

發明專利說明書

(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：97142902

(69B 3/08 (2006.01)

※ 申請日期：97.11.6

※IPC 分類：(09K 19/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(602B 5/0 (2006.01)

液晶性塗佈液及偏光膜

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穂積1丁目1番2號

1-2, SHIMOHOSUMI 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. 松田 祥一
2. 西口 恭子
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12月28日；特願2007-338431

2. 日本；2008年04月22日；特願2008-110902

☐ 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】

本發明係關於一種液晶性塗佈液以及使用其而製作之偏光膜。

【先前技術】

液晶面板中，係使用偏光板來控制通過液晶之光線之旋光性。先前，作為該等偏光板，廣泛使用將聚乙烯醇等之樹脂膜用碘或二色性色素染色，並沿一個方向加以延伸所得之偏光板。但是，上述偏光板存在以下問題：於某些色素或樹脂膜種類下，耐熱性或耐光性並不充分，而且隨著液晶面板大型化，製造膜之裝置亦大型化。

針對於此，已知有將含有溶致型液晶化合物之液晶性塗佈液流延於玻璃板或樹脂膜等基材上，並使溶致型液晶化合物配向而形成偏光膜的方法。溶致型液晶化合物於溶液中形成表現液晶性之超分子聚集體，藉由施加剪切應力而流延含有該超分子聚集體之液晶性塗佈液時，超分子聚集體之長軸方向配向於流延方向上。偶氮化合物係此種溶致型液晶化合物之一種(專利文獻1)。溶致型液晶化合物之偏光膜無需進行延伸，不會由於延伸而導致寬度方向上產生收縮，故而容易獲得寬度較寬之偏光膜。並且此種偏光膜可使膜厚顯著變薄，因此其前景值得期待。

但是，流延先前之含有偶氮化合物之液晶性塗佈液而獲得的偏光膜存在下述問題：於乾燥過程中，會有微細結晶析出於膜中，導致偏光膜之霧度(光散射)增大、透明性惡

化。因此，業界正在謀求一種霧度問題得到解決之含有新穎之偶氮化合物的液晶性塗佈液。

[專利文獻1] 日本專利特開2006-323377號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於對由含有偶氮化合物之液晶性塗佈液所獲得的偏光膜，提供一種於乾燥過程中，微細結晶析出於膜中而導致偏光膜之霧度(光散射)增大、透明性惡化的問題得到解決的含有新穎之偶氮化合物的液晶性塗佈液。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人對含有偶氮化合物之液晶性塗佈液的微細結晶析出現象進行了銳意研究，結果發現，藉由使用包含特定之位置上取代有磺酸基等取代基之胺基苯酚骨架的偶氮化合物可抑制析出，從而可獲得霧度較小之偏光膜。

本發明之要旨如下所述。

(1) 本發明之液晶性塗佈液之特徵在於：包含下述通式(1)所表示之偶氮化合物以及溶解上述偶氮化合物之溶劑：

[化 1]



式(1)中，Q₁表示可具有取代基之芳基，Q₂表示可具有取代基之伸芳基，R表示氫原子、碳數為1~3之烷基、乙醯

基、苯甲醯基或者苯基(該等基可具有取代基)，M表示相對離子。

(2) 本發明之液晶性塗佈液之特徵在於：上述偶氮化合物之濃度為0.5重量%~50重量%。

(3) 本發明之液晶性塗佈液之特徵在於：上述液晶性塗佈液之pH值為5~9。

(4) 本發明之偏光膜之特徵在於：其係將上述液晶性塗佈液流延成薄膜狀並加以乾燥而獲得者。

[發明之效果]

藉由使用本發明之含有新穎之偶氮化合物的液晶性塗佈液，可使流延含有偶氮化合物之液晶性塗佈液並加以乾燥而獲得的偏光膜中，於乾燥過程中微細結晶析出於膜中的現象得到抑制，從而獲得霧度較小之偏光膜。

【實施方式】

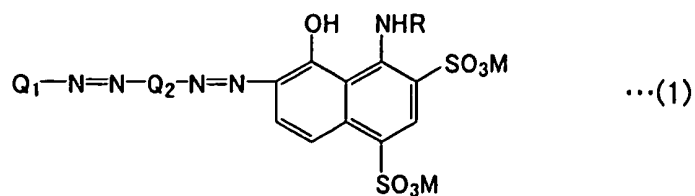
本發明者等人認為，含有上述偶氮化合物之本發明之液晶性塗佈液，可抑制流延液晶性塗佈液後進行乾燥時會析出微細結晶之現象。其結果，引起霧度之微細結晶相比先前大幅減少，從而使霧度降低。本發明者等人認為，本發明之液晶性塗佈液係藉由對塗佈液中所含之偶氮化合物之結構中，由於平面性較高而有較高之可能性成為缺乏溶解性之部位的胺基苯酚骨架的特定位置處導入磺酸基，而使偶氮化合物變得容易溶解，從而可抑制微細結晶之析出。

[液晶性塗佈液]

本發明之液晶性塗佈液包含下述通式(1)所表示之偶氮

化合物以及溶解該偶氮化合物之溶劑：

[化1]



式(1)中， Q_1 表示可具有取代基之芳基， Q_2 表示可具有取代基之伸芳基， R 表示氫原子、碳數為1~3之烷基、乙醯基、苯甲醯基或者苯基(該等基可具有取代基)， M 表示相對離子。

本發明之液晶性塗佈液中，上述偶氮化合物於溶液中形成超分子聚集體而表現出液晶相。對液晶相並無特別限制，可列舉向列型液晶相、六方液晶相等。該等液晶相可藉由使用偏光顯微鏡來觀察其光學紋理而加以識別、確認。

本發明之液晶性塗佈液中的上述偶氮化合物之濃度較好的是0.5重量%~50重量%。若可獲得上述範圍之濃度的至少一部分表現出穩定之液晶相的液晶性塗佈液，則可容易地獲得目標厚度(例如0.4 μm)之偏光膜。

本發明之液晶性塗佈液之pH值較好的是5~9。若pH值為上述範圍，則可獲得配向度較高之偏光膜，並且不會腐蝕不鏽鋼等金屬製之塗佈機，故而生產性優異。

本發明之液晶性塗佈液只要含有上述特定之偶氮化合物

與溶劑，則可添加其他任意物質，例如可添加其他液晶化合物或添加劑。作為添加劑，例如可列舉界面活性劑、抗氧化劑、抗靜電劑等。該等添加劑之濃度通常未達10重量%。

對本發明之液晶性塗佈液之製備方法並無特別限制，例如既可於溶劑中添加上述偶氮化合物，亦可相反地於上述偶氮化合物中添加溶劑。

[偶氮化合物]

本發明之液晶性塗佈液中所使用的偶氮化合物係以上述通式(1)所表示之化合物，其具有當於溶解於溶劑中形成溶液之狀態下改變其溫度或濃度，則會產生等向相-液晶相之相轉移的性質(溶致液晶性)。以上述通式(1)所表示之偶氮化合物於可見光區域(波長為380 nm~780 nm)表現出吸收二色性，藉由使其特定位置處具有磺酸基等取代基，可抑制微細結晶之析出，從而可獲得霧度較小之偏光膜。

上述式(1)中， Q_1 表示可具有取代基之芳基， Q_2 表示可具有取代基之伸芳基，取代基係使用適合於調整吸收波長之範圍之取代基。

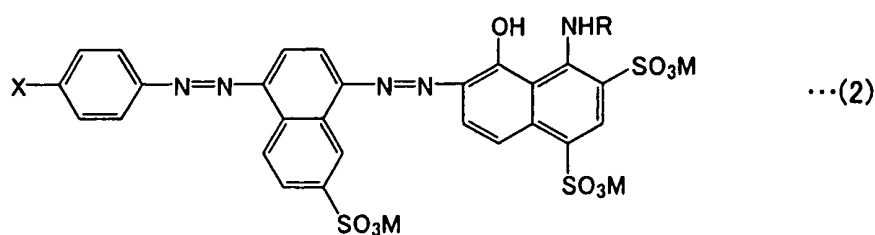
上述式(1)中，R表示氫原子、碳數為1~3之烷基、乙醯基、苯甲醯基或者苯基(該等基可具有取代基)。

上述式(1)中，M表示相對離子，較好的是氫原子、鹼金屬原子、鹼土金屬原子、上述金屬之金屬離子或者經取代或未經取代之銨離子。作為金屬離子，例如可列舉： Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、

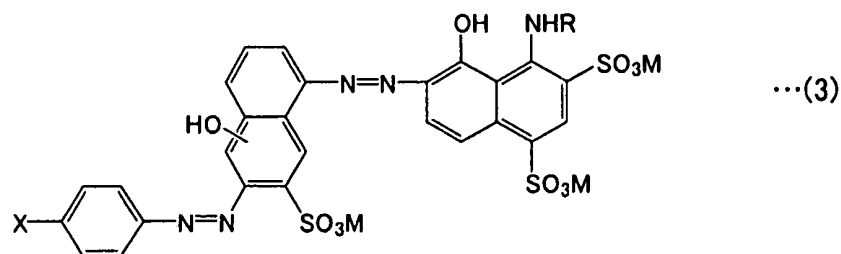
Sn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 等。於相對離子 M 為多價離子之情形時，複數分子之偶氮化合物共有一個多價離子(相對離子)。

上述偶氮化合物較好的是以下述通式(2)或者(3)所表示者：

[化 2]



[化 3]



；式(2)及(3)中， R 及 M 與式(1)相同； X 表示氫原子、鹵素原子、硝基、氰基、碳數為1~4之烷基、碳數為1~4之烷氧基或者 $-\text{SO}_3M$ 基。

上述式(1)及式(2)所表示之偶氮化合物例如可藉由以下方式而獲得：利用常法使苯胺衍生物與萘衍生物重氮化並進行偶合反應而獲得單偶氮化合物，之後進一步重氮化，並與1-胺基-8-萘酚衍生物進行偶合反應。

[溶劑]

本發明中所使用之溶劑係溶解上述偶氮化合物者，較好的是使用親水性溶劑。上述親水性溶劑較好的是水、醇類、溶纖劑類以及該等之混合溶劑。亦可於溶劑中添加甘油、乙二醇等水溶性化合物。該等添加物可用於調整偶氮化合物之易溶性或液晶性塗佈液之乾燥速度。

[偏光膜]

本發明之偏光膜可藉由將本發明之液晶性塗佈液流延於基材或金屬轉筒表面並加以乾燥而獲得。至於流延方法，只要可均一地流延液晶性塗佈液則並無特別限制，可使用適當之塗佈機，例如斜板式塗佈機、槽模塗佈機、刮棒塗佈機(bar coater)、棒式塗佈機(rod coater)、輥塗佈機、簾幕式塗佈機、噴霧塗佈機等。對乾燥方法並無特別限制，可採用自然乾燥、減壓乾燥、加熱乾燥、減壓加熱乾燥等。作為加熱乾燥方法，可使用空氣循環式乾燥烘箱或者加熱輥等任意之乾燥裝置進行加熱乾燥。加熱乾燥時之乾燥溫度較好的是50℃~120℃。本發明之偏光膜較好的是，以使殘存溶劑量相對於膜之總重量為5重量%以下之方式對其進行乾燥。

本發明之偏光膜較好的是於可見光區域(波長為380 nm~780 nm)表現出吸收二色性。此種特性可藉由使上述偶氮化合物於偏光膜中配向而獲得。上述偶氮化合物於液晶性塗佈液中形成超分子聚集體，當一面施加剪切應力一面流延液晶性塗佈液時，超分子聚集體之長軸方向配向於流

延方向上。配向方法除施加剪切應力以外，亦可組合使用摩擦處理或光配向等配向處理、以及利用磁場或電場之配向等。

本發明之偏光膜之厚度較好的是 $0.1\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ 。本發明之偏光膜之偏光度較好的是90%以上，更好的是95%以上。利用本發明，可使偏光膜之霧度值較好的是達到10%以下，更好的是5%以下，進而更好的是2%以下。

[基材]

對用來流延本發明之液晶性塗佈液之基材並無特別限制，既可為單層亦可為複數層之積層體(例如包含配向膜者)。基材具體可列舉玻璃板或樹脂膜。於基材包含配向膜之情形時，配向膜較好的是經實施配向處理者。作為包含配向膜之基材，例如可列舉於玻璃板上塗佈聚醯亞胺膜而獲得之基材。對該聚醯亞胺膜，可藉由公知之方法，例如摩擦等機械配向處理或者光配向處理等而賦予其配向性。基材玻璃較好的是液晶單元中所使用之無鹼玻璃。於需要可撓性之用途中，較好的是樹脂膜基材。可藉由摩擦等對樹脂膜之表面實施配向處理，亦可於樹脂膜之表面形成由其他材料所構成之配向膜。作為用作基材之樹脂膜之材料，只要為具有膜形成性之樹脂則並無特別限定，可列舉：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、降萜烯系樹脂、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。基材之厚度除取決於用途以外並無特別限定，通常為 $1\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ 之

範圍。

[偏光膜之用途]

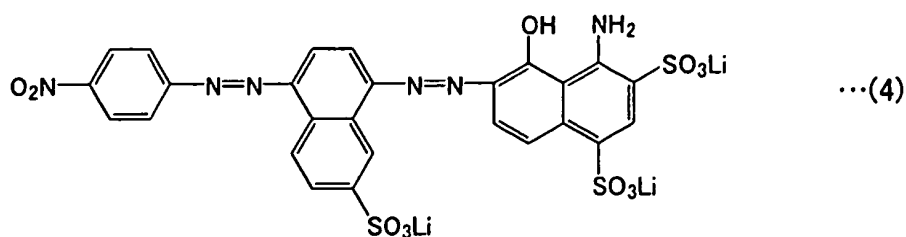
本發明之偏光膜可較好地用作偏光元件。偏光元件可用於各種液晶面板，例如：電腦、影印機等OA設備(office automation equipment，辦公室自動化設備)，行動電話、鐘錶、數位相機、攜帶式資訊終端、便攜式遊戲機等行動設備，視訊攝影機、電視、微波爐等家用設備，後台監視器，汽車導航、汽車音響等車載用設備，商鋪用螢幕等顯示設備，監控用監視器等警戒設備，看護用監視器、醫療用監視器等醫療設備之液晶面板。可將本發明之偏光膜自基材剝離後使用，亦可於與基材積層之狀態下使用。於與基材積層之狀態下應用於光學用途之情形時，基材較好的是對可見光透明者。於自基材剝離之情形時，較好的是積層於其他支持體或光學元件上使用。

[實施例]

[實施例1]

利用常法(細田豐著「理論製造 染料化學 第5版」1968年7月15日由技法堂發行，第135頁~152頁)，使4-硝基苯胺與8-氨基-2-萘磺酸重氮化並進行偶合反應，獲得單偶氮化合物。同樣利用常法將所獲得之單偶氮化合物重氮化，進而與1-氨基-8-萘酚-2,4-二磺酸鋰鹽進行偶合反應，獲得含有下述結構式(4)之偶氮化合物之粗產物，用氯化鋰對該粗產物進行鹽析，藉此獲得下述結構式(4)之偶氮化合物：

[化4]



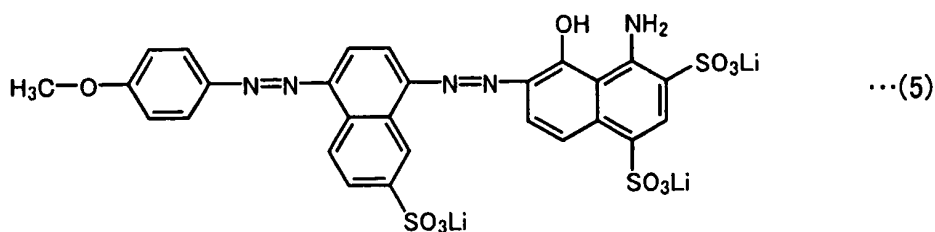
將上述結構式(4)之偶氮化合物溶解於離子交換水中，製備20重量%之液晶性塗佈液。該液晶性塗佈液之pH值為7.8。用聚乙烯滴管汲取該液晶性塗佈液並夾持於2片載玻片之間，於室溫(23℃)下用偏光顯微鏡進行觀察，結果觀察到向列型液晶相。

使用刮棒塗佈機(BUSCHMAN公司製造 商品名「Mayer rot HS4」)，於經實施摩擦處理及電暈處理之降萜烯系聚合物膜(日本ZEON公司製造 商品名「Zeonor」)之表面，將上述液晶性塗佈液流延成薄膜狀，於23℃之恆溫室內使其自然乾燥，製作出厚度為0.4 μm之偏光膜。所獲得之偏光膜之光學特性示於表1。

[實施例2]

除將4-硝基苯胺變更為對茴香胺以外，以與實施例1相同之方法獲得下述結構式(5)之化合物：

[化5]

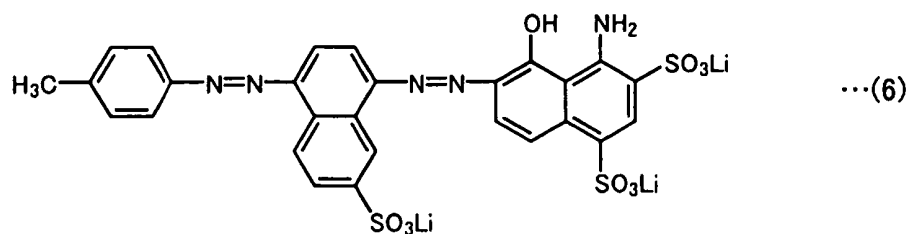


將上述結構式(5)之偶氮化合物溶解於離子交換水中，製備20重量%之液晶性塗佈液。該液晶性塗佈液之pH值為7.5。用聚乙烯滴管汲取該液晶性塗佈液並夾持於2片載玻片之間，於室溫(23℃)下用偏光顯微鏡進行觀察，結果觀察到向列型液晶相。用離子交換水進一步稀釋上述液晶性塗佈液，製備10重量%之液晶性塗佈液。使用該液晶性塗佈液，以與實施例1相同之方法製作厚度為0.6 μm之偏光膜。所獲得之偏光膜之光學特性示於表1。

[實施例3]

除將4-硝基苯胺變更為對甲苯胺以外，以與實施例1相同之方法獲得下述結構式(6)之化合物：

[化6]



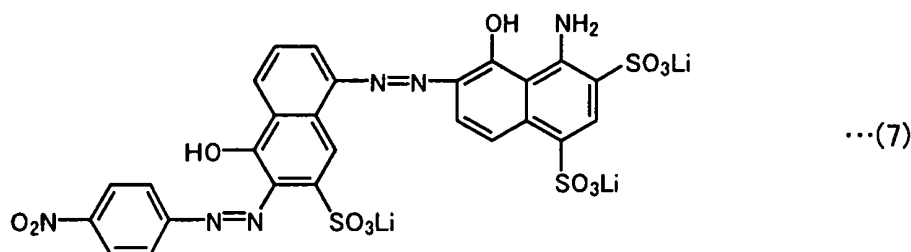
將上述結構式(6)之偶氮化合物溶解於離子交換水中，製備20重量%之液晶性塗佈液。該液晶性塗佈液之pH值為7.5。用聚乙烯滴管汲取該液晶性塗佈液並夾持於2片載玻片之間，於室溫(23℃)下用偏光顯微鏡進行觀察，結果觀察到向列型液晶相。用離子交換水進一步稀釋上述液晶性塗佈液，製備10重量%之液晶性塗佈液。使用該液晶性塗

佈液，以與實施例1相同之方法製作厚度為0.6 μm 之偏光膜。所獲得之偏光膜之光學特性示於表1。

[實施例4]

除將8-胺基-2-萘磺酸變更為5-胺基-1-萘酚-3-磺酸水合物以外，以與實施例1相同之方法獲得下述結構式(7)之化合物：

[化7]



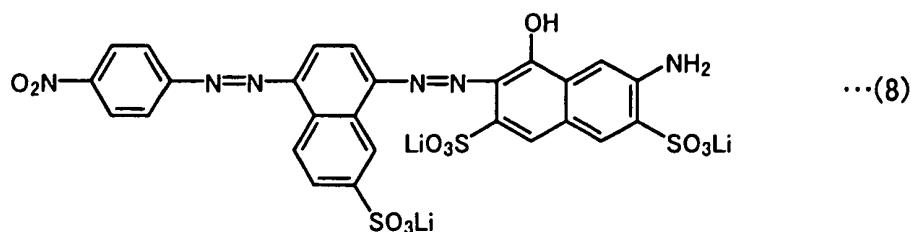
將上述結構式(7)之偶氮化合物溶解於離子交換水中，製備20重量%之液晶性塗佈液。該液晶性塗佈液之pH值為8.3。用聚乙烯滴管汲取該液晶性塗佈液並夾持於2片載玻片之間，於室溫(23℃)下用偏光顯微鏡進行觀察，結果觀察到向列型液晶相。用離子交換水進一步稀釋上述液晶性塗佈液，製備5重量%之液晶性塗佈液。除使用該液晶性塗佈液並使用刮棒塗佈機(BUSCHMAN公司製造 商品名「Mayer rot HS9」)以外，以與實施例1相同之方法製作厚度為0.6 μm 之偏光膜。所獲得之偏光膜之光學特性示於表1。

[比較例1]

除使用7-胺基-1-萘酚-3,6-二磺酸鋰鹽來代替1-胺基-8-

萘酚-2,4-二磺酸鋰鹽以外，以與實施例1相同之方法獲得下述式(8)之偶氮化合物：

[化8]

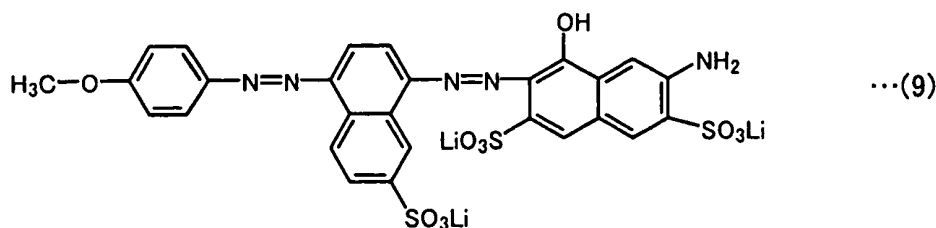


將上述結構式(8)之偶氮化合物溶解於離子交換水中，製備20重量%之液晶性塗佈液。該液晶性塗佈液之pH值為6.7。用聚乙烯滴管汲取該液晶性塗佈液並夾持於2片載玻片之間，於室溫(23℃)下用偏光顯微鏡進行觀察，結果觀察到向列型液晶相。使用上述液晶性塗佈液，以與實施例1相同之方法製作厚度為0.8 μm之偏光膜。所獲得之偏光膜之光學特性示於表1。

[比較例2]

除將4-硝基苯胺變更為對茴香胺以外，以與比較例1相同之方法獲得下述結構式(9)之化合物：

[化9]

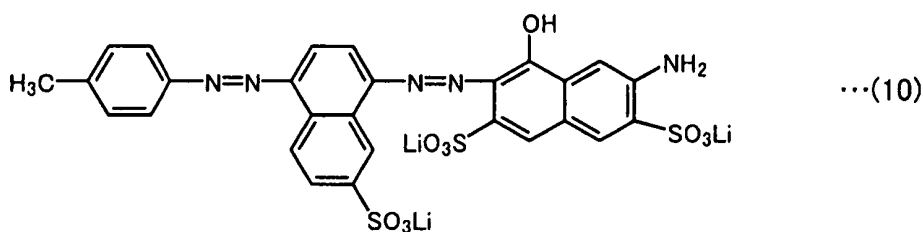


將上述結構式(9)之偶氮化合物溶解於離子交換水中，製備20重量%之液晶性塗佈液。該液晶性塗佈液之pH值為6.0。用聚乙烯滴管汲取該液晶性塗佈液並夾持於2片載玻片之間，於室溫(23℃)下用偏光顯微鏡進行觀察，結果觀察到向列型液晶相。用離子交換水進一步稀釋上述液晶性塗佈液，製備10重量%之液晶性塗佈液。使用該液晶性塗佈液，以與實施例1相同之方法製作厚度為0.6 μm之偏光膜。所獲得之偏光膜之光學特性示於表1。

[比較例3]

除將4-硝基苯胺變更為對甲苯胺以外，以與比較例1相同之方法獲得下述結構式(10)之化合物：

[化10]



將上述結構式(10)之偶氮化合物溶解於離子交換水中，製備20重量%之液晶性塗佈液。該液晶性塗佈液之pH值為6.0。用聚乙烯滴管汲取該液晶性塗佈液並夾持於2片載玻片之間，於室溫(23℃)下用偏光顯微鏡進行觀察，結果觀察到向列型液晶相。用離子交換水進一步稀釋上述液晶性塗佈液，製備10重量%之液晶性塗佈液。使用該液晶性塗

佈液，以與實施例1相同之方法製作厚度為0.6 μm 之偏光膜。所獲得之偏光膜之光學特性示於表1。

[表 1]

	化合物	偏光度(%)	霧度值(%)
實施例1	化合物(4)	98.0	1.8
實施例2	化合物(5)	99.7	0.9
實施例3	化合物(6)	98.8	0.7
實施例4	化合物(7)	97.7	1.2
比較例1	化合物(8)	98.1	12.3
比較例2	化合物(9)	92.5	17.9
比較例3	化合物(10)	92.7	16.5

[測定方法]

[液晶相之觀察]

用聚乙烯滴管汲取少量之液晶性塗佈液，並夾持於2片載玻片(松浪玻璃公司製造 商品名「MATSUNAMI SLIDE GLASS」)之間，用偏光顯微鏡(Olympus公司製造 商品名「OPTIPHOT-POL」)觀察該液晶性塗佈液。

[pH值之測定]

液晶性塗佈液之pH值，係使用pH值測定器(DENVER INSTRUMENT公司製造 商品名「Ultra BASIC」)進行測定。

[厚度之測定]

將偏光膜之一部分剝離，使用非接觸式三維表面形狀測定系統(Ryoka Systems公司製造 製品名「Micromap MM5200」)測定階差，藉此求出厚度。

[偏光度之測定]

使用分光光度計(日本分光公司製造 商品名「V-7100」)，

測定波長 380 nm~780 nm 之範圍之偏振光透過光譜。求出利用該光譜而進行能見度修正後的最大透過率方向之直線偏振光的透過率 Y_1 、以及與其正交之方向的透過率 Y_2 ，藉由偏光度 $= (Y_1 - Y_2) / (Y_1 + Y_2)$ 求出偏光度。

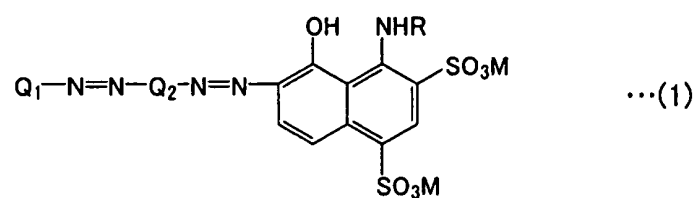
[霧度之測定]

使用霧度測定裝置(村上色彩研究所製造 製品名「HR-100」)，於室溫(23℃)下測定霧度。重複次數為3次，將3次測定之平均值作為測定值。

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：

十、申請專利範圍：

1. 一種液晶性塗佈液，其特徵在於包含下述通式(1)所表示之偶氮化合物以及溶解上述偶氮化合物之溶劑：

[化 1]



- (式(1)中， Q_1 表示可具有氫原子、鹵素原子、硝基、氰基、碳數為1~4之烷基、碳數為1~4之烷氧基或者 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基作為取代基之苯基， Q_2 表示可具有氫原子、鹵素原子、硝基、氰基、碳數為1~4之烷基、碳數為1~4之烷氧基或者 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基作為取代基之伸萆基， R 表示氫原子、碳數為1~3之烷基、乙醯基、苯甲醯基或者苯基， M 表示相對離子)。
2. 如請求項1之液晶性塗佈液，其中上述偶氮化合物之濃度為0.5重量%~50重量%。
 3. 如請求項1或2之液晶性塗佈液，其中上述液晶性塗佈液之pH值為5~9。
 4. 一種偏光膜，其特徵在於：其係將如請求項1至3中任一項之液晶性塗佈液流延成薄膜狀並將上述偶氮化合物進行配向而獲得者。