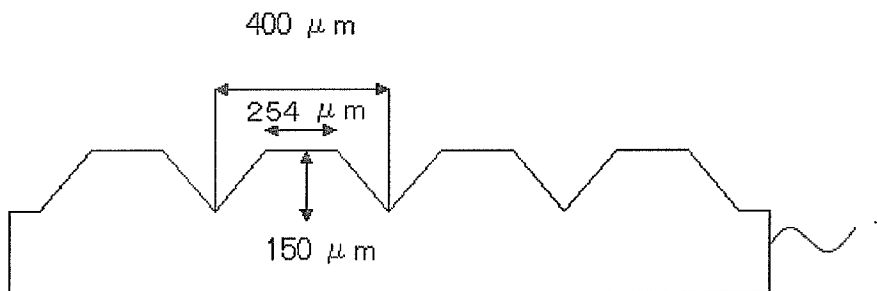
[図16]



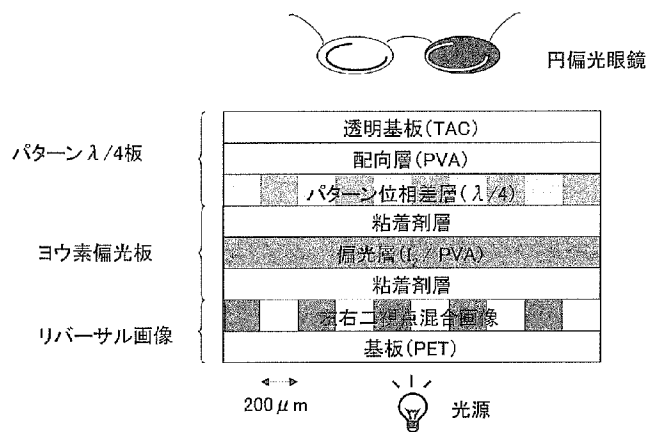
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41J2/325(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/60(2006.01)i, G03B35/26(2006.01)i, G03C1/76(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, B41J2/01, B41J2/325, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52, C09K19/38, C09K19/60, G03B35/26, G03C1/76

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 8-95176 A (Tomohiko HATTORI), 12 April 1996 (12.04.1996), entire text; all drawings & US 5717522 A	1-23
A	JP 2008-257207 A (Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text; all drawings & US 2008/0239485 A1 & EP 1975678 A2 & KR 10-2008-0089202 A & CN 101290399 A	1-23
A	JP 5-210182 A (Shinko Electric Co., Ltd.), 20 August 1993 (20.08.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1-23

☒ 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
16 June, 2011 (16.06.11)

Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-59949 A (Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 06 March 2001 (06.03.2001), entire text; all drawings & US 2002/0063958 A1	1-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41J2/325(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/60(2006.01)i, G03B35/26(2006.01)i, G03C1/76(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. G02B5/30, B41J2/01, B41J2/325, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52, C09K19/38, C09K19/60, G03B35/26, G03C1/76

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	JP 8-95176 A（服部 知彦）1996.04.12, 全文, 全図 & US 5717522 A	1-23
A	JP 2008-257207 A（株式会社有沢製作所）2008.10.23, 全文, 全図 & US 2008/0239485 A1 & EP 1975678 A2 & KR 10-2008-0089202 A & CN 101290399 A	1-23
A	JP 5-210182 A（神鋼電機株式会社）1993.08.20, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1-23

☒ 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

1 6 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

大橋 憲

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

2 0

3 9 1 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-59949 A (株式会社有沢製作所) 2001.03.06, 全文, 全図 & US 2002/0063958 A1	1-23