

平成22年度（予備費）戦略的基盤技術高度化支援事業

「耐熱耐湿性偏光フィルム材料に資する二色性色素の
合成技術の確立と当該色素からなる偏光フィルムの創製」

研究開発成果等報告書

平成23年 9月

委託者：経済産業省 近畿経済産業局

委託先：公立大学法人 大阪府立大学

【目 次】

	頁
第 1 章 研究開発の概要	
1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	1
1-2. 研究体制.....	4
1-3. 研究成果概要.....	8
1-4. 当該プロジェクト連絡窓口.....	9
第 2 章 研究開発内容および成果	
<u>2-1. 高純度高配向性アゾ系二色性色素の大量合成基盤技術開発</u> (昭和化工株式会社、公立大学法人大阪府立大学)	
1-1. 研究目的.....	10
1-2. 研究開発成果.....	10
<u>2-2. 一軸延伸済みポリエステルフィルムの</u> <u>アゾ系二色性色素による染色基盤技術開発</u> (昭和化工株式会社、大阪府立産業技術総合研究所)	
2-1. 研究目的.....	12
2-2. 実験方法.....	12
2-3. 結果と考察.....	14
2-4. 研究開発成果.....	27
第 3 章 全体総括	
1. 研究開発の成果.....	28
2. 今後の課題.....	29
3. 最後に.....	29

第 1 章 研究開発の概要

1-1 . 研究開発の背景・研究目的及び目標

【背景】

近年、液晶ディスプレイの高性能化に伴い、様々な用途での利用が進められているため、湿度や熱、光に対する耐久性への要請が高まっている。液晶ディスプレイでは、ヨウ素（もしくは二色性色素）-ポリビニルアルコール（PVA）製偏光フィルムを使用しているが、ヨウ素は紫外線に対して弱く、PVA は水溶性ポリマーであるため、耐湿性がまったくない。その結果、耐光、耐湿、耐熱性を付与するため、ヨウ素（もしくは二色性色素）を PVA に染色、一軸延伸後、酢酸セルロース（TAC）フィルムを両面に貼り付け、偏光フィルムを作製している。特に、高い耐熱性が求められる車載用ディスプレイでは、染料系偏光フィルムへの要求が極めて高く、耐久性に優れた二色性色素を用いた染料系偏光フィルム部品の生産技術の確立に向けた研究開発が国内外で進められている。しかしながら、二色性色素の耐候性の改善や開発に時間がかかることから、普及が進まない状況である。そのため、ディスプレイ用途としての偏光フィルムを得るために、ヨウ素に替わり、耐久性（熱、紫外線）、生産性に優れた二色性色素及び PVA に変わる耐湿潤性、耐熱性に優れた透明樹脂基板を用いた偏光フィルムの作製技術の確立が期待されている。また、偏光機能を用いて、クレジットカード、キャッシュカードや紙幣におけるセキュリティ機能を付与するための検討が活発に行われているが、膜厚 100 μm 以下で高耐熱高耐湿の偏光フィルムが世の中に存在しないため、その開発が期待されている。

その結果、優れた耐久性を有する二色性色素の迅速な大量合成とそれを用いた最適染色技術ならびに得られた偏光フィルムの特性評価を一体化した高機能化学合成基盤技術の確立が喫緊の課題となっている。

このような状況下、昭和化工株式会社、大阪府立産業技術総合研究所及び公立大学法人大阪府立大学は共同で、経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援事業（予備費）の公募研究課題に「耐熱耐湿性偏光フィルム材料に資する二色性色素の合成技術の確立と当該色素からなる偏光フィルムの創製」を提案し、採択されて委託研究を進めることになった。

【目的】

本研究開発では、ディスプレイの光学部品を構成する偏光フィルム用二色性色素の高機能化学合成技術の確立に向けて、配向性及び熱安定性等の開発課題を解決するための研究開発を行う。さらに、開発した二色性色素のあらかじめ一軸延伸させたポリエステルフィルムへの高圧染色法により、耐熱性、湿潤性および偏光性に優れた偏光フィルムの開発課題を解決するための研究開発を行う。そこで、本研究開発では、ディスプレイ用途としての偏光フィルムを得るために、ヨウ素に替わり、耐久性（熱、紫外線）、生産性に優れた二色性色素及び PVA に変わる耐湿潤性、耐熱性に優れた透明樹脂基板を用いた偏光フィルムの作製技術を確立するものである。

なお、ディスプレイ用途の性能基準を達成するために、次の二点を検討する。

- ①二色性と耐久性を両立する高純度の二色性色素を得るために、迅速な合成・精製技術と特性評価を一体化した高機能化学合成基盤技術手法の確立を行う。
- ②耐熱性、湿潤性および偏光性に優れた偏光フィルムを開発するために創製した二色性色素に

よるポリエステルフィルムへの高圧染色技術の確立を行う。

【目標】

創製する偏光フィルム用二色性色素は、アゾ系色素（イエロー、マゼンタ、シアンの3色）であり、二色性比 20 以上、熱安定性 200℃以上、紫外線に対して全く劣化しないことを目標とする。さらに、創製した色素を用いて、高圧染色技術から得られるポリエステル製偏光フィルム（フィルム厚 200 μm）の性能目標は、温度 80℃、90%湿度において、偏光度 95%以上（1200 時間）を保証するものである。

【実施内容】

ディスプレイ用途の性能基準を達成するために、次の二点を検討する。

【1】二色性と耐久性を両立する高純度の二色性色素を得るために、迅速な合成・精製技術と特性評価を一体化した高機能化学合成基盤技術手法の確立を行う。

【2】耐熱性、湿潤性および偏光性に優れた偏光フィルムを開発するために創製した二色性色素によるポリエステルフィルムへの高圧染色技術の確立を行う。

具体的には、下記の検討を実施する。

【1】高純度高配向性アゾ系二色性色素の大量合成基盤技術開発

【1-1】アゾ系二色性色素の合成

①既に関係実績のあるベンゾチアゾゾール及びチエノチアゾール型アゾ系二色性色素（イエロー、マゼンタ、シアンの3色）について、更なる効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ 100%に近い化合物を創製する。

②一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性（一軸延伸済みポリエステルでの結晶および非結晶性部分での染色の違い）及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点からも基準値を満たす材料の選定を行う。

【1-2】高配向性アゾ系二色性色素の合成・精製技術の確立

①既存の物質を母骨格とするアゾ系二色性色素に加えて、高配向性アゾ系二色性色素の迅速な開発を目指し、効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ 100%に近い化合物を創製する。

②一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点からも基準値を満たす材料を開発し、高配向性アゾ系二色性色素の新規合成法を確立する。

【2】一軸延伸済みポリエステルフィルムのアゾ系二色性色素による染色基盤技術開発

【2-1】高圧染色技術の確立（色素濃度、圧力、色素拡散係数の最適化）

①一軸延伸済みポリエステルフィルム（フィルム厚 200 μm）にイエロー、マゼンタ、シアンの3色の二色性色素をそれぞれ高温高圧染色機により染色することで、単色偏光フィルムを製作する。

②一軸延伸済みポリエステルフィルムの染色条件〔高温高圧染色時の温度（100～160℃）、染色時間（1～5 時間）、色素濃度（0.5～5%o. w. f）〕を評価し、染色時の一軸延伸済みポリエステルフィルム中での色素の拡散係数（一軸延伸済みポリエステルでの結晶および非結晶性部分で

の色素の拡散の違い) を評価することで、バッチ染色方法を確立する。なお、染色時、色素移動剤 (キャリア) や分散剤の添加についても考慮する。

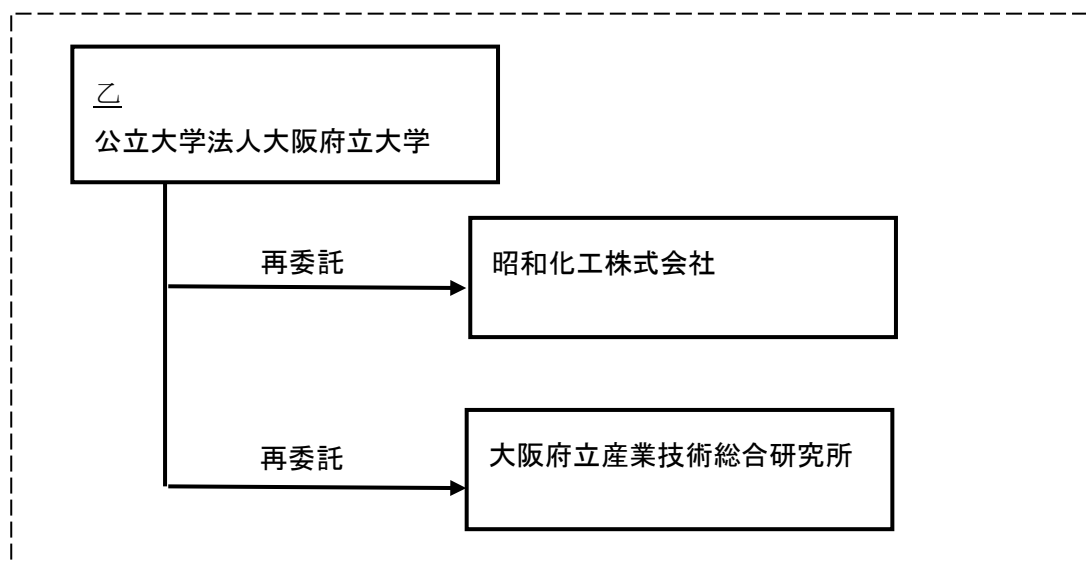
③80℃、90%湿度に調整した恒温恒湿槽に試作した偏光フィルムを入れ、200 時間ごとに偏光フィルムの膜厚、表面状態、及び偏光度を測定し、経時変化を確認することで耐候性評価を行う。

【2-2】偏光特性評価技術の構築

①偏光フィルムの二色性、偏光度を迅速に評価する技術を開発する。偏光フィルムとして応用可能な二色性を有する材料を検索するとともに、二色性、偏光度はもとより、樹脂への相和性についても基準値を満たす材料の選定を行う。

1-2 . 研究体制

【研究組織】



総括研究代表者 (PL)

所属:大阪府立産業技術総合研究所
化学環境部
役職:主任研究員
氏名:櫻井芳昭

副総括研究代表者 (SL)

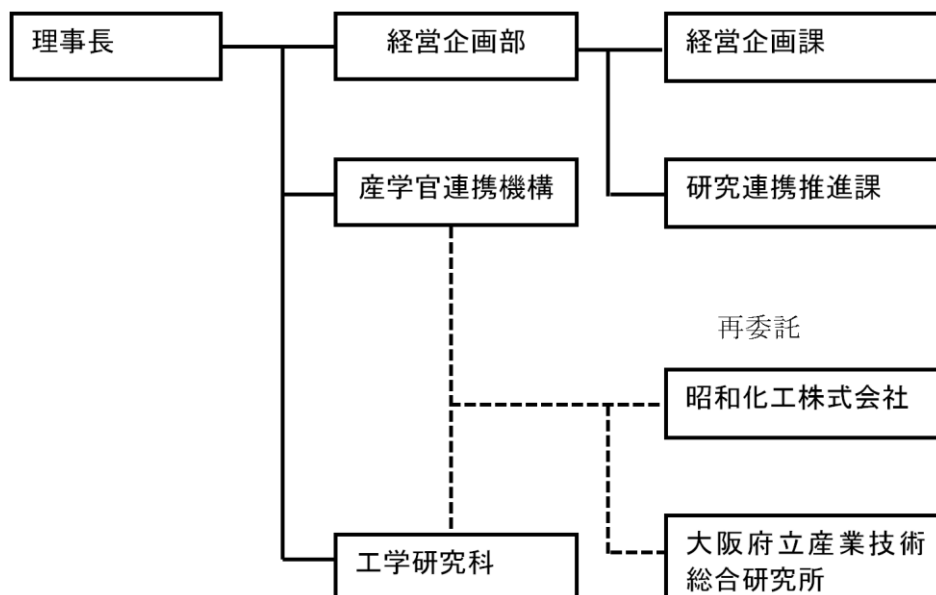
平成23年2月22日～7月31日
所属:昭和化工株式会社
技術部 プロジェクト課
役職:課長
氏名:赤木伸生

平成23年8月1日～
所属:昭和化工株式会社
技術部 ニーズ・シーズ課
役職:課長
氏名:森孝由

【管理体制】

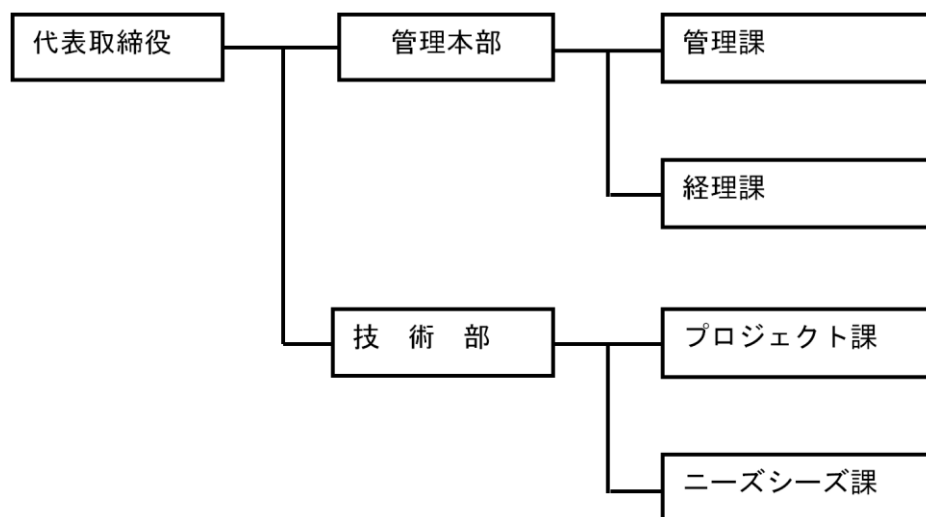
①事業管理機関

[公立大学法人大阪府立大学]

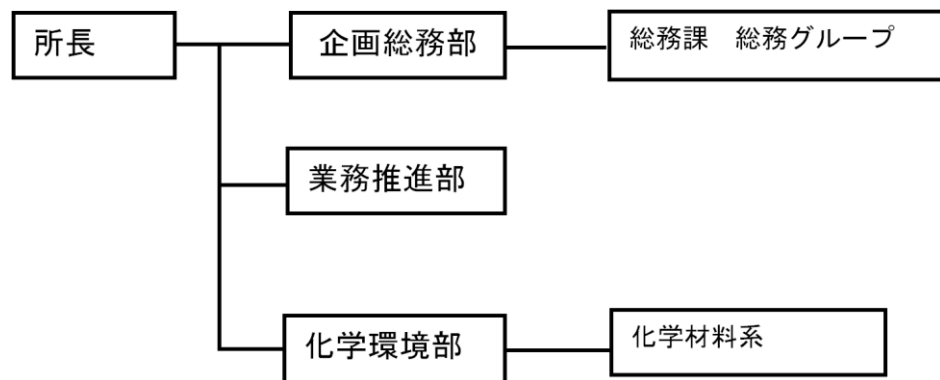


②(再委託先)

昭和化工株式会社



大阪府立産業技術総合研究所



【研究者】

【公立大学法人大阪府立大学】

氏名	所属・役職
中澄 博行	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 教授
前田 壮志	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 助教

【昭和化工株式会社】

氏名	所属・役職
大原 浩司	技術部 部長
赤木 伸生	技術部 プロジェクト課 課長
森 孝由	技術部 ニーズシーズ課 課長
渡辺 史希	技術部 ニーズシーズ課 研究員

【大阪府立産業技術総合研究所】

氏名	所属・役職
櫻井 芳昭	化学環境部 化学材料系 主任研究員
井上 陽太郎	化学環境部 化学材料系 主任研究員

【協力者】

氏名	所属・役職
松坂 勝雄	積水化学工業株式会社 京都研究所 成形材料技術センター オレフィンセンター 課長

1-3 . 研究成果概要

本研究開発では、ディスプレイ用途としての偏光フィルムを得るために、ヨウ素に替わり、耐久性（熱、紫外線）、生産性に優れる二色性色素及びPVAに変わる耐湿潤性、耐熱性に優れた透明樹脂基板を用いた偏光フィルムの作製技術を確立した。

研究開発により、下記の成果を得た。

[1] 高純度高配向性アゾ系二色性色素の大量合成基盤技術開発

○アゾ系二色性色素の合成

既に開発実績のあるベンゾチアゾゾール及びチエノチアゾール型アゾ系二色性色素（イエロー、マゼンタ、シアンの3色）について、更なる効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ100%に近い化合物を創製した。

一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性（一軸延伸済みポリエステルでの結晶および非結晶性部分での染色の違い）及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点から、基準値を満たす二色性色素を選択した。

○高配向性アゾ系二色性色素の合成・精製技術の確立

既存の物質を母骨格とするアゾ系二色性色素に加えて、高配向性アゾ系二色性色素の迅速な開発を目指し、効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ100%に近い化合物を創製した。

一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点からも基準値を満たす二色性色素を開発した。また、高配向性アゾ系二色性色素の新規合成法を確立することに成功した。

[2] 一軸延伸済みポリエステルフィルムのアゾ系二色性色素による染色基盤技術開発

○高圧染色技術の確立（色素濃度、圧力、色素拡散係数の最適化）

染色に最適な温度（130℃）、また、染色性に影響を及ぼす色素の粒度、結晶形の条件を最適化することに成功した。特に、ジメチルホルムアミドを染色液の20～30%程度まで入れると十分な効果を得る事を見出した。

色素の純度が低い色素は、結晶構造を持たないが、結晶構造を持つ色素より解膠し易く、そのため、染色には有利であることを見出した。

染色後のフィルムは、延伸方向で収縮し延伸方向の垂直方向で拡張が認められ、その膜厚も数%厚くなる結果を得た。この現象は、溶媒の影響ではなく熱的要因で引き起こされている事が明らかになった。

フィルムの伸縮は認められるが、染色技術で98%の偏光度を超える偏光版を作成する染色技術を確立した。

○偏光特性評価技術の構築

偏光フィルムの二色性、偏光度を迅速に評価する技術を開発した。

偏光フィルムとして応用可能な二色性を有する材料を検索するとともに、二色性、偏光度はもとより、樹脂への相和性についても基準値（95%）を満たす材料の選定に成功した。

1-4 . 当該プロジェクト連絡窓口

【プロジェクト全体に関すること】

公立大学法人 大阪府立大学 産学官連携機構 研究連携推進課

〒599-8531 大阪府堺市中区市学園町1番2号

TEL: 072-254-9686 FAX: 072-254-9874

担当： 角谷 佳則

【研究開発内容に関すること】

大阪府立産業技術総合研究所 化学環境部 化学材料系

〒899-8531 大阪府和泉市あゆみ野2-7-1

TEL: 0725-51-2674 FAX: 0725-51-2699

担当： 櫻井 芳昭

第 2 章 研究開発及び成果

1. 高純度高配向性アゾ系二色性色素の大量合成基盤技術開発

1-1. 研究目的

一般的な偏光フィルムは、二色性物質、基材としてのポリビニルアルコール (PVA)、保護材としてのトリアセチルセルロース (TAC) フィルムを主要構成要素とした複合材料として認識されている。現在、汎用の偏光フィルムではヨウ素が二色性物質として用いられているが、ヨウ素系偏光フィルムは、耐熱性、耐光性、耐水性が不十分であるとされる。よって、車載用ディスプレイ等の過酷な環境では、耐久性の観点から、ポリヨウ素に比べて偏光特性は低いものの、染料系二色性色素が偏光フィルムに使用されている。PVA を基材とした偏光フィルムの作製において、二色性色素には①二色性色素の高い二色性比、②PVA フィルムへの高い染色性、③耐熱・耐候性、等の特性が求められる。これらを満たす PVA 基材用色素として、高い平面性、直線性を有する、スルホン酸基を有するジスアゾ系及びトリスアゾ系色素が見出されている。

偏光フィルムの基材としては、PVA フィルムの他にポリエステル系フィルム、ポリプロピレンフィルム等が検討されたが、現在のところ、高い偏光度を示す PVA が主として用いられている。しかし、水溶性ポリマーである PVA は、耐湿潤性に問題があり、PVA 以外のポリマーを基材として利用することが耐久性の根本的解決に繋がると期待でき、PVA 以外の基材を用いた高耐久性偏光フィルムの開発が求められる。本研究開発では基材としてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの利用を提案し、高圧加熱染色により高い偏光度を有する偏光フィルムの作製を目標としている。よって、基材である PET フィルムに対応した二色性色素の探索・開発が必須である。PET フィルムを基材とした偏光フィルムに用いる二色性色素の要求される特性は以下の通りである。

- ①色素分子の長軸方向と短軸方向の吸収係数のコントラストが大きく、高い二色性比を有すること
- ②基材である PET フィルムへの染着性に優れている
- ③高温・多湿条件下での高い耐熱・耐候性

偏光フィルムは可視光の全領域の光を偏光させる必要があり、黄色・赤色・青色の二色性色素をブレンドして染色に用いる必要がある。

1-2. 研究開発成果

【アゾ系二色性色素の合成】

- ①既に開発実績のあるベンゾチアゾゾール及びチエノチアゾール型アゾ系二色性色素（イエロー、マゼンタ、シアンの 3 色）について、更なる効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ 100%に近い化合物を創製した。
- ②一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性（一軸延伸済みポリエステルでの結晶および非結晶性部分での染色の違い）及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点から、基準値を満たす二色性色素を選択した。

(選択した二色性色素)

Yellow-8 (λ_{\max} :430nm)

KRD-901 (λ_{\max} :560nm)

KBD-701 (λ_{\max} :660nm)

KBD-101 (λ_{\max} :629nm)

KBD-102 (λ_{\max} :619nm)

KBD-103 (λ_{\max} :621nm)

KPD-101 (λ_{\max} :590nm)

KPD-102 (λ_{\max} :590nm)

【高配向性アゾ系二色性色素の合成・精製技術の確立】

①既存の物質を母骨格とするアゾ系二色性色素に加えて、高配向性アゾ系二色性色素の迅速な開発を目指し、効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ100%に近い化合物を創製した。

②一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点からも基準値を満たす二色性色素を開発した。また、高配向性アゾ系二色性色素の新規合成法を確立することに成功した。

(選択した二色性色素)

ST0-1 (λ_{\max} :599nm)

ST0-2 (λ_{\max} :595nm)

2. 一軸延伸済みポリエステルフィルムのアゾ系二色性色素による染色基盤技術の開発

2-1 . 研究目的

一般的にポリエステルの染色には分散染料が使用されている。疎水性のポリエステルフィルムに染料が染着するのは、染料の構造とポリエステルの親和性に由来するが、温度、時間、濃度といった諸条件の変化にも影響される。本研究では開発した二色性色素を温度や時間、濃度、各種の添加剤を加えた各染色条件で染色されたフィルムを評価する事で、バッチ染色方法を確立する事を目的にしている。

2-2 . 実験方法

使用色素)

色素は以下の色素を単色又は複数を混合して使用した。

Yellow-8 (λ_{\max} :430nm)

KRD-901 (λ_{\max} :560nm)

KBD-701 (λ_{\max} :660nm)

KBD-101 (λ_{\max} :629nm)

KBD-102 (λ_{\max} :619nm)

KBD-103 (λ_{\max} :621nm)

KPD-101 (λ_{\max} :590nm)

KPD-102 (λ_{\max} :590nm)

STO-1 (λ_{\max} :599nm)

STO-2 (λ_{\max} :595nm)

フィルムの準備)

一軸延伸済みポリエステルの延伸方向を縦軸として縦横で約 7.8mm×2.8mm に大きさに切り取った。この時、フィルムの重量は 0.5g~0.6g であった。

染色液の作成)

切り取ったフィルムに対して総重量で重量比 1%~3.8%になる様に単独または複数の色素を計量した。計量した色素は水または水と有機溶媒の混合液 50ml に加え、少量の界面活性剤を加え、そのまま、又はホモジナイザー (エム・テック製 : CLM-0.8S) や超音波洗浄機 (ASONE 製 : ASU - 10M) で結晶を粉砕して染色液とした。



写真 1. ホモジナイザー



写真 2. 超音波洗浄機

染色)

高温高压染色機（辻井染色機工業製）のポットにフィルム片を固定し、上述の染色液を入れて圧力を 2 気圧前後まで調整する事で 120℃～130℃の温度で 1.5 時間～5 時間で染色して、その透過率を色差計（MINOLTA 製：CM-3600 d）で測定する事で染色性について評価した。また、UV-VIS 分光光度系に写真 5. の装置を付ける事で偏光に対して吸収が最大と最小になる地点を測定し、その比を算出してフィルム上の色素の配向の指標として染色条件の適正について評価した。



写真 3. 高温高压染色機



写真 4. 色差計色

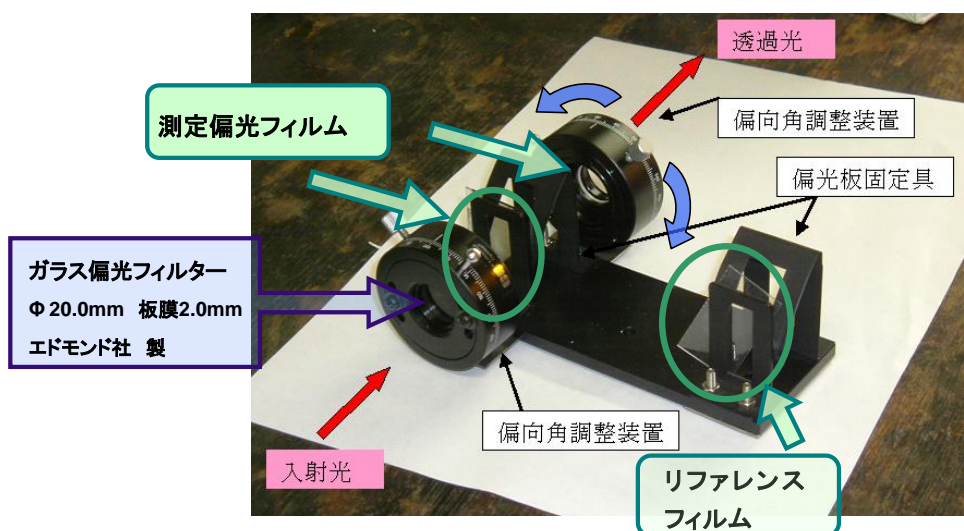


写真5. 二色性比測定装置

2-3 . 結果と考察

温度の効果)

一般的にポリエステル繊維の染色は 130℃で行われる。本検討に使用するポリエステルフィルムフィルムでは、温度は高い方が濃く染色されたが 140℃で染色した場合、フィルムの損傷が大きく最適な温度としては 130℃であるとの結論を得た。

表1:染色温度の効果

染料	仕込み比 (注)	分散剤	水	染色時間	染色温度	透過率
KRD-901	2.00%	Invalon NA 0.5ml	50ml	2Hr	140℃	39.69
KRD-901	2.00%	Invalon NA 0.5ml	50ml	3Hr	130℃	44.04
KRD-901	2.00%	Invalon NA 0.5ml	50ml	3Hr	125℃	51.44

注) 仕込み比：フィルムに対する色素の仕込み重量%

pH の効果)

一般的な分散染料は弱酸性下で行われる事が多い。pH を酢酸と苛性水で酸性と弱アルカリにしたが、本色素の場合は pH と染色性との間に関係はなかった。

表 2 : PH による透過率の変化

染料	p H	仕込み比 (注)	染色時間	染色温度	透過率	添加物
KRD-901	6.55	2%	3Hr	130℃	43.67%	無
KRD-901	6.40	2%	3Hr	130℃	44.04%	無
KRD-901	4.58	2%	3Hr	130℃	43.97%	酢酸
KRD-901	9.72	2%	3Hr	130℃	44.41%	NaOHaq

注) 仕込み比 : フィルムに対する色素の仕込み重量%

ポット染色時の回転の有無の効果)

ポット染色時にポットの回転を止めて熱対流のみで染色を行った場合、色素の染着は大幅に下がり、回転によって強制的に色素を移動させなければならない事が分かった。

表 3 : ポット染色時の回転効果

染料	仕込み比 (注)	染色時間	染色温度	透過率	回転
KRD-901	2%	3Hr	130℃	61.68%	なし
KRD-901	2%	3Hr	130℃	63.32%	なし
KRD-901	2%	3Hr	130℃	43.67%	あり
KRD-901	2%	3Hr	130℃	44.04%	あり

注) 仕込み比 : フィルムに対する色素の仕込み重量%

粒度の効果)

一般の分散染料は平均分子量が $1\mu\text{m}$ で染色される。これに対して本色素は KRD-901 をメノウの乳鉢ですり潰して平均の粒径を $3.3\mu\text{m}$ まで小さくしたが、粉碎前と染着性について改善しなかった。

表 4：乳鉢で結晶をすり潰した時の効果

染料	仕込み比 (注)	分散剤	水	染色時間	染色温度	平均粒径	透過率
KRD-901	2.00%	Invalon NA 0.5ml	50ml	3Hr	130℃	13.4 μm	40.66%
KRD-901	2.00%	Invalon NA 0.5ml	50ml	3Hr	130℃	3.3 μm	40.36%

注) 仕込み比：フィルムに対する色素の仕込み重量%

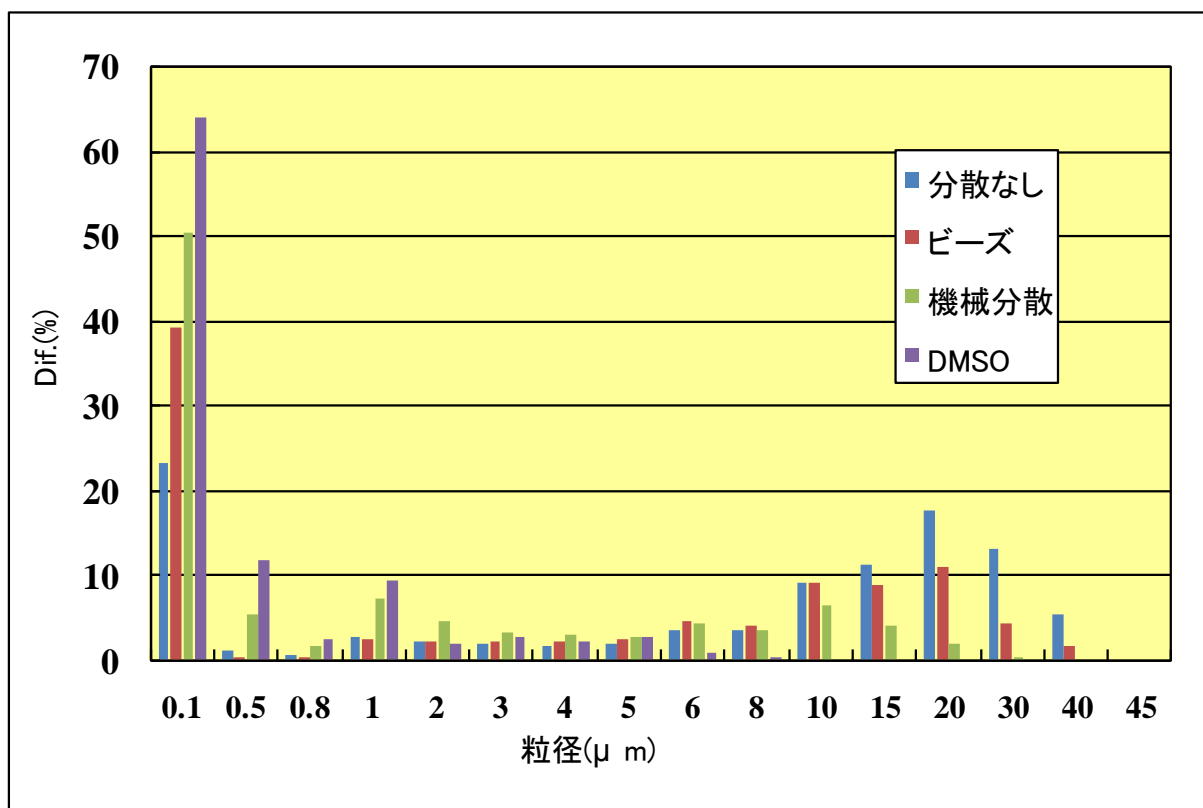
解膠方法による効果)

KBD-701 染色液を ASONE 製 ASU - 10M で 2100ppm の回転数で 30 分攪拌とガラスビーズを染色液に 4% 添加して 8 時間攪拌して分散した時と DMSO に色素を溶解して分散した際の粒度分布を図 1 に示す。粒度はホモジナイザーを使用すると短期時間で粒度を小さくする事が出来たが、それ以上に DMSO で溶解して分散させると大きな粒子が消失し粒度は小さくなった。図 2 にその染色液の染色性について記す。DMSO で溶解した際最も染着が良かった。

表 5：解膠方法の効果

染料	仕込み比	染色時間	染色温度	分散方法	透過率
KBD-701	1.00%	2Hr	130℃	分散なし	69.22%
KBD-701	1.00%	2Hr	130℃	ガラスビーズ	67.66%
KBD-701	3.20%	3Hr	130℃	機械分散	60.62%
KBD-701	1.00%	2Hr	130℃	DMSO 溶解	42.18%

図1：各解膠条件での粒度分布



添加剤の効果)

溶媒を加える事により、有機溶媒も含めた各種の添加剤を加えて染色したが、アニオン系の分散剤などを試したが溶媒を加えた方が染着性は上がった。また、DMF も多くの量を仕込むとその分染着性は上がった。二色性比は、DMF と Invalon NA を組み合わせた時が最も良い値を示した。

表 6 : 添加剤の効果

染料	分散剤	水	溶媒	添加剤の特徴	透過率	二色性比
KBD-701	Invalon NA 0.5ml	50ml	0ml	ノニオン系分散剤	76.44%	4.9
KBD-701	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMSO 10ml	ノニオン系分散剤	73.60%	6.5
KBD-701	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMF 10ml	ノニオン系分散剤	68.35%	6.5
KBD-701	Ultrazine 50%	50ml	0ml	アニオン系分散剤	71.42%	4.6
KBD-701	Demol N 0.5ml	50ml	0ml	アニオン系分散剤	70.38%	5.6
KBD-701	アルコックス L-11	50ml	0ml	ポリ (エチレン オキサイド)	75.29%	4.3
KBD-701	アルコックス EP-10	50ml	0ml	ポリ (エチレン オキサイド)	70.44%	5.4
KBD-701	Invalon NA 0.5ml	35ml	DMF 15ml	ノニオン系分散剤	62.24%	6.6
KBD-701	アルコックス EP-10	35ml	DMF 15ml	ポリ (エチレン オキサイド)	59.39%	6.1

染色条件 : 仕込み比 2% 染色温度 130℃ 染色時間 3 時間

色素仕込み量の効果)

色素の仕込み量をフィルムに対して重量比で 1%~2%に変化させた時、総じて仕込み濃度が高いと透過率が下がる傾向はあった。しかしながら、必ずしも色素の仕込み量を増やしても透過率が下がるとは限らなかった。

染料	濃度	分散剤	水	溶媒	染色時間	染色温度	透過率
KBD-701	2.00%	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMF10ml	3Hr	130℃	57.65
KBD-701	2.00%	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMF10ml	3Hr	130℃	68.35
KBD-701	2.00%	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMF10ml	3Hr	130℃	58.49
KBD-701	2.00%	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMF10ml	3Hr	130℃	72.71
KBD-701	1.00%	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMF10ml	3Hr	130℃	67.77
KBD-701	1.00%	Invalon NA 0.5ml	40ml	DMF10ml	3Hr	130℃	66.60

開発した色素の評価)

KBD-101 と KBD-103 は有機溶媒に対する溶解性が悪く染色出来なかった。KBD-102 の λ_{max} は KBD-701 より短いものの二色性比は KBD-701 より高い値を示した。KPD-101 は高い二色性比を有するが λ_{max} が KBD102 より更に短く、偏光板作成時のカバー出来る波長域が小さすぎる。STO-1 と STO-2 も要項な二色性比を有するが、 λ_{max} が短い為に青色色素としての利用は断念した。

表 8 : KBD-102 の染色性

染料	透過率	二色性比	λ_{max}
KBD-102	60.35%	5.9	620nm
KBD-102 (工業的精製)	49.40%	7.5	620nm
KBD-701	67.77%	5.1	660nm

染色条件 : 仕込み比 1% /Invalon0.5ml/ 水 40ml/ DMF10ml/

染色温度 130℃ 染色時間 3 時間

表 9 : KPD-101 と KPD-101 の染色性

染料	透過率	二色性比	λ max
KPD-101	53.81%	12.6	589nm
KPD-101 (工業的精製)	51.17%	10.3	597nm
KPD-102	69.90%	5.5	589nm

染色条件 : 仕込み比 1% /Invalon0.5ml/ 水 40ml/ DMF10ml/

染色温度 130℃ 染色時間 3 時間

表 10 : ST0-1 と ST0-2 の染色性

染料	透過率	二色性比	λ max
ST0-1	56.86%	9.2	599nm
ST0-2	61.17%	9.5	595nm

染色条件 : 仕込み比 1% /Invalon0.5ml/ 水 40ml/ DMF10ml/

染色温度 130℃ 染色時間 3 時間

色素純度による染着性の効果)

Y8 と KBD-102 粗結晶の色素の染着性が精製品に比べて高い。これは、粗結晶の粒子が精製品より小さく結晶構造を持たない為に、解膠しやすい事が原因ではないかと推測する。

表 11 : Yellow 8 の精製方法による染着性の変化

染料	透過率	二色性比
Yellow 8(粗結晶)	81.36%	10.5
Yellow 8(粗結晶)	82.06%	9.2
Yellow 8(DMF 再結)	82.59%	8.1
Yellow 8(DMF 再結)	83.14%	11.2
Yellow 8(カラム精製)	84.52%	8.7
Yellow 8(カラム精製)	84.34%	9.2

染色条件 : 仕込み比 2% /Invalon0.5ml/ 水 40ml/ DMF10ml/

染色温度 130℃ 染色時間 3 時間



写真 1 : Y8 粗結晶



写真 2 : Y8DMF 精製



写真 3 : Y8 カラム精製

表 12 : KRD-901 の精製方法による染着性の変化

染料	染色時間	透過率	二色性比	精製方法
KRD-901	5hr	50.35%	12.6	シリカカラム精製
KRD-901	3hr	43.88%	12.5	シリカカラム精製
KRD-901 Soxlet-1	5hr	40.06%	8.6	トルエンソクスレー抽出
KRD-901 Soxlet-2	5hr	40.11%	8.8	Soxlet-1 を MeOH/トルエンで懸洗
KRD-901 Soxlet-3	3hr	36.68%	11.7	Soxlet-1 をシリカ吸着処理後、MeOH 懸洗
KRD-901 Crude	5hr	64.78%	9.6	精製なし

染色条件：仕込み比 1% /Invalon0.5ml/ 水 35ml/ DMF15ml/

染色温度 130℃

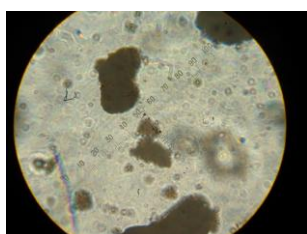


写真 4 : KRD-901 粗結晶

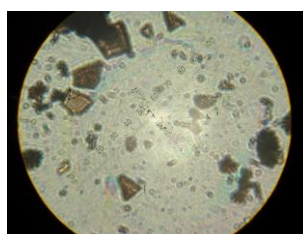


写真 5 : KRD-901 ソクスレー精製

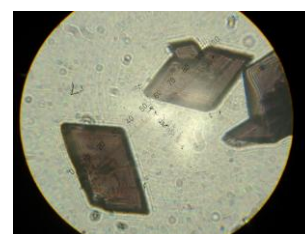


写真 6 : KRD-901 カラム精製

表 13 : KBD-102 の精製方法による染着性の差異

染料	透過率	二色性比	精製方法
KBD-102 column	68.78%	5.9	シリカカラム精製
KBD-102 soxlet	49.40%	7.5	トルエン抽出後、MeOH 懸洗

染色条件：仕込み比 1% /Invalon0.5ml/ 水 40ml/ DMF10ml/

染色温度 130℃ 染色時間 3 時間

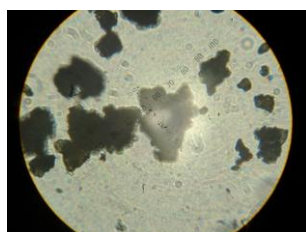


写真 7 : KBD-102 ソクスレー抽出精製



写真 8 : KBD-102 カラム精製

非結晶と結晶の違いではないが、結晶形によって解膠され易さが変化する事は知られている。不安定な結晶では機械的な解膠条件で分散できるが、安定な結晶には更なるエネルギーを有する。C. I. Disperse Red 73 は α 型と β 型の結晶がある事が知られているが、 β 型は結晶形不安定で解膠が容易に行えるが高温染色時やキャリア染色時にキャリアの影響で染色時に α 型に転換し分散系が崩れて凝集する欠点がある。 α 型の結晶は安定で硬い為解膠に多くのエネルギーを要するが、 α 型で製品化した染料は染色時の分散酸訂正の面で特徴が得られる（安部田貞治 今田邦彦著 解説染料化学 p335-336 引用）。

ニュートラルグレー染色)

Yellow8（黄色）、KRD-901（赤）に KBD-701（青）、KBD-102（青）の何れか1つ又は2つを混合して、染色した。結果、単色と同じく DMF を多く仕込み、二色性が高い粗結晶又は工業的精製、又は精製品を使用した時が最も深い染着性を示した。その時の偏光度は 98.01%が最高値であった。

表 14： 精製度による透過率と偏光度の差異

染料		Y8 column KRD-901 KBD-102 column	Y8 Crude KRD-901 KBD-102 soxlet
仕込みの比率	フィルムに対する総重量比	2.00%	2.00%
	青	44%	44%
	赤	46%	46%
	黄	10%	10%
	分散剤	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml
	水	40ml	40ml
	溶媒	DMF10ml	DMF10ml
染色条件	染色時間	3hr	3hr
	染色温度	130°C	130°C
透過率		37.22%	32.00%
x y 色度	x	0.3194	0.3098
	y	0.3257	0.3267
偏光度		76.48%	89.40%

単色同様に二色性比の高いKBD102の工業精製品とYellow8の粗結晶品を使用した方が偏光度は高くなった。

表 15： 4 色素の仕込み割合による透過率と偏光度の差異

染料		Y8 Crude KRD-901 KBD-701 KBD-102 soxlet	Y8 Crude KRD-901 KBD-701 KBD-102 soxlet	Y8 Crude KRD-901 KBD-701 KBD-102 soxlet	Y8 Crude KRD-901 KBD-701 KBD-102 soxlet
仕込みの比率	フィルムに対する総重量比	2.00%	2.00%	2.00%	2.00%
	青	22%/22%	21%/23%	20.5%/20.5%	21%/21%
	赤	46%	46%	48%	47%
	黄	10%	10%	11%	11%
	分散剤	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml
	水	35ml	35ml	35ml	35ml
	溶媒	DMF15ml	DMF15ml	DMF15ml	DMF15ml
染色条件	染色時間	3hr	3hr	3hr	3hr
	染色温度	130℃	130℃	130℃	130℃
透過率		30.03%	29.87%	28.92%	26.75%
x y 色度	x	0.2868	0.2855	0.2870	0.2840
	y	0.3071	0.3062	0.3081	0.3026
偏光度		89.57%	91.39%	93.03%	94.39%

4 色使用して波長のカバー出来る領域を増やしても偏光度は 94%に止まった。この時、黄色色素の割合を増やすと偏光度が上がる傾向を示した。

表 16： 染色時間による透過率と偏光度の差異

染料		Y8 Crude KRD-901 KBD-102 soxlet	Y8 Crude KRD-901 KBD-102 soxlet	Y8 Crude KRD-901 KBD-102 soxlet
仕込みの比率	フィルムに対する総重量比	2.00%	2.00%	2.00%
	青	44%	44%	44%
	赤	46%	46%	46%
	黄	10%	10%	10%
	分散剤	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml
	水	35ml	35ml	35ml
	溶媒	DMF15ml	DMF15ml	DMF15ml
染色条件	染色時間	3hr	5hr	5hr
	染色温度	130℃	130℃	130℃
透過率		32.38%	29.04%	26.48%
x y 色度	x	0.3009	0.2907	0.2901
	y	0.3110	0.2939	0.2944
偏光度		88.26%	94.32%	96.56%

染色時間を長くすると透過率が下がり、偏光度も高くなった。

表 17： 仕込み割合による透過率と偏光度の差異

染料		Y8 Crude KRD-901 KBD-102 soxlet	Y8 Crude KRD-901 KBD-102 soxlet	Y8 Crude KRD-901 KBD-102 soxlet
仕込みの比率	フィルムに対する総重量比	2.00%	2.00%	2.00%
	青	44%	44%	41%
	赤	46%	46%	42%
	黄	10%	10%	17%
	分散剤	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml	Invalon NA 0.5ml
	水	35ml	35ml	35ml
	溶媒	DMF15ml	DMF15ml	DMF15ml
染色条件	染色時間	5hr	5hr	5hr
	染色温度	130℃	130℃	130℃
透過率		29.04%	26.48%	23.81%
x y 色度	x	0.2907	0.2901	0.2977
	y	0.2939	0.2944	0.3073
偏光度		94.32%	96.56%	98.01%

黄色色素の割合を増やすと偏光度は98%まで上がった。

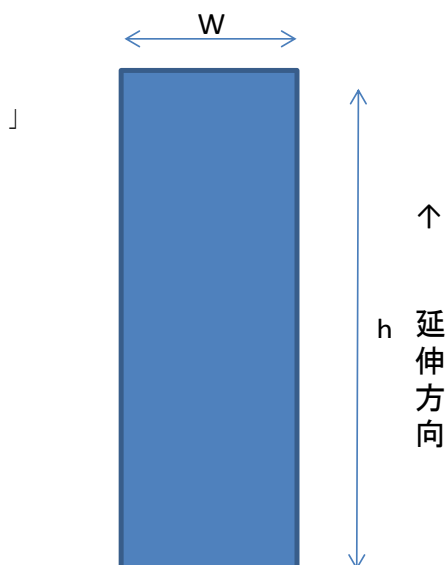
フィルムの変形)

フィルムは、染色後延伸方向で収縮し横幅が広がった。結果、膜厚が 3~4%増えた。DMFを加えていない状態でも同じ結果を得たので伸縮は熱的要因で発生していると考えられる。

表 18 : 染色後のフィルムの変化

染色条件							変化率		
染料	仕込み比	分散剤 Invalon NA	水	DMF	染色時間	染色温度	w	h	膜厚
KBD-701	2.00%	0.5ml	35ml	15ml	3hr	130℃	100%	98%	106%
KBD-701	2.00%	0.5ml	35ml	15ml	3hr	130℃	104%	96%	103%
3色混合	2.00%	0.5ml	35ml	15ml	5hr	130℃	101%	95%	104%
STO-2	1.00%	0.5ml	35ml	15ml	3hr	130℃	101%	93%	104%
STO-1	1.00%	0.5ml	35ml	15ml	3hr	130℃	101%	94%	103%
Blank	—	0ml	50ml	0ml	5hr	130℃	101%	95%	104%

図 2: フィルムの形状



2-4. 研究開発成果

【高圧染色技術の確立（色素濃度、圧力、色素拡散係数の最適化）】

染色に最適な温度（130℃）、また、染色性に影響を及ぼす色素の粒度、結晶形の条件を最適化することに成功した。特に、ジメチルホルムアミドを染色液の20～30%程度まで入れると十分な効果を得る事を見出した。

色素の純度が低い色素は、結晶構造を持たないが、結晶構造を持つ色素より解膠し易く、そのため、染色には有利であることを見出した。

染色後のフィルムは、延伸方向で収縮し延伸方向の垂直方向で拡張が認められ、その膜厚も数%厚くなる結果を得た。この現象は、溶媒の影響ではなく熱的要因で引き起こされている事が明らかになった。

フィルムの伸縮は認められるが、染色技術で98%の偏光度を超える偏光版を作成する染色技術を確立した。

【偏光特性評価技術の構築】

偏光フィルムの二色性、偏光度を迅速に評価する技術を開発した。

偏光フィルムとして応用可能な二色性を有する材料を検索するとともに、二色性、偏光度はもとより、樹脂への相和性についても基準値（95%）を満たす材料の選定に成功した。

第 3 章 全体総括

1. 研究開発の成果

ディスプレイの光学部品を構成する偏光フィルム用二色性色素の高機能化学合成技術の確立に向けて、配向性及び熱安定性等の開発課題を解決するための研究開発を実施した。さらに、開発した二色性色素のあらかじめ一軸延伸させたポリエステルフィルムへの高圧染色法により、耐熱性、湿潤性および偏光性に優れた偏光フィルムの開発課題を解決するための研究開発を行った。特に、本研究開発では、ディスプレイ用途としての偏光フィルムを得るために、ヨウ素に替わり、耐久性（熱、紫外線）、生産性に優れる二色性色素及びPVAに変わる耐湿潤性、耐熱性に優れた透明樹脂基板を用いた偏光フィルムの作製技術を確立した。

なお、ディスプレイ用途の性能基準を達成するために、次の二点を検討した。

①二色性と耐久性を両立する高純度の二色性色素を得るために、迅速な合成・精製技術と特性評価を一体化した高機能化学合成基盤技術手法の確立を行った。

②耐熱性、湿潤性および偏光性に優れた偏光フィルムを開発するために創製した二色性色素によるポリエステルフィルムへの高圧染色技術の確立を行った。

1-1. 高純度高配向性アゾ系二色性色素の大量合成基盤技術開発

○アゾ系二色性色素の合成

既に開発実績のあるベンゾチアゾゾール及びチエノチアゾール型アゾ系二色性色素（イエロー、マゼンタ、シアンの3色）について、更なる効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ100%に近い化合物を創製した。

一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性（一軸延伸済みポリエステルでの結晶および非結晶性部分での染色の違い）及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点から、基準値を満たす二色性色素を選択した。

○高配向性アゾ系二色性色素の合成・精製技術の確立

既存の物質を母骨格とするアゾ系二色性色素に加えて、高配向性アゾ系二色性色素の迅速な開発を目指し、効率的な合成ルートの確立及び精製プロセスを精査し、純度がほぼ100%に近い化合物を創製した。

一軸延伸済みポリエステルフィルムへの染色性及び対候性（熱安定性・光安定性）の観点からも基準値を満たす二色性色素を開発した。また、高配向性アゾ系二色性色素の新規合成法を確立することに成功した。

1-2. 一軸延伸済みポリエステルフィルムのアゾ系二色性色素による染色基盤技術開発

○高圧染色技術の確立（色素濃度、圧力、色素拡散係数の最適化）

染色に最適な温度（130℃）、また、染色性に影響を及ぼす色素の粒度、結晶形の条件を最適化することに成功した。特に、ジメチルホルムアミドを染色液の20～30%程度まで入れると十分な効果を得る事を見出した。

色素の純度が低い色素は、結晶構造を持たないが、結晶構造を持つ色素より解膠し易く、そのため、染色には有利であることを見出した。

染色後のフィルムは、延伸方向で収縮し延伸方向の垂直方向で拡張が認められ、その膜

厚も数%厚くなる結果を得た。この現象は、溶媒の影響ではなく熱的要因で引き起こされている事が明らかになった。

フィルムの伸縮は認められるが、染色技術で98%の偏光度を超える偏光版を作成する染色技術を確立した。

○偏光特性評価技術の構築

偏光フィルムの二色性、偏光度を迅速に評価する技術を開発した。

偏光フィルムとして応用可能な二色性を有する材料を検索するとともに、二色性、偏光度はもとより、樹脂への相和性についても基準値（95%）を満たす材料の選定に成功した。

2. 今後の課題

本研究開発において、目標とする創製する偏光フィルム用二色性色素の開発に成功した。さらに、創製した色素を用いたポリエステル製偏光フィルム（フィルム厚 200 μ m）においても、性能目標を達成することができた。今後、昭和化工株式会社、公立大学法人大阪府立大学、大阪府立産業技術総合研究所ならびに協力企業の連携をさらに強め、偏光板ならびに色素分野での事業化にむけたステップを着実に歩み、大きな市場を開拓する。

3. 最後に

本プロジェクトでは、昭和化工株式会社がアゾ系二色性色素の合成および一軸延伸フィルムへの高圧染色、大阪府立大学が高配向性アゾ系二色性色素の合成・精製技術の確立、大阪府立産業技術総合研究所が染色フィルムの偏光特性評価技術の構築に成功した。三研究機関の協業がうまくできたため、プロジェクト期間が短かったが、実用化につながる成果が得られた。また、管理法人の大阪府立大学のマネジメントも的確で、実施計画に沿って四回開催した研究開発調整委員会でも活発な議論が行われ、情報共有とアイデア創出に大変有益であった。