

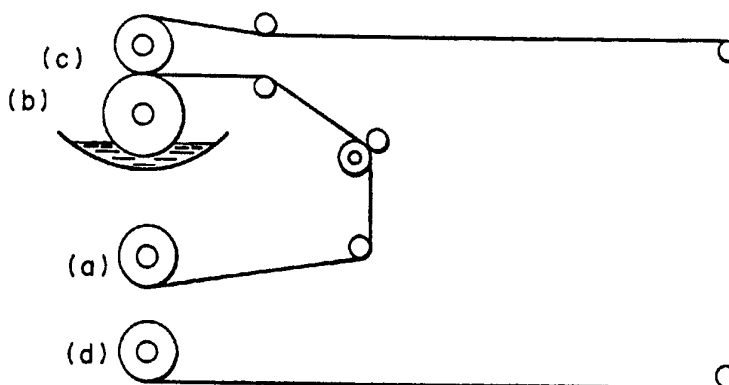


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 G02B 5/30	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/07474 (43) 国際公開日 1995年3月16日 (16.03.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01491 (22) 国際出願日 1994年9月9日 (09. 09. 94) (30) 優先権データ 特願平5/248560 1993年9月10日 (10. 09. 93) JP 特願平5/344496 1993年12月20日 (20. 12. 93) JP 特願平6/32005 1994年2月4日 (04. 02. 94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒102 東京都千代田区富士見一丁目11番2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) 市村國宏 (ICHIMURA, Kunihiro) [JP/JP] 〒227 神奈川県横浜市緑区藤が丘 2-23-16 Kanagawa, (JP) 石月紀男 (ISHIZUKI, Norio) [JP/JP] 〒338 埼玉県与野市上落合1039 Saitama, (JP) 戸田順治 (TODA, Junji) [JP/JP] 〒338 埼玉県与野市上落合1090 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : POLARIZER, POLARIZING PLATE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 偏光素子、偏光板およびその製造方法



(57) Abstract

This invention relates to a polarizer and a polarizing plate comprising a layer having optically active molecules and a layer containing dichroic molecules in contact with the former, and capable of easily forming a complicated pattern or a curved pattern or a pattern having a large area without calling for a drawing operation. A process for producing the polarizer and the polarizing plate comprises the steps of directly casting polarized light on a layer having optically active molecules on a substrate and then disposing a two-color molecule layer on the former.

(57) 要約

延伸操作を必要とせず、複雑なパターンや曲面状のものや大面積のものも容易に作成しうる、光活性分子を有する層及び該層に接した二色性分子を含む層よりなる偏光素子又は偏光板、及び基板上の光活性分子を有する層に直接偏光を照射し、次いでこの層の上に二色性分子層を設けることを特徴とする同偏光素子又は同偏光板の製造方法

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明 細 書

偏光素子、偏光板およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、新規な偏光素子、偏光板およびその製造方法に関する。

背景技術

- 液晶表示装置やサングラス、ゴーグルなどに使用されている偏光素子は、ポリビニルアルコールのような高分子物質に二色性分子を溶解または吸着し、その膜を1方向に引き伸ばして二色性分子を配列させる方法によって製造されている。又、1軸方向に引き伸ばした高分子膜に二色性分子を吸着させる方法によっても製造される。
- 10 しかし、これらの方法によって得られる偏光素子の偏光軸は1方向に固定されており、また平板状のものしか製造できない。液晶表示を含む多様な表示素子を製造するためには、微細なパターン状に任意の方向の偏光性を示す偏光素子や曲面状の偏光素子が求められている。
- 15 従来この目的のために、ガラスあるいは高分子膜表面を布や紙等で1方向に擦るラビング処理を施した後に、二色性分子をその表面に吸着させる方法が提案されている（J. F. D r e y e r、J. P h y s .
- C o l l o i d C h e m.、52頁、808（194
- 25 8）参照）。この方法によれば、ラビング方向によって

規定された方向に二色性分子が整列するので、あらかじめ基板表面を異なる方向でラビング処理を施しておけば、1枚の偏光板で種々の方向に偏光軸を持つ多軸の偏光素子が製造できる（J. F. Dreyer、C. W. Erte1、Glass Industry、29頁、197（1948）、能勢敏明、山口留美子、佐藤進、電子情報通信学会論文誌、J71-C、1188（1988）参照）。しかし、このラビング処理による偏光素子の製造方法は、表面処理する基板のうえに偏光軸が異なるパターンを与えるマスクを置いて、マスクで被覆されていない部分のみを機械的にラビングするために、偏光軸の異なる微細なパターンを描くことは不可能である。又、写真等の階調表示パターンの場合やパターン形状が複雑な場合、このような方法が適用できない。さらに、
10 高分子表面のラビング処理では擦ることにより発生する静電気が細かな塵あいを吸着するために表面汚染が生じる。このように、偏光軸を任意の方向に精密、微細に制御する方法はこれまでに知られていなかった。

一方、サングラスやスキーのゴーグル等のような曲面
20 状の偏光素子、偏光板を製造するためには、平板状の偏光素子に熱や力を加えて加工しなければならなかった。又高級なものでは樹脂中に封入したり、張り合わせる作業を必要とするため非常に高価であった。

発明の開示

25 本発明は、高分子膜の延伸操作を必要とせず、かつ極

めて微細な偏光パターンを描くことの可能な偏光素子、偏光板ならびにその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、基板上に直線偏光によって容易に分子軸変化を起こす光活性分子層を設け、これにその分子層が吸収する波長範囲の直線偏光を照射した後、その光活性分子層の上に二色性分子層を設けると、二色性分子が異方的に配列することを見いだした。

10 図面の簡単な説明

第1図は光活性分層を設ける装置の略図を、

第2図は可視線偏光の照射装置の略図を、

第3図は二色性分子層を設ける装置の略図をそれぞれ示す。

15 尚、第1図中の(a)はフィルムロールを、(b)は高分子溶液用皿を、(c)は浸漬ロールを、(d)は巻取りロールをそれぞれ示し

第2図中の(a)はフィルムロールを、(b)は超高圧水銀ランプを、(c)は偏光素子を、(d)は巻取りロールを
20 それぞれ示し、

第3図中の(a)はフィルムロールを、(b)は二色性分子の水溶液用皿を、(c)はグラビアロールを、(d)は巻取りロールをそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明は、基板上に直線偏光によって容易に分子軸変

- 化を起こす分子層、即ち光活性分子層を設け、これにその分子層が吸収する波長範囲を含む直線偏光を照射した後、その光活性分子層の上に二色性分子層を設けると、二色性分子が異方的に配列することを見出し、その知
- 5 見に基づいて完成されたものである。即ち、本発明は、
- (1) 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する偏光素子又は偏光板、
- (2) 光活性分子を有する層が基板上に設けられ、二色性分子を含む層の上に保護層が設けられている上記(1)の
- 10 偏光素子又は偏光板、
- (3) 光活性分子が、非芳香族性の $C=C$ 、非芳香族性の $C=N$ 、非芳香族性の $N=N$ から選ばれた少なくとも一つの二重結合を含む分子である上記(1)又は(2)の偏光素子又は偏光板、
- 15 (4) 二色性分子が固体状態にある上記(1)又は(2)の偏光素子又は偏光板、
- (5) 二色性分子が親水性置換基を有する化合物である上記(1)又は(2)の偏光素子又は偏光板、
- (6) 親水性置換基がスルホン酸基、アミノ基又は水酸基
- 20 である上記(5)の偏光素子又は偏光板、
- (7) 基板が平面状又は曲面状である上記(2)の偏光素子又は偏光板、
- (8) 基板上の光活性分子を有する層に直線偏光を照射したのち、該光活性分子層の上に二色性分子を含む層を設
- 25 けることを特徴とする偏光素子又は偏光板の製造方法、

- (9) 基板上の光活性分子を有する層にコロナ放電処理又は紫外線照射処理を施すことを特徴とする上記(8)の偏光素子又は偏光板の製造方法、
- (10) 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する階調表示偏光素子又は偏光板、
- (11) 基板上の光活性分子を有する層に直線偏光を、濃淡を有するマスクを介して照射したのち、該光活性分子層の上に二色性分子を含む層を設けることを特徴とする階調表示偏光素子又は偏光板の製造方法、
- (12) 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する多軸偏光素子又は偏光板、
- (13) 基板上の光活性分子を有する層に、異なる偏光軸を有する2以上の直線偏光を照射し、次いで該光活性分子層の上に二色性分子を含む層を設けることを特徴とする多軸偏光素子又は偏光板の製造方法、及び
- (14) 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する立体表示偏光素子又は偏光板、に関する。

本発明に用いられる基板としては、光活性分子が結合もしくは塗布しうるものであればよく、例えばシリカ系ガラス、硬質ガラス等のガラス板、石英板等や、ABS樹脂、アセタール樹脂、(メタ)アクリル樹脂、酢酸セルロース、塩素化ポリエーテル、エチレン-酢ビ共重合体、ふっ素樹脂、アイオノマー、メチルペンテンポリマー、ナイロン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエ

チレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリイミド、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリルスルホン、ポリアリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリスルホン、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、AS樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキド樹脂、アリル樹脂、アミノ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン等の各種素材のプラスチック板やシート（フィルム）、あるいはそれらの表面に、酸化珪素、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化クロム、酸化亜鉛などの金属酸化物や、窒化珪素、炭化珪素などを被覆したものが用いられる。あるいはまた、反射能の高い金属薄膜で表面を被覆した基板（フィルム）も用いることができる。これらの基板は平面状のもののみならず、曲面状のものであってもよい。

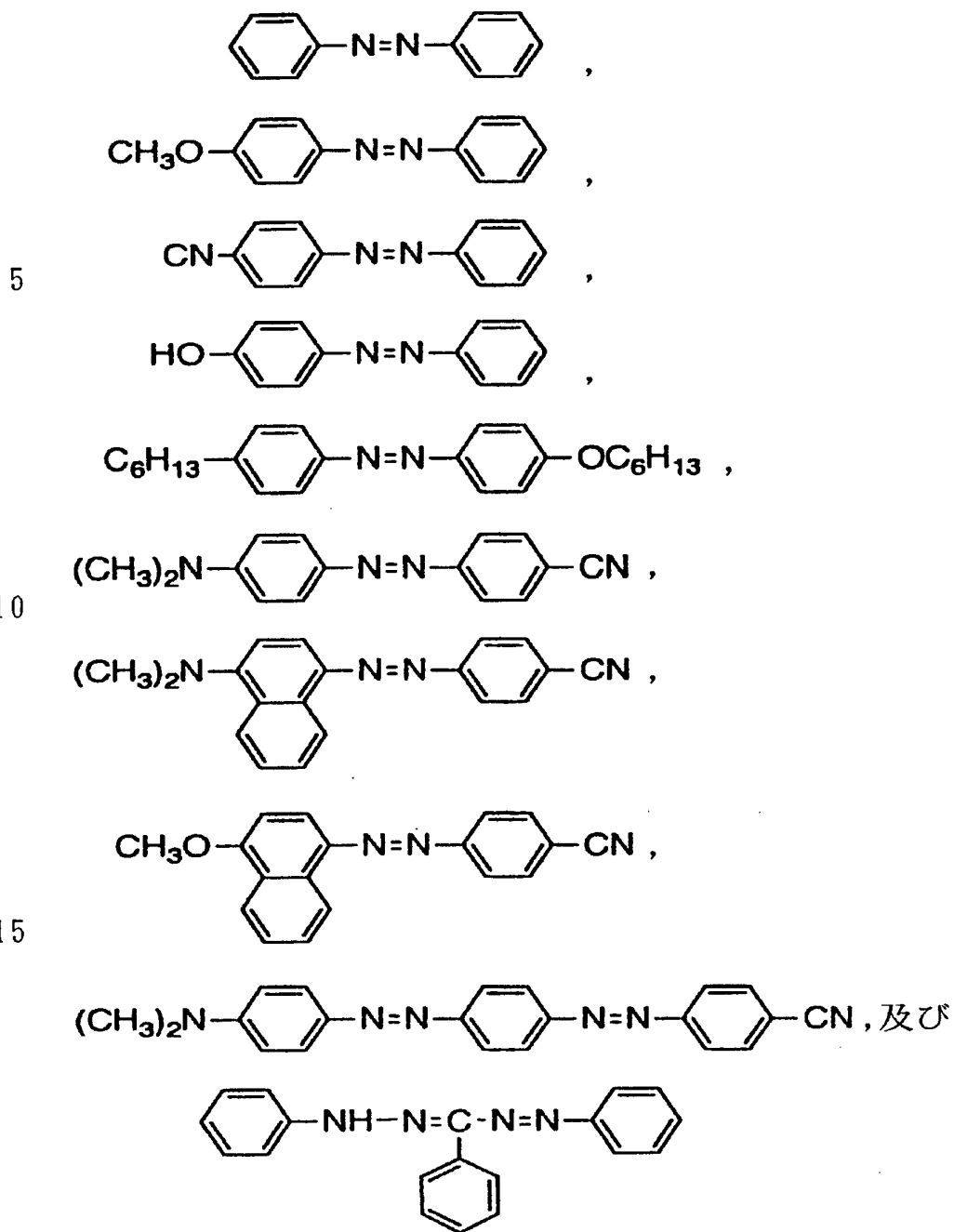
本発明で使用する光活性分子は、直線偏光によって分子軸配向変化を起こす分子のことである。ここでいう分子軸配向変化とは、直線偏光の光エネルギーを吸収したのちに、その分子軸の方向が変わる現象である。このための光活性分子としては、 $C=C$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ から選ばれた少なくとも一つの二重結合を含み、その二重結合が非芳香族性である分子が有効に使用される。この光活性分子の吸収する光の波長は可視光域のものにとどま

らず、肉眼では観察されない紫外線や赤外線領域のものも含まれる。この光活性分子の層に、該分子が吸収する波長範囲を含む直線偏光を照射すると容易に分子軸配向変化を起こす。

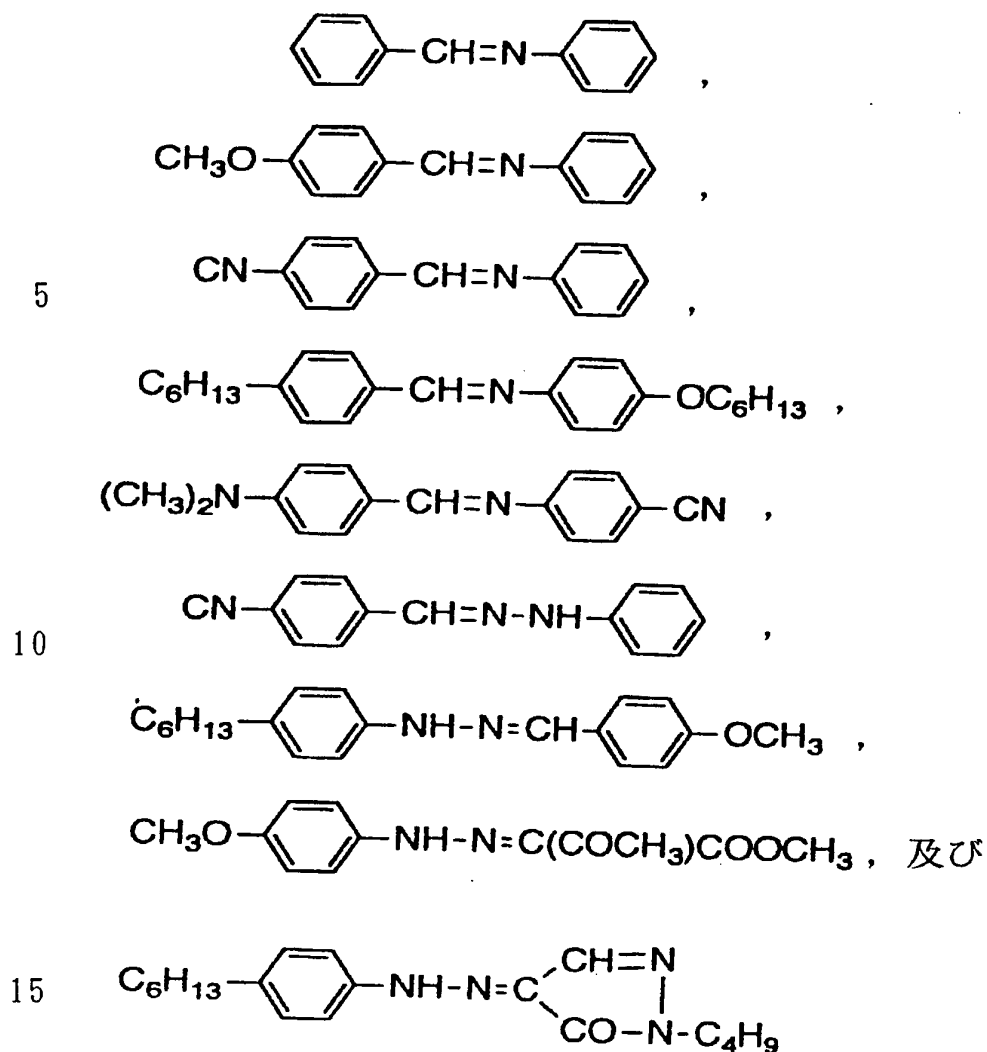
- 5 この直線偏光照射による分子軸配向変化現象は以下のように解釈される。即ち、非芳香族性の二重結合を持つ最も単純な分子であるエチレンの基底状態では、2つの炭素原子と4つの水素原子が同一平面にあるのに対して、光励起状態においては、2組のH-C-H原子団が形成
- 10 する平面はお互いに直交したねじれ構造となることがよく知られている。本発明に用いられる光活性分子も同様に、光励起状態においては上記の二重結合がなす平面性が消失し、それに伴って生じるねじれ構造を経て基底状態に戻る過程で分子軸配向変化が起こるものと推定され
- 15 る。従って、光照射前後での幾何異性化に基づく分子構造変化を起こさなくても、分子軸配向変化は進行することになる。例えば、非芳香族性のN=N結合を有するアゾベンゼン系化合物の多くは紫外線によってトランス体からシス体への光幾何異性化反応を起こすが、より長い
- 20 波長の光に対してはシス体からトランス体への変換が優先されるため、ほとんど光幾何異性化が起こらないことが良く知られている。また、シス体からトランス体への変化が熱的に迅速に起こるために、実質的に光異性化反応が認められない場合のあることも知られている。非芳
- 25 香族性のC=N結合を有する化合物は光照射により幾何

異性体となりうるが、不安定なために熱力学的に安定な元の構造に速やかに戻るため、例えば室温下では実質的な光異性化は認められない。さらに、非芳香族性のC=C結合を有する化合物の多くは光幾何異性化反応を起こすが、アゾベンゼンの場合と同様に、シス体からトランス体への異性化に適した波長範囲の光では、実質的に幾何異性化が認められない。しかし、このような見かけ上光異性化反応を示さない場合でも、直線偏光照射により容易に分子軸配向変化が起こるので、このような性質を有する化合物も本発明の光活性分子として用いることができる。

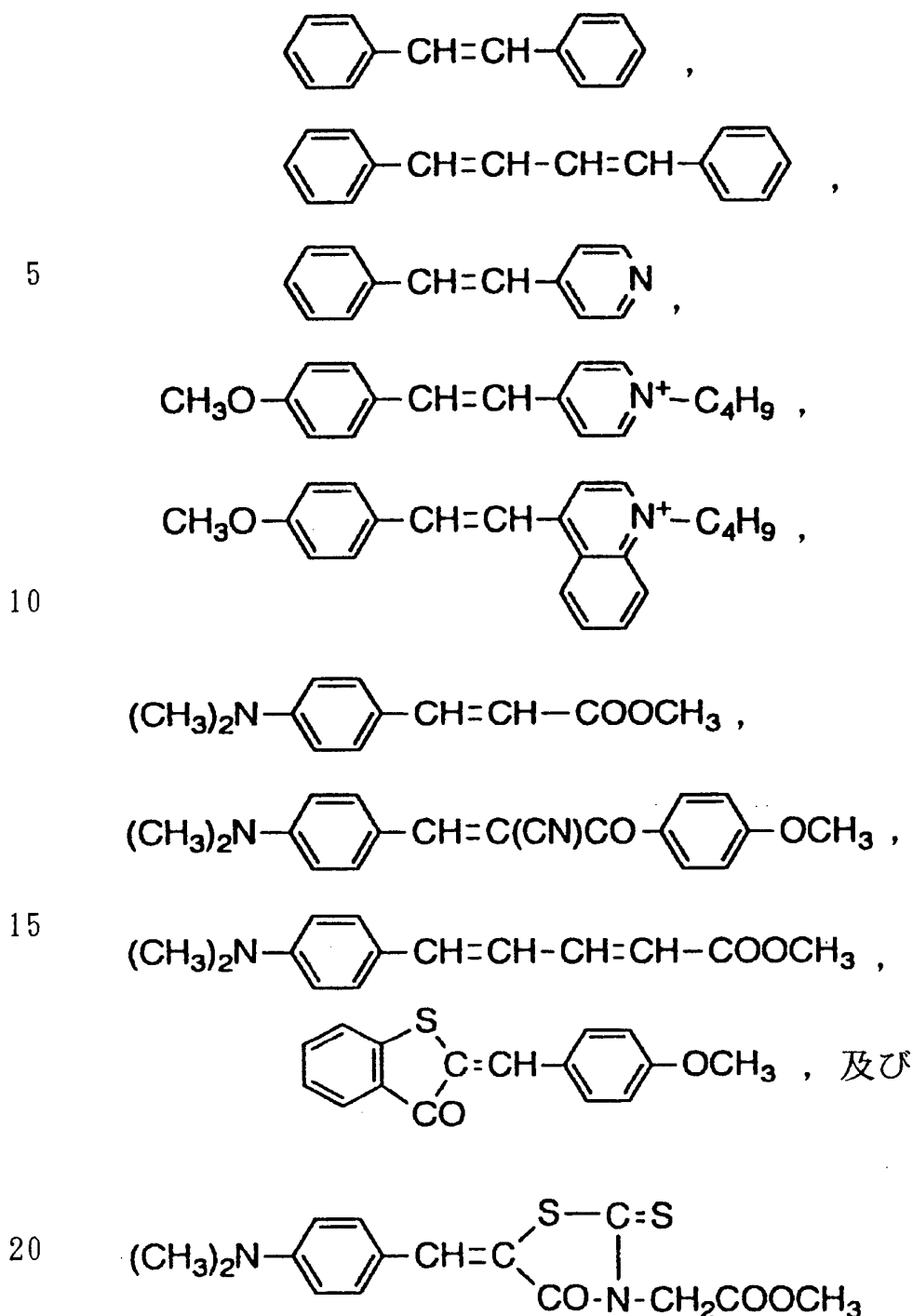
本発明に用いられる光活性分子の具体例を以下に示す。非芳香族性のN=N結合を有する化合物としては、アゾベンゼン、アゾナフタレン、ビスアゾ化合物、ホルマザンなどの芳香族アゾ化合物、さらには、アゾキシベンゼンを基本骨格とするものがあげられる。これらの例を以下に示すが、この限りではない。



非芳香族性の C = N 結合を有する化合物としては、芳香族シッフ塩基、芳香族ヒドラゾン類などを挙げることができる。これらの例を以下に示すが、この限りではない。

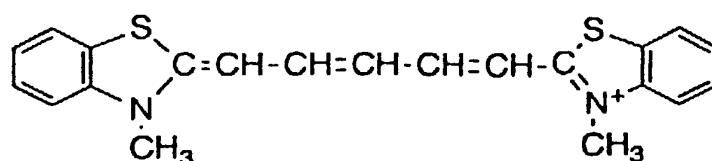
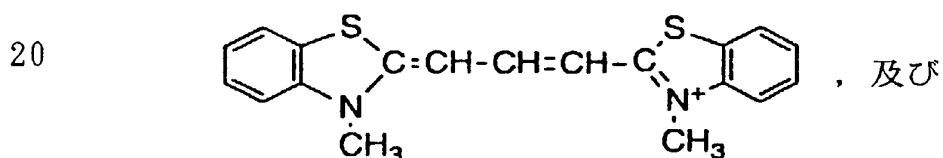
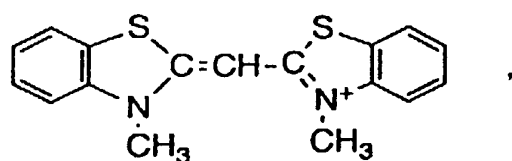
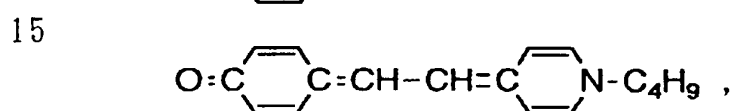
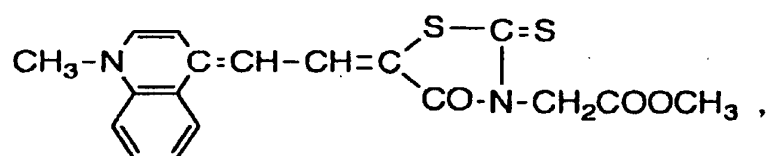
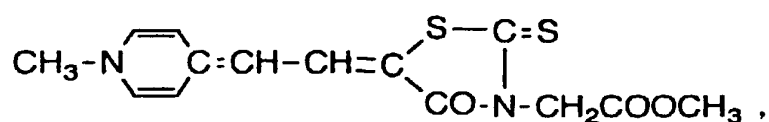
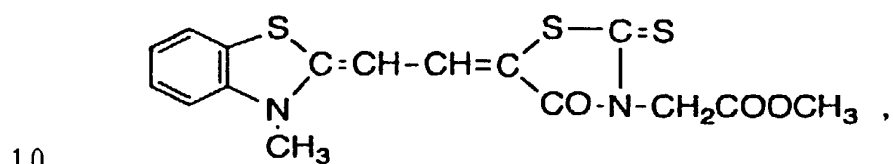
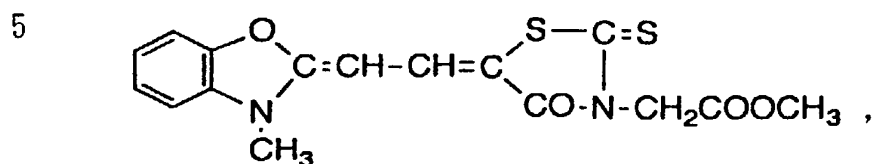


非芳香族性の $\text{C}=\text{C}$ 結合を有する化合物としては、ポリエー、スチルベン、スチルバゾール、スチルバゾリウム、桂皮酸、インジゴ、チオインジゴ、ヘミチオインジゴなどを挙げることができる。これらの例を以下に示すが、この限りではない。



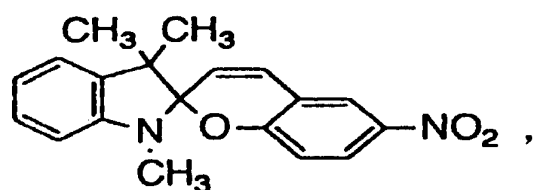
また、光幾何異性体が不安定なために直ちに元の構造
 に戻り、室温では光照射によって実質的な光異性化反応
 25 が認められない化合物、さらには、光幾何異性化反応を

全く示さない化合物も本発明に用いることができ、例えば、以下に示されるシアニン類、メロシアニン類が挙げられるが、この限りではない。

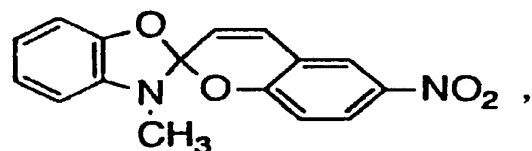
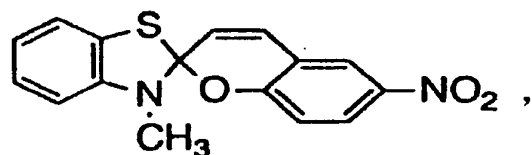


さらには、スピロ環に非芳香族性の $C=C$ 結合や $C=N$ 結合を有する化合物であって、光照射によって可逆的に分子構造を変化させる他の光活性分子、例えば下記のスピロピラン、スピロオキサジン類も用いることができる。これらは上記した分子構造とは異なるが、分子内に含まれる非芳香族性の $C=C$ 結合や $C=N$ 結合によって可逆的なスピロ環の開・閉環反応が光の作用によって引き起こされ、分子軸配向変化が生じると考えられる。

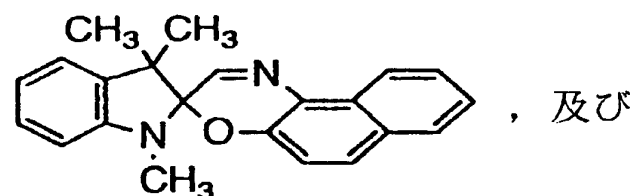
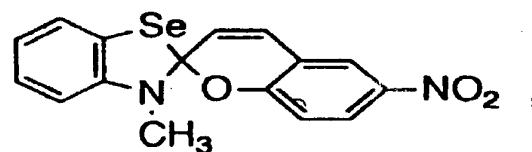
10



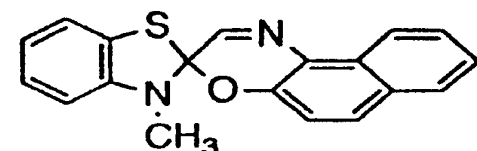
15



20



25



- これらの光活性分子は、上記の二重結合基を有する化合物の基本骨格の例として挙げたものであり、これらの骨格に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、
- 5 プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、アリル基、アリルオキシ基、シアノ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、等のアルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ニトロ基などから選ばれた1つ以上
- 10 上の置換基が結合していても差し支えない。特に、液晶分子と類似な構造を与える $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、シアノ基、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシカルボニル基が好ましい置換基としてあげられる。
- 15 本発明において、このような可逆的な分子軸配向変化を起こす光活性分子層を基板上に設けるには、基板の表面特性に応じて物理的あるいは化学的に光活性分子を基板表面に結合させる方法と、予め光活性分子を結合させた高分子、または光活性分子を添加した高分子を調製し、
- 20 これを基板上に薄膜として塗布する方法とがあり、いずれでも差し支えない。この光活性分子が基板表面上に固定されたもの、即ち、光活性分子を基板表面に結合させたもの及び光活性分子を結合させた高分子を基板上に薄膜として塗布したものは、その配向状態が安定であり、
- 25 好ましい。

はじめに、基板表面に光活性分子を結合させる方法を述べる。この目的には、例えば基板がシリルガラスであれば、液晶配向に用いられている方法が採用できる（J. Cognard 著「Molecular Crystals and Liquid Crystals」Supplement 1（1982年）、1頁参照）。

基板表面に光活性分子を結合させる第1の方法として、溶媒に溶解した、上記の非芳香族性の二重結合基及び下記するような表面活性基を有する光活性分子溶液を基板表面に塗布して、光活性分子を吸着結合させる方法があげられる。表面活性基の例としては、カルボン酸残基、マロン酸残基、カルバモイル基、テトラアルキルアンモニウム基、アルキルピリジニウム残基、アルキルキノリニウム残基、カルボキシラトクロミウム残基、エステル残基、ニトリル残基、尿素残基、アミノ基、ヒドロキシル基、ベタイン残基などを挙げることができる。尚、光活性分子が液体の場合には基板表面に直接塗布してもよい。

第2の方法として、上記の表面活性基を有する光活性分子を水面上に単分子層として展開し、少なくともその1層を基板上に移し取るラングミュアープロジェクト法が採用できる。この目的には、表面活性基として、例えばカルボキシル基、カルバモイル基、アミノ基、アンモニウム基、テトラアルキルアンモニウム基、ヒドロキシ

ル基が好ましい。

第3の方法として、シリル基を介して光活性分子を基板表面に結合させる方法があげられる。具体的には、例えば少なくとも1つのハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されたシリル基を有する光活性分子を基板表面に結合させる方法や、アミノ基を有するシリル化剤で処理した基板表面にカルボキシ基やアクリル基を有する光活性分子を縮合反応あるいは付加反応させる方法等があげられる。前者の方法では、予め光活性分子に該シリル基を導入し、シリカ系ガラス表面を処理する。少なくとも1つのハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されたシリル基としては、例えばトリクロロシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等があげられる。後者の方法では、アミノ基を有するシリル化剤としては、例えばアミノプロピルトリクロロシラン、アミノブチルトリクロロシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等があげられる。これらの光活性分子を基板表面に結合させる操作は、他のシリル化処理剤の共存下で行ってもよい。このためのシリル化処理剤の例として、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルメチルジエトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン等のアルキル

(ポリ) アルコキシシランを挙げることができるがこの限りではない。

第4の方法として、高分子物質が基板そのものあるいは基板表面層を形成している場合には、上記の表面活性基を有する光活性化合物を基板表面に吸着結合させるか、あるいは、高分子表面に露出している活性基に共有結合により光活性分子を結合すればよい。後者の場合、例えば高分子物質がポリビニルアルコールであれば、光活性分子をアセタール結合やエステル結合あるいはウレタン結合によって、基板の表面層に結合する。このために、例えばホルミル基やクロロホルミル基あるいはイソシアナート基等の共有結合形成基を持つ光活性分子を調製し、これをポリビニルアルコールを溶解しない溶媒に溶かし、この溶液にポリビニルアルコール膜を持つ基板を浸漬して反応させればよい。処理反応速度を高めるには、アセタール化であればp-トルエンスルホン酸のような触媒酸を添加すればよいし、エステル化やウレタン化であれば反応で生成する酸を除去するためにトリエチルアミンやピリジンなどの塩基を添加すればよい。

次に、光活性分子を結合させた高分子、または光活性分子を添加した高分子を調製し、これを基板上に薄膜として塗布する方法を述べる。先ず、光活性分子を結合させた高分子を調製する方法を説明する。光活性分子を高分子の側鎖あるいは主鎖に結合するためには、光活性分子を有する単量体を重合させるか、あるいは、高分子物

質にその化学構造に適した反応性残基を有する光活性分子を結合させる。

前者の重合法においては、とくに、ラジカル重合能を有する（メタ）アクリル基を有する光活性分子が単量体として好適であり、重合させることにより側鎖に光活性分子を結合した高分子が容易に得られる。ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの重縮合反応やポリウレタンなどの重付加反応による高分子の場合では、光活性分子を有する二官能性単量体を調製すればよい。二官能性単量体としては例えばケイヒ酸ビニルがあげられる。重合によって得られる光活性分子を結合した高分子化合物は光活性分子を有する単量体のみを重合させたホモポリマー、光活性分子を有する単量体と他の単量体とを重合させたコポリマーのいずれでもよい。他の単量体としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等があげられる。光活性分子を有する単量体と他の単量体との使用割合を変化させることによって、高分子中の光活性分子の結合量を調節することができる。その使用割合は、単量体の構造にも依存するが、1：0から1：100、より好ましくは1：0から1：50の範囲である。

後者の、高分子物質にその化学構造に適した反応性残基を有する光活性分子を結合させる場合、上記第4の方法が利用できる。用いられる高分子の例として、ポリビ

ニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリメタクリル酸グリシジルあるいはその共重合体などを挙げることができるが、この限りではない。

このような光活性分子を主鎖もしくは側鎖に持つ高分子薄膜を基板表面に設ける方法としては、回転塗布法が好ましい。又、この種の高分子をラングミュアープロジェクト法によって基板上に設けてもよい。さらには、これらの高分子溶液に基板を浸漬して吸着させてもよい。膜厚は1 μ m以下で十分である。

10 光活性分子を添加した高分子を用いる方法を説明する。この方法は、高分子中に予め光活性分子を溶解又は均一に分散させておき、これを基板表面に薄膜状に塗布する方法である。この場合の高分子ならびに光活性分子は、後述する二色性分子の溶液に用いる溶媒に溶解しないものでなければならない。高分子として、例えばポリイミド類はとくに水やアルコール類などの溶媒に不溶であるので好ましいが、この限りではない。

次に、基板上に設けられた光活性分子層に直線偏光を照射する操作を説明する。照射する偏光の波長は、光活性分子が吸収する波長であれば特に制限はなく、例えば可視光線のみならず紫外線や赤外線領域の光線でもよい。光源としては、水銀灯、キセノン灯、蛍光灯、ケミカルランプ、ヘリウム-カドミウムレーザ、アルゴンレーザ、クリプトンレーザ、ヘリウム-ネオンレーザ、半導体レーザ、さらには、太陽光などのいずれでもよく、

- 光活性分子の吸収波長領域や光照射時間、あるいは照射面積などによって選択すればよい。直線偏光とするには、これらの光源から発する光に直線偏光素子や直線偏光板を組み合わせればよい。このための偏光素子や偏光板として、例えばグラントムソンプリズムなどのプリズム系素子、二色性分子を溶解または吸着して延伸した高分子膜からなる偏光素子や偏光板があげられる。さらには、本発明によって製造される偏光素子（板）も利用することができる。ここで使用する直線偏光の露光エネルギーは、波長、光活性分子の構造、結合状態、照射温度などにより異なるが、 $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ から $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ の範囲が望ましい。尚、レーザを光源とする場合は、レーザビーム自体が直線偏光であれば偏光素子（板）を必要としない。
- 偏光パターンを光活性分子層に焼き付けるためには、希望するマスクパターンを通して直線偏光を光活性分子層に照射すればよい。レンズ等を用いて直線偏光を発散させたり集光することにより、パターンを大きく拡大したり、逆にきわめて微細なパターンとすることができる。
- 又、レーザを光源とする場合であって、レーザビーム自体が直線偏光であれば、ファラデー素子のような偏光面回転素子と組み合わせることによって、きわめて微細なパターンを自在に描画できる。さらに、光活性分子の直線偏光による分子軸配向変化は可逆的であるから、マスクパターンごとに異なる偏光軸の直線偏光を照射するこ

とによりパターンを自由に重ね書きすることができる。
尚、複雑なパターンを有する偏光素子（板）を一枚製造
すれば、その偏光素子（板）をマスクパターンとすること
により、従来困難であった複雑なパターンを有する偏
5 光素子（板）を、直線偏光照射という簡便な方法で多数
製造することができる。

このようにして得られる一定方向に分子軸の配列した
光活性分子層に二色性分子を吸着させるだけで、即ち、
光活性分子層の上に二色性分子層を設けるだけで、二色
10 性分子の分子軸が、光活性分子の分子軸の配列方向、即
ち光活性分子層に照射した直線偏光の偏光軸で規定され
た方向に配列し、かつ偏光軸が固定されて偏光素子
（板）としての性質が発揮されることは意外なことであ
った。従来の方法においては、ガラスや高分子膜表面を
15 ラビング処理すると、表面に発生した微細な溝に沿って
色素分子が配列すると推察されている。しかしながら、
本発明においては、このような溝の発生なしに、光活性
分子の配列自体がその上に吸着する二色性分子の配列を
規定することになる。

20 本発明で用いられる二色性分子は、それ自身または集
合体で一定方向に配列することにより、偏光性を示す化
合物であり、例えば芳香族系環構造を有する化合物が好
ましい。芳香族系環構造としては、ベンゼン、ナフタリ
ン、アントラセン、フェナントレンのほかに、チアゾー
25 ル、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、キ

ノリンなどの複素環あるいはこれらの4級塩、さらにはこれらとベンゼンやナフタリンなどとの縮合環が特に好ましい。又、これらの芳香族系環にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されていることが好ましい。

二色性分子としては、例えばアゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系色素等の色素系化合物をあげることができる。水溶性のものが好ましいが、この限りではない。又、これらの二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されていることが好ましい。二色性分子の具体例としては、例えばC. I.

Direct Blue 67、C. I. Direct Blue 90、C. I. Direct Green 59、C. I. Direct Violet 48、C. I. Direct Red 39、C. I.

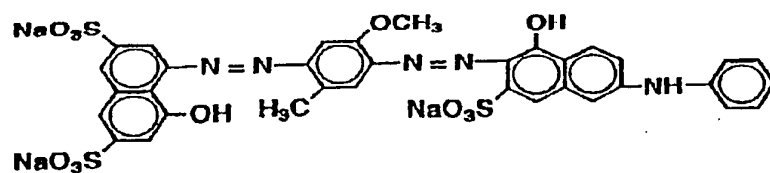
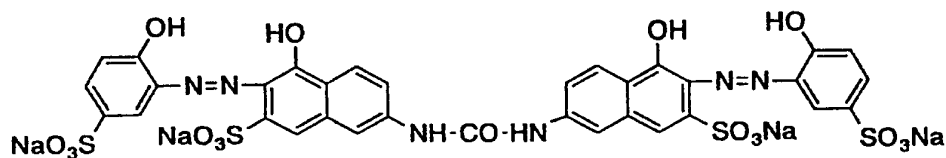
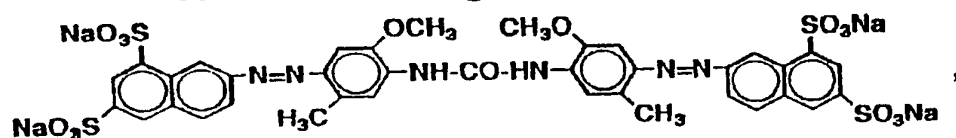
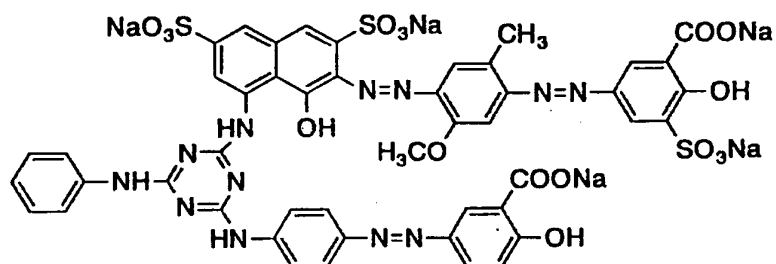
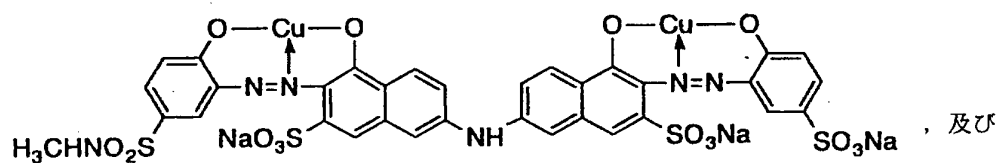
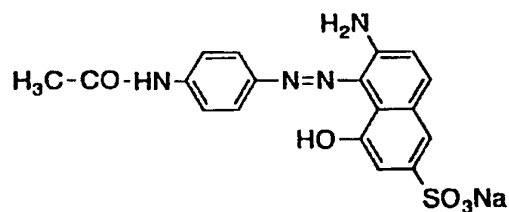
Direct Red 79、C. I. Direct Red 81、C. I. Direct Red 83、C. I. Direct Red 89、C. I.

Direct Orange 39、C. I.

Direct Orange 72、C. I. Acid Red 37等が挙げられ、さらに特開平1-1612

02号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-24

8 1 0 5 号、特開平 1 - 2 6 5 2 0 5 号の各公報記載の色素等が挙げられる。これらの色素のうち代表的なものの構造を次に示す。

C. I. Direct Blue 67**C. I. Direct Orange 72**C.I. Direct Red 83C.I. Direct Green 59C.I. Direct Violet 48C.I. Acid Red 37

直線偏光を照射した基板上の光活性分子層に、これらの二色性分子を異方性吸着させる方法を次に説明する。上記の二色性分子単独、または、二種以上の混合物を水、メタノール、エタノールなどの親水性溶媒もしくはその含水溶媒に溶解する。濃度は、好ましくは0.1～10 w/w%、より好ましくは0.5～5 w/w%程度である。又、この溶液に界面活性剤を加えることもできる。界面活性剤としては、カチオン系、ノニオン系、アニオン系のいずれでも使用できるが、ノニオン界面活性剤が好ましい。次に、この二色性分子の溶液を該基板表面に滴下してから、コーターにより、又は回転塗布法により均一の厚みを持つ二色性分子の層を設ける。あるいは、この二色性分子の溶液に、直線偏光を照射した光活性分子層を有する基板を浸漬した後、これを引き上げる。均一の二色性分子の濃度を得るために、引き上げる速度は一定に保つことが好ましい。二色性分子層の厚さは、偏光特性の向上という観点から、薄い方が好ましく、例えば10 μ以下、特に0.1～2 μであることが好ましい。

二色性分子の溶液を付着させた基板は乾燥され、固体状態の二色性分子層が形成されることにより、本発明の偏光素子（板）が得られる。溶媒の種類、二色性分子の種類、塗布した二色性分子の溶液の量、二色性分子の濃度などによって乾燥条件は異なるが、温度としては室温～100℃、好ましくは室温～50℃、湿度は20～80%RH、好ましくは30～70%RH程度がよい。

このようにして調製された異方性吸着二色性分子層は、例えばアモルフォスや結晶等の固体状態にあるが、その二色性分子層は通常機械的強度に劣るので、その表面に保護層が設けられる。この保護層は、通常二色性分子層を紫外線硬化性や熱硬化性の透明な高分子膜でコーティングしたり、あるいはポリエステルフィルムや酢酸セルロースフィルム等の透明な高分子膜でラミネートすること等の被覆法により設けられる。

本発明の偏光素子（板）を製造する際に、光活性分子層にコロナ放電処理や紫外線照射を行うことによってさらに偏光特性を高めることが可能である。コロナ放電処理は光活性分子層上に行い、直線偏光照射の前に行うことが好ましいが特にこの限りではない。コロナ放電処理を行う装置としては市販の各種コロナ放電処理機が適用可能である。コロナ放電処理の条件は、光活性分子層を設けた基板の種類、光活性分子層の組成や厚さ、コロナ放電処理後に塗布する二色性分子層の組成や膜厚等の条件によって異なるが、1回当たりの処理に際しては、エネルギー密度として $20 \sim 400 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ 、好ましくは $50 \sim 300 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度である。又1回の処理で不十分な場合は2回以上処理を行うことができる。又、紫外線照射は光活性分子層上に行い、直線偏光照射の前に行うことが好ましいが特にこの限りではない。使用する紫外線の波長は、特に制限はないが、例えば 300 nm 以下の遠紫外線が好ましい。又、紫外線

照射は酸素気流下に行なうことが好ましい。紫外線照射を行う装置としては市販の各種紫外線照射が適用可能である。紫外線照射の条件は、光活性分子層を設けた基板の種類、光活性分子層の組成や厚さ、紫外線照射後に塗
5 布する二色性分子層の組成や膜厚等の条件によって異なるが、照射時間は長くても数分程度で十分である。

本発明の偏光素子（板）は外的応力を加えなくとも自由な曲面上で任意の軸を持つ偏光層を設けることができる。例えば、本発明で使用している光活性分子層をサン
10 グラスやゴーグル等の曲面上に設け、直線偏光を照射したのち二色性分子層を設けることで任意の偏光軸の偏光サングラスやゴーグル等の偏光素子（板）を作成することができる。

本発明の偏光素子（板）には、その製造過程でそれ自
15 体が濃淡を有する階調を付与したり、多数の偏光軸を有するパターンを付与することができる。階調を付与した階調表示偏光素子（板）は、光活性分子層に偏光パターンを焼き付ける際、濃淡を有するマスクパターンや写真のネガフィルムを通した直線偏光を利用することにより
20 製造できる。又、多数の偏光軸を有する多軸偏光素子（板）は、光活性分子層に偏光パターンを焼き付ける際、偏光軸の異なる直線偏光を異なる部分に照射することにより製造できる。

本発明の偏光素子（板）を使用して、立体表示偏光素
25 子（板）を製造することができる。立体表示とは二次元

で描かれた写真や図、絵等を特殊な手法を用いて三次元的に表現することである。例えば、赤や青で描かれた印刷物を左右のレンズをそれぞれ赤や青に着色した眼鏡を通して見たりする方法や、目の焦点をずらすことで立体的にみせる方法がある。又、偏光投影装置を使用して得られた像を左右で偏光軸の違う偏光素子（板）を通すことにより、立体映像を得る方法もあるが、平面上の偏光素子（板）を他の偏光素子（板）を通して見ることにより立体像を得る方法はまだ存在しない。図形や模様を表示するためには、ある限られた範囲のみに偏光特性を持たせたり、1つの平面上に2つ以上の偏光軸を有することが必要である。本発明の偏光素子（板）は、偏光軸の同一もしくは異なる微細なパターンを描くことができるので、立体表示偏光素子（板）を製造するのに好適である。この立体表示偏光素子（板）を製造するには、左目用と右目用の偏光素子（板）が必要である。それぞれ希望するマスクパターンや写真のネガフィルムを通して直線偏光で露光して光活性分子層に偏光パターンを焼き付けければよい。このとき、左目用と右目用とで直線偏光の偏光軸をずらしておけば、それぞれ対応する偏光素子（板）を製造することができる。ずらす角度は例えば ± 45 度、 ± 90 度、 ± 135 度が好ましい。これらの偏光素子（板）を一定の距離を置いた位置に並べるか、あるいは重ねることにより立体表示偏光素子（板）を製造することができる。又、微細なドットにより作成され

た左目用のマスクと右目用のマスクを用いると、偏光軸の異なる左目用の像と右目用の像を一枚の偏光素子（板）に焼き付けることができる。

実施例

- 5 以下実施例により、光活性分子を有する化合物の合成法を含めた本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に限定しない限り重量部を示す。また、偏光率は次の計算式により算出した。

$$10 \quad \text{偏光率 (\%)} = \{ (Y_2 - Y_1) / (Y_2 + Y_1) \}^{1/2} \times 100$$

(Y_2 : 平行透過率(%), Y_1 : 直交透過率(%))

実施例 1

- 4-メタクリロイルオキシアゾベンゼンをベンゼンに溶解して20重量%溶液とし、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として脱気下で60℃で12時間重合させる。得られたアゾベンゼンを有する高分子10部とトルエン90部よりなる溶液を硬質ガラス上に回転塗布する。この基板を105℃で10分加熱して乾燥させる。

- 光源は500W/hの超高圧水銀ランプを使用し、カットオフフィルターで可視光とし(>400nm)、さらに偏光板を通して直線偏光とする。この直線偏光を、偏光板の偏光軸に対し平行に置いた上記基板の塗布面上に室温で、50cmの距離から1分間照射する。

- C. I. Direct Blue 67 10部にエマルゲン108（ノニオン界面活性剤：（株）花王製）1

部を加え 8 9 部の蒸留水で希釈して水溶液とする。この色素水溶液を上記基板の直線偏光照射面上に回転塗布後、25℃、50%RHの条件で乾燥して本発明の偏光素子（板）を得る。

- 5 この基板を偏光板を通して観察すると明暗のコントラストが現れる。そして偏光板を回転させると90度毎に明暗が反転し、通常の偏光板と同じ挙動を示す。この偏光素子（板）の各波長における単板透過率、平均単板透過率（ Y_0 ：各波長における単板透過率の平均）、この
- 10 偏光素子（板）2枚の偏光軸を平行（ Y_2 ）及び直交（ Y_1 ）にした時のそれぞれの透過率、偏光率及び平均偏光率（ ρ ：各波長における偏光率の平均）は以下のようになる。

表 1

	波長 (nm)	透 過 率			偏 光 率 (%)
		単 板 (%)	平 行 (%)	直 交 (%)	
5	400	57.48	42.14	33.13	34.55
	420	61.39	41.60	31.02	38.23
	440	60.36	39.88	26.10	45.58
	460	57.49	37.44	17.81	59.54
	480	52.55	35.38	9.53	75.80
10	500	47.37	34.39	4.85	86.72
	520	44.20	33.17	2.77	91.97
	540	42.47	32.52	2.06	93.83
	560	41.40	32.15	2.11	93.64
	580	41.84	32.14	2.83	91.54
15	600	43.23	33.09	4.42	87.38
	620	45.71	34.38	7.39	80.34
	640	49.78	36.31	12.96	68.86
	660	54.55	39.02	20.51	55.72
	680	58.85	41.93	27.17	46.20
20	700	63.48	45.79	34.82	36.74
	平均	51.38	—	—	67.92

実施例 2

4-メタクリロイルオキシアゾベンゼンとメタクリル酸メチルを1:9モル比でベンゼンに溶解させて20重量%溶液とし、実施例1と同様にして重合を行う。得られた高分子10部とトルエン90部よりなる溶液を硬質

ガラス上に回転塗布し、105℃で10分加熱乾燥した後、実施例1と同様の方法で直線偏光を照射する。ついで、直線偏光を照射した面上に、C. I. Direct Blue 67 5部とC. I. Direct Orange 72 5部を混合し、エマルゲン108 1部を加え89部の蒸留水で希釈した色素水溶液を回転塗布後、25℃、50%RHの条件で乾燥して本発明の偏光素子（板）を得る。この偏光素子（板）の各波長における単板透過率、平均単板透過率、この偏光素子（板）2枚の偏光軸を平行及び直交にした時のそれぞれの透過率、偏光率及び平均偏光率は以下のようなものである。

表 2

	波長 (nm)	透 過 率			偏 光 率 (%)
		単板 (%)	平行 (%)	直交 (%)	
5	400	37.58	21.24	7.03	70.83
	420	35.99	20.20	5.58	75.29
	440	35.86	20.48	5.15	77.28
	460	36.49	21.54	4.98	78.97
	480	36.75	22.38	4.57	81.26
10	500	37.07	23.29	4.18	83.34
	520	37.30	23.97	3.92	84.72
	540	37.37	24.12	3.70	85.66
	560	37.80	24.85	3.75	85.87
	580	38.84	26.04	4.13	85.19
15	600	40.23	27.59	4.78	83.88
	620	42.01	29.38	5.87	81.65
	640	44.88	31.91	8.19	76.88
	660	48.69	35.02	12.26	69.39
	680	52.65	38.33	16.88	62.34
20	700	57.28	42.39	23.05	54.28
	平均	41.05	—	—	77.30

実施例 3

実施例 1 と同様にして、ベンジリデンアニリンを側鎖に有するメタクリル酸エステルの高分子を合成し、この高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液を硬質ガラス上に回転塗布し、105℃で10分加熱乾燥する。こ

の基板の塗布面上に、超高圧水銀灯からの光にカットオフフィルター ($> 340 \text{ nm}$) および偏光子を組み合わせて得た直線偏光を照射する。ついで、実施例 2 と同様の方法で染料溶液を塗布乾燥して本発明の偏光素子 (板) を得る。

実施例 4. スチルベンを有する高分子膜を用いた偏光素子 (板) の製造

6-ヘキシロキシスチルベンを側鎖に有するメタクリル酸エステルの高分子を合成し、この高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液を硬質ガラス上に回転塗布し、
10 105°C で 10 分加熱乾燥する。実施例 3 と同様の方法で直線偏光を照射した後、実施例 2 と同様の方法で染料溶液を塗布乾燥して本発明の偏光素子 (板) を得る。

実施例 5. スピロピランを有する高分子膜を用いた偏光素子の合成

6-ニトロインドリノスピロベンゾピランを側鎖に有するメタクリル酸エステルの高分子を合成し、この高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液を硬質ガラス上に回転塗布し、
20 105°C で 10 分加熱乾燥する。この基板の塗布面上に実施例 3 と同様の方法で直線偏光を照射した後、実施例 2 と同様の方法で染料溶液を塗布乾燥して本発明の偏光素子 (板) を得る。

実施例 6. ポリフッ化ビニリデンフィルムを用いた偏光素子 (板)

25 実施例 1 で用いたアゾベンゼンを含む高分子 0.1 部

とトルエン 99.9 部よりなる溶液をポリフッ化ビニリ
デンフィルム上に回転塗布し、105℃で10分加熱乾
燥する。実施例1と同様に、この基板に直線偏光を照射
した後、染料溶液を塗布後、25℃、50%RHの条件
5 で乾燥し、塗布面をポリエチレンテレフタレートフィル
ムでラミネートして本発明の偏光素子（板）を得る。

実施例7. 階調表示偏光素子（板）

実施例1で得られるアゾベンゼン基を有する高分子1
0部とトルエン90部よりなる溶液を硬質ガラス上に回
10 転塗布し、105℃で10分加熱乾燥する。この基板の
塗布面上に、段階的にコントラストが変化しているマス
クパターンを置き、その上より超高圧水銀灯からの光に
カットオフフィルター（ $> 340\text{ nm}$ ）および偏光子を
組み合わせて得た直線偏光を、室温で50cmの距離か
15 ら1分間照射する。実施例1と同様の方法で染料溶液を
塗布乾燥して本発明の偏光素子（板）を得る。別途作成
の偏光板を通してこの素子を観察すると、段階的にコン
トラストのあるマスクパターンの像が得られる。そして
偏光板を回転させると90度毎に明暗が反転した像が得
20 られる。

実施例8. 階調表示偏光素子（板）

実施例1で得られるアゾベンゼン基を有する高分子1
0部とトルエン90部よりなる溶液を硬質ガラス上に回
転塗布し、105℃で10分間加熱乾燥する。そして、
25 写真のネガフィルムを上記基板上に置き、実施例1と同

様の方法で得た可視線偏光を、室温で50cmの距離から1分間照射する。実施例1と同様の方法で染料溶液を塗布乾燥して本発明の偏光素子（板）を得る。別途作成の偏光板を通してこの基板を観察すると、写真のネガフィルム5の像が得られる。また、偏光板を90度回転させると明暗が反転し、ポジの像が得られる。

実施例9．多軸偏光素子（板）

実施例1で得られるアゾベンゼン基を有する高分子1部とトルエン99部よりなる溶液にトリアセチルセルロースフィルムを浸漬し、引き上げる。空気中で自然乾燥10した後、実施例1と同様の方法で得た直線偏光を、偏光板の偏光軸に対し平行に置いた上記基板の上に、室温で50cmの距離から1分間照射する。次に偏光軸を90度回転させた後、マスクパターンを上記基板上に置き、15室温で50cmの距離から可視線偏光を1分間照射する。実施例1と同じバイオレット染料の水溶液を上記基板に回転塗布後、25℃、50％RHの条件で乾燥して本発明の偏光素子（板）を得る。別途作成の偏光板を通してこの基板を観察すると、マスクパターンの像が明暗のコントラストで得られる。そして、偏光板を回転させると2090度毎に明暗が反転した像が得られる。

実施例10．多軸偏光素子（板）

実施例1で得られるアゾベンゼン基を有する高分子1部とトルエン99部よりなる溶液にトリアセチルセルロースフィルムを浸漬し、引き上げる。空気中で自然乾燥25

した後、実施例 1 と同様の方法で得た直線偏光を、偏光板の偏光軸に対し平行に置いた上記基板の上に、室温で 50 cm の距離から 1 分間照射する。つぎに偏光軸を 45 度回転させた後、ストライプ状のマスクパターンを上記基板上の右側に置き、左側は露光しないように隠し、室温で 50 cm の距離から可視線偏光を 1 分間照射する。さらに偏光軸を 45 度回転させた後、上記基板上の左側に幾何模様状のマスクパターンを置き、右側を隠して直線偏光を 1 分間照射する。実施例 1 と同様のバイオレット染料の水溶液を上記基板に回転塗布後、25℃、50% RH の条件で乾燥して本発明の偏光素子（板）を得る。別途作成の偏光板を通してこの基板を観察すると、ストライプ状の像が右側に得られる。偏光板を 45 度回転すると、ストライプ状の像が消失し、かわりに左側に幾何模様状の像が得られる。偏光板を 90 度回転すると、左側の幾何模様状の像が消え、右側にストライプ状の像が反転像として得られる。偏光板を 135 度回転すると、右側のストライプ状の像が消え、左側に幾何模様状の像が反転像として得られる。そして、偏光板を 180 度回転すると、左側の幾何模様状の像が消え、右側にストライプ状の像が得られ、一番はじめと同じ像となる。

実施例 11. 多軸偏光素子（板）

第 1 図～第 3 図に示す装置を使用し、帯状の連続した多軸偏光素子（板）を作成する。第 1 図は光活性分子層を設ける装置の略図である。トリアセチルセルロースフ

フィルムを(a)のフィルムロールにセットし、(b)の皿中の高分子溶液（実施例1で得られる高分子1部とトルエン99部よりなる）に、(c)の浸漬ロールを回転させながら浸漬し、自然乾燥させ、(d)の巻取りロールで巻取る。
5

第2図は可視線偏光の照射装置の略図である。(a)に光活性分子層を設けたフィルムをセットし、(b)の超高圧水銀ランプと(c)の偏光素子から得た可視線偏光を照射し、(d)の巻取りロールで巻取る。(c)の偏光素子は
10 幅2cmの直線偏光を得ることができ、フィルムを2cm移動するごとに偏光軸をフィルムの辺に対し平行と垂直とに切り替えて使用する。

第3図は二色性分子層を設ける装置の略図である。
(a)に偏光を照射した光活性分子層を設けたフィルムを
15 セットし、(b)の皿中の二色性分子の水溶液に浸漬した(c)のグラビアロールを用いてフィルム上に転写する。そのまま25℃で自然乾燥したのち、(d)の巻取りロールで巻き取る。(b)の皿中の二色性分子の水溶液は、バイオレット染料(C. I. Direct Blue 6
20 7)10部にエマルゲン108を1部を加え、89部の蒸留水で希釈したものを使用する。

完成したフィルム状の多軸偏光素子(板)を別途作成の偏光板を通して観察すると、2cmの明暗のストライプの像が得られ、また偏光板を90度回転させると、明
25 暗のストライプが反転した像が得られる。これは2cm

幅のそれぞれ直交した軸を持つ二軸の偏光素子（板）であることがわかる。

実施例 1 2 . 立体表示偏光素子（板）

実施例 1 で得られるアゾベンゼン基を有する高分子 1
5 部とトルエン 9 9 部よりなる溶液を 2 枚のトリアセチルセルロース（T A C）フィルム上に回転塗布し、1 0 5℃で 1 0 分加熱乾燥する。光源は 5 0 0 W / h の超高圧水銀ランプを使用し、カットオフフィルターで可視光とし（ $> 4 0 0 \text{ nm}$ ）、さらに偏光軸を $- 4 5$ 度にした偏
10 光板を通して直線偏光とする。この直線偏光を、偏光板の偏光軸に対し平行に置いた上記基板のうちの 1 枚の塗布面上に、室温で 5 0 c m の距離から 1 分間照射する。そして、偏光軸を $4 5$ 度にして左目用のマスクを置き、1 分間照射する。実施例 1 と同様の方法で染料溶液を塗
15 布乾燥して本発明の左目用の偏光素子（板）を得る。

次に偏光板の偏光軸を 0 度にし、もう 1 枚の基板に可視線偏光を 5 0 c m の距離から 1 分間照射する。つぎに、偏光軸を $9 0$ 度にして右目用のマスクを置き、可視線偏光を 1 分間照射する。実施例 1 と同様の方法で染料溶液
20 を塗布乾燥して本発明の右目用の偏光素子（板）を得る。

これらの 2 枚の基板を重ね合わせて立体表示偏光素子とし、眼鏡のレンズの部分に左が $- 4 5$ 度、右が 0 度の偏光板を張り付けたものを通したところ、像が浮かび上がり立体的な像が得られる。

25 実施例 1 3 . 曲面偏光素子（板）

実施例 1 で得られるアゾベンゼン基を有する高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液中に硬質ガラス製の時計皿を浸漬し、105℃で10分間加熱して乾燥させ、実施例 1 と同様の方法で直線偏光を照射する。次いで、
5 C. I. Direct Orange 72、C. I. Direct Blue 67、C. I. Direct Green 51 よりなる黒色染料 (Black 1) 10 部にエマルゲン 108 を 1 部を加え 89 部の蒸留水で希釈して水溶液としたものを回転塗布し、25℃、50
10 % RH の条件で乾燥して本発明の偏光素子 (板) を得る。この基板を偏光板を通して観察すると明暗のコントラストが現れる。そして偏光板を回転させると 90 度毎に明暗が反転し、通常の偏光板と同じ挙動を示す。この偏光素子 (板) の平均単板透過率 Y_p は 30 %、平均偏光率
15 ρ は 78.8 % である。

実施例 14. 曲面偏光素子 (板)

実施例 1 で得られるアゾベンゼンを含む高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液を市販の眼鏡レンズ上に回転塗布し、105℃で10分間加熱乾燥する。40 W
20 /h のブラックランプ (BL) を偏光板を通して直線偏光とし、偏光板の偏光軸に対し平行に置いた上記眼鏡レンズの塗布面上に室温で10分間照射する。照射した面上に実施例 13 の色素水溶液を回転塗布後、25℃、50 % RH の条件で乾燥して本発明の偏光素子 (板) を得
25 る。この偏光素子 (板) の平均単板透過率 Y_p は 32 %、

平均偏光率 ρ は 77.1% である。

実施例 15. 曲面偏光素子 (板)

実施例 2 で得られる高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液を市販の眼鏡レンズ上に回転塗布し、105
5 °C で 10 分間加熱して乾燥する。実施例 13 と同様に直線偏光を照射し、色素溶液を塗布乾燥して、本発明の偏光素子 (板) を得る。この偏光素子 (板) の平均単板透過率 Y_s は 42.1%、平均偏光率 ρ は 75.6% である。

10 実施例 16. 曲面偏光素子 (板)

2-メタクリロイルオキシアゾベンゼンをベンゼンに溶解して 20 重量% 溶液とし、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として脱気下で 60 °C で 12 時間重合させる。得られたアゾベンゼンを有する高分子 10 部とトル
15 エン 90 部よりなる溶液を市販の眼鏡レンズ上に回転塗布し、105 °C で 10 分間加熱して乾燥させる。ついで実施例 13 と同様に眼鏡レンズ上の塗布面に直線偏光を照射し、色素水溶液を塗布乾燥して、本発明の偏光素子 (板) を得る。この偏光素子 (板) の平均単板透過率
20 Y_s は 29.5%、平均偏光率 ρ は 70.2% である。

実施例 17. 曲面偏光素子 (板)

(4'-メタクリロイルオキシ)-4-シアノアゾベンゼンをベンゼンに溶解して 20 重量% 溶液とし、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として脱気下で 60 °C
25 で 12 時間重合させる。得られたシアノアゾベンゼンを

有する高分子 10 部と T H F 90 部よりなる溶液を市販の眼鏡レンズ上に回転塗布し、105℃で10分間加熱して乾燥させる。ついで実施例 13 と同様に眼鏡レンズ上の塗布面に直線偏光を照射し、色素水溶液を塗布乾燥
5 して、本発明の偏光素子（板）を得る。この偏光素子（板）の平均単板透過率 Y_p は 28.1%、平均偏光率 ρ は 68.9% である。

実施例 18. 曲面偏光素子（板）

4-メタクリロイルオキシスチルベンをベンゼンに溶
10 解して 20 重量% 溶液とし、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として脱気下で 60℃で12時間重合させる。得られるアゾベンゼンを有する高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液を市販の眼鏡レンズ上に回転塗布し、105℃で10分間加熱して乾燥させる。ついで実施例
15 13 と同様に眼鏡レンズ上の塗布面に直線偏光を照射し、色素水溶液を塗布乾燥して、本発明の偏光素子（板）を得る。この偏光素子（板）の平均単板透過率 Y_p は 32.4%、平均偏光率 ρ は 76.3% である。

実施例 19. コロナ放電処理

20 実施例 1 で得られるアゾベンゼンを含む高分子 10 部とトルエン 90 部よりなる溶液を T A C フィルム上に回転塗布し、105℃で10分加熱して乾燥する。このフィルム上に移動速度 12 m / s e c、設定エネルギー 150 W · m i n · m⁻² でコロナ放電処理を実施する。実
25 施例 13 と同様に直線偏光を照射し、色素水溶液を塗布

乾燥して、本発明の偏光素子（板）を得る。この偏光素子（板）の平均単板透過率 Y_s は35%、平均偏光率 ρ は93%である。

実施例 20 - 24. コロナ放電処理

- 5 ヒドロキシ基を有する光活性分子をメタクリロイルクロライドでエステル化して単量体とし、実施例 1 と同様にラジカル重合させて高分子を得る。この高分子溶液を実施例 1 と同様にしてフィルム基材表面に塗布し、乾燥して薄膜とした後、表 3 記載の条件でコロナ放電処理する。次いで実施例 13 と同様にして直線偏光照射し、色素水溶液を塗布乾燥して、本発明の偏光素子（板）を得る。この偏光素子（板）の平均単板透過率 Y_s と平均偏光率 ρ とを表 3 に示す。なお、表中 PET はポリエチレンテレフタレート、TAC はトリアセチルセルロースを、PP はポリプロピレンを、p-HAB は p-ヒドロキシアゾベンゼンを、o-HAB は o-ヒドロキシアゾベンゼンを、HCA はヒドロキシシアノアゾベンゼンを、HS は p-ヒドロキシスチルベンを意味する。
- 10
- 15

表 3.

実施例	基 材	光活性分子	コ ロ ナ 放 電 処 理 条 件 移動速度 (m/min)	設定エネルギー (W*min/m ²)	Y _s (%)	ρ (%)
2 0	PET	p-HAB	1 5	60	33.8	81.9
5 2 1	TAC	p-HAB	1 5	150	34.6	95.4
2 2	TAC	o-HAB	1 2	150	34.1	81.3
2 3	PP	HCA	1 2	150	29.0	86.9
2 4	PET	HS	1 2	150	30.7	87.6

実施例 2 5 . 紫外線処理

- 10 実施例 1 で得られるアゾベンゼンを含む高分子 1 0 部とトルエン 9 0 部よりなる溶液をガラス板上に回転塗布し、1 0 5 °C で 1 0 分加熱して乾燥する。このガラス板を日本レーザ電子（株）製 UV オゾンクリーナー NL - UV 2 5 3 （ランプ出力 0 . 7 W、主なピーク波長 1 8
- 15 5 n m 及び 2 5 4 n m、照射距離 1 0 c m）のチャンバーに入れ、酸素気流下 5 分間処理を施す。次いで実施例 1 3 と同様に直線偏光を照射し、色素水溶液を塗布乾燥して、本発明の偏光素子（板）を得る。この偏光素子（板）の平均単板透過率 Y_s は 3 2 %、平均偏光率 ρ は
- 20 8 9 % である。

本発明の偏光素子（板）は、予め基板表面層に光活性分子を結合もしくは分散し、ついでこの光活性分子が吸収する波長を含む直線偏光を照射したのち、この光活性分子層に 1 種または 2 種以上の二色性分子を吸着させる

25 ことにより得られる。このような光化学的な方法により

偏光素子（板）が得られる理由は、直線偏光照射により一定方向に分子軸の配列された光活性分子がその上に吸着された固体状態の二色性分子の分子軸の配列方向を規定するためと考えられる。又光活性分子層をコロナ放電
5 処理やUV照射することで、透過率、偏光率をより高めることができる。

本発明によれば、直線偏光を照射した光活性分子に二色性分子を吸着させるだけで偏光素子が得られるので、延伸操作を必要としないで容易に大面積の偏光素子が作
10 成できる。平面状のものだけでなく曲面状のものでも製造できる。また、使用される二色性分子の構造は多様であり、二色性分子の単独あるいはそれらの混合物の選択によって任意の色調を持つ偏光素子が製造できる。さらには、その製法は光化学的な方法なので、従来法では不
15 可能であったきわめて微細、かつ、複雑なパターンを持つ偏光素子が容易に製造できる。とくに、二色性分子を吸着させる前では、光活性分子の配向は可逆的で、直線偏光軸の回転によって光活性分子の分子軸の配列方向を任意に変化させることができるので、偏光軸の異なる複
20 数の直線偏光を照射する重ね書きによって、所望のパターンを焼き付けることができるし、修正も容易である。この光活性分子の分子配列は、その上に固体状の二色性分子の層が設けられると、偏光軸の異なる直線偏光を照射しても、もはや変化することなく、長期にわたって安
25 定化する。

産業上の利用可能性

本発明により、例えば階調表示偏光素子（板）、多軸偏光素子（板）や曲面偏光素子（板）が簡便な製造方法で大量に作成でき、又これらの偏光素子（板）同士、あるいは、従来の直線偏光板と組み合わせることによって、
5 例えば立体表示偏光素子（板）等の多様な可視表示装置を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する偏光素子又は偏光板。
- 5 2. 光活性分子を有する層が基板上に設けられ、二色性分子を含む層の上に保護層が設けられている請求項 1 の偏光素子又は偏光板。
3. 光活性分子が、非芳香族性の $C=C$ 、非芳香族性の $C=N$ 、非芳香族性の $N=N$ から選ばれた少なくとも一つの二重結合を含む分子である請求項 1 又は 2 の偏光素子又は偏光板。
- 10 4. 二色性分子が固体状態にある請求項 1 又は 2 の偏光素子又は偏光板。
5. 二色性分子が親水性置換基を有する化合物である請求項 1 又は 2 の偏光素子又は偏光板。
- 15 6. 親水性置換基がスルホン酸基、アミノ基又は水酸基である請求項 5 の偏光素子又は偏光板。
7. 基板が平面状又は曲面状である請求項 2 の偏光素子又は偏光板。
- 20 8. 基板上の光活性分子を有する層に直線偏光を照射したのち、該光活性分子層の上に二色性分子を含む層を設けることを特徴とする偏光素子又は偏光板の製造方法。
9. 基板上の光活性分子を有する層にコロナ放電処理又は紫外線照射処理を施すことを特徴とする請求項 8 の偏光素子又は偏光板の製造方法。
- 25

10. 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する階調表示偏光素子又は偏光板。

11. 基板上の光活性分子を有する層に直線偏光を、濃淡を有するマスクを介して照射したのち、該光活性分子層の上に二色性分子を含む層を設けることを特徴とする階調表示偏光素子又は偏光板の製造方法。

12. 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する多軸偏光素子又は偏光板。

13. 基板上の光活性分子を有する層に、異なる偏光軸を有する2以上の直線偏光を照射し、次いで該光活性分子層の上に二色性分子を含む層を設けることを特徴とする多軸偏光素子又は偏光板の製造方法。

14. 光活性分子を有する層および該層に接した二色性分子を含む層を有する立体表示偏光素子又は偏光板。

1/2

FIG. 1

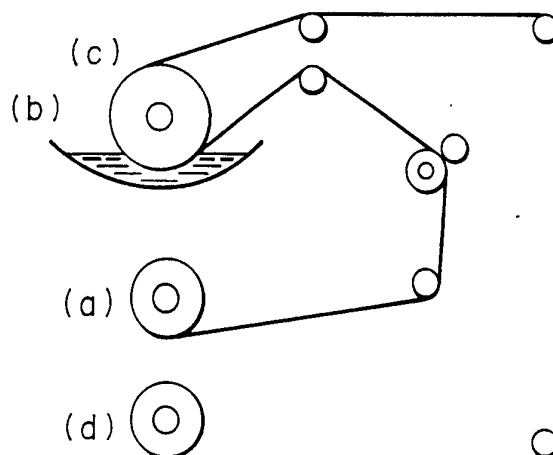
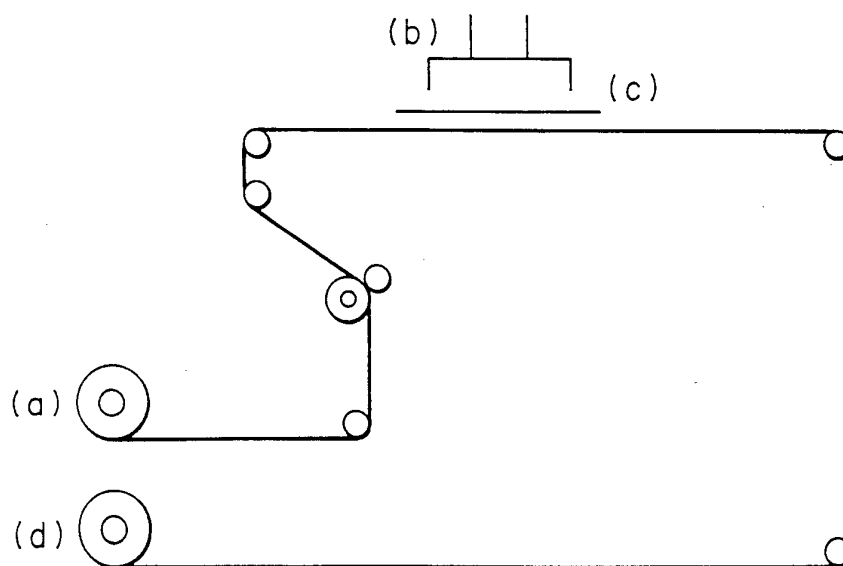
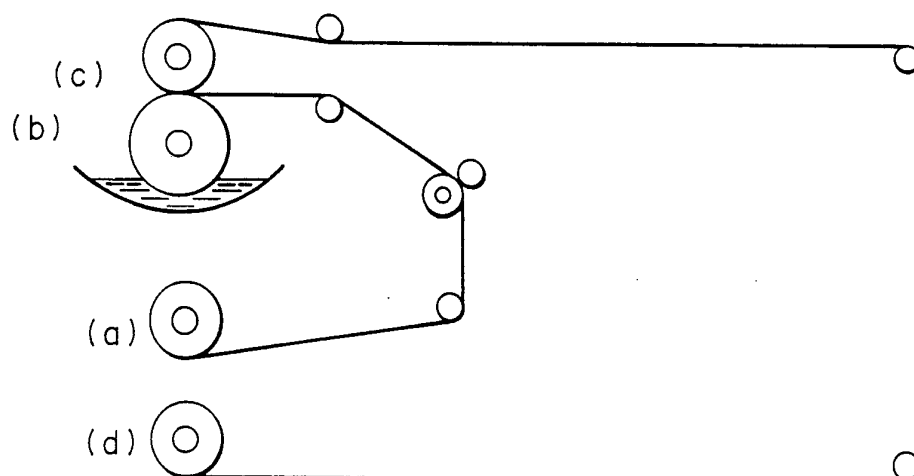


FIG. 2



2 / 2

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ G02B5/30

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)

Int. Cl⁵ G02B5/30

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

Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1993

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 3-38603 (Röhm GmbH.), February 19, 1991 (19. 02. 91), Lines 1 to 2, upper left column, page 11	1, 4-14
Y	Lines 1 to 8, lower right column, page 10	2
Y	Lines 1 to 8, lower left column, page 7 & EP, A, 40971 & DE, A, 3920421	3
Y	JP, A, 2-298902 (Dainippon Printing Co., Ltd.), December 11, 1990 (11. 12. 90), Lines 14 to 15, upper left column, page 3, (Family: none)	1-14



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 document 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

November 30, 1994 (30. 11. 94)

Date of mailing of the international search report

December 20, 1994 (20. 12. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ G 0 2 B 5 / 3 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ G 0 2 B 5 / 3 0

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 1972-1993年

日本国公開実用新案公報 1972-1993年

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 3-38603 (レーム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシ ュレンクテル・ハフツング), 19. 2月. 1991 (19. 02. 91), 第11頁, 左上欄, 第1-2行	1, 4-14
Y	第10頁, 右下欄, 第1-8行	2
Y	第7頁, 左下欄, 第1-8行 & EP, A, 40971 & DE, A, 3920421	3
Y	JP, A, 2-298902 (大日本印刷株式会社),	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ 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」先行文献ではあるが、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

30. 11. 94

国際調査報告の発送日

20. 12. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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)

福島 浩 司

2 K 9 0 1 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3254

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 請求の範囲の番号
	11. 12月. 1990 (11. 12. 90), 第 3 頁, 左上欄, 第 14 - 15 行 (ファミリーなし)	