



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0031861
(43) 공개일자 2014년03월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2006.01) C09B 31/072 (2006.01)
C09B 45/08 (2006.01) C09B 45/24 (2006.01)
C09B 45/26 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7025338
- (22) 출원일자(국제) 2012년05월22일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년09월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/063047
- (87) 국제공개번호 WO 2012/165222
국제공개일자 2012년12월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2011-120720 2011년05월30일 일본(JP)

- (71) 출원인
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤
일본국, 도쿄도 지요다쿠 후지미 1쵸메 11반 2고
(우: 102-8172)
가부시끼가이샤 폴라테크노
일본 니이가타 요에즈-시 이타구라-구 이나마스
아자시모가와 라 192-6
- (72) 발명자
모치즈키 노리아키
일본 도쿄 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부
시끼가이샤 키노우카가쿠헨켄큐조 내
히게타 타카히로
일본 도쿄 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부
시끼가이샤 키노우카가쿠헨켄큐조 내
니시구치 타쿠토
일본 도쿄 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부
시끼가이샤 키노우카가쿠헨켄큐조 내
- (74) 대리인
백덕열

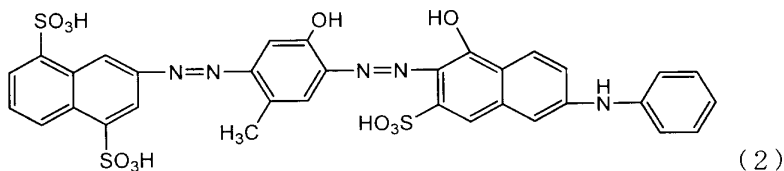
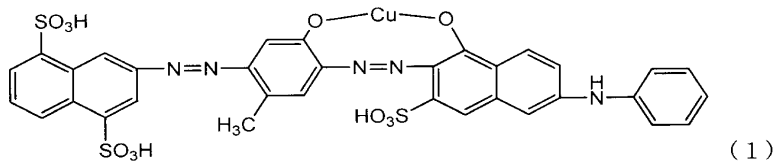
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 염료계 편광소자 및 편광판

(57) 요약

<과제> 디아니시딘의 다양한 특정 화합물질에 속하는 원료를 사용하지 않고, 우수한 청색 염료를 갖는 색소이며, 양호한 편광특성을 갖는 편광소자의 개발.

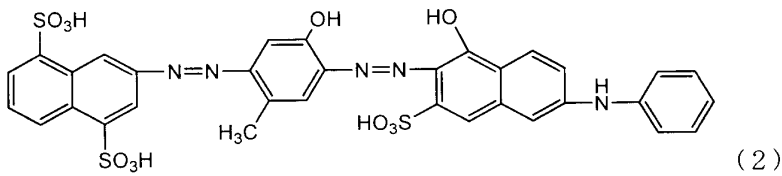
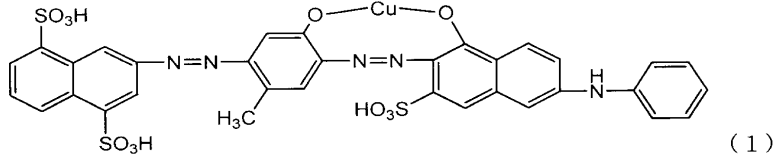
<해결수단> 이색성 색소를 함유하고, 3배 이상 연신하여되는 폴리비닐 알코올 수지 또는 그 유도체의 필름으로 이루어지는 편광소자이며, 상기 이색성 색소의 적어도 하나가 화학식(1)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염이고, 또 화학식(2)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염의 함유량은 상기 이색성 색소의 총량에 대하여 10% 이내 인 것을 특징으로 하는 상기 편광소자.



특허청구의 범위

청구항 1

이색성 색소를 함유하고, 3배 이상 연신하여되는 폴리비닐 알코올 수지 또는 그 유도체의 필름으로 이루어지는 편광소자이며, 상기 이색성 색소의 적어도 하나가 화학식(1)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염이고, 또 화학식(2)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염의 함유량이 상기 이색성 색소의 총량에 대하여 10% 이내인 것을 특징으로 하는 상기 편광소자:

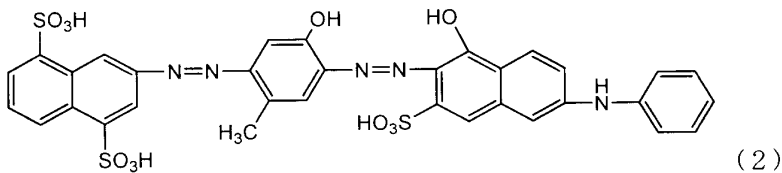
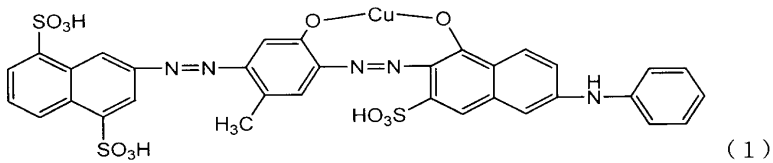


청구항 2

제1항에 기재된 편광소자의 편면, 또는 양면에 보호층이 제공되어 있는 편광판.

청구항 3

이색성 색소를 함유하고, 3배 이상 연신하여되는 폴리비닐 알코올 수지 또는 그 유도체의 필름으로 이루어지는 편광소자이며, 상기 이색성 색소의 적어도 하나인 화학식(1)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염과 상기 이색성 색소의 적어도 하나인 화학식(2)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염의 함유량의 비가, 9:1~10:0인 것을 특징으로 하는 상기 편광소자의 제조방법.



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 염료계 편광소자 및 이것을 사용한 편광판에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 편광소자는 일반적으로, 이색성 색소인 요오드 또는 이색성 염료를 폴리비닐 알코올계 수지 필름에 흡착배향시키는 것에 의해 제조되고 있다. 이 편광소자의 적어도 편면에 접착제층을 통하여 트리아세틸 셀룰로오스 등으로 이루어지는 보호필름을 접착시켜 편광판으로 되어, 액정표시장치 등에 사용된다. 이색성 색소로서 요오드를 사

용한 편광판은 요오드계 편광판으로 불리고, 한편, 이색성 색소로서 이색성 염료를 사용한 편광판은 염료계 편광판으로 불린다. 이들 중 염료계 편광판은, 요오드계 편광판에 비하여 동일 편광도를 갖는 편광판을 비교하면 투과율이 낮은, 즉, 콘트라스트가 낮은 것에 문제점이 있었지만, 고내열성, 고습열내구성, 고안정성을 갖고, 또 다양한 색채를 갖는 색소가 개발되어, 배합에 의한 색의 선택성이 높은 것이 특징이다.

[0003] 종래, 제지재료 및 셀룰로오스계 섬유를 건뢰성 있는 청색으로 염색하는 염료로서는, C.I.Direct Blue 15, 200, 202, 203 등이 알려져 있고, 제지업계 및 염색업계에서 많이 사용되고 있다. 그러나, 이들 염료에 공통하는 결점으로서, 이들 염료를 원료로서 사용할 때의 공통의 문제점으로서, 주원료로서 사용되고 있는 디아니시딘이 특정 화학물질 제1류에 해당하는 독성 화학물질이고, 또 색소 그 자체도 디아니시딘계 색소이기 때문에, 디아니시딘의 사용에 있어서는, 노동안전위생법을 엄수하는 것이 필수이고, 극히 엄중한 보호설비 하에서 작업할 필요가 있어, 안전위생관리 및 생산효율의 향상에 관하여 큰 제약 요인으로 되어 있다.

[0004] 한편, 디아니시딘 이외의 청색 염료로서는, 예컨대 C.I. Direct Blue 67, 78, 106, 108 등이 있지만, 모두 디아니시딘계 청색 염료에 비하여 분명히 염착성 불량인 결점을 지니고 있다. 즉, 디아니시딘을 사용하지 않고서는 건뢰성이 있고 염착성이 좋은 청색 염료를 용이하게 얻기가 어렵고, 이 때문에 디아니시딘이 특정 화학물질 제1류에 해당하는 독성 화학물질이며, 작업자로의 노출을 피하기 위한 방호설비에 많은 경비가 들어도 이것을 사용하는 청색 염료가 널리 제조되어, 사용되고 있는 상황에 있다. 따라서, 디아니시딘의 다양한 특정 화학물질에 해당하는 원료를 사용하지 않고, 건뢰성이 있고 염착성이 좋은 청색 염료를 얻는 것은, 염료 업계, 제지업계 뿐만아니라, 편광판의 개발에 있어서 오랫동안 강하게 요망되고 있었다. 특히, 편광소자의 개발에서는, 높은 편광특성을 갖는 것이 전제로 되어 있고, 그에 더하여, 편광기능과 색과 내구성을 겸비하는 것이 매우 곤란하였다.

[0005] 또, 근년에는 광학용도로서 광원의 강도가 올라가고 있고, 그의 강한 광, 및 그에 따라 발생하는 열에 의해 편광판이 변색하는 문제가 있어, 그 개선의 요구가 높다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 특공소 64-5623호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 특허 2985408호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 특개 2004-075719호

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: 염료화학; 호소다 유카다 저서

발명의 내용

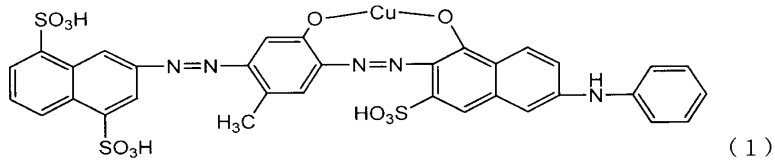
해결하려는 과제

[0008] 디아니시딘의 다양한 특정 화학물질에 속하는 원료를 사용하지 않는, 우수한 청색 염료, 특허문헌 1에 개시되어 있다. 또, 특허문헌 1에 개시된 특허를 폴리비닐 알코올 필름에 함유시켜서 연신하여 얻을 수 있는 편광판에 관해서는, 특허문헌 2에 개시되어 있다.

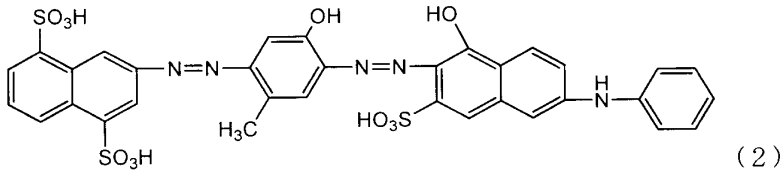
[0009] 그러나, 특허문헌 1 또는 2에서 사용되는 색소는, 편광소자에 사용하기 위해서는, 그대로는 색소의 순도가 낮고, 불순물을 많이 포함하며, 편광특성이 낮은 것이 문제이었다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 색소에 함유되는 불순물에 관하여 상세하게 검토한 결과, 화학식(1)로 표시되는 색소를 제조할 때에, 불순물로서 생기는, 화학식(2)로 표시되는 화합물이, 필름의 편광도 저하의 원인인 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.



[0011]

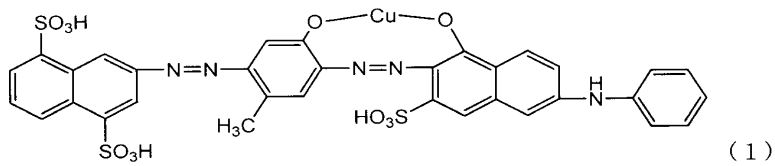


[0012]

[0013]

즉, 본 발명은, (1) 이색성 색소를 함유하고, 3배 이상 연신하여되는 폴리비닐 알코올 수지 또는 그 유도체의 필름으로 이루어지는 편광소자이며, 상기 이색성 색소 중 적어도 하나가 화학식(1)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염이고, 또, 화학식(2)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염의 함유량이 상기 이색성 색소의 총량에 대하여 10% 이내인 것을 특징으로 하는 상기 편광소자,

[0014]



[0015]

[0016]

(2) (1)에 기재된 편광소자의 편면, 또는 양면에 보호층이 제공되어 있는 편광판,

[0017]

(3) 이색성 색소를 함유하고, 3배 이상 연신하여되는 폴리비닐 알코올 수지 또는 그 유도체의 필름으로 이루어지는 편광소자이며, 상기 이색성 색소의 적어도 하나인 상기 화학식(1)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염과 상기 이색성 색소의 적어도 하나인 화학식(2)로 표시되는 아조 화합물 또는 그의 염의 함유량의 비가, 9:1 ~ 10:0인 것을 특징으로 하는 상기 편광소자의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0018]

본 발명의 폴리비닐 알코올 수지 또는 그의 유도체에 이색성 색소를 함유한 편광소자 또는 편광판은, 디아니시딘의 다양한 특정 화합물질에 해당하는 원료를 사용하지 않고, 견뢰성이 있고 염착성이 좋은 청색 염료를 사용하여, 양호한 편광특성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

발명을 실시하기 위한 형태

[0020]

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 이하에서 화학식(1)의 화합물 또는 그의 염을 「화학식(1)의 색소」라 칭하고, 또 화학식(2)의 화합물 또는 그의 염을 「화학식(2)의 색소」라 칭한다.

[0021]

본 발명의 편광소자는, 폴리비닐 알코올 수지 또는 그의 유도체에 이색성 색소를 함유하고, 3배 이상 연신하여되는 필름이며, 상기 이색성 색소의 적어도 하나가 상기 화학식(1)로 표시되는 색소이다. 화학식(1)로 표시되는 색소는, 편광특성이 양호하지만, 불순물로서 포함되는 화학식(2)로 표시되는 색소는, 필름 중에 함유되면 편광특성이 크게 저하한다. 그 때문에, 화학식(2)로 표시되는 색소는, 화학식(1)의 화합물 및 화학식(2)의 화합물의 총량 중에 10% 이내, 바람직하게는 5% 이내, 더욱 바람직하게는 3% 이내, 또한 바람직하게는 1% 이내인 것이 바람직하다.

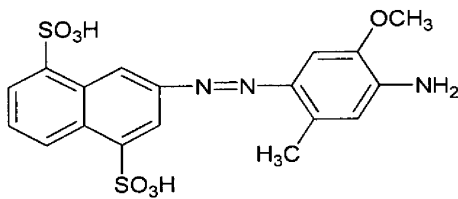
[0022]

색소의 「함유량」은, 고속 액체 크로마토그래피(이하, HPLC로 약칭)에 의한 면적비로 측정되는 비율이고, 화학

식(1)의 화합물 및 화학식(2)의 화합물의 총량에 대한 비율을 나타내고, 이색성 색소를 함유한 폴리비닐 알코올 수지 0.5g을, 50중량%의 피리딘수에 24 시간 침지하여, 색소 추출한 후, HPLC에 의해 측정했을 때의 피크 면적 비로 표시되는 비율이다.

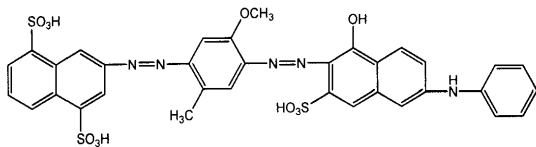
[0023] 또, 화학식(1)로 표시되는 색소는, 물에 용해하여, 그 용액을 HPLC로 측정했을 때에, 상기 색소 중에 화학식(2)로 표시되는 색소의 농도가 면적비로 10% 이하인 것이 좋다. 화학식(2)로 표시되는 색소는, 화학식(1)의 제조공정, 또는, 편광소자 제작공정에 생성하는 불순물이며, 이것은 주로 화학식(1)의 색소가 갖는 구리가 피리할 때에 생긴다. 그 때문에, 화학식(2)의 색소의 함유량은 적은 편이 바람직하다. 편광소자 또는 편광판을 제조할 때에는, 화학식(1)의 색소 순도로 90% 이상이 좋고, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상인 것이 바람직하다. 따라서, 화학식(1)의 색소, 및 화학식(2)의 색소의 비로서는 9:1 ~ 10:0인 것이 바람직하다.

[0024] 화학식(1)의 색소는, 비특허문헌 1에 기재되는 바와 같은 통상의 아조 염료 의 제법에 따라서, 공지의 디아조화, 커플링을 행하는 것에 의해 용이하게 제조할 수 있다. 구체적인 제조방법으로서, 2-아미노나프탈렌-4,8-디술폰산(관용명: C산)을 공지의 방법으로 디아조화하고, 이어서, 파라크레시딘을 10~20℃에서 커플링시키고, 필요에 따라서 가수분해하여 화학식(3)으로 표시된 아미노아조 화합물을 얻는다.



(3)

[0025] 이어서 화학식(3)으로 표시되는 아미노아조 화합물을 공지의 방법으로 디아조화하고, 6-페닐아미노 1-나프톨-3-술폰산(관용명: J산)에 10~20℃에서 알칼리 커플링하여 화학식(4)로 표시되는 디아조 화합물을 얻는다.



(4)

[0027] 이어서, 예컨대 황산구리, 암모니아 수, 아미노알코올, 헥사메틸렌 테트라민을 가하고, 85~95℃에서 구리화 반응을 실시하여, 화학식(1)로 표시되는 색소를 함유하는 용액을 얻는다.

[0028] 이어서 이 용액을, 증발건조 또는 염석여과 건조시키고, 분쇄하여 분말화된 본원발명의 화학식(1)로 표시되는 색소를 얻는다. 이와 같이 하여 얻을 수 있는 화학식(1)로 표시되는 테트라키스 화합물은 일반적으로 나트륨염으로서 사용되지만, 리튬염, 칼륨염, 암모늄염, 알킬아민염 등으로서 사용될 수 있다.

[0029] 화학식(2)의 색소가 생성하는 요인으로서, 증발건조시의 온도, 염석시의 용액, 용액농도, 색소가 생성하기 까지의 시간 등을 들 수 있다. 편광소자 제작시에도, 후술하는 염색온도, 염색시간, 연신 후의 건조온도, 건조시간 등의 공정에 의해서도, 화학식(2)의 색소는 발생할 수 있다. 화학식(2)로 표시되는 색소는, 편광특성이 낮고, 또 화학식(1)이 함유한 편광소자의 2매의 편광판을 흡수축 방향이 직교하도록 중첩한 경우의 투과율과 화학식(1) 및 화학식(2)를 함유하는 편광소자 2매의 편광판을 흡수축 방향이 직교하도록 중첩한 경우의 투과율에서, 가장 투과율이 높은 과장이 각각 상이하야, 화학식(2)가 함유하고 있는 경우에는 색이 청색이 아니고, 적미(붉은 기운)가 증가하기 때문에, 자색, 또는 그에 가까운 색으로 되어 간다. 편광특성이 양호한 편광소자를 얻는 경우, 및 청색 편광판을 원하는 경우에는, 편광소자 중의 화학식(2)의 함유량이 화학식(1)에 대하여 10% 이내인 것을 필요로 한다. 화학식(2)가 10% 이상 포함되면 양호한 편광특성, 및 바람직한 청색을 얻을 수 없다. 그 때문에, 화학식(2)로 표시되는 색소의 함유량은 적은 편이 바람직하다.

[0030] 화학식(1)로 표시되는 색소는, 다른 유기 색소와 병용하는 것에 의해, 색상의 보정 및 편광 성능을 향상시키는 것이 가능하다. 이 경우에 사용되는 유기 색소로서는, 본 발명에 사용하는 색소와 흡수과장 영역과 상이한 과장 영역에 흡수 특성을 갖는 색소이며, 편광특성이 높은 것이면 좋고, 이색성 염료라는 것은, 특히 한정되지 않지만, 친수성 고분자를 염색하는 것이라면 좋고, 아조계, 안트라퀴논계, 퀴노프탈론계 등의 이색성 염료를 들 수 있고, 또, 컬러 인텍스에 기재된 색소도 예시된다. 예컨대, 씨. 아이. 다이렉트. 옐로우 12, 씨. 아이. 다이렉트. 옐로우 28, 씨. 아이. 다이렉트. 옐로우 44, 씨. 아이. 다이렉트. 오렌지 26, 씨. 아이. 다이렉트. 오렌지

39, 씨. 아이. 다이렉트. 오렌지 107, 씨. 아이. 다이렉트. 레드 2, 씨. 아이. 다이렉트. 레드 31, 씨. 아이. 다이렉트. 레드 79, 씨. 아이. 다이렉트. 레드 81, 씨. 아이. 다이렉트. 레드 247, 씨. 아이. 다이렉트. 그린 80, 씨. 아이. 다이렉트. 그린 59, 및 특개 2001-33627, 특개 2002-296417, 특개 2003-215338, WO2004/092282, 특개 2001-0564112, 특개 2001-027708, 특개평 11-218611, 특개평 11-218610 및 특개소 60-156759호 공보에 기재된 유기 염료 등을 들 수 있다. 이들 유기 염료는 유리산 이외에, 알칼리 금속염(예컨대 Na염, K염, Li 염), 암모늄염, 또는 아민류의 염으로서 사용될 수 있다. 단, 이색성 염료는 이들에 한정되지 않고 공지의 이색성 화합물을 사용할 수 있지만, 아조계의 염료가 바람직하다. 이들에 나타난 이색성 염료 이외에도, 필요에 따라서, 다른 유기 염료를 병용할 수 있다.

[0032] 목적으로 하는 편광소자가, 중성 색의 편광소자, 액정 프로젝터용 컬러 편광소자 또는 그의 다른 컬러 편광소자 인지에 따라서, 각각 배합하는 유기 염료의 종류는 상이하다. 그 배합 비율은 특히 한정되지 않고, 광원, 내구성, 요구되는 색상 등의 요망에 따라서, 배합량을 임의로 설정할 수 있다.

[0033] 화학식(1)로 나타난 색소는, 폴리비닐 알코올계 수지 필름에 함침되는 것이 본 발명의 특징이다. 그 편광소자를 구성하는 폴리비닐 알코올계 수지의 제조방법은, 특히 한정되는 것이 아니고, 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 폴리비닐 알코올계 수지의 제조방법으로서는, 예컨대, 폴리아세트산 비닐계 수지를 검화(saponification)하는 것에 의해 얻을 수 있다. 폴리아세트산 비닐계 수지로서는, 아세트산 비닐의 단독 중합체인 폴리아세트산 비닐 외에, 아세트산 비닐 및 이들과 공중합가능한 다른 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다. 아세트산 비닐과 공중합하는 다른 단량체로서는, 예컨대, 불포화 카르복시산류, 올레핀류, 비닐 에테르류 또는 불포화 술폰산류 등을 들 수 있다. 폴리비닐 알코올계 수지의 검화도는, 통상 85~100몰%가 바람직하고, 95몰% 이상이 더욱 바람직하다. 이 폴리비닐 알코올계 수지는, 또한 변성되어 있어도 좋고, 예컨대, 알데히드류로 변성된 폴리비닐 포르말이나 폴리비닐아세탈 등도 사용할 수 있다. 또 폴리비닐 알코올계 수지의 중합도는, 통상 1000~10,000이 바람직하고, 1,500~6,000이 더욱 바람직하다.

[0034] 이러한 폴리비닐 알코올계 수지를 제막한 것이, 원반 필름으로서 사용된다. 폴리비닐 알코올계 수지를 제막하는 방법은 특히 한정되지 않고, 공지의 방법으로 제막할 수 있다. 이 경우, 폴리비닐 알코올계 수지 필름은 가소제로서 글리세린, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 저분자량 폴리에틸렌 글리콜 등을 함유할 수 있다. 가소제 양은 5~20중량%가 바람직하고, 8~15중량%가 더욱 바람직하다. 폴리비닐 알코올계 수지로 이루어지는 원반 필름의 막 두께는 특히 한정되지 않지만, 예컨대, 5~150 μ m가 바람직하고, 10~100 μ m가 더욱 바람직하다.

[0035] 상기 폴리비닐 알코올계 수지 필름에는, 먼저 팽윤공정이 실시된다. 팽윤공정이라는 것은 20~50 $^{\circ}$ C의 용액에 폴리비닐 알코올계 수지 필름을 30초~10분간 침지시키는 것에 의해 행해진다. 용액은 물이 바람직하다. 편광소자를 제조하는 시간을 단축하는 경우에는, 색소의 염색 처리시에도 팽윤하기 때문에 팽윤공정을 생략할 수 있다.

[0036] 팽윤공정 후에, 염색공정이 실시된다. 염색공정이라는 것은, 폴리비닐 알코올계 수지 필름을 이색성 염료를 함유한 용액에 침지시키는 것에 의해 함침이 실시된다. 이 공정에서의 용액 온도는, 5~60 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 20~50 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하며, 35~50 $^{\circ}$ C가 특히 바람직하다. 용액에 침지하는 시간은 적합하게 조절할 수 있지만, 30초~20분으로 조절하는 것이 바람직하고, 1~10분이 더욱 바람직하다. 염색방법은, 상기 용액에 침지하는 것이 바람직하지만, 폴리비닐 알코올계 수지 필름에 상기 용액을 도포하는 것에 의해서 실시할 수도 있다.

[0037] 이색성 염료를 함유한 용액은, 염색조제로서, 염화 나트륨, 황산나트륨, 무수 황산나트륨, 트리폴리인산나트륨 등을 함유할 수 있다. 이들의 함유량은, 염료의 염색성에 의한 시간, 온도에 따라서 임의의 농도로 조정할 수 있지만, 각각의 함유량으로서는, 0~5중량%가 바람직하고, 0.1~2중량%가 더욱 바람직하다.

[0038] 색소를 함침시키는 방법으로서, 이색성 색소를 함유한 용액에 침지시키는 것에 의해 실시하여도 좋지만, 폴리비닐 알코올계 수지 필름의 원반을 성형가공하는 단계에서, 색소를 함유시키는 방법이어도 좋다.

[0039] 염색공정 후, 다음 공정에 들어가기 전에 세정공정(이후 세정공정 1이라 칭함)을 실시할 수 있다. 세정공정 1이라는 것은, 염색공정에서 폴리비닐 알코올계 수지 필름의 표면에 부착한 염료 용매를 세정하는 공정이다. 세정공정 1을 실시하는 것에 의해, 다음에 처리하는 액 중으로 염료가 이행하는 것을 억제할 수 있다. 세정공정 1에서는, 일반적으로는 물이 사용된다. 세정방법은, 상기 용액에 침지하는 것이 바람직하지만, 상기 용액을 폴리비닐 알코올계 수지 필름에 도포하는 것에 의해 세정할 수 있다. 세정 시간은, 특히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1~300초, 더욱 바람직하게는 1~60초이다. 세정공정 1에서의 용매의 온도는, 친수성 고분자가 용해하지 않는 온도인 것이 필요하다. 일반적으로는 5~40 $^{\circ}$ C에서 세정 처리된다.

[0040] 염색공정 또는 세정공정 1 후, 가교제 및/또는 내수화제를 함유시키는 공정을 실시할 수 있다. 가교제로서는,

예컨대 봉산, 봉사 또는 봉산암모늄 등의 붕소 화합물, 글리옥살 또는 글루타르 알데히드 등의 다가 알데히드, 뷰렛형, 이소시아누레이트형 또는 블록형 등의 다가 이소시아네이트계 화합물, 티타늄 옥시설페이트 등의 티타늄계 화합물 등을 사용할 수 있으나, 그밖에도 에틸렌 글리콜 글리시딜 에테르, 폴리아미드 에피클로로히드린 등을 사용할 수 있다. 내수화제로서는, 과산화 숙신산, 과황산암모늄, 과염소산 칼슘, 벤조인 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세린 디글리시딜 에테르, 염화암모늄 또는 염화 마그네슘 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 봉산이 사용된다. 이상에 나타난 적어도 1종 이상의 가교제 및/또는 내수화제를 사용하여 가교제 및/또는 내수화제를 함유시키는 공정을 실시한다. 그때의 용매로서는, 물이 바람직하지만 한정되는 것은 아니다. 가교제 및/또는 내수화제를 함유시키는 공정에서의 용매 중의 가교제 및/또는 내수화제의 함유 농도는, 봉산을 예로하여 나타내면 용매에 대하여 농도 0.1~6.0중량%가 바람직하고, 1.0~4.0중량%가 더욱 바람직하다. 이 공정에서의 용매 온도는, 5~70℃가 바람직하고, 5~50℃가 더욱 바람직하다. 폴리비닐 알코올계 수지 필름에 가교제 및/또는 내수화제를 함유시키는 방법은, 상기 용액에 침지하는 것이 바람직하지만, 상기 용액을 폴리비닐 알코올계 수지 필름에 도포 또는 도공하여도 좋다. 이 공정에서의 처리 시간은 30초~6분이 바람직하고, 1~5분이 더욱 바람직하다. 단, 가교제 및/또는 내수화제를 함유시키는 것이 필수는 아니고, 시간을 단축하고 싶은 경우에는, 가교 처리 또는 내수화 처리가 불필요한 경우에는, 이 처리 공정을 생략하여도 좋다.

[0041] 염색공정, 세정공정 1, 또는 가교제 및/또는 내수화제를 함유시키는 공정을 행한 후에, 연신 공정을 실시한다. 연신 공정이라는 것은, 폴리비닐 알코올계 필름을 1축으로 연신하는 공정이다. 연신 방법은 습식 연신법 또는 건식 연신법 중 어느 것이어도 좋고, 연신 배율은, 초기 길이로부터 3배 이상 연신되어 있는 것으로 본 발명은 달성할 수 있다. 연신 배율은, 초기 길이로부터 3배 이상, 바람직하게는 5배 내지 7배로 연신되어 있는 것이 좋다.

[0042] 건식 연신법의 경우에는, 연신 가열 매체가 공기 매체인 경우에는, 공기 매체의 온도는 상온~180℃에서 연신하는 것이 바람직하다. 또, 온도는 20~95% RH 분위기 중에서 처리하는 것이 바람직하다. 가열방법으로서, 예컨대, 롤간 존 연신법, 롤 가열 연신법, 압연신법, 적외선 가열 연신법 등을 들 수 있지만, 그의 연신 방법은 한정되는 것이 아니다. 연신 공정은 1단으로 연신할 수 있지만, 2단 이상의 다단 연신에 의해 실시할 수도 있다.

[0043] 습식 연신법의 경우에는, 물, 수용성 유기 용매, 또는 그의 혼합 용액 중에서 연신한다. 가교제 및/또는 내수화제를 함유한 용액 중에 침지하면서 연신 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 가교제로서는, 예컨대, 봉산, 봉사 또는 봉산암모늄 등의 붕소 화합물, 글리옥살 또는 글루타르 알데히드 등의 다가 알데히드, 뷰렛형, 이소시아누레이트형 또는 블록형 등의 다가 이소시아네이트계 화합물, 티타늄 옥시설페이트 등의 티타늄계 화합물 등을 사용할 수 있으나, 그밖에도 에틸렌 글리콜 글리시딜 에테르, 폴리아미드 에피클로로히드린 등을 사용할 수 있다. 내수화제로서는, 과산화 숙신산, 과황산암모늄, 과염소산칼슘, 벤조인 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세린 디글리시딜 에테르, 염화암모늄 또는 염화마그네슘 등을 들 수 있다. 이상에 나타난 적어도 1종 이상의 가교제 및/또는 내수화제를 함유한 용액 중에서 연신을 실시한다. 가교제는 봉산이 바람직하다. 연신 공정에서의 가교제 및/또는 내수화제의 농도는, 예컨대, 0.5~15중량%가 바람직하고, 2.0~8.0중량%가 더욱 바람직하다. 연신 배율은 2~8배가 바람직하고, 5~7배가 더욱 바람직하다. 연신 온도는 40~60℃에서 처리하는 것이 바람직하고, 45~58℃가 더욱 바람직하다. 연신 시간은 통상 30초~20분이지만, 2~5분이 더욱 바람직하다. 습식 연신 공정은 1단으로 연신할 수 있지만, 2단 이상의 다단 연신에 의해 실시할 수도 있다.

[0044] 연신 공정을 행한 후에는, 필름 표면에 가교제 및/또는 내수화제의 석출, 또는 이물이 부착하는 일이 있기 때문에, 필름 표면을 세정하는 세정공정(이후 세정공정 2라 함)을 실시할 수 있다. 세정시간은 1초~5분이 바람직하다. 세정방법은 세정 용액에 침지하는 것이 바람직하지만, 용액을 폴리비닐 알코올계 수지 필름에 도포 또는 도공에 의해 세정할 수 있다. 1단으로 세정 처리할 수도 있고, 2단 이상의 다단 처리할 수도 있다. 세정 공정의 용액 온도는, 특히 한정되지 않지만 통상 5~50℃, 바람직하게는 10~40℃이다.

[0045] 여기까지에서의 처리 공정에서 사용하는 용매로서, 예컨대, 물, 디메틸술폭사이드, N-메틸피롤리돈, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올, 글리세린, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 또는 트리메틸올 프로판 등의 알코올류, 에틸렌 디아민 또는 디에틸렌 트리아민 등의 아민류 등의 용매를 들 수 있지만 이들에 한정되지 않는다. 또, 1종 이상의 이들 용매의 혼합물을 사용할 수도 있다. 가장 바람직한 용매는 물이다.

[0046] 연신 공정 또는 세정공정 2 후에는, 필름의 건조 공정을 실시한다. 건조 처리는, 자연 건조에 의해 실시할 수 있지만, 더욱 건조 효율을 높이기 위해서는 롤에 의한 압축이나 에어 나이프, 또는 흡수 롤 등에 의해 표면의 수분 제거를 실시할 수 있고, 및/또는 송풍 건조를 실시할 수 있다. 건조 처리 온도로서는, 20~100℃에서 건조

처리하는 것이 바람직하고, 60~100℃에서 건조 처리하는 것이 더욱 바람직하다. 건조 처리 시간은 30초~20분을 적용할 수 있지만, 5~10분인 것이 바람직하다.

[0047] 이상의 방법으로, 본 발명의 내구성을 향상시킨 폴리비닐 알코올계 수지 필름 편광소자를 얻을 수 있다. 편광소자에 있어서의 이색성 염료를 흡착시키는 필름이 폴리비닐 알코올계 수지가 아니어도, 아밀로오스계 수지, 전분계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리아크릴산염계 수지 등으로부터 얻을 수 있는 필름이어도 이색성 염료를 함유시켜, 연신, 웨어 배향 등으로 친수성 수지를 배향시키는 것에 의해 동일 유형의 편광소자를 제작할 수 있지만, 폴리비닐 알코올계 수지 필름으로 이루어지는 편광소자 필름이 가장 적합하다.

[0048] 얻어진 편광소자에는, 그의 편면, 또는 양면에 투명 보호층을 제공하는 것에 의해 편광판으로 한다. 투명 보호층은 폴리머에 의한 도포층으로서 또는 필름의 라미네이트 층으로서 제공할 수 있다. 투명 보호층을 형성하는 투명 폴리머 또는 필름으로서, 기계적 온도가 높고, 열안정성이 양호한 투명 폴리머 또는 필름이 바람직하다. 투명 보호층으로서 사용하는 물질로서, 예컨대, 트리아세틸 셀룰로오스나 디아세틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 아세테이트 수지 또는 그의 필름, 아크릴 수지 또는 그의 필름, 폴리염화 비닐 수지 또는 그의 필름, 나일론 수지 또는 그의 필름, 폴리에스테르 수지 또는 그의 필름, 폴리알릴레이트 수지 또는 그의 필름, 노르보르넨과 같은 환상 올레핀을 모노머로 하는 환상 폴리올레핀 수지 또는 그의 필름, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 시클로계 내지 노르보르넨 골격을 갖는 폴리올레핀 또는 그의 공중합체, 주쇄 또는 측쇄가 이미드 및/또는 아미드의 수지 또는 폴리머 또는 그의 필름 등을 들 수 있다. 또, 투명 보호층으로서, 액정성을 갖는 수지 또는 그의 필름을 제공할 수 있다. 보호필름의 두께는, 예컨대, 0.5~200 μm 정도이다. 그 중의 동종 또는 이종의 수지 또는 필름을 편면, 또는 양면에 1층 이상 제공하는 것에 의해 편광판을 제작한다.

[0049] 상기 투명 보호층을 편광소자와 접착시키기 위해서는 접착제가 필요하게 된다. 접착제로서는 특히 한정되지 않지만, 폴리비닐 알코올계 접착제가 바람직하다. 폴리비닐 알코올계 접착제로서, 예컨대, 고세놀 NH-26(일본합성사 제조), 액세발 RS-2117(크랄레사 제조) 등을 들 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 접착제에는, 가교제 및/또는 내수화제를 첨가할 수 있다. 폴리비닐 알코올계 접착제에는, 무수 말레인산-이소부틸렌 공중합체를 사용하지만, 필요에 따라서 가교제를 혼합시킨 접착제를 사용할 수 있다. 무수 말레인산-이소부틸렌 공중합체로서, 예컨대, 이소반#18(크랄레사 제조), 이소반#04(크랄레사 제조), 암모니아 변성 이소반#104(크랄레사 제조), 암모니아 변성 이소반#110(크랄레사 제조), 이미드화 이소반#304(크랄레사 제조), 이미드화 이소반#310(크랄레사 제조) 등을 들 수 있다. 그때의 가교제에는 수용성 다가 에폭시 화합물을 사용할 수 있다. 수용성 다가 에폭시 화합물이라는 것은, 예컨대, 데나콜 EX-521(나가세 켈테크사 제조), 테트라트-C(미쓰이 가스 화학사 제조) 등을 들 수 있다. 또, 폴리비닐 알코올계 수지 이외의 접착제로서, 우레탄계, 아크릴계, 에폭시계라는 공지의 접착제를 사용할 수 있다. 또, 접착제의 접착력의 향상, 또는 내수성의 향상을 목적으로 하여, 아연 화합물, 염화물, 요오드화물 등의 첨가물을 동시에 0.1~10중량% 정도의 농도로 함유시킬 수도 있다. 첨가물에 관해서도 한정되지 않는다. 투명 보호층을 접착제로 접착시킨 후, 적합한 온도에서 건조 또는 열처리하는 것에 의해 편광판을 얻는다.

[0050] 얻어진 편광판은 경우에 따라서, 예컨대 액정, 유기 엘렉트로루미네센스 등의 표시장치에 접착시키는 경우, 후에 비 노출면으로 되는 보호층 또는 필름의 표면에 시야각 개선 및/또는 콘트라스트 개선을 위한 각종 기능성층, 휘도 향상성을 갖는 층 또는 필름을 제공할 수도 있다. 이들 편광판을, 필름이나 표시장치와 접착시키기 위해서는 접착제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 이 편광판은, 다른 한편의 표면, 즉, 보호층 또는 필름의 노출면에, 반사방지층이나 방현층(防眩層), 하드코트층 등, 공지의 각종 기능성층을 가지고 있어도 좋다. 이 각종 기능성을 갖는 층을 제작하기 위해서는 도공 방법이 바람직하지만, 그의 기능을 갖는 필름을 접착제 또는 접착제를 통하여 접착시킬 수 있다. 또, 각종 기능성층이라는 것은, 위상차를 제어하는 층 또는 필름으로 할 수 있다.

[0052] 이상의 방법으로, 본 발명의 디아니시딘의 다양한 특정 화학물질에 해당하는 원료를 사용하지 않고, 우수한 청색 염료를 갖는 색소이며, 양호한 편광특성을 가지며, 또 높은 내구성도 갖는 편광소자, 및 편광판을 얻을 수 있다. 본 발명의 편광소자 또는 편광판을 사용한 디스플레이는 신뢰성이 높고 장기간에 걸쳐 높은 콘트라스트이며, 또 높은 색재현성을 갖는 디스플레이로 된다.

[0053] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 편광소자 또는 편광판은, 보호막을 부착하여 편광판으로 하여, 필요에 따라서 보호층 또는 기능층 및 지지체 등을 제공하여, 액정 프로젝터, 전자식 탁상계산기, 시계, 노트북 컴퓨터, 워드프로세서, 액정 텔레비전, 편광 렌즈, 편광 안경, 자동차 내비게이션 및 실내외의 계측기나 표시기 등에 사용된다.

- [0054] 실시예
- [0055] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 한정되지 않는다. 실시예에 나타내는 투과율, 편광도의 평가는 이하와 같이 하여 실시하였다.
- [0056] 편광소자의 양면에 보호막을 접착시켜 얻은 2매의 편광판을, 그의 흡수축 방향이 동일하게 되도록 중첩한 경우의 투과율을 평행위치 투과율 T_p , 2매의 편광판을 그의 흡수축이 직교하도록 중첩한 경우의 투과율을 직교위치 투과율 T_c 로 하였다.
- [0057] 편광도 P_y 는, 평행위치 투과율 T_p 및 직교위치 투과율 T_c 로부터, 하기 식에 의해 구하였다.
- [0058]
$$P_y = \{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\} \times 100$$
- [0059] 각각의 투과율은, 분광광도계(히타치 제작소사 제조 "U-4100")를 사용하여 측정하였다.
- [0060] 합성예 1
- [0061] <색소 용액의 제조>
- [0062] 2-아미노나프탈린-4,8-디술폰산(관용명: C산) 32.5부를 물 145부에 용해시켜 35% 염산 26부를 포함하는 물 140부 중에 부가하여 15~20℃에서 아질산 소다 6.9부를 가하고 1시간에 걸쳐 디아조화한다. 이어서 파라크레시딘 13.7부, 35% 염산 17.5부로 이루어지는 수용액을 가하고, 아세트산 소다로 pH 3.0~3.5를 유지하면서, 20℃에서 4시간에 걸쳐 반점 테스트로 파라크레시딘이 확인될 수 없게 될 때까지 커플링한다. 이어서 이 아미노아조 화합물에 35% 염산 21.4부를 가하고, 10℃에서 아질산 소다 6.9부를 가하고 15~20℃에서 2~3시간을 들여 2차 디아조화를 실시한다. 이어서 이것을 페닐 J 산 31.5부, 물 125부, 소다회 11부로 이루어지는 수용액 중에 가하고, 또한 소다회 용액을 주입 부가하면서, pH 8.5~9.5를 유지하고, 20℃에서 3시간에 걸쳐 반점 테스트로 디아조화물이 확인될 수 없게 될 때까지 2차 커플링을 실시하여, 디아조 화합물을 얻었다. 이어서, 황산구리 25부의 수용액에 모노에탄올아민 30.5부를 가하여 만든 구리 착염을 가하여 95℃에서 10시간에 걸쳐 박층 크로마토그래피 상에서 미반응물을 확인할 수 없게 될 때까지 구리화 반응을 실시하여, 본원발명의 화학식(1)로 표시되는 색소가 20중량% 함유된 용액을 제조하였다.
- [0063] 실시예 1
- [0064] <편광소자의 제조>
- [0065] 검화도가 99% 이상인 막 두께 75 μ m의 폴리비닐 알코올계 수지 필름(크랄레사 제조 VF 시리즈)을 40℃의 온수에 2분 침지하여 팽윤처리를 하였다. 팽윤처리한 필름을, 화학식(1)로 표시되는 색소의 20중량% 수용액에 25중량%의 사누키 염에 의해 염색하고, 60℃에서 건조시킨 색소 분체(HPLC 순도 98.2%)를 0.05중량%, 트리폴리인산나트륨 0.1중량%를 함유한 45℃의 수용액에 침지하여, 염료의 흡착을 실시하였다. 염료가 흡착된 필름을 물로 세정하고, 세정 후, 2중량%의 붕산을 함유한 40℃의 수용액에서 1분간 붕산처리를 행하였다. 붕산 처리하여 얻어진 필름을, 5.0배로 연신하면서 붕산 3.0중량%를 함유한 55℃의 수용액 중에서 5분간 처리를 행하였다. 그의 붕산 처리하여 얻어진 필름의 긴장상태를 유지하면서, 30℃의 물로 15초간 세정을 행하였다. 처리하여 얻어진 필름을 바로 70℃에서 9분간 건조 처리를 행하여 막 두께 28 μ m의 편광소자를 얻었다.
- [0066] 얻어진 편광소자를 용해하여, HPLC 측정을 행하여 보니, 필름 중의 화학식(1)로 표시되는 색소의 순도는 99.2% 이었다.
- [0067] 얻어진 편광소자를 알칼리 처리한 막 두께 80 μ m의 트리아세틸 셀룰로오스 필름(후지사진필름사 제조 TD-80U, 이하 TAC로 약칭)을 폴리비닐 알코올계 접착제를 사용하여, 편광소자/접착층/TAC라는 구성으로 적층하고, 라미네이트하여 편광판을 얻었다. 얻어진 편광판을 40mm×40mm로 컷하고, 접착제 PTR-3000(니뽕가야꾸사 제조)을 통하여 1mm의 투명 글래스 판에 편광소자/접착층/TAC / 접착층/투명 글래스판이라는 구성으로 접착시켜 평가시료로 하였다.
- [0068] 비교예 1
- [0069] 실시예 1에서 사용한 화학식(1)로 표시되는 색소가 함유한 20중량% 용액을 25중량%의 사누키 염에 의해 염색하고, 건조할 때의 온도를 90℃에서 건조시킨 색소 분체(HPLC 순도 87.9%)를 사용한 이외는 유사하게 편광소자의 제조를 행하였다. 건조시킨 색소 분체에는, 화학식(2)로 표시되는 색소가 7.5% 함유되어 있었다. 또, 얻어진 편광소자를 용해하여, HPLC 측정을 행하여 보니, 필름 중의 화학식(1)로 표시되는 색소의 순도는 88.7% 이었다.

[0070] 표 1에는, 실시예, 비교예에서 얻어진 평가시료의 최대 편광도를 갖는 파장, 및 그의 파장의 평행 투과율, 직교 투과율, 편광특성, 및 평행 투과율을 직교 투과율로 나누어 산출한 명암을 나타내는 콘트라스트를 나타낸다.

표 1

[0071]

	최대 편광도를 나타내는 파장(nm)	평행 투과율 (%)	직교 투과율 (%)	편광도(%)	콘트라스트
실시예 1	620	28.27	0.040	87.1	701
비교예 1	620	28.41	0.155	85.2	183

[0072] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 편광판은 높은 편광도, 및 높은 콘트라스트를 나타내고 있는 것에 대하여, 비교예에서는 편광도가 낮고 약 2% 저하이며, 또 콘트라스트는 약 4분의 1 정도 낮은 것을 알 수 있다. 이 점으로부터도 본 실시예 1의 편광판은, 높은 편광율을 갖고, 액정 프로젝터, 전자식 탁상계산기, 시계, 노트북 컴퓨터, 워드프로세서, 액정 텔레비전, 편광 렌즈, 편광 안경, 자동차 내비게이션 및 실내외의 계측기나 표시기 등에 이용하는 것에 의해, 디아니시딘의 다양한 특정 화합물질에 속하는 색소를 사용하지 않고서도 높은 콘트라스트, 높은 안정성을 갖는 액정표시기기 및 렌즈 등을 얻을 수 있다.