

發明專利說明書

中文說明書替換本(101年10月)

全份

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097134912

C09K 19/24 (2006.01)

※ 申請日期：97.09.11

※IPC 分類：C07C 245/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09B 3/08 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

塗布液之製造方法及偏光膜之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商日東電工股份有限公司

NITTO DENKO CORPORATION

代表人：(中文/英文)

柳樂 幸雄

NAGIRA, YUKIO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府茨木市下穗積1丁目1番2號

1-2, SHIMOHUZUMI 1-CHOME, IBARAKI-SHI, OSAKA, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 西口 恭子
2. 松田 祥一
3. 龜山 忠幸

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年10月04日；特願2007-260765

2. 日本；2008年08月08日；特願2008-205072

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種塗布液及使用其之偏光膜。

【先前技術】

在液晶顯示器中，為了控制通過液晶之光線的旋光性或雙折射性而使用偏光板或相位差板。又，在有機EL顯示器中，為了防止外光之反射而使用圓偏光板。先前，該等偏光板中，為了防止外光之反射而使用圓偏光板。先前，該等偏光板中，將聚乙烯醇等之樹脂膜以碘或二色性有機色素進行染色，並利用將膜在一個方向上延伸之方法(延伸法)來使色素等之分子配向而獲得之偏光元件得到廣泛使用。但是，利用延伸法而製造之偏光元件存在根據所使用之色素或高分子材料，耐熱性或耐光性並不充分之問題。又，隨著顯示面板之大型化，寬幅之膜的延伸成為必須，因此製膜裝置大型化亦成為問題。

針對此，已知有在由玻璃板或樹脂膜等形成之基板上，塗布含有溶致液晶化合物與水之塗布液而形成塗膜，使塗膜內之溶致液晶化合物配向而形成偏光膜的方法(專利文獻1)。本說明書中，將此種偏光膜稱為「溶致液晶化合物之偏光膜」。溶致液晶化合物之偏光膜無須延伸，並無由延伸所引起的寬度方向之收縮，故而容易獲得寬度方向寬之偏光膜。但是，習知的溶致液晶化合物之偏光膜存在與藉由延伸法而製造之偏光元件相比，偏光特性(單體穿透率或偏光度)差之問題。

[專利文獻1]日本專利特開2007-178993號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之問題]**

本發明之目的在於提供一種用以獲得單體穿透率以及偏光度高的溶致液晶化合物之偏光膜的塗布液之製造方法、以及使用上述塗布液之偏光膜之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者們對習知的溶致液晶化合物之偏光膜之偏光度低的原因進行了研究，結果發現原因在於，溶致液晶化合物之合成反應中的雜質包含於塗布液中。溶致液晶化合物係利用無機鹽進行鹽析而自粗產物中單離。因此，著眼於鹽析時所產生之雜質即氯化物離子，減小其濃度，可獲得與習知的溶致液晶化合物之偏光膜相比，偏光特性(單體穿透率以及偏光度)極其優異之偏光膜。再者，氯化物離子之濃度係將氯化物離子/溶致液晶化合物之重量比以ppm表示。又，為防止看錯指數而將 10^n 記作 $10[n]$ 。

本發明之主旨如下。

本發明之塗布液之製造方法係包含如下步驟：

- (a)自溶致液晶化合物合成後之反應溶液中，藉由鹽析而單離出溶致液晶化合物；
- (b)將單離出之溶致液晶化合物與溶劑混合而獲得混合液；
- (c)使用離子交換樹脂及膜之任一者或兩者，將上述混合液純化處理成上述混合液之氯化物離子的濃度為 $3 \times 10[4]$ ppm以下。

[發明之效果]

根據本發明之製造方法，可獲得用以獲得單體穿透率以及偏光度高的溶致液晶化合物之偏光膜的塗布液、以及偏光膜。

【實施方式】

[塗布液]

藉由本發明之製造方法所製造之塗布液含有藉由鹽析而單離之溶致液晶化合物與溶劑。藉由本發明之製造方法所製造之塗布液可含有其他的任意者。例如可含有並不藉由鹽析而單離之溶致液晶化合物。又，亦可含有鹼劑、界面活性劑、抗氧化劑等任意添加劑。

藉由本發明之製造方法所製造之塗布液之總固形分濃度較好的是1重量%~50重量%。

若總固形分濃度為上述範圍，則可獲得目標厚度(例如0.4 μm左右)之偏光膜。

較好的是，藉由本發明之製造方法所製造之塗布液於23℃下，總固形分濃度為1重量%~30重量%之範圍內的至少一部分表現出液晶性。藉由總固形分濃度為1重量%~30重量%之範圍內的至少一部分表現出液晶性，溶致液晶化合物良好地進行配向，故而可獲得偏光度高之偏光膜。

藉由本發明之製造方法所製造之塗布液之氯化物離子濃度為 3×10^4 ppm以下。塗布液可藉由減小氯化物離子濃度而提高偏光度。氯化物離子濃度較好的是 2×10^4 ppm以下，更好的是 1.5×10^4 ppm以下，進而好的是 1×10^4 ppm以下。氯化物離子濃度越小越好，亦可實質上為零。

所謂實質上為零，包括使用離子層析裝置(例如 DIONEX 公司製造之 DX-320)而測定之值為 0.01×10^4 ppm 以下的情況。

[溶致液晶化合物]

本發明中所使用之溶致液晶化合物係自該溶致液晶化合物之合成反應中的反應粗產物中藉由鹽析而單離出者。於本說明書中所謂「鹽析」，係指在含有親水性化合物之溶液中，若添加大量鹽類(通常為氯化鈉或者氯化鋰)，則進行水合之水分子被奪，親水性化合物凝集而沈澱。

於本說明書中所謂「溶致液晶化合物」，係指具有藉由在溶液狀態下使該溶致液晶化合物之濃度變化而產生等向相-液晶相之相轉變的性質的液晶化合物。對所表現出之液晶相並無限制，可列舉向列液晶相、層列液晶相、膽固醇液晶相等。該等液晶相係根據以偏光顯微鏡觀察到之光學情況來確認、識別。

溶致液晶化合物較好的是分子之長軸方向之躍遷矩大於短軸方向、或者短軸方向之躍遷矩大於長軸方向者。如此，若長軸與短軸的躍遷矩大小不同，則表現吸收二色性。又，溶致液晶化合物較好的是在可見光區域(波長為 380 nm~780 nm)之某一處表現最大吸收。

相對於溶劑 100 g，溶致液晶化合物對溶劑之溶解度較好的是 1.5 毫莫耳~0.15 毫莫耳，更好的是 5 毫莫耳~50 毫莫耳。若溶解度為上述範圍，則獲得表現出穩定之液晶相的塗布液。溶致液晶化合物較好的是水溶性。溶致液晶化合

基所組成之群中之取代基的苯基。Q₃較好的是具有1個或者2個選自由碳數為1~3之烷基、碳數為1~3之烷氧基、羥基、磺酸基所組成之群中之取代基的伸萘基。

由通式(I)所表示之偶氮系化合物可根據細田豐著「理論製造染料化學」(1968年7月15日, 技法堂發行, 第5版, 第135頁~第152頁), 例如使分別具有胺基之2種化合物進行二偶氮化以及偶合反應而獲得。再者, 以偶氮鍵連結之取代基Q₂之數量可藉由反覆進行二偶氮化以及偶合反應而使其增加。

[溶劑]

本發明中所使用之溶劑係將溶致液晶化合物均勻溶解者, 較好的是不含氯化物離子者、或者氯化物離子濃度小者。溶劑較好的是親水性溶劑。作為親水性溶劑, 例如可列舉水、醇類、溶纖劑類。亦可於水中添加醇類、醚類、溶纖劑類、二甲亞砷、二甲基甲醯胺等水溶性溶劑。又, 亦可添加甘油、乙二醇等水溶性化合物。該等添加物可用於調整水溶性液晶化合物之易溶性或水溶液之乾燥速度。相對於水溶液中之水100重量份, 該等溶劑之添加量較好的是100重量份以下。

[塗布液之製法]

藉由本發明之製造方法所製造之塗布液例如可利用包括如下步驟(1)以及步驟(2)之製造方法而獲得。

步驟(1): 自溶致液晶化合物合成後之反應溶液中, 藉由鹽析而單離出溶致液晶化合物。

步驟(2)：將步驟(1)中所單離出之溶致液晶化合物與溶劑混合而獲得混合液，對該混合液使用離子交換樹脂來純化處理成氯化物離子之濃度為 3×10^4 ppm以下，而獲得塗布液。

塗布液中之氯化物離子之濃度除了可利用離子交換樹脂以外，亦可利用膜來減小。使氯化物離子之濃度降低的該等方法可將複數種加以組合來使用。

[偏光膜]

於本發明之偏光膜之製造方法中係將上述塗布液流延成為薄膜狀，且使溶致液晶化合物配向。藉由本發明之製造方法所製造之偏光膜較好的是在380 nm~780 nm之波長域的至少一部分，尤其在550 nm之波長下表現吸收二色性。本發明之偏光膜的二色比在550 nm之波長下，較好的是20以上，更好的是30以上。本發明之偏光膜的單體穿透率在550 nm之波長下，較好的是30%~50%。藉由本發明之製造方法所製造之偏光膜的偏光度在550 nm之波長下，較好的是90%以上，更好的是95%以上。

[流延]

藉由本發明之製造方法所製造之塗布液例如可藉由在基板上流延而形成薄膜狀。流延方法若為將塗布液均勻流延者，則無特別限制，係採用使用適當塗布機之流延方法。作為流延裝置，可列舉：滑動塗布機、狹縫擠壓式塗布機、棒塗布機、桿式塗布機、輥塗布機、柔版印刷機、網版印刷機、簾幕式塗布機、噴霧塗布機、旋轉塗布機等。

[基板]

對基板並無限制，可為單層者，亦可為複數層(例如包含配向膜)之積層體。作為具體之基板，可列舉玻璃板或樹脂膜。於基板包含配向膜之情形時，配向膜較好的是實施有配向處理者。作為包含配向膜之基板，例如可列舉在玻璃板上塗布有聚醯亞胺膜之基板。該聚醯亞胺膜係藉由公知方法，例如向一定方向進行摩擦等的機械性配向處理、或光配向處理等的化學性配向處理而經賦予配向性。關於基板之配向處理，可利用「液晶便覽」(丸善股份有限公司，2000年10月30日發行)第226頁~第239頁等中所記載之公知方法。

基板之玻璃板較好的是液晶單元中所使用者，例如可列舉無鹼玻璃。將樹脂膜用作基板之情形時，可使基板具有可撓性，故而適用於要求可撓性之用途中。樹脂膜之表面亦可藉由摩擦等而進行配向處理。或者亦可於樹脂膜之表面形成含有其他素材之配向膜。作為基板中所使用之樹脂膜的素材，若為具有膜形成性之樹脂，則無特別限定，可例示：苯乙烯系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚酯系樹脂、聚烯烴系樹脂、降萘烯系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、纖維素系樹脂、聚乙烯醇系樹脂、聚碳酸酯系樹脂。基板之厚度除了根據用途以外，並無特別限定，通常為1 μm ~1000 μm 之範圍。

[配向]

本發明中所使用之溶致液晶化合物若在液晶狀態下施加

剪應力，則可藉由流動來使其配向。溶致液晶化合物在液晶狀態下形成超分子締合體，若對含有其之塗布液施加剪應力而使其流動，則超分子締合體之長軸方向配向為流動方向。配向方法除了剪應力以外，亦可將摩擦處理或光配向處理等配向處理、利用磁場或電場之配向等加以組合來使用。

[乾燥]

藉由本發明之製造方法所製造之塗布液可於流延成為薄膜狀之後進行乾燥。對乾燥方法並無限制，例如可使用自然乾燥、減壓乾燥、加熱乾燥、減壓加熱乾燥等。作為加熱乾燥方法，係利用使用有空氣循環式乾燥烘箱或熱輥等任意之乾燥裝置的乾燥方法。加熱乾燥時之乾燥溫度較好的是 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更好的是 $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[偏光膜之用途]

藉由本發明之製造方法所製造之偏光膜係有效利用光學各向異性而用於各種光學元件中，尤其可適合用作偏光板以及相位差板。偏光膜之用途例如可列舉：個人電腦顯示器、筆記本電腦、影印機等OA(office automation, 辦公事務)機器；行動電話、鐘錶、數位攝影機、個人數位助理(PDA, Personal Digital Assistant)、行動遊戲機等行動機器；攝影機、電視、電子爐等家庭用機器；後台監視器、汽車導航、汽車音響等車載用機器；店鋪用監視器等展示機器；監視用監視器等警備機器；看護用監視器；醫療用監視器等之液晶顯示裝置。偏光膜可自基板上剝離而使

用，亦可以與基板積層之狀態使用。於以積層狀態用於光學用途中之情形時，基板較好的是在可見光之波長區域為透明者。於自基板上剝離之情形時，較好的是積層於其他支持體或光學元件上而使用。

[實施例]

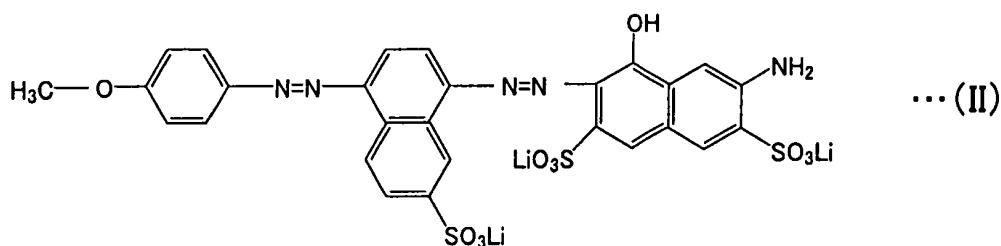
利用下述(a)~(c)來合成由結構式(II)所表示之偶氮系化合物。

(a)由對甲氧苯胺與8-氨基-2-萘磺酸鋰，利用常法經過二偶氮化、偶合步驟而獲得單偶氮化合物。

(b)利用常法將所獲得之單偶氮化合物進行二偶氮化，與7-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸鋰進行偶合反應。

(c)於含有所得粗產物之反應溶液中添加氯化鋰來進行鹽析，單離出由結構式(II)所表示之偶氮系化合物。

[化 2]



含有由結構式(II)所表示之偶氮系化合物與水之水溶液的氯化物離子為 42×10^4 ppm左右，故而通過離子交換樹脂(日本Rensui股份有限公司製造之DIAION AMP01)而純化成氯化物離子濃度為 0.1×10^4 ppm。經純化之水溶液的總固形分濃度為0.9重量%左右，故而使用旋轉蒸發器，濃縮成總固形分濃度為18重量%來製作塗布液。

繼而，於實施有摩擦處理以及電暈處理之環烯烴系樹脂膜(日本Zeon公司製造之Zeonor)的實施有摩擦處理以及電暈處理之表面，使用線棒(支#1.5)將塗布液流延成為薄膜狀，使其自然乾燥約1分鐘，來製成厚度為0.4 μm之偏光膜。實施例之偏光膜係如表1所示，單體穿透率為39.2%，較高，而且偏光度為98.2%，非常高，因此平衡性良好且偏光特性優異。

[表1]

	氯化物離子濃度 (ppm)	單體穿透率 (%)	偏光度 (%)
實施例	0.1×10 ⁴	39.2	98.2
比較例1	5×10 ⁴	46.4	57.3
比較例2	10×10 ⁴	38.4	86.4
比較例3	20×10 ⁴	17.4	78.1

[比較例1]

除了縮短離子交換樹脂之處理時間，純化成氯化物離子濃度為5×10⁴ ppm以外，以與實施例相同之方法來製作塗布液以及偏光膜。比較例1之偏光膜係如表1所示，單體穿透率為46.4%，非常高，但偏光度為57.3%，非常低。

[比較例2]

除了縮短離子交換樹脂之處理時間，純化成氯化物離子濃度為10×10⁴ ppm以外，以與實施例相同之方法來製作塗布液以及偏光膜。比較例2之偏光膜係如表1所示，單體穿透率為38.4%，較高，但偏光度為86.4%，較低。

[比較例3]

除了縮短離子交換樹脂之處理時間，純化成氯化物離子

濃度為 20×10^4 ppm以外，以與實施例相同之方法來製作塗布液以及偏光膜。比較例3之偏光膜係如表1所示，單體穿透率為17.4%，非常低，且偏光度為78.1%，較低。

[評價]

如表1所示，實施例之偏光膜的單體穿透率與偏光度此兩者均高，偏光特性優異。另一方面，比較例1、比較例2之偏光膜的單體穿透率與偏光度中有一者較低，又，比較例3之偏光膜的單體穿透率與偏光度此兩者均低，因此均為偏光特性不良。一般認為，實施例之偏光膜的偏光特性良好的原因在於減小了氯化物離子濃度。

[測定方法]

氯化物離子之定量方法如下。秤取試料(塗布液或者偏光膜)約20 mg，包裹於Sn箔中，使用自動試料燃燒裝置來使其燃燒，將所產生之氣體收集於吸收液(在純水中追加有雙氧水30 ppm者)10 ml中。將該吸收液定容為15 ml，使用離子層析裝置(例如DIONEX公司製造之DX-320)進行測定。

二色比、單體穿透率、偏光度係使用具備葛蘭-湯普生(Glan-Thomпсо)偏光元件之分光光度計(日本分光公司製造之V-7100)，使測定波長之直線偏光之測定光射入，求出下述 k_1 及 k_2 ，利用下式算出。

二色比： $\log(1/k_2)/\log(1/k_1)$

單體穿透率： $(k_1+k_2)/2$

偏光度： $(k_1-k_2)/(k_1+k_2)$

其中， k_1 表示最大穿透率方向之直線偏光的穿透率， k_2 表示與最大穿透率方向正交之方向的直線偏光之穿透率。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種可獲得單體穿透率以及偏光度高的溶致液晶化合物之偏光膜的塗布液、以及偏光膜。本發明之塗布液的特徵在於：其係含有藉由鹽析而單離之溶致液晶化合物與溶劑者，且塗布液之氯化物離子濃度為 3×10^4 ppm以下。本發明之偏光膜係將上述塗布液流延成為薄膜狀，且使溶致液晶化合物配向而獲得。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種塗布液之製造方法，其包含下列步驟：

自溶致液晶化合物合成後之反應溶液中，藉由鹽析而單離出上述溶致液晶化合物；

將單離出之上述溶致液晶化合物與溶劑混合而獲得混合液；

使用離子交換樹脂及膜之任一者或兩者，將上述混合液純化處理成上述混合液之氯化物離子的濃度為 3×10^4 ppm以下。

2. 一種偏光膜之製造方法，其包含：將如請求項1之製造方法所製造之塗布液流延成為薄膜狀，且使溶致液晶化合物配向之步驟。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)