



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월13일
(11) 등록번호 10-1362587
(24) 등록일자 2014년02월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 31/08 (2006.01) C07D 209/48 (2006.01)
C07D 215/38 (2006.01) C07D 235/26 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7019015
- (22) 출원일자(국제) 2006년04월04일
심사청구일자 2010년12월23일
- (85) 번역문제출일자 2007년08월20일
- (65) 공개번호 10-2007-0117557
- (43) 공개일자 2007년12월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/307080
- (87) 국제공개번호 WO 2006/107035
국제공개일자 2006년10월12일
- (30) 우선권주장
JP-P-2005-00107636 2005년04월04일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP05295281 A*
JP06128498 A*
JP08067824 A*
JP61285275 X2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
미쓰비시 가가꾸 가부시킴이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
- (72) 발명자
사노 히데오
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시킴이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기슈즈겐큐센타 나이
요네야마 도미오
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시킴이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기슈즈겐큐센타 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

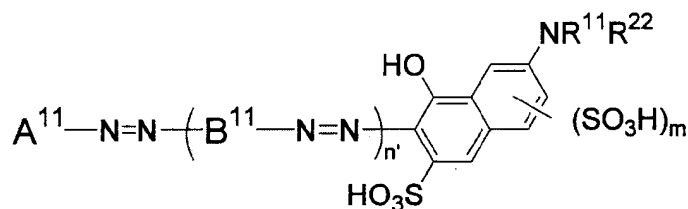
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 이방성 색소막용 색소, 그 색소를 함유하는 조성물, 이방성색소막 및 편광 소자

(57) 요약

무채색이고, 높은 2색성, 높은 분자 배향도를 나타내는 습식 막 형성법으로 형성되는 이방성 색소막용 색소, 이 색소를 포함하는 이방성 색소막, 그 막을 사용한 편광 소자를 제공한다.

유리산의 형태가 하기 식 (I) 로 표시되는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막용 색소, 그 색소를 함유하는 이방성 색소막용 조성물, 이방성 색소막 및 그 이방성 색소막을 사용한 편광 소자.



....(I)

(식 (I) 중,

A^{11} : (치환) 페닐기, (치환) 나프틸기, (치환) 방향족 복소환기 ;

B^{11} : 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기 ;

R^{11} , R^{22} : H, OH, (치환) 알킬기 : (치환) 페닐기, (치환) 아실기 ; n' : 1 또는 2 ; m : 0 또는 1).

(72) 발명자

니시무라 마사아키

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

시미즈 와타루

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

하세가와 류이치

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

가도와키 마사미

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

오이즈미 준이치

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

(30) 우선권주장

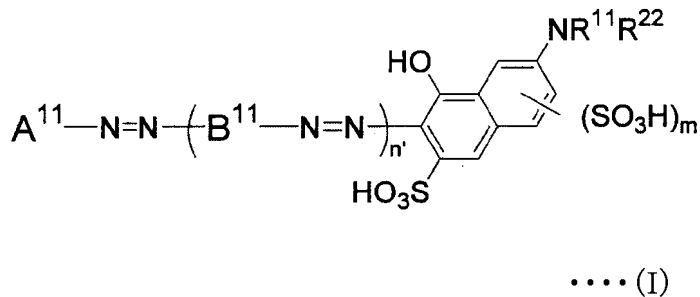
JP-P-2005-00110535	2005년04월07일	일본(JP)
JP-P-2005-00123092	2005년04월21일	일본(JP)
JP-P-2005-00295499	2005년10월07일	일본(JP)
JP-P-2006-00084605	2006년03월27일	일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

유리산의 형태가 하기 식 (I) 로 표시되는 이방성 색소막용 색소를 함유하는 것을 특징으로 하는 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막.

[화학식 1]



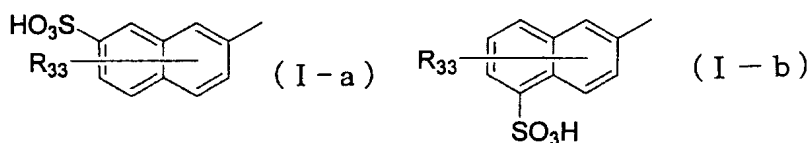
[식 중, R^{11} 및 R^{22} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다.

A^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다.

B^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다.

m 은 1 을 나타낸다. n' 는 1 또는 2 를 나타낸다. 단, n' 가 1 인 경우, A^{11} 은 비닐기를 갖는 페닐기인 것은 없고, 또한, n' 가 2 인 경우, A^{11} 은, 하기 식 (I-a) 혹은 (I-b), 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다.

[화학식 2]



(식 중, R_{33} 은 수소 원자, 수산기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다)

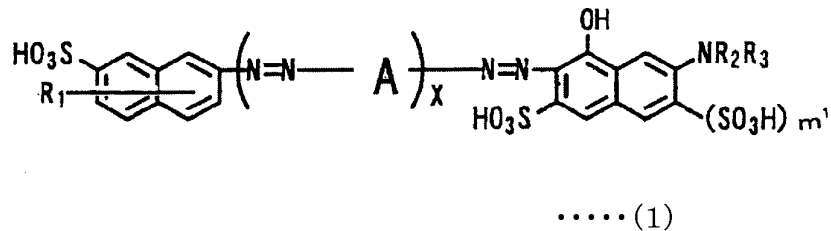
또한, n' 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B^{11} 은 동일해도 되고 상이해도 된다].

청구항 2

제 1 항에 있어서,

유리산의 형태가 하기 식 (1) 로 표시되는 이방성 색소막용 색소를 함유하는 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

[화학식 3]



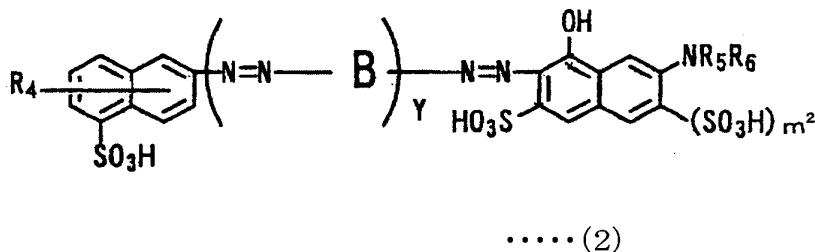
(식 중, A 는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸렌기를 나타낸다.
R₁ 은, 수소 원자, 수산기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다. R₂ 및 R₃ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m¹ 은 1 을 나타낸다. X 는 1 또는 2 를 나타낸다. 또한, X 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 A 는 동일해도 되고 상이해도 된다).

청구항 3

제 1 항에 있어서,

유리산의 형태가 하기 식 (2) 로 표시되는 이방성 색소막용 색소를 함유하는 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

[화학식 4]



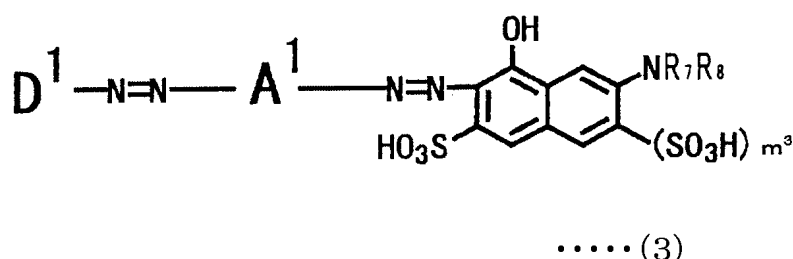
(식 중, B 는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸렌기를 나타낸다.
R₄ 는, 수소 원자, 수산기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다. R₅ 및 R₆ 은, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m² 는 1 을 나타낸다. Y 는 1 또는 2 를 나타낸다. 또한, Y 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B 는 동일해도 되고 상이해도 된다).

청구항 4

제 1 항에 있어서,

유리산의 형태가 하기 식 (3) 으로 표시되는 이방성 색소막용 색소를 함유하는 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

[화학식 5]



(식 중, D^1 은 비닐기 이외의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. A^1 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

R_7 및 R_8 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m^3 은 1 을 나타낸다).

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 식 (3) 에 있어서, D^1 이 비닐기 이외의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기로서, 그 치환기가 극성을 갖는 기인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 식 (3) 에 있어서, D^1 이 비닐기 이외의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 7

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 식 (3) 에 있어서, A^1 이, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸렌기인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 8

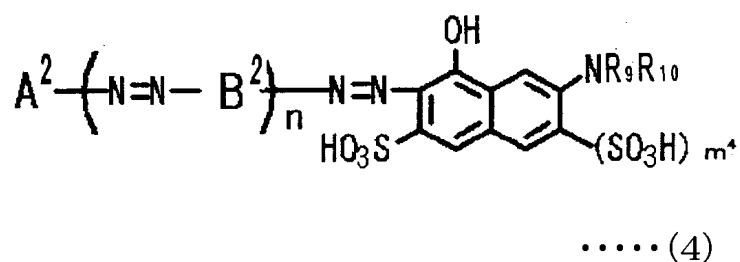
제 1 항에 있어서,

상기 식 (I) 에 있어서, A^{11} 이 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 9

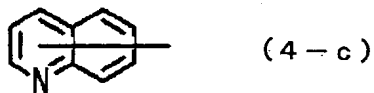
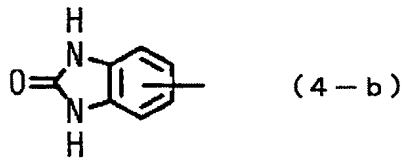
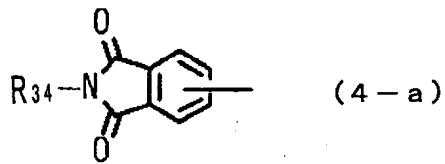
유리산의 형태가 하기 식 (4) 로 표시되는 것을 특징으로 하는 이방성 색소막용 색소.

[화학식 6]



[식 중, A^2 는 하기 식 (4-a), (4-b) 또는 (4-c) 중 어느 한 기를 나타낸다. 그 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[화학식 7]



(식 중, R_{34} 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다)

B^2 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m^4 는 0 또는 1 을 나타내고, n 은 1 또는 2 를 나타낸다.

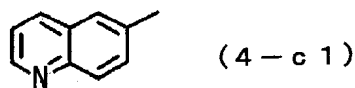
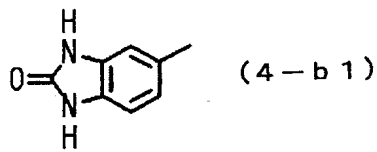
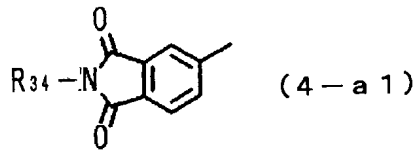
또한, n 이 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다].

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 식 (4) 중, A^2 가 하기 식 (4-a1), (4-b1), (4-c1) 또는 (4-c2) 중 어느 한 기인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막용 색소.

[화학식 8]



(상기 식 (4-a1), (4-b1), (4-c1) 및 (4-c2)의 기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 또한, 상기 식 중, R₃₄는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다).

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 식 (4)로 표시되는 색소가 수용성인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막용 색소.

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

이방성 색소막용 색소의 자극 순도가 0% ~ 12%인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 13

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

자극 순도가 0% ~ 12%인 색소인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막용 색소.

청구항 14

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 이방성 색소막용 색소 및 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 이방성 색소막용 조성물.

청구항 15

제 9 항에 기재된 이방성 색소막용 색소를 함유하는 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

습식 막 형성법에 의해 형성된 이방성 색소막인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

2 색비가 15 이상인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

이방성 색소막용 색소의 2색비가 15 이상인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

이방성 색소막용 색소의 2색비가 40 이상인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막.

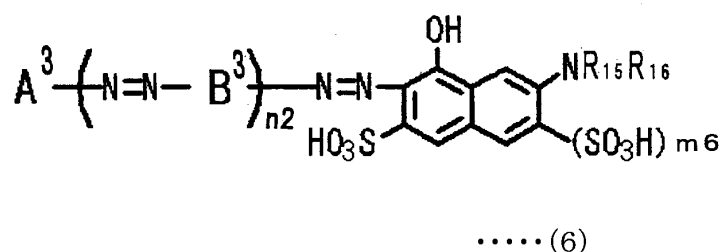
청구항 20

제 1 항 또는 제 15 항에 기재된 이방성 색소막을 사용하는 것을 특징으로 하는 편광 소자.

청구항 21

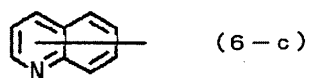
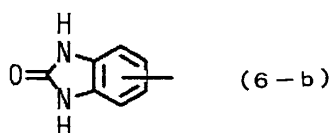
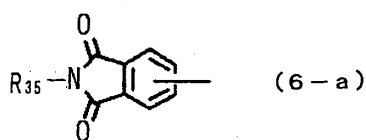
유리산의 형태가 하기 식 (6) 으로 표시되는 것을 특징으로 하는 아조 색소.

[화학식 10]



[식 중, A^3 은 하기 식 (6-a), (6-b) 또는 (6-c) 중 어느 한 기를 나타낸다. 그 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[화학식 11]



(식 중, R_{35} 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다)

B^3 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. R_{15} 및 R_{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다.

m^6 은 0 또는 1 을 나타내고, $n2$ 는 1 또는 2 를 나타낸다.

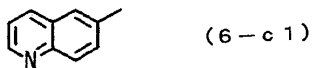
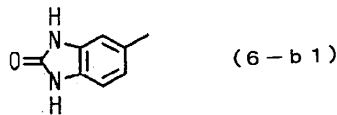
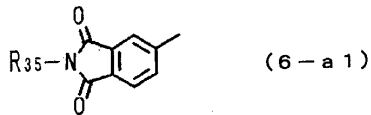
또한, $n2$ 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B^3 은 동일해도 되고 상이해도 된다].

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 식 (6) 중, A^3 이 하기 식 (6-a1), (6-b1), (6-c1) 또는 (6-c2) 중 어느 한 기인 것을 특징으로 하는 아조 색소.

[화학식 12]



(상기 식 (6-a1), (6-b1), (6-c1) 및 (6-c2) 의 기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 또한, 식 중, R_{35} 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다).

청구항 23

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

상기 식 (6) 으로 표시되는 아조 색소가 수용성인 것을 특징으로 하는 아조 색소.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막, 특히, 조광 소자나 액정 소자 (LCD), 유기 일렉트로루미네선스 소자 (OLED) 의 표시 소자에 구비되는 편광판 등에 유용한 높은 2색성을 나타내는 이방성 색소막용 색소, 그 색소를 함유하는 조성물, 이방성 색소막 및 편광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] LCD 에서는 표시에 있어서의 선광성이나 복굴절성을 제어하기 위하여 직선 편광판이나 원 편광판이 사용되고 있다. OLED 에 있어서도 외광의 반사 방지를 위하여 원 편광판이 사용되고 있다. 종래, 이들 편광판 (편광 소자) 에는 요오드가 2색성 물질로서 널리 사용되어 왔다. 그러나, 요오드는 승화성이 크기 때문에 편광 소자에 사용한 경우, 그 내열성이나 내광성이 충분하지 못하였다. 또한, 그 소광색이 짙은 청색이 되어, 전체 가시 스펙트럼 영역에 걸쳐서 이상적인 무채색 편광 소자라고는 할 수 없었다.

[0003] 그 때문에, 유기계 색소를 2색성 물질에 사용하는 편광 소자가 검토되고 있다. 그러나, 이들 유기계 색소에 있어서는 요오드에 비하면 2색성이 매우 떨어지는 정도의 편광 소자 밖에 얻어지지 않는 등의 문제점이 있었다.

[0004] 특히, 광의 선광성이나 복굴절성을 표시 원리에 사용하고 있는 LCD 에 있어서 편광 소자는 중요한 구성 요소로

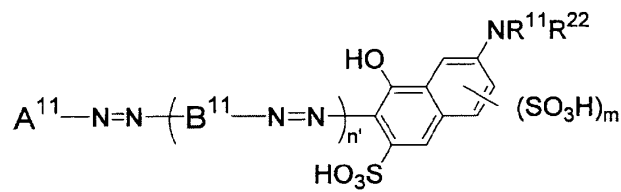
서, 최근, 표시 성능 등의 향상을 목적으로 새로운 편광 소자의 개발이 진행되고 있다.

- [0005] 그 하나의 방법으로서, 요오드를 포함하는 편광 소자와 마찬가지로, 2색성을 갖는 유기 색소 (2색성 색소) 를 폴리비닐알코올과 같은 고분자 재료에 용해 또는 흡착시키고, 그 막을 일 방향으로 필름 형상으로 연신하여 2색성 색소를 배향시키는 방법을 들 수 있다. 그러나, 그 방법으로는 연신 처리 등의 프로세스에 시간이 걸리는 등의 문제점이 있었다.
- [0006] 그래서, 최근에는 다른 방법이 주목되게 되었다. 이 방법으로서, 비특허문헌 1 에서는, 유리나 투명 필름 등의 기판 상에 유기 색소 분자의 분자 간 상호 작용 등을 이용하여 2색성 색소를 배향시켜 편광막 (이방성 색소막) 을 형성하고 있다. 그러나, 그 문헌에 기재된 방법으로는, 내열성의 문제가 있는 것이 알려졌다.
- [0007] 또한, 상기 유리나 투명 필름 등의 기판 상에 유기 색소 분자의 분자 간 상호 작용 등을 이용하여 2색성 색소를 배향시키는 것은 습식 막 형성법에 의해 달성된다. 이러한 습식 막 형성법으로 이방성 색소막이 제조되는 경우, 이 색소막에 사용되는 색소에는, 색소 분자의 높은 2색성 외에, 습식 막 형성법의 프로세스에 적합한 색소인 것이 요구된다. 습식 막 형성법에 있어서의 프로세스로는, 색소를 기판 상에 퇴적, 배향시키는 방법이나 그 배향을 제어하는 방법 등을 들 수 있다. 따라서, 종래의 상기 연신 처리를 거치는 편광 소자에 사용될 수 있는 색소이더라도, 습식 막 형성법에는 적합하지 않은 것이 많이 있다.
- [0008] 특허문헌 1 ~ 3 에서는, 상기 프로세스에 적합한 재료가 제안되어 있지만, 이들 재료로는 그 프로세스에 적합하기는 해도, 높은 2색성을 나타낼 수 없다는 문제점이 있었다.
- [0009] 또한, 그 프로세스에 적합한 재료로서, 특허문헌 4 에서는, (크로모젠) $(SO_2M)_n$ 으로 표시되는 색소가 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 4 에서는, 여러 종류의 2색성 색소를 조합하여 무채색을 나타내고 있지만, 이와 같이 여러 종류의 2색성 색소를 조합하여 이방성 색소막을 얻은 경우, 상이한 분자를 혼합하기 때문에 분자 배향이 흐트러져 높은 2색성을 얻는 것은 곤란하다는 문제점이 있었다.
- [0010] 비특허문헌 1 : Dreyer, J.F., Journal de Physique, 1969, 4, 114., "Light Polarization From Films of Lyotropic Nematic Liquid Crystals"
- [0011] 특허문헌 1 : 일본 공개특허공보 2002-180052호
- [0012] 특허문헌 2 : 일본 공표특허공보 2002-528758호
- [0013] 특허문헌 3 : 일본 공개특허공보 2002-338838호
- [0014] 특허문헌 4 : 일본 공표특허공보 평8-511109호

발명의 상세한 설명

- [0015] 발명의 개시
- [0016] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0017] 본 발명은, 습식 막 형성법으로 형성되는 이방성 색소막에 있어서, 그 막이 무채색이고, 높은 2색성, 높은 분자 배향도를 나타내는 이방성 색소막이며, 이 이방성 색소막을 사용하여 유용한 편광 소자를 얻을 수 있기 위한 색소를 제공하는 데에 있다.
- [0018] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0019] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 유리산의 형태가 하기 식 (I) 로 표시되는 색소를 사용함으로써, 습식 막 형성법으로 형성되는 이방성 색소막에 있어서 무채색이고, 높은 2색성, 높은 분자 배향도를 나타내는 이방성 색소막을 이룰 수 있고, 그 이방성 색소막을 사용하여 편광 소자를 얻을 수 있는 것을 알아내고 본 발명에 도달하였다.
- [0020] 즉, 본 발명의 요지는, 유리산의 형태가 하기 식 (1) 로 표시되는 것을 특징으로 하는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막용 색소, 그 색소를 함유하는 이방성 색소막용 조성물, 이방성 색소막 및 그 이방성 색소막을 사용한 편광 소자에 있다.

[0021] [화학식 1]

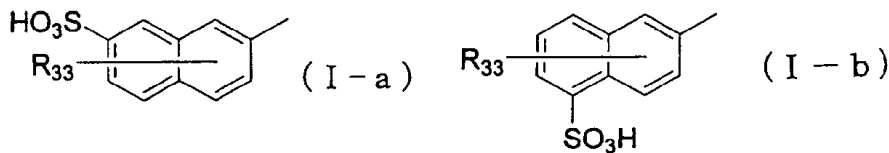


.....(I)

[0022]

[0023] [식 중, R^{11} 및 R^{22} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. A^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. B^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. n' 는 1 또는 2 를 나타낸다. 단, n' 가 1 인 경우, A^{11} 은 비닐기를 갖는 페닐기인 것은 없고, 또한, n' 가 2 인 경우, A^{11} 은 하기 식 (I-a) 혹은 (I-b), 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0024] [화학식 2]



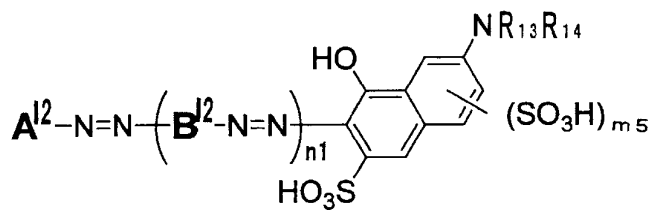
[0025]

[0026] (상기 식 중, R_{33} 은 수소 원자, 수산기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다)

[0027] 또한, n' 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B^{11} 은 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0028] 본 발명의 다른 요지는, 유리산의 형태가 하기 식 (5) 로 표시되는 색소를 함유하는, 습식 막 형성법으로 형성되는 이방성 색소막으로서, 2색비가 40 이상인 것을 특징으로 하는 이방성 색소막에 있다.

[0029] [화학식 3]



.....(5)

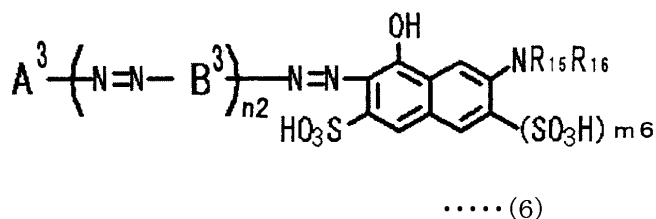
[0030]

[0031] (식 중, A^{12} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. B^{12} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. R_{13} 및 R_{14} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m^5 는 0 또는 1 을 나타낸다. $n1$ 은 1 또는 2 를 나타낸다. 또한, $n1$ 이 2 인 경우, 1 분자 중에 포함

되는 복수의 B¹² 는 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0032] 본 발명의 또 다른 요지는, 유리산의 형태가 하기 식 (6) 으로 표시되는 것을 특징으로 하는 아조 색소에 있다.

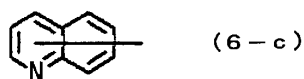
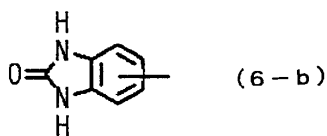
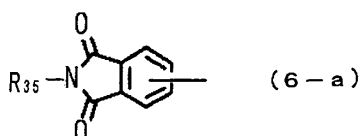
[0033] [화학식 4]



[0034]

[0035] [식 (6) 중, A³ 은 하기 식 (6-a), (6-b) 또는 (6-c) 중 어느 한 기를 나타낸다. 그 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0036] [화학식 5]



[0037]

[0038] (식 중, R₃₅ 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다)

[0039] B³ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. R₁₅ 및 R₁₆ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m⁶ 은 0 또는 1 을 나타내고, n₂ 는 1 또는 2 를 나타낸다.

[0040] 또한, n₂ 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B³ 은 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0041] 발명의 효과

[0042] 본 발명의 색소를 사용함으로써, 습식 막 형성법으로 형성되는 이방성 색소막에 있어서도, 무채색이고, 높은 2 색성, 높은 분자 배향도를 나타내는 이방성 색소막을 제공할 수 있다. 또한, 이러한 특성을 갖는 이방성 색소막을 사용한 편광 소자는, 조광 소자, 액정 소자, 유기 일렉트로루미네선스 소자 등의 표시 소자 등 다방면으로 이용할 수 있다.

실시예

[0033] 다음에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 또한, 이하의 실시예 중, 이방성 색소막의 광학 특성에 관한 측정은 하기와 같이 실시하였다.

[0035] <2색비>

- [0336] 2색비는, 요오드계 편광 소자를 입사 광학계에 배치한 분광 광도계로 이방성 색소막의 투과율을 측정한 후, 다음 식에 의해 계산하였다.
- [0337] 2색비 (D) = A_z/A_y
- [0338] $A_z = -\log (T_z)$
- [0339] $A_y = -\log (T_y)$
- [0340] T_z : 색소막의 흡수축 방향의 편광에 대한 투과율
- [0341] T_y : 색소막의 편광축 방향의 편광에 대한 투과율
- [0342] <색도>
- [0343] 이방성 색소막의 색도 xy (CIE1964 XYZ 표색계, D65 표준 광원하) 는, 무편광의 입사 광학계에 있어서의 투과율 (단체 투과율 : T_s) 을 분광 광도계로 측정한 후, JIS Z8701 의 방법에 도입하여 계산하였다.
- [0344] <소광성>
- [0345] 이방성 색소막의 소광성은, 이방성 색소막 2 매를 직교 배치 (각각의 편광축이 90 도가 되도록 중합시킴) 시의 투과율 (T 직교) 을 분광 광도계로 측정한 후, JIS Z8701 (1995) (CIE1964 XYZ 표색계, D65 표준 광원하) 에 측정 결과를 도입하여 명도 (Y 값) 로서 산출하였다.
- [0346] (실시예 1)
- [0347] 물 74 부에 색소 No.(1-1) 의 리튬염을 26 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물) 을 얻었다.
- [0348] 한편, 기재로서 유리 기판 상에 스핀 코팅법에 의해 폴리이미드의 배향막이 형성된 유리제 기판 (75mm × 25mm, 두께 1.1mm, 폴리이미드 막두께 약 800Å 의 폴리이미드 배향막을 미리 천으로 러빙 처리를 실시한 것) 을 준비해 두고, 이것에 상기 색소 수용액을 겹 10 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.
- [0349] 얻어진 이방성 색소막에 있어서의 색소막면내의 흡수축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광 (T_z), 및 색소막면내의 편광축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광 (T_y) 으로부터 구한 2색비 (D), 및 극대 흡수 파장 (λ_{max}) 을 표 1 에 나타낸다. 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비 (광흡수 이방성) 를 갖고 있었다.
- [0350] (실시예 2)
- [0351] 물 63 부에 색소 No.(1-2) 의 리튬염을 37 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 색소 조성물) 을 얻었다. 실시예 1 과 동일한 기판에 상기 색소 수용액을 겹 2 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.
- [0352] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{max}), 2색비 (D) 를 표 1 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.
- [0353] (실시예 3)
- [0354] 물 82 부에 색소 No.(1-5) 의 나트륨염 18 부를 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 이방성 색소막용 조성물을 얻었다. 이것을 실시예 1 과 동일한 조건으로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.
- [0355] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{max}), 2색비 (D) 를 표 1 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.
- [0356] (실시예 4)
- [0357] 물 80 부에 색소 No.(1-18) 의 나트륨염을 20 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여, pH 7 의 이방성 색소막용 조성물을 얻었다. 이것을 실시예 1 과 동일한 조건으로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

- [0358] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 2색비 (D) 를 표 1 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.
- [0359] (실시예 5)
- [0360] 물 83 부에 색소 No.(1-4) 의 나트륨염을 17 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 이방성 색소막용 조성물을 얻었다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 도포함으로써 이방성 색소막을 얻었다.
- [0361] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 2색비 (D) 를 표 1 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.
- [0362] (실시예 6-1)
- [0363] 물 99.9 부에 색소 No.(1-1) 의 나트륨염을 0.1 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 색소 수용액을 얻었다. 이 수용액을 광로 길이 0.1mm 의 석영제 사각셀 (큐벳) 에 주입하였다. 이 큐벳에 주입한 색소 수용액 및 실시예 1 에서 얻어진 이방성 색소막의 가시광 투과율 (단체 투과율 : Ts) 을 각각 분광 광도계로 측정하여, CIE1964 XYZ 표색계, D65 표준 광원하에서의 색도 xy 를 산출하였다.
- [0364] 또한, 색도도에서 D65 표준 광원의 색도 좌표 N 과 구한 색소 수용액의 색도 좌표 C1 및 이방성 색소막의 색도 좌표 C2 를 각각 직선으로 연결하고, 그 연장의 스펙트럼 궤적과의 교점에 대응하는 파장을 주파장으로 하여, 각 점의 비율에서 색소 수용액의 자극 순도 (pe1) 및 이방성 색소막의 자극 순도 (pe2) 를 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 2 에 나타낸다.
- [0365] 본 실시예의 색소 (색소 수용액) 의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도도 역시 12% 이하로서, 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하였다.
- [0366] (실시예 6-2)
- [0367] 실시예 2 내지 실시예 5 에 있어서 사용한 색소 및 실시예 2 내지 실시예 5 에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도를 실시예 6 과 동일한 방법에 의해 측정, 산출하였다. 각각의 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 2 에 나타낸다.
- [0368] 본 실시예의 색소 (색소 수용액) 의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도도 역시 12% 이하로서, 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하였다.

표 1

[0369]	실시예	색소 No.	2색비	파장 (nm)	농도 (%)	도포 방법
	1	1-1	40	600	26	어플리케이션터 (10 μ m)
	2	1-2	25	600	37	어플리케이션터 (2 μ m)
	3	1-5	33	580	18	어플리케이션터 (10 μ m)
	4	1-18	17	540	20	어플리케이션터 (10 μ m)
	5	1-4	13	590	17	어플리케이션터 (10 μ m)

표 2

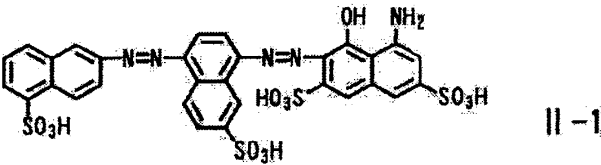
[0370]	실시예	색소 No.	자극 순도 (pe1)	자극 순도 (pe2)
	1	1-1	10.5%	9.1%
	2	1-2	5.7%	12.0%
	3	1-5	4.6%	9.5%
	4	1-18	4.1%	8.8%
	5	1-4	4.1%	6.7%

[0371] (비교예 1)

[0372] 물 57 부에 하기 (II-1) 의 나트륨염 43 부를 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 이방성 색소막용 조성물을 얻었다. 이것을 실시예 2 와 동일한 방법으로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0373] 얻어진 색소막에 대하여, 실시예 1 과 동일하게 하여 각종 시험을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다. 얻어진 색소막의 2색비 (흡수 이방성) 는 4 이며, 충분한 이방성을 나타내지 못하였다.

[0374] [화학식 46]



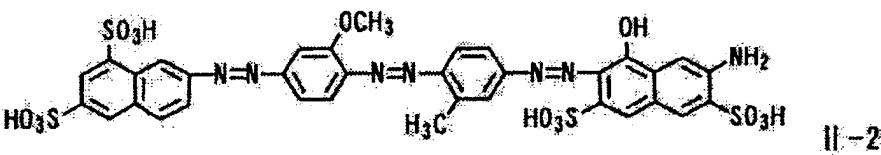
[0375]

[0376] (비교예 2)

[0377] 비교예 1 에 있어서의 색소 (II-1) 대신에, 색소 (II-2) 의 나트륨염을 사용한 것 이외에는 비교예 1 과 동일하게 하여 이방성 색소막용 조성물을 제조하고, 동일한 기관에 동일한 조건으로 도포하여 색소막을 얻었다.

[0378] 얻어진 색소막에 대하여, 실시예 1 과 동일하게 하여 각종 시험을 실시하였다. 그 결과를 표 3 에 나타낸다. 얻어진 색소막의 2색비 (흡수 이방성) 는 2 이하로서, 충분한 이방성을 나타내지 못하였다.

[0379] [화학식 47]



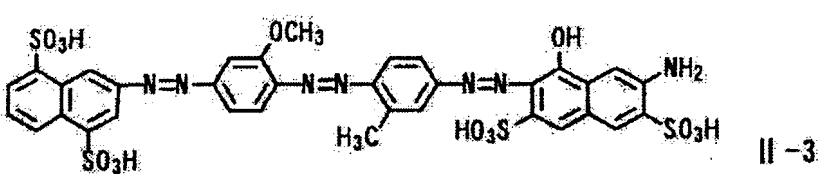
[0380]

[0381] (비교예 3)

[0382] 물 90 부에, 색소 (II-3) 의 나트륨염을 10 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 이방성 색소막용 조성물을 얻었다. 실시예 1 과 동일한 기관에 No.3 의 바코더 (테스터 산업사 제조) 로 도포하여 색소막을 얻었다.

[0383] 얻어진 색소막에 대하여, 실시예 1 과 동일하게 하여 각종 시험을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다. 얻어진 색소막의 2색비 (흡수 이방성) 는 2 이며, 충분한 이방성을 나타내지 못하였다.

[0384] [화학식 48]



[0385]

표 3

비교예	색소 No.	2색비	파장 (nm)	농도 (%)	도포 방법
1	II-1	4	580	43	어플리케이션터 (2μm)
2	II-2	<2	600	10	바코더 (#3)

3	II-3	2	580	10	바코더 (#3)
---	------	---	-----	----	-------------

[0387] (실시예 7)

[0388] 물 82 부에 색소 No.3-30 (예시 화합물 (3-30))의 리튬염을 18 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물)을 얻었다.

[0389] 한편, 실시예 1과 동일한 기판을 준비해 두고, 이것에 상기 색소 수용액을 겹 10 μ m의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조)로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0390] 얻어진 이방성 색소막에 있어서의 색소막면내의 흡수축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광 (Tz) 및 색소막면내의 편광축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광 (Ty)을 측정하여, 그로부터 2색비 (D)를 계산하였다. 본 실시예 7의 이방성 색소막의 2색비는 18.2 (705nm)로 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비 (광흡수 이방성)를 갖고 있었다.

[0391] 또한, 상기와 동일하게 하여 얻은 이방성 색소막 부착 기재를 2매 준비하고, 직교 배치가 되도록 중합시켜 직교 투과율 (T 직교)을 측정한 후, 명도 (Y 값)를 산출하였다. 직교 배치시의 명도는 0.086으로 매우 작고, 차광성이 풍부하여 소광성이 높은 편광막으로서 기능하는 것이 확인되었다.

[0392] (실시예 8)

[0393] 물 80 부에 색소 No.(3-27) (예시 화합물 (3-27))의 리튬염을 20 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물)을 얻었다. 실시예 1과 동일한 기판에 상기 색소 수용액을 동일한 방법으로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0394] 얻어진 이방성 색소막의 투과광 (Tz) 및 (Ty)의 측정치에서 산출한 2색비 (D)는 51.6 (695nm)으로서, 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.

[0395] 또한, 실시예 7과 동일한 방법에 의해 직교 투과율 (T 직교)을 측정한 후, 직교 배치시의 명도를 산출한 결과, 0.296으로 매우 작고, 차광성이 풍부하여 소광성이 높은 편광막으로서 기능하는 것이 확인되었다.

[0396] (실시예 9)

[0397] 물 90 부에 상기 색소 No.(3-30)의 나트륨염을 10 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 색소 수용액을 얻었다. 이 수용액을 광로 길이 0.01mm의 석영제 각셀 (큐벳)에 주입하였다. 이 큐벳에 주입한 색소 수용액의 가시광 투과율을 분광 광도계로 측정하여, 색소 농도 10 중량% 시의 최대 흡수 파장에 있어서의 물 흡광 계수 (ϵ)를 산출하였다. 또한, 상기 색소 No.3-27의 나트륨염에 대해서도 동일한 방법에 의해, 색소 농도 10 중량% 시의 물 흡광 계수 (ϵ)를 산출하였다.

[0398] 다음으로, 물 99.9 부에 색소 No.(3-30)의 나트륨염을 0.1 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 색소 수용액을 얻었다. 이 수용액을 광로 길이 0.1mm의 큐벳에 주입하였다. 이 큐벳에 주입한 색소 수용액의 가시광 투과율을 분광 광도계로 측정하여, 색소 농도 1000ppm 시의 물 흡광 계수 (ϵ)를 산출하고, 색소 No.(3-27)의 나트륨염에 대해서도 동일한 방법에 의해 1000ppm 시의 물 흡광 계수 (ϵ)를 산출하였다.

[0399] 또한, 물 99.999 부에 색소 No.(3-30)의 나트륨염을 0.001 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 색소 수용액을 얻었다. 이 수용액을 광로 길이 10mm의 큐벳에 주입하였다. 이 큐벳에 주입한 색소 수용액의 가시광 투과율을 분광 광도계로 측정하여, 색소 농도 10ppm 시의 물 흡광 계수 (ϵ)를 산출하고, 색소 No.3-27의 나트륨염에 대해서도 동일한 방법에 의해 10ppm 시의 물 흡광 계수 (ϵ)를 산출하였다.

[0400] 이상의 결과로부터, 용액 중의 색소 농도와 물 흡광 계수의 관계를 표 4 및 도 1에 나타낸다. 본 발명의 이방성 색소막용 색소는, 용액 (조성물) 중에 있어서의 색소 농도의 상승에 수반하는 담색화 (물 흡광 계수의 저하)가 작고, 도포 건조에 의해 얻어진 색소막의 차광성도 높은 것이 확인되었다.

표 4

[0401]

색소 농도 (wt %)	물 흡광 계수 (ϵ)	
	예시 색소 No.(3-27)	예시 색소 No.(3-30)
10	21906	25916

0.1	30543	36092
0.001	32789	36189

[0402] (실시예 10)

[0403] 물 99.9 부에 상기 색소 No.(3-30)의 리튬염을 0.1 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 색소 수용액을 얻었다. 이 수용액을 광로 길이 0.1mm의 석영제 각셀(큐벳)에 주입하였다. 이 큐벳에 주입한 색소 수용액 및 실시예 7에서 얻어진 이방성 색소막의 가시광 투과율(단체 투과율: Ts)을 각각 분광 광도계로 측정하여, CIE1964 XYZ 표색계, D65 표준 광원하에서의 색도 xy를 산출하였다.

[0404] 또한, 색도도에서 D65 표준 광원의 색도 좌표 N과 구한 색소 수용액의 색도 좌표 C1 및 이방성 색소막의 색도 좌표 C2를 각각 직선으로 연결하고, 그 연장선의 스펙트럼 궤적과의 교점에 대응하는 파장을 주파장으로 하여, 각 점의 비율에서 색소 수용액의 자극 순도(pe1) 및 이방성 색소막의 자극 순도(pe2)를 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 5에 나타낸다.

[0405] 본 실시예의 색소(색소 수용액)의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도도 역시 12% 이하로서, 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하였다.

[0406] (실시예 11)

[0407] 실시예 8에 있어서 사용한 색소 및 실시예 8에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도를 실시예 10과 동일한 방법에 의해 측정, 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 5에 나타낸다.

[0408] 본 실시예의 색소(색소 수용액)의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도는 16%이며, 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하였다. 또한, 이 이방성 색소막은, 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖고 있었다.

표 5

실시예	색소 No.	자극 순도 (pe1)	자극 순도 (pe2)
7	3-30	6%	12%
8	3-27	6%	16%

[0410] (실시예 12)

[0411] 물 82 부에 색소 No.(4-1)의 리튬염을 18 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7의 색소 수용액(이방성 색소막용 조성물)을 얻었다.

[0412] 한편, 실시예 1과 동일한 기판을 준비해 두고, 이것에 상기 색소 수용액을 겹 10 μ m의 어플리케이터(이모토 제작소사 제조)로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0413] 얻어진 이방성 색소막에 있어서의 색소막면내의 흡수축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광(Tz), 및 색소막면내의 편광축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광(Ty)으로부터 구한 그 2색비(D), 및 극대 흡수 파장(λ_{max})을 표 6에 나타낸다. 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비(광흡수 이방성)를 갖고 있었다.

[0414] (실시예 13)

[0415] 물 86 부에 색소 No.(4-2)의 리튬염을 14 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7의 색소 수용액(이방성 색소막용 조성물)을 얻었다.

[0416] 이것을 실시예 12와 동일한 조건으로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0417] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장(λ_{max}) 및 2색비(D)를 표 6에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.

[0418] (실시예 14)

[0419] 물 90 부에 색소 No.(4-3)의 리튬염 10 부를 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7의 이방성 색소막용 조성

물을 얻었다.

- [0420] 실시예 1 과 동일한 기관에 그 색소 수용액을 겹 20 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.
- [0421] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 6 에 나타낸다.
- [0422] 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.
- [0423] (실시예 15)
- [0424] 물 88 부에 색소 No.(4-5) 의 리튬염 12 부를 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 이방성 색소막용 조성 물을 얻었다.
- [0425] 이것을 실시예 12 와 동일한 조건으로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.
- [0426] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 6 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소 막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.
- [0427] (실시예 16)
- [0428] 물 80 부에 상기 색소 No.(4-1) 의 리튬염을 10 부와 상기 색소 No.(4-2) 의 리튬염을 10 부 첨가하고, 교반 용 해 후 여과하여 pH 7 의 이방성 색소막용 조성물을 얻었다.
- [0429] 실시예 1 과 동일한 기관에 상기 색소 수용액을 겹 20 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.
- [0430] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 6 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소 막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.
- [0431] (실시예 17)
- [0432] 물 99.9 부에 상기 색소 No.(4-1) 의 리튬염을 0.1 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 색소 수용액을 얻었다. 이 수용액을 광로 길이 0.1mm 의 석영제 각셀 (큐벳) 에 주입하였다. 이 큐벳에 주입한 색소 수용액 및 실시예 12 에서 얻어진 이방성 색소막의 가시광 투과율 (단체 투과율 : Ts) 을 각각 분광 광도계로 측정하여, CIE1964 XYZ 표색계, D65 표준 광원하에서의 색도 xy 를 산출하였다.
- [0433] 또한, 색도도에서 D65 표준 광원의 색도 좌표 N 과 구한 색소 수용액의 색도 좌표 C1 및 이방성 색소막의 색도 좌표 C2 를 각각 직선으로 연결하고, 그 연장의 스펙트럼 궤적과의 교점에 대응하는 파장을 주파장으로 하여, 각 점의 비율에서 색소 수용액의 자극 순도 (pe1) 및 이방성 색소막의 자극 순도 (pe2) 를 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 7 에 나타낸다.
- [0434] 본 실시예의 색소 (색소 수용액) 의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도도 역시 12% 이하로서, 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하였다.
- [0435] (실시예 18)
- [0436] 실시예 13 에 있어서 사용한 색소 및 실시예 13 에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도를 실시예 17 과 동일한 방법에 의해 측정, 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 7 에 나타낸 다.
- [0437] (실시예 19)
- [0438] 실시예 14 에 있어서 사용한 색소 및 실시예 14 에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도를 실시예 17 과 동일한 방법에 의해 측정, 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 7 에 나타낸 다.
- [0439] (실시예 20)
- [0440] 실시예 15 에 있어서 사용한 색소 및 실시예 15 에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도를 실시예 17 과 동일한 방법에 의해 측정, 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 7 에 나타낸 다.

[0441] (실시예 21)

[0442] 실시예 16 에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도를 실시예 17 과 동일한 방법에 의해 측정, 산출하였다. 이방성 색소막의 자극 순도를 표 7 에 나타낸다.

[0443] 실시예 18 ~ 20 의 색소 (색소 수용액) 의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도 및 실시예 16 에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도도 역시 12% 이하로서, 모두 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하다는 것을 알 수 있었다.

표 6

실시예	색소 No.	극대 흡수 파장	2색비
		(λ_{\max})	(D)
12	(4-1)	625	24
13	(4-2)	595	23
14	(4-3)	605	37
15	(4-5)	620	45
16	(4-1), (4-2)	610	25

표 7

실시예	색소 수용액의 자극 순도	이방성 색소막의 자극 순도
	(pe1)	(pe2)
17	5.7%	12.0%
18	5.4%	7.0%
19	5.1%	5.8%
20	4.1%	8.3%
21	-	10.1%

[0446] (실시예 22)

[0447] 물 94 부에 색소 No.(4-22) 의 리튬염을 6 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물) 을 얻었다.

[0448] 한편, 실시예 1 과 동일한 기판을 준비해 두고, 이것에 상기 색소 수용액을 겹 30 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0449] 얻어진 이방성 색소막에 있어서의 색소막면내의 흡수축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광 (T_z), 및 색소막면내의 편광축 방향으로 진동면을 갖는 편광에 대한 투과광 (T_y) 으로부터 구한 그 2색비 (D), 및 극대 흡수 파장 (λ_{\max}) 을 표 8 에 나타낸다. 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비 (광흡수 이방성) 를 갖고 있었다.

[0450] (실시예 23)

[0451] 물 75 부에 색소 No.(3-45) 의 리튬염을 25 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물) 을 얻었다.

[0452] 한편, 실시예 1 과 동일한 기판을 준비해 두고, 이것에 상기 색소 수용액을 겹 5 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0453] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 8 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.

[0454] (실시예 24)

[0455] 물 84 부에 색소 No.(3-35) 의 리튬염을 16 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물) 을 얻었다.

[0456] 한편, 실시예 1 과 동일한 기판에 상기 색소 수용액을 겹 10 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도

포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0457] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 8 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.

[0458] (실시예 25)

[0459] 물 87 부에 색소 No.(3-32) 의 리튬염을 13 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물) 을 얻었다.

[0460] 실시예 1 과 동일한 기관에 상기 색소 수용액을 바코터 (테스터 산업사 제조 No.2) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0461] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 8 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.

[0462] (실시예 26)

[0463] 물 86 부에 색소 No.(1-22) 의 리튬염을 14 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물) 을 얻었다.

[0464] 실시예 1 과 동일한 기관에 이것에 상기 색소 수용액을 겹 10 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0465] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 8 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.

[0466] (실시예 27)

[0467] 물 78 부에 색소 No.(4-24) 의 리튬염을 22 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 pH 7 의 색소 수용액 (이방성 색소막용 조성물) 을 얻었다.

[0468] 슬라이드 글래스 (마즈나미 글래스 공업사 제조, 슬라이드 글래스 백연마 프로스트 No.1) 에, 상기 색소 수용액을 겹 10 μ m 의 어플리케이터 (이모토 제작소사 제조) 로 도포한 후, 자연 건조시킴으로써 이방성 색소막을 얻었다.

[0469] 얻어진 이방성 색소막의 극대 흡수 파장 (λ_{\max}), 및 2색비 (D) 를 표 8 에 나타낸다. 얻어진 이방성 색소막은 편광막으로서 충분히 기능할 수 있는 높은 2색비를 갖는 이방성 색소막이었다.

표 8

[0470]

실시예	색소 No.	극대 흡수 파장	2색비
		(nm)	(D)
22	(4-22)	610	20
23	(3-45)	585	20
24	(3-35)	580	33
25	(3-32)	570	30
26	(1-22)	580	14
27	(4-24)	585	23

[0471] (실시예 28)

[0472] 물 99.9 부에 상기 색소 No.(4-22) 의 리튬염을 0.1 부 첨가하고, 교반 용해 후 여과하여 색소 수용액을 얻었다. 이 수용액을 광로 길이 0.1mm 의 석영제 각셀 (큐벳) 에 주입하였다. 이 큐벳에 주입한 색소 수용액 및 실시예 22 에서 얻어진 이방성 색소막의 가시광 투과율 (단체 투과율 : Ts) 을 각각 분광 광도계로 측정하여, CIE1964 XYZ 표색계, D65 표준 광원하에서의 색도 xy 를 산출하였다.

[0473] 또한, 색도도에서 D65 표준 광원의 색도 좌표 N 과 구한 색소 수용액의 색도 좌표 C1 및 이방성 색소막의 색도 좌표 C2 를 각각 직선으로 연결하고, 그 연장의 스펙트럼 궤적과의 교점에 대응하는 파장을 주파장으로 하여, 각 점의 비율에서 색소 수용액의 자극 순도 (pe1) 및 이방성 색소막의 자극 순도 (pe2) 를 산출하였다. 색소

수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 9 에 나타낸다.

[0474] 본 실시예의 색소 (색소 수용액) 의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도도 역시 12% 이하로서, 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하였다.

[0475] (실시예 29)

[0476] 실시예 23 ~ 27 에서 사용한 색소 및 실시예 23 ~ 27 에서 얻어진 이방성 색소막의 자극 순도를 실시예 28 과 동일한 방법에 의해 측정, 산출하였다. 색소 수용액의 자극 순도 및 이방성 색소막의 자극 순도를 표 9 에 나타낸다. 본 실시예의 색소 (색소 수용액) 의 자극 순도는 12% 이하였다. 또한, 이 색소를 사용하여 제조된 이방성 색소막의 자극 순도도 역시 12% 이하로서, 모두 저채도 무채색의 이방성 색소막으로서 유용하다는 것을 알 수 있었다.

표 9

[0477]

실시예	색소 No.	자극 순도	자극 순도
		(pe1)	(pe2)
22	(4-22)	10%	6%
23	(3-45)	5%	10%
24	(3-35)	7%	8%
25	(3-32)	3%	11%
26	(1-22)	5%	12%
27	(4-24)	5%	8%

산업상 이용 가능성

[0478] 무채색이고, 높은 2색성, 높은 분자 배향도를 나타내는 이방성 색소막용 색소를 사용하여, 마찬가지로 무채색이고, 높은 2색성, 높은 분자 배향도를 나타내는 이방성 색소막이 제공된다. 그 이방성 색소막을 사용하여 제조된 편광 소자는, 조광 소자나 액정 소자 (LCD), 유기 일렉트로루미네선스 소자 (OLED) 의 표시 소자에 구비되는 편광판 등에 유용하다.

[0479] 한편, 2005년 4월 4일에 출원된 일본 특허출원 2005-107636호, 2005년 4월 7일에 출원된 일본 특허출원 2005-110535호, 2005년 4월 21일에 출원된 일본 특허출원 2005-123092호, 2005년 10월 7일에 출원된 일본 특허출원 2005-295499호, 및 2006년 3월 27일에 출원된 일본 특허출원 2006-084605호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명 명세서의 개시로서 도입된다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1 은, 색소 농도와 물 흡광 계수 (ϵ) 의 관계를 나타내는 그래프이다.

[0044] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0045] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 실시형태의 일례 (대표예) 로서, 이들의 내용에 특정되는 것은 아니다.

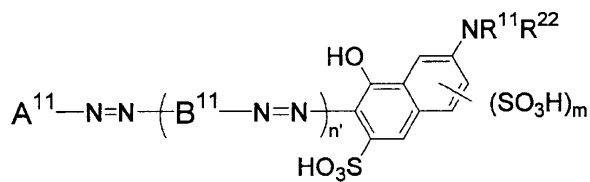
[0046] 또한, 본 발명에서 말하는 이방성 색소막이란, 색소막의 두께 방향 및 임의의 직교하는 면내 2 방향의 입체 좌표계에 있어서의 합계 3 방향에서 선택되는 임의의 2 방향에 있어서의 전자기학적 성질에 이방성을 갖는 색소막이다.

[0047] 전자기학적 성질로는, 흡수, 굴절 등의 광학적 성질, 저항, 용량 등의 전기적 성질 등을 들 수 있다. 흡수, 굴절 등의 광학적 이방성을 갖는 막으로는, 예를 들어, 직선 편광막, 원 편광막, 위상차막, 도전 이방막 형성 등이 있다.

[0048] 본 발명의 이방성 색소막은, 편광막, 위상차막, 도전 이방막 형성에 사용되는 것이 바람직하고, 편광막에 사용되는 것이 보다 바람직하다.

[0049] 본 발명은, 유리산의 형태가 하기 식 (I) 로 표시되는 것을 특징으로 하는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막용 색소에 관한 것이다.

[0050] [화학식 6]

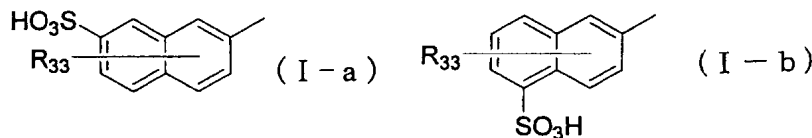


.... (I)

[0051]

[0052] [식 중, R^{11} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. A^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. B^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. n' 는 1 또는 2 를 나타낸다. 단, n' 가 1 인 경우, A^{11} 은 비닐기를 갖는 페닐기인 것은 없고, 또한, n' 가 2 인 경우, A^{11} 은 하기 식 (I-a) 혹은 (I-b), 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0053] [화학식 7]



[0054]

[0055] (상기 식 중, R_{33} 은 수소 원자, 수산기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다)

[0056] 또한, n' 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B^{11} 은 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0057] 본 발명에 있어서 치환기를 갖고 있어도 된단란, 치환기를 1 이상 갖고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0058] $\langle A^{11} \rangle$

[0059] A^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0060] 그 페닐기 또는 그 나프틸기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 아조 화합물의 용해성을 향상시키기 위하여 도입되는 친수성기나 색소로서의 색조를 조절하기 위하여 도입되는 전자 공여성이나 전자 흡인성을 갖는 기가 바람직하고, 구체적으로는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아실아미노기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아미노기, 치환기를 갖고 있어도 되는 카르바모일기, 니트로기, 카르복시기, 술포기, 수산기, 시아노기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0061] 그 알킬기는 탄소수가 통상적으로 1 이상, 통상적으로 6 이하, 바람직하게는 4 이하이다. 그 알킬기로 치환해도 되는 기로는, 알콕시기, 수산기, 할로젠 원자, 술포기 및 카르복시기 등을 들 수 있다. 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 히드록시에틸기, 1,2-디히드록시프로필기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 저급 알킬기를 들 수 있다.

[0062] 그 알콕시기는 탄소수가 통상적으로 1 이상, 통상적으로 6 이하, 바람직하게는 3 이하이다. 그 알콕시기로 치환해도 되는 기로는, 알콕시기, 수산기, 할로젠 원자, 술포기 및 카르복시기 등을 들 수 있다. 알콕시기의 구체예로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 저급 알콕시기를 들 수 있다.

[0063] 그 아실아미노기는 $-NH-COR^{51}$ 로 표시되고, R^{51} 은 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어

도 되는 페닐기를 나타낸다. 그 알킬기는, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 통상적으로 4 이하, 바람직하게는 2 이하이다. 그 알킬기 및 그 페닐기로 치환해도 되는 기로는, 알콕시기, 수산기, 술포기, 카르복시기 및 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 아실아미노기의 구체예로는, 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있다.

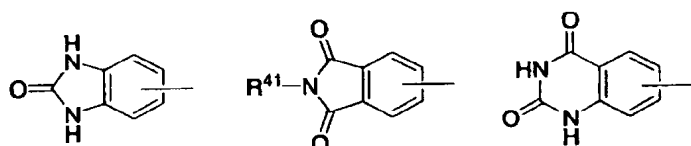
[0064] 그 아미노기는, 통상적으로, $-NH_2$, $-NHR^{42}$, $-NR^{43}R^{44}$ 로 표시되고, $R^{42} \sim R^{44}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다. 그 알킬기는, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 통상적으로 4 이하, 바람직하게는 2 이하이다. 그 알킬기 및 그 페닐기로 치환해도 되는 기로는, 알콕시기, 수산기, 술포기, 카르복시기 및 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 아미노기의 구체예로는, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, 디메틸아미노기, 페닐아미노기 등을 들 수 있다.

[0065] 그 카르바모일기는, 비치환, 또는 치환되어 있어도 되는 알킬카르바모일기, 페닐카르바모일기 또는 나프틸카르바모일기를 나타낸다. 그 치환기의 알킬기, 페닐기 또는 나프틸기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 그 알킬기, 그 페닐기 및 나프틸기로 치환해도 되는 기로는, 알콕시기, 수산기, 술포기, 카르복시기 및 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 카르바모일기의 구체예로는, 카르바모일기, 페닐카르바모일기, 나프틸카르바모일기 등을 들 수 있다.

[0066] 그 페닐기 또는 그 나프틸기는, 이들 치환기를 1 ~ 5 개 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다.

[0067] 방향족 복소환기로는, 단고리 또는 2고리성 복소환에서 유래된 기가 바람직하다. 방향족 복소환기를 구성하는 탄소 이외의 원자로는, 질소 원자, 황 원자 및 산소 원자를 들 수 있다. 방향족 복소환기가 탄소 이외의 고리를 구성하는 원자를 복수 갖는 경우, 이들은 동일해도 되고 상이해도 된다. 방향족 복소환기로서 구체적으로는, 피리딜기, 퀴놀릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀로닐기, 나프탈이미드일기, 하기 식의 기 등을 들 수 있다.

[0068] [화학식 8]



[0069]

[0070] (식 중 R^{41} 은, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다. 그 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 수산기, 니트로기, 술포기, 카르복시기, 할로젠 원자, 아미노기, 메틸아미노기 등의 아미노기, 아미드기 및 시아노기 등을 들 수 있다)

[0071] 그 중에서도 피리딜기, 퀴놀릴기 혹은 프탈이미드일기가 바람직하다.

[0072] 그 방향족 복소환기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 수산기, 니트로기, 술포기, 카르복시기, 할로젠 원자, 아미노기, 메틸아미노기 등의 아미노기, 아미드기 및 시아노기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비치환, 수산기, 술포기, 카르복시기가 바람직하다.

[0073] 식 (I) 로 표시되는 색소에 있어서, A^{11} 이 방향족 복소환기이면 색소의 회합성이 향상되기 때문에 바람직하고, 습식 막 형성법으로 형성되는 이방성 색소막용으로도 바람직하고, 건식 막 형성법 (연신법) 으로 형성되는 이방성 색소막용으로도 바람직하다.

[0074] $\langle B^{11} \rangle$

[0075] B^{11} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기, 또는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0076] 그 방향족 탄화수소기로는, 페닐렌기, 나프틸렌기가 바람직하다. 그 방향족 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 수산기, 니트로기, 술포기, 카르복시기, 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 아미노기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아실아미노기

및 시아노기 등을 들 수 있다. 또한, 그 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 그 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 그 치환기를 갖고 있어도 되는 아미노기 및 그 치환기를 갖고 있어도 되는 아실아미노기의 바람직한 탄소수, 갖고 있어도 되는 치환기의 예, 그 구체예는, 상기 A^{11} 이 페닐기 또는 나프틸기인 경우에 기재한 것과 동일하다. 그 중에서도, 알킬기, 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자 등의 극성이 작은 기 혹은 수소 결합성을 갖는 기가 리오토로픽 액정을 형성하는 데에 있어서의 상호 작용에 따른 회합성 향상 면에서 바람직하고, 수용화의 관점에서는 술폰기가 바람직하다. 그 방향족 탄화수소기는, 비치환이어도 되고, 이들 치환기를 1 ~ 5 개 갖고 있어도 되며, 바람직하게는 치환기를 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다.

[0077] 그 방향족 복소환기로는, 단고리 또는 2고리성 복소환에서 유래된 기가 바람직하다. 방향족 복소환기를 구성하는 탄소 이외의 원자로는, 질소 원자, 황 원자 및 산소 원자를 들 수 있는데, 질소 원자가 특히 바람직하다. 방향족 복소환기가 탄소 이외의 고리를 구성하는 원자를 복수 갖는 경우, 이들은 동일해도 되고 상이해도 된다. 방향족 복소환기로서 구체적으로는, 피리딘디일기, 퀴놀린디일기, 이소퀴놀린디일기, 벤조티아디아졸디일기, 프탈이미드디일기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 퀴놀린디일기, 이소퀴놀린디일기가 바람직하다.

[0078] 그 방향족 복소환기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 비치환 혹은 메틸아미노기 등의 아미노기, 아세틸아미노기, 아실아미노기, 니트로기, 카르복시기, 술폰기, 수산기, 시아노기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수산기, 술폰기, 카르복시기가 바람직하다. 그 방향족 복소환기는, 비치환 또는 이들 치환기를 1 ~ 5개 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 비치환 또는 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다.

[0079] $\langle R^{11}$ 및 $R^{22} \rangle$

[0080] R^{11} 및 R^{22} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. 그 알킬기, 그 페닐기 및 그 아실기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 카르복시기, 술폰기를 들 수 있다. 그 아실기는, 치환되어 있어도 되는 알킬아실, 치환되어 있어도 되는 페닐아실을 들 수 있고, 그 알킬기 및 그 페닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 카르복시기, 술폰기를 들 수 있다.

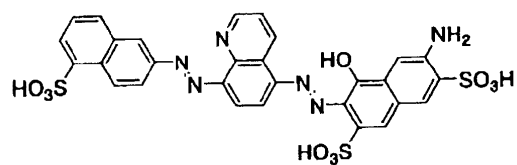
[0081] 바람직하게는, R^{11} 및 R^{22} 모두 수소 원자인 것을 들 수 있다.

[0082] 식 (I) 로 표시되는 색소의 유리산 형태로서의 구체예는, 하기 식 (1) ~ (5) 에 기재된 색소의 구체예를 들 수 있지만, 그 외에도 이하와 같은 색소를 들 수 있다.

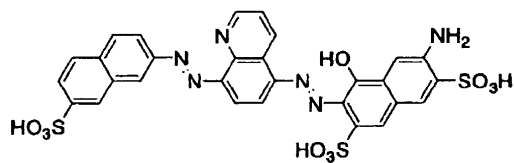
[0083]

[화학식 9]

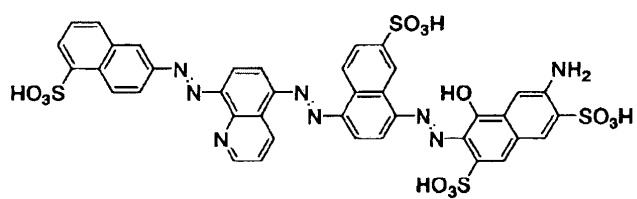
(1-21)



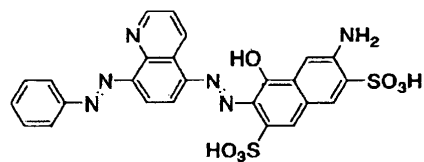
(1-22)



(1-24)



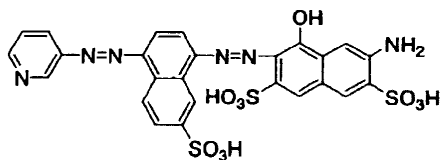
(3-34)



[0084]

[0085] [화학식 10]

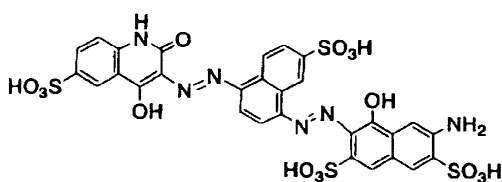
(4-24)



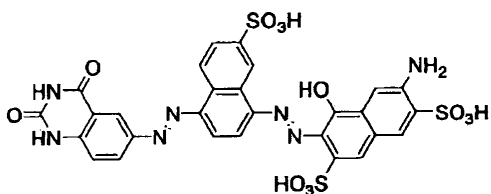
(4-25)



(4-27)



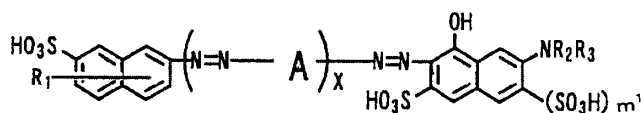
(4-28)



[0086]

[0087] 본 발명의 색소는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막용 색소로서, 유리산의 형태가 상기 식 (1)로 나타나는 아조 색소인데, 보다 구체적인 예로서, 하기 식 (1) 또는 식 (2)로 표시되는 수용성의 흑색 2색성 아조 색소를 들 수 있다.

[0088] [화학식 11]

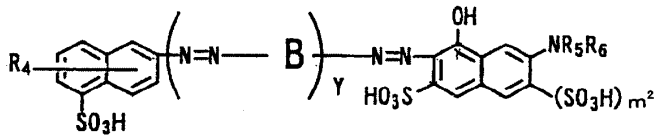


.....(1)

[0089]

[0090] [식 (1) 중, A 는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸렌기를 나타낸다. R₁ 은, 수소 원자, 수산기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다. R₂ 및 R₃ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m¹ 은 0 또는 1 을 나타낸다. X 는 1 또는 2 를 나타낸다. 또한, X 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 A 는 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0091] [화학식 12]



..... (2)

[0092]

[0093] [식 (2) 중, B 는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸렌기를 나타낸다. R₄ 는, 수소 원자, 수산기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다. R₅ 및 R₆ 은, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m² 는 0 또는 1 을 나타낸다. Y 는 1 또는 2 를 나타낸다. 또한, Y 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B 는 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0094]

식 (1) 및 식 (2) 로 표시되는 아조 색소는, 그 분자 구조에서 알 수 있는 바와 같이, 분자 장축의 양단이 나프탈렌고리로 구성되고, 또한 그 나프탈렌고리의 특정 위치에 다른 분자에 강한 인력을 주는 치환기가 배치된 구조로 되어 있기 때문에, 서로의 분자끼리 평면성에 의한 상호 작용을 가져, 분자끼리 회합 상태를 만들기 쉬운 성질을 갖고 있다.

[0095]

본 발명의 그 색소가 이러한 분자끼리의 회합 상태를 형성하기 쉬운 것은, 예를 들어 이하의 이유에 의한 것이라고 생각된다.

[0096]

(i) 각각의 색소 분자가 분자 장축의 양단에 다른 분자에 강한 인력을 주는 치환기를 갖고 있기 때문에, 서로 끌어당겨 회합 상태를 만들기 쉬워진다고 생각된다.

[0097]

(ii) 각각의 분자가 양단에 나프탈렌고리를 갖고 있기 때문에, 평면성이 높은 분자끼리 끌어당겨 회합 상태를 만들기 쉬워진다고 생각된다.

[0098]

(iii) 분자 장축의 양단에 다른 분자에 강한 인력을 주는 치환기가 특정 위치에 있기 때문에 (일단에 7 위치 또는 5 위치에 술폰기 등을 갖는 나프틸기 및 일단에 7 위치에 (치환) 아미노기를 갖는 나프틸기), 염 제조 반응 시, 상기 7 위치 또는 5 위치의 술폰기 등과 7 위치의 아미노기가 그 위치 관계에서 잘 접근할 수 있기 때문에, 강하게 끌어당기는 것 등으로 안정적으로 회합 상태를 만들기 쉬워진다고 생각된다.

[0099]

본 발명 색소는, 이 (i) ~ (iii) 의 구성에 의해 회합 상태를 만들기 쉽고, 이로써 높은 리오트로픽 액정 상태를 형성할 수 있는 것으로 생각된다.

[0100]

또한, 본 발명의 식 (1) 또는 (2) 로 표시되는 아조 색소는, 흑색이라는 것뿐만 아니라, 이 색소를 함유한 조성물은, 습식 막 형성법 특유의 프로세스, 즉, 기재 표면에 도포 등의 적층 프로세스를 거치는 것에 의해서도, 높은 분자 배향 상태를 나타낼 수 있다. 그것은, 즉, 높은 이방성을 갖는 무채색 색소막을 형성할 수 있음을 의미한다.

[0101]

지금까지, 1 종류의 2색성 색소를 사용하여 무채색인 이방성 색소막을 얻고자 하면, 색소 분자에 도입된 치환기의 입체 반발에 의해 분자 배향이 흐트러지기 쉬워 높은 2색성을 얻는 것이 곤란하였다. 그 때문에, 종래의 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막은, 복수 종의 색소의 조합에 의해 무채색인 이방성 색소막을 얻는 경우가 많이 있었다. 그러나, 본 발명의 그 색소는 상기와 같이 특정한 색소 분자 구조를 갖기 때문에, 높은 리오트로픽 액정 상태를 형성하고, 높은 분자 배향 상태를 나타낼 수 있으며, 또한 1 종류의 색소로도 흑색을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 색소를 함유한 이방성 색소막은, 높은 2색성을 나타내는 이방성 색소막으로서 기능할 수 있다.

[0102]

이하, 본 발명의 상기 식 (1) 또는 (2) 로 표시되는 아조 색소에 대하여 설명한다.

[0103]

<A 및 B>

[0104]

상기 식 (1) 또는 (2) 에 있어서, A 및 B 는, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기를 나타낸다.

[0105]

상기 식 (1) 에 있어서, X 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 2 개의 A 는 동일해도 되고 상이해도 된다.

또한, 상기 식 (2)에 있어서, Y가 2인 경우, 1분자 중에 포함되는 2개의 B는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0106] 페닐렌기로는 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하고, 나프틸렌기로는 1,4-나프틸렌기인 것이 상기 상호 작용을 나타내기 때문에 바람직하다.

[0107] 그 페닐렌기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4의 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 히드록시에틸기, 1,2-디히드록시프로필기 등)), 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등)), 치환기를 갖고 있어도 되는 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 7의 아실아미노기 (예를 들어 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등)) 등의 극성이 작은 기 혹은 수소 결합성을 갖는 기가 리오토로픽 액정을 형성하는 데에 있어서의 상호 작용에 따른 회합성 향상 면에서 바람직하다.

[0108] 상기 페닐렌기의 치환기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 구체적으로는 그 페닐렌기의 치환기로서 예시한 것이나 수산기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다.

[0109] 그 나프틸렌기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 술폰기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 등, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등))가 리오토로픽 액정을 형성하는 데에 있어서의 상호 작용에 따른 회합성 향상 면에서 바람직하다. 그 알콕시기가 가질 수 있는 치환기로는 수산기 및 알콕시기를 들 수 있다.

[0110] <R₁ 및 R₄>

[0111] 상기 식 (1) 및 (2)에 있어서의 R₁ 및 R₄는, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는, 탄소수 1 ~ 3의 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기))이다.

[0112] <R₂, R₃, R₅ 및 R₆>

[0113] 상기 식 (1) 및 (2)에 있어서의 R₂, R₃, R₅ 및 R₆은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4의 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기 등)), 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기 (아세틸기, 벤조일기 등)이다. 상기 알킬기, 페닐기 및 아실기가 가질 수 있는 치환기로는, 수산기, 카르복시기, 술폰기를 들 수 있다.

[0114] 특히 바람직하게는, 식 (1)에 있어서, R₂ 및 R₃ 중 어느 하나가 수소 원자인 것, 식 (2)에 있어서, R₅ 및 R₆ 중 어느 하나가 수소 원자인 것을 들 수 있다.

[0115] <X 및 Y>

[0116] X 및 Y는, 각각 독립적으로 1 또는 2를 나타낸다.

[0117] <m¹ 및 m²>

[0118] m¹ 및 m²는, 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

[0119] <분자량>

[0120] 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 색소의 분자량으로는, 유리산의 형태로, 통상적으로 650 이상, 통상적으로 1500 이하, 바람직하게는 1100 이하이다.

[0121] 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 색소는, 색소 구조 중, 분자 장축의 양단이 나프틸기를 갖는 것, 양단 나프틸기의 치환기 및 치환 위치 (7 또는 5 위치에 치환기를 갖는 나프틸기 및 7 위치에 아미노기를 갖는 나프틸기)가 특정되어 있음으로써, 상기와 같이 회합성이 향상되고, 높은 리오토로픽 액정 상태를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 본 발명의 색소는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막용 색소로서 적합하고, 또한 그 2색비도 높기 때문에, 그 색소를 사용한 색소 조성물을 이방성 색소막에 사용하면, 2색성이 높은 이방성 색소막을 얻을 수 있다.

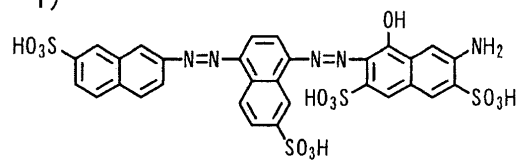
[0122] 본 발명 색소의 구체예로는, 유리산의 형태로서, 예를 들어 이하의 (1-1) ~ (1-20), (1-23), (1-25) ~ (1-

27) 에 나타내는 구조의 색소를 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.

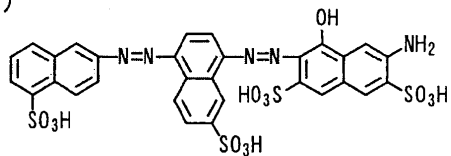
[0123]

[화학식 13]

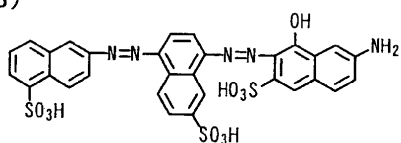
(1-1)



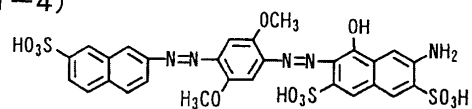
(1-2)



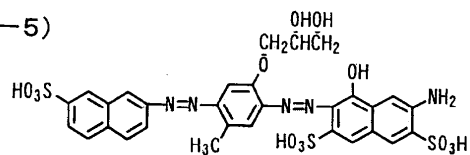
(1-3)



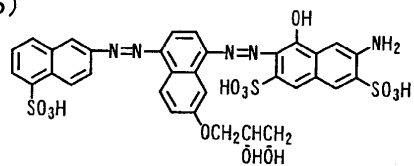
(1-4)



(1-5)



(1-6)

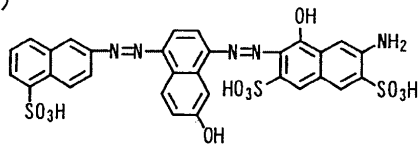


[0124]

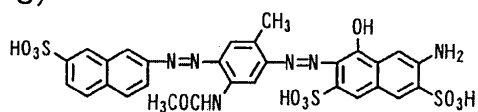
[0125]

[화학식 14]

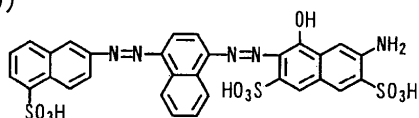
(1-7)



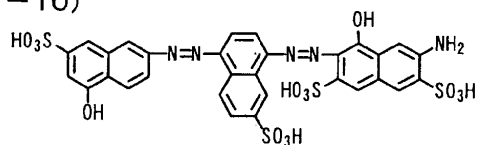
(1-8)



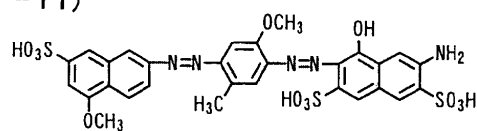
(1-9)



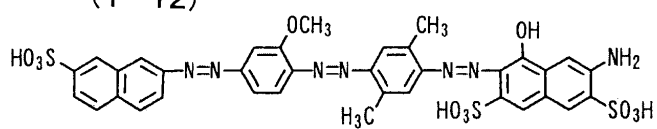
(1-10)



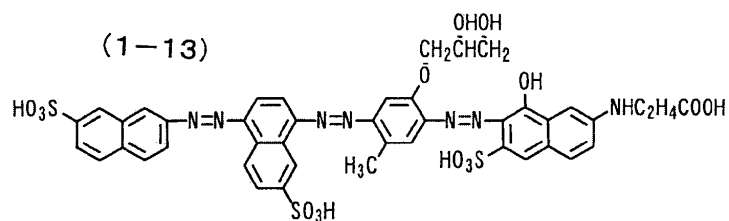
(1-11)



(1-12)



(1-13)

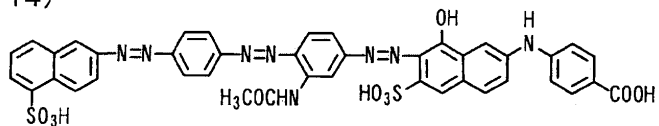


[0126]

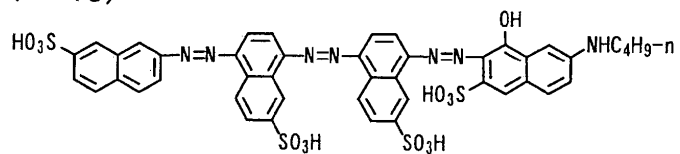
[0127]

[화학식 15]

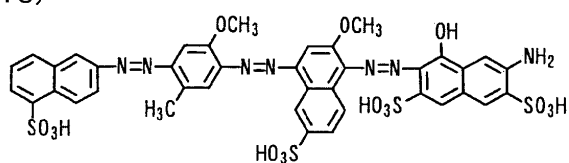
(1-14)



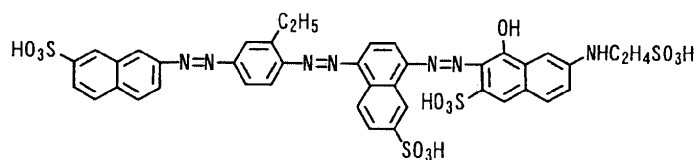
(1-15)



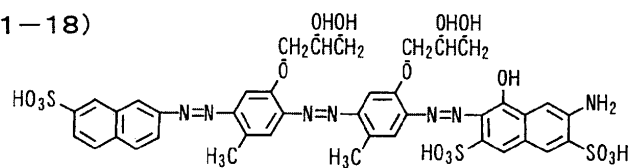
(1-16)



(1-17)



(1-18)

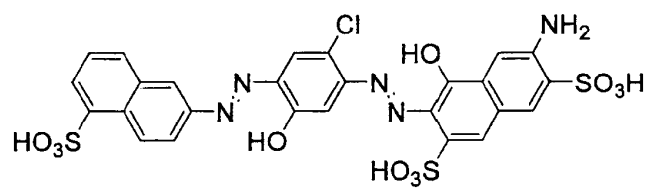


[0128]

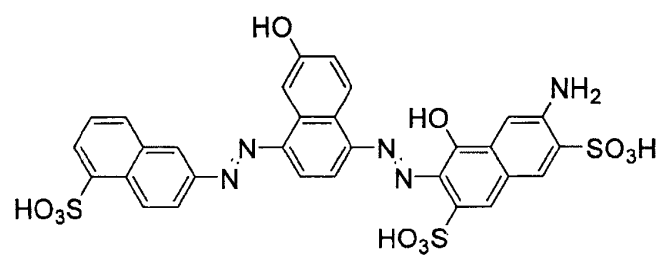
[0129]

[화학식 16]

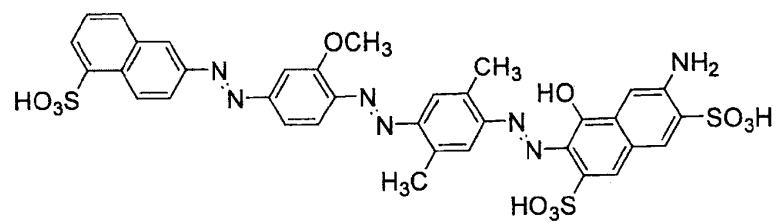
(1-19)



(1-20)



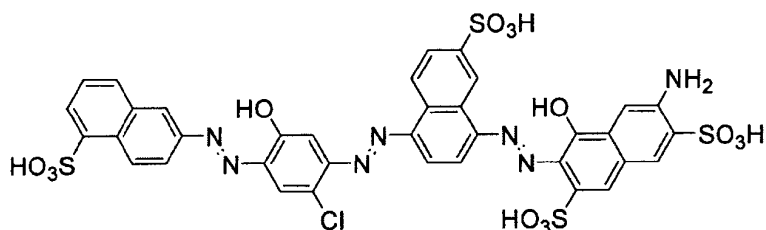
(1-23)



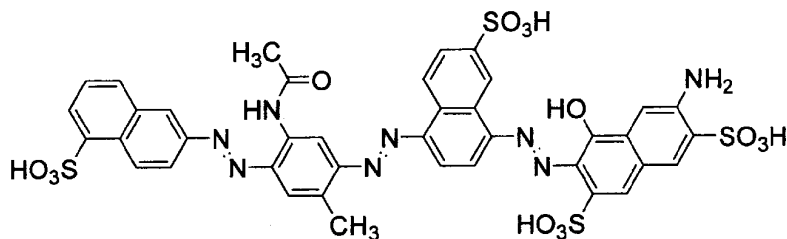
[0130]

[0131] [화학식 17]

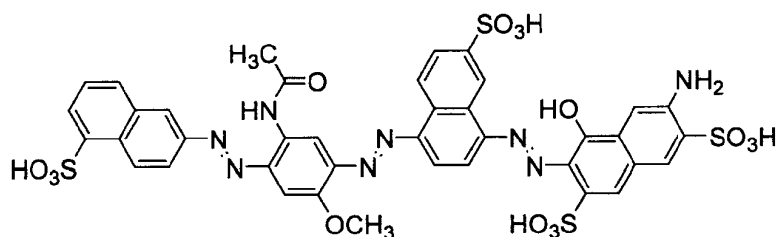
(1-25)



(1-26)



(1-27)



[0132]

[0133] 상기 식 (1) 및 (2) 로 표시되는 아조 색소는, 그 자체 주지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어 No.(1-1) 로 나타나는 색소는, 하기 (a1) 및 (b1) 의 공정으로 제조할 수 있다.

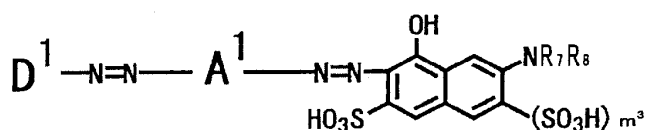
[0134] (a1) 7-아미노-2-나프탈렌술폰산(Delta 산) 과 8-아미노-2-나프탈렌술폰산(1,7-Cleves 산) 으로부터 통상적인 방법 [예를 들어, 호소다 유타카 저 「신염료 화학」 (1973년 12월 21일, 기호도 발행) 396 페이지 - 409 페이지 참조] 에 따라, 디아조화, 커플링 공정을 거쳐 모노아조 화합물을 제조한다.

[0135] (b1) 얻어진 모노아조 화합물을 동일하게 통상적인 방법에 따라 디아조화하고, 7-아미노-1-나프톨-3,6-디술폰산 (RR 산) 과 커플링 반응을 실시하여 염화나트륨으로 염색함으로써 목적하는 색소 No.(1-1) 이 얻어진다.

[0136] 특히, 상기의 식 (1-1) 로 나타나는 본 발명의 색소는, 수용액 중에서 리오토로픽 액정을 형성하기 때문에, 높은 2색성을 나타내는 이방성 색소막을 제조할 수 있고, 특히 습식 막 형성법에 적합한 유용한 색소이다.

[0137] 본 발명의 유리산의 형태가 상기 식 (1) 로 나타나는 이방성 색소막용 색소인 아조 색소로서, 다른 구체적인 예는, 하기 식 (3) 으로 표시되는 수용성의 흑색 2색성 아조 색소이다.

[0138] [화학식 18]



..... (3)

[0139]

[0140] (식 중, D^1 은 비닐기 이외의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기 또는 치

환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. A^1 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소 환기를 나타낸다. R_7 및 R_8 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m^3 은 0 또는 1 을 나타낸다)

[0141] 본 발명의 상기 식 (3) 으로 표시되는 색소는, 분자 중의 친수성기의 수에 따라서도 다르지만, 통상적으로 수용성 색소이며, 또한 통상적으로 2색성 색소이다.

[0142] $\langle D^1 \rangle$

[0143] 식 (3) 에 있어서, D^1 은 비닐기 이외의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. 이들 중, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 나프틸기인 것이 바람직하고, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기인 것이 액정성과 용해성 양자의 면에서 특히 바람직하다.

[0144] 특히 D^1 의 치환기로는 극성을 갖는 기인 것이 바람직하다. 극성을 갖는 기로는, 카르복시기, 술포기 등의 이온성 치환기, 수산기, 아미노기, 히드록시에틸기, 1,2-디히드록시프로필기, 아실아미노기, 카르바모일기 등의 수소 결합성 프로톤을 갖는 치환기, 알콕시기, 시아노기, 디알킬아미노기 등의 전기 음성도가 높은 원자 (예를 들어, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자와 같은) 를 포함하여 분극이 큰 치환기를 들 수 있다.

[0145] D^1 이, 페닐기인 경우에는, 그 페닐기는 비닐기 이외의 치환기를 가질 수 있다. 여기서, 비닐기란 비닐기, 및 비닐렌기, 비닐리덴기 등의 치환 비닐기도 포함하는 기를 의미한다.

[0146] 페닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 색소의 용해성을 향상시키기 위하여 도입되는 친수성기나 색조를 조절하기 위하여 도입되는 전자 공여성기나 전자 흡인성을 갖는 기가 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 히드록시에틸기, 1,2-디히드록시프로필기 등의 치환되어 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기) ; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등의 치환되어 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기) 를 들 수 있다.

[0147] 또한, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, 디메틸아미노기 등의 알킬아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 치환된 아미노기) ; 페닐아미노기 ; 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등의 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 7 의 아실기로 치환된 아미노기) 등의 치환되어 있어도 되는 아미노기 ; 페닐아미노 카르보닐기, 나프틸아미노카르보닐기 등의 치환되어 있어도 되는 카르바모일기 ; 카르복시기 ; 술포기 ; 수산기 ; 페닐기 ; 벤조티아졸릴기, 퀴놀릴기, 프탈이미드기 등의 방향족 복소환기 ; 불소, 염소, 브롬 등의 할로젠 원자 ; 니트로기 ; 시아노기 등을 들 수 있다. 이들 치환기 중, 바람직하게는 술포기, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 카르바모일기, 메틸기, 메톡시기, 염소 원자이다.

[0148] 상기 치환기는, 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로는 수산기, 술포기, 알콕시기, 알킬기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0149] 그 페닐기는 이들 치환기를 1 ~ 5 개 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다.

[0150] D^1 이, 나프틸기인 경우에는, 그 나프틸기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 나프틸기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 용해성을 향상시키기 위하여 도입되는 친수성기나 색조를 조절하기 위하여 도입되는 전자 공여성기나 전자 흡인성을 갖는 기가 바람직하다. 구체적으로는, 상기 페닐기가 가질 수 있는 치환기와 동종의 기를 들 수 있고, 치환되어 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기), 치환되어 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기), 치환되어 있어도 되는 아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 7 의 알킬기 혹은 알콕시기, 탄소수 2 ~ 7 의 아실기로 치환되어 있어도 되는 아미노기), 카르복시기, 술포기, 수산기 및 시아노기를 들 수 있다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 아미노기의 치환기로는, 그 나프틸기의 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.

[0151] 그 나프틸기는 이들 치환기를 1 ~ 4 개 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다. 또한, 상기 예시한 치환기 중 바람직하게는 술포기, 수산기, 카르복시기이다.

[0152] D^1 이 나프틸기인 경우에는, 1-나프틸기, 2-나프틸기 혹은 3-나프틸기를 들 수 있는데, 2-나프틸기 또는 3-나프

틸기인 것이 액정성 발현의 농도 저하를 위하여 더욱 바람직하다.

- [0153] D^1 이, 1-나프틸기인 경우에는, 나프틸기의 3 위치, 4 위치, 6 위치 혹은 8 위치에 치환기를 갖고 있는 것이 액정성 발현을 위하여 바람직하고, 특히 술포기, 카르복시기, 시아노기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 식 (3) 에 있어서, D^1 이 3,6-디술포-8-히드록시나프틸기인 경우, R_7 및 R_8 이 수소 원자이고, $m^3 = 0$ 인 경우는 없다.
- [0154] D^1 이 2-나프틸기인 경우에는, 나프틸기의 1, 4, 5, 6, 7, 8 위치에 치환기를 갖고 있는 것이 액정성 발현을 위하여 바람직하고, 특히 5 위치 혹은 7 위치에 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 특히 술포기를 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0155] D^1 이 3-나프틸기인 경우에는, 나프틸기의 6 위치에 치환기를 갖고 있는 것이 액정성 발현을 위하여 바람직하고, 특히 술포기를 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0156] D^1 이 방향족 복소환기인 경우, 그 방향족 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 방향족 복소환기의 헤테로 원자로, 질소 원자, 황 원자 등을 들 수 있는데, 질소 원자를 갖는 방향족 복소환기가 액정성 발현의 농도 저하를 위하여 바람직하다. 방향족 복소환기로서 구체적으로는, 피리딜기, 퀴놀릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 피리딜기이다.
- [0157] 방향족 복소환기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 용해성을 향상시키기 위하여 도입되는 친수성기나 색조를 조절하기 위하여 도입되는 전자 공여성기나 전자 흡인성을 갖는 기가 바람직하다. 구체적으로는, 술포기, 카르복시기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기), 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기), 치환되어 있어도 되는 아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 7 의 알킬기 혹은 알콕시기 등으로 치환되어 있어도 되는 아미노기), 시아노기 등을 들 수 있다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 아미노기의 치환기로는, 그 방향족 복소환기의 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0158] 그 방향족 복소환기는, 이들 치환기를 1 ~ 4 개 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다. 또한, 상기 예시한 치환기 중 바람직하게는 술포기, 카르복시기이다.
- [0159] $\langle A^1 \rangle$
- [0160] 상기 식 (3) 에 있어서, A^1 은 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 방향족 탄화수소기로는, 구체적으로는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기를 들 수 있다.
- [0161] 페닐렌기로는 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하고, 나프틸렌기로는 1,4-나프틸렌기인 것이 상기 상호 작용을 나타내기 때문에 바람직하다.
- [0162] A^1 이 페닐렌기인 경우, 그 페닐렌기가 가질 수 있는 치환기로는, 극성이 작은 기, 혹은, 수소 결합성을 갖는 기가 리오토로픽 액정을 형성하는 데에 있어서의 상호 작용에 따른 회합성 향상 면에서 바람직하다.
- [0163] 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 히드록시에틸기, 1,2-디히드록시프로필기 등의 치환되어 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기); 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등의 치환되어 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기); 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등의 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 7 의 아실기로 치환된 아미노기) 등의 치환되어 있어도 되는 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0164] 그 페닐렌기는, 이들 치환기를 1 ~ 4 개 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다.
- [0165] 상기 페닐렌기의 치환기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 구체적으로는 그 페닐렌기의 치환기로서 예시한 것이나 수산기 등을 들 수 있다.
- [0166] A^1 이 나프틸렌기인 경우, 그 나프틸렌기가 가질 수 있는 치환기로는, 수산기, 술포기, 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기 등, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등)) 가 리오토로픽 액정을 형성하는 데에 있어서의 상호 작용에 따른 회합성 향상

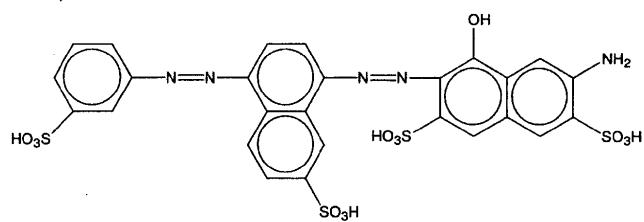
면에서 바람직하다.

- [0167] 상기 나프틸렌기의 치환기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 구체적으로는 그 나프틸렌기의 치환기로서 예시한 것이나 수산기 등을 들 수 있다.
- [0168] 그 나프틸렌기는 이들 치환기를 1 ~ 4 개 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 1 ~ 2 개 갖고 있는 것이다.
- [0169] <R₇ 및 R₈>
- [0170] 상기 식 (3) 에 있어서, R₇ 및 R₈ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기), 페닐기, 아세틸기, 벤조일기 등의 아실기이다. 이들 알킬기, 페닐기 및 아실기가 가질 수 있는 치환기로는, 수산기, 카르복시기, 술폰기 등을 들 수 있다.
- [0171] 특히 바람직하게는, 식 (3) 에 있어서, R₇ 및 R₈ 의 적어도 어느 하나가 수소 원자인 것을 들 수 있다.
- [0172] 상기 식 (3) 에 있어서, m³ 은 0 또는 1 을 나타낸다.
- [0173] 본 발명의 상기 식 (3) 으로 표시되는 색소의 분자량으로는, 유리산의 형태로, 통상적으로 450 이상, 통상적으로 1500 이하, 바람직하게는 1100 이하이다.
- [0174] 상기 식 (3) 으로 표시되는 색소는, 통상적으로, 색조가 흑색으로 높은 리오토로픽 액정 상태를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 식 (3) 으로 표시되는 본 발명의 색소는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소 막용 색소로서 적합하고, 또한 파장 분산성이 낮으며, 그 2색비도 높기 때문에, 그 색소를 사용하여 높은 분자배향도를 나타내는 이방성 색소막을 얻을 수 있다. 따라서, 그 색소를 사용한 색소 조성물을 이방성 색소막에 사용하면, 편광 특성이 높은 이방성 색소막을 얻을 수 있다.
- [0175] 본 발명의 식 (3) 으로 표시되는 색소의 유리산의 형태로의 구체예로는, 예를 들어 이하의 (3-1) ~ (3-33), (3-35) ~ (3-59) 에 나타내는 구조의 색소를 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.

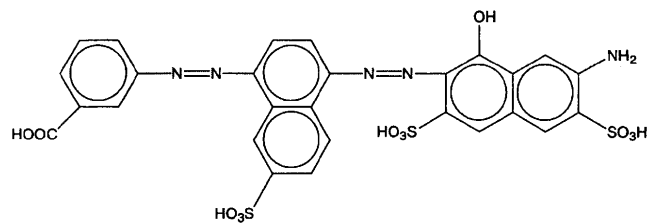
[0176]

[화학식 19]

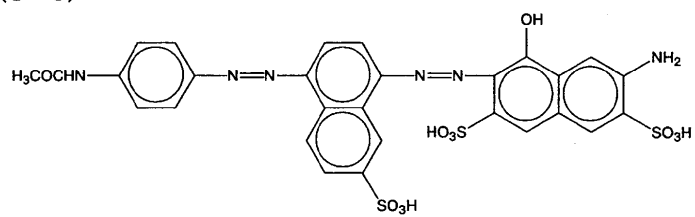
(3-1)



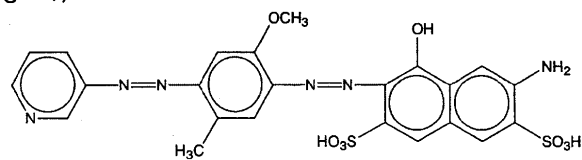
(3-2)



(3-3)



(3-4)

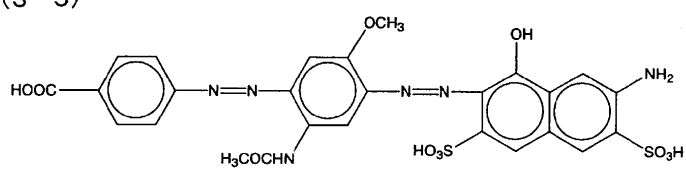


[0177]

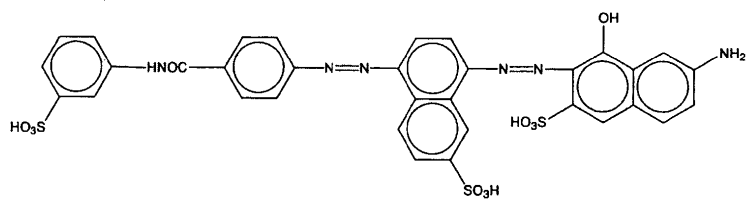
[0178]

[화학식 20]

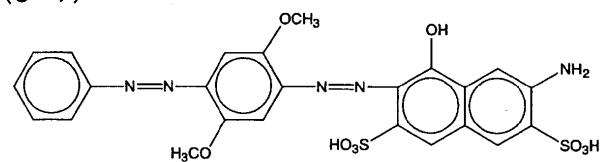
(3-5)



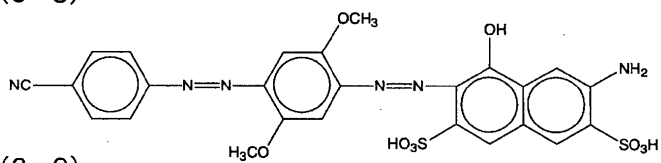
(3-6)



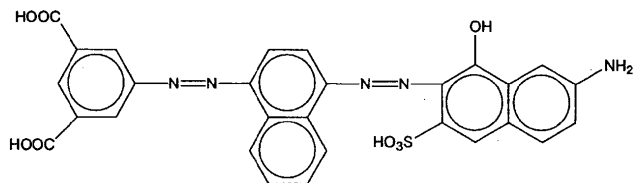
(3-7)



(3-8)



(3-9)

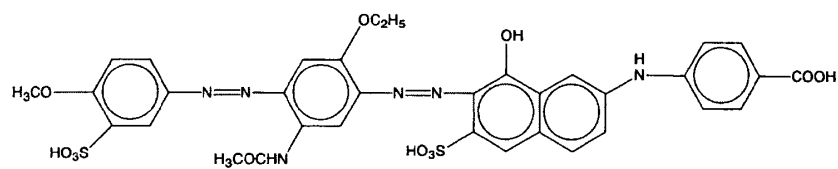


[0179]

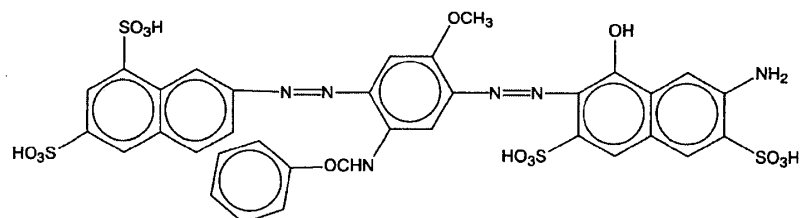
[0180]

[화학식 21]

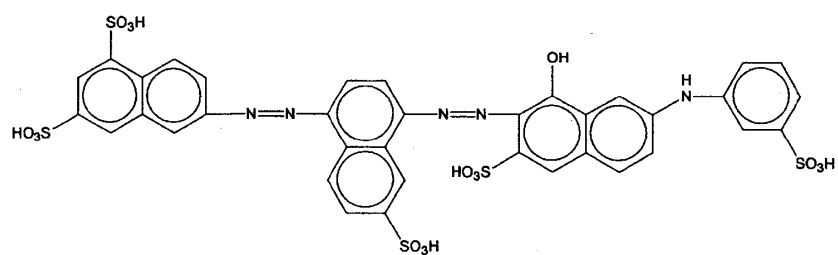
(3-10)



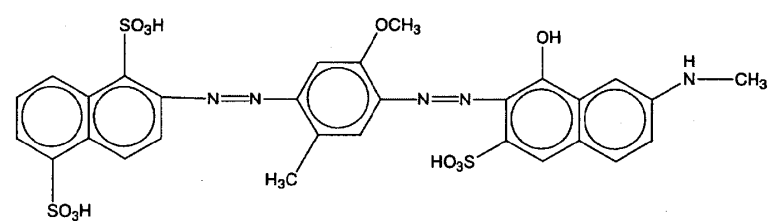
(3-11)



(3-12)



(3-13)

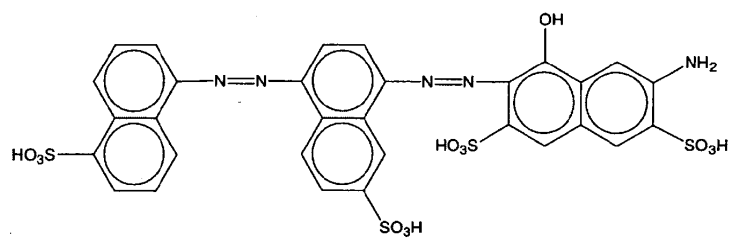


[0181]

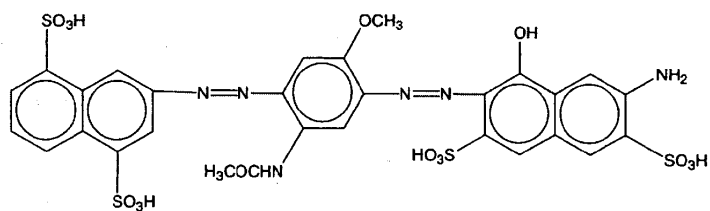
[0182]

[화학식 22]

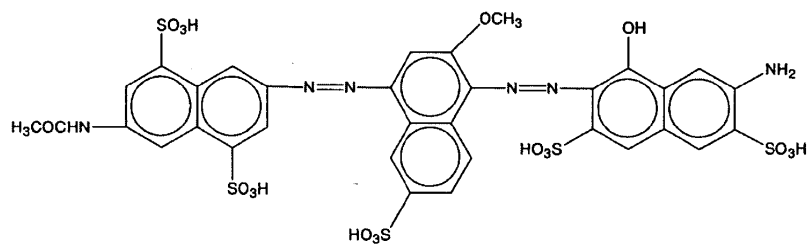
(3-14)



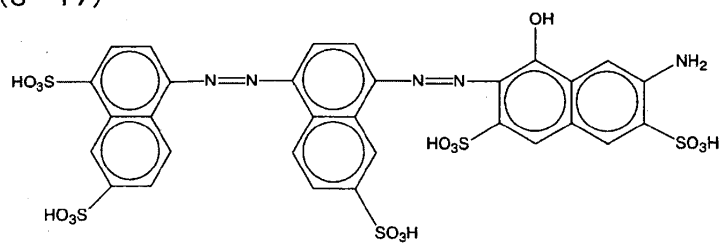
(3-15)



(3-16)



(3-17)

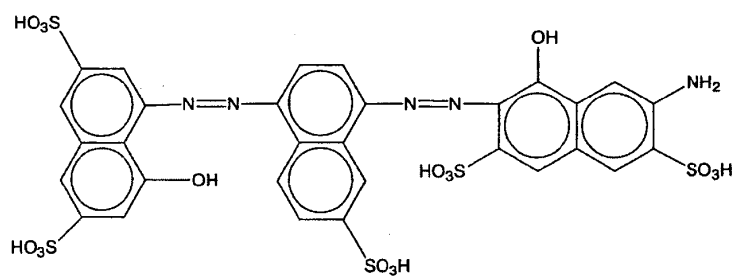


[0183]

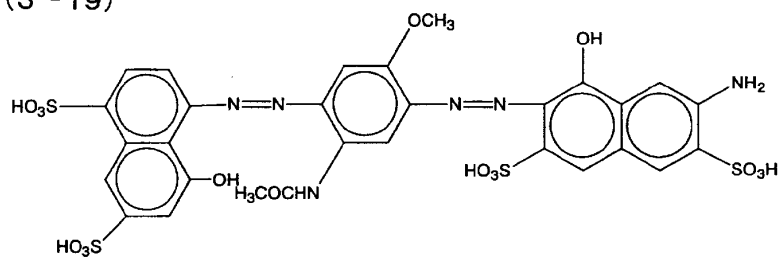
[0184]

[화학식 23]

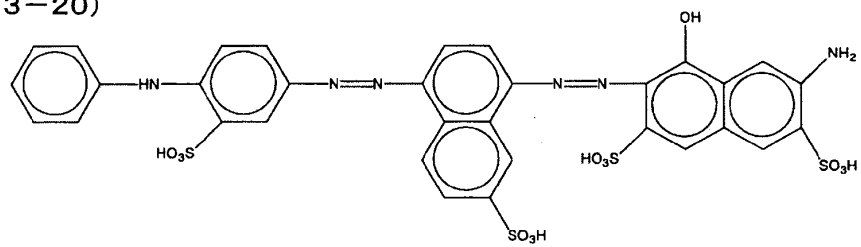
(3-18)



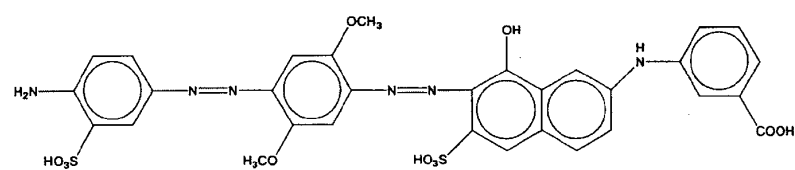
(3-19)



(3-20)



(3-21)

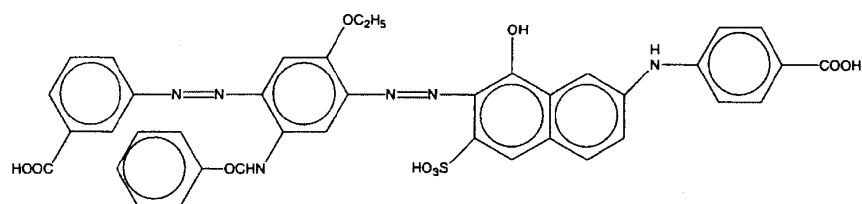


[0185]

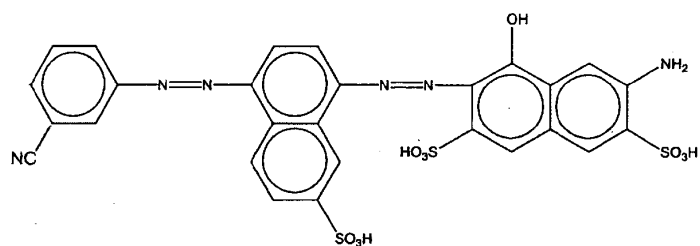
[0186]

[화학식 24]

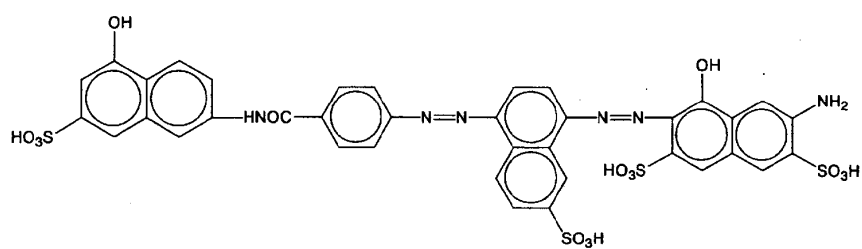
(3-22)



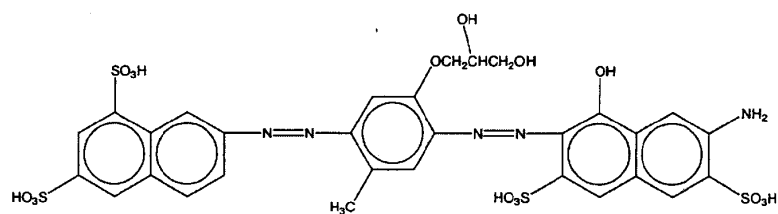
(3-23)



(3-24)



(3-25)

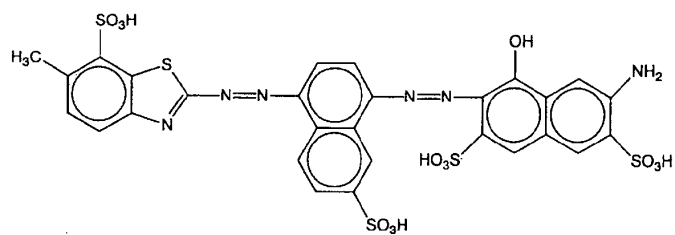


[0187]

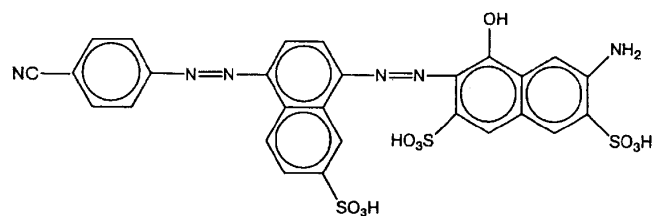
[0188]

[화학식 25]

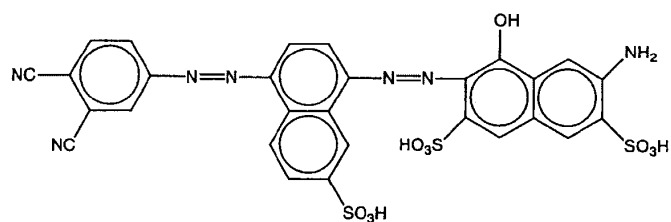
(3-26)



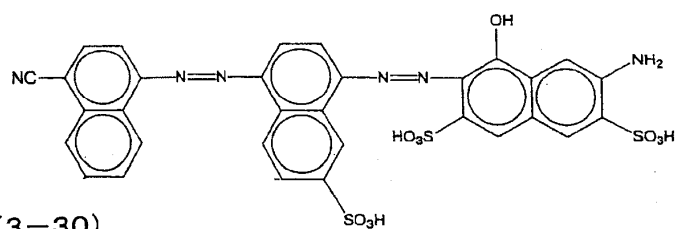
(3-27)



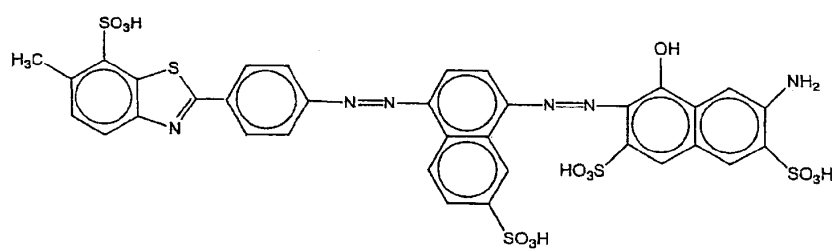
(3-28)



(3-29)



(3-30)

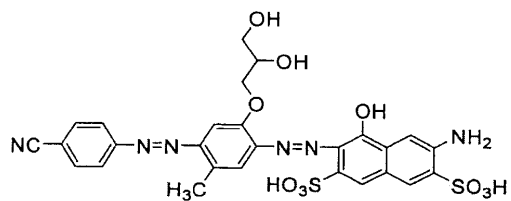


[0189]

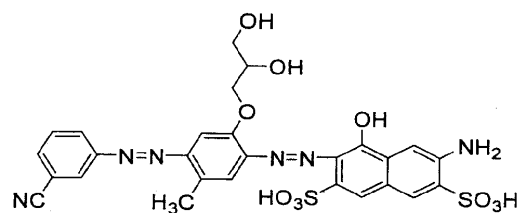
[0190]

[화학식 26]

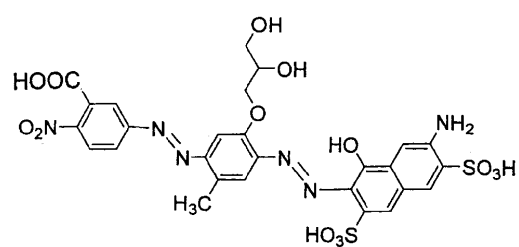
(3-31)



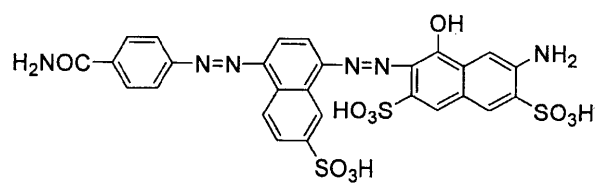
(3-32)



(3-33)



(3-35)



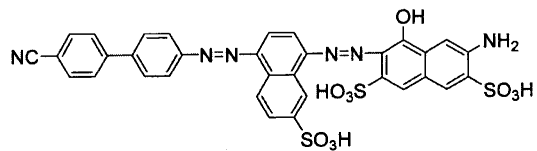
[0191]

[0192] [화학식 27]

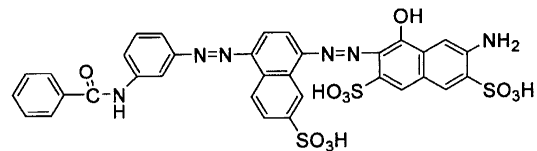
(3-36)



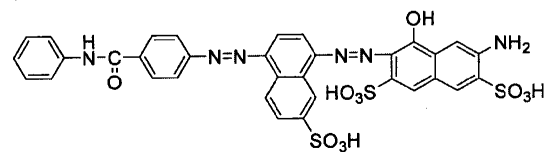
(3-37)



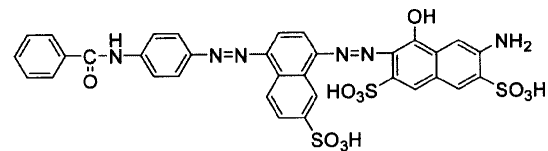
(3-38)



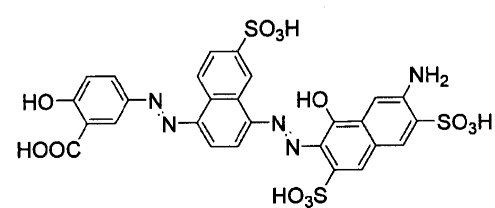
(3-39)



(3-40)



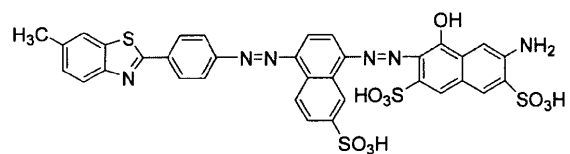
(3-41)



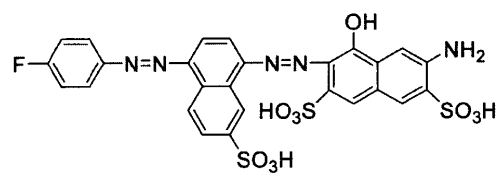
[0193]

[0194] [화학식 28]

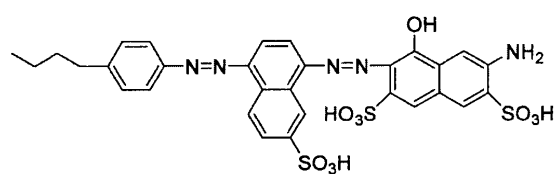
(3-42)



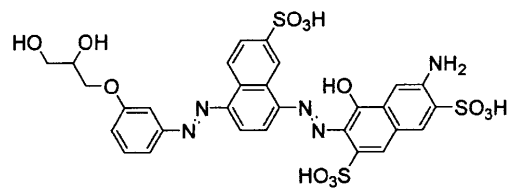
(3-43)



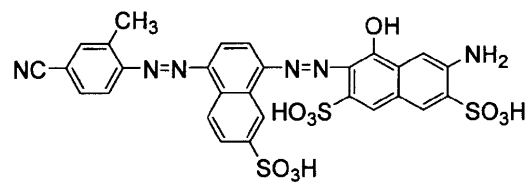
(3-44)



(3-45)



(3-46)

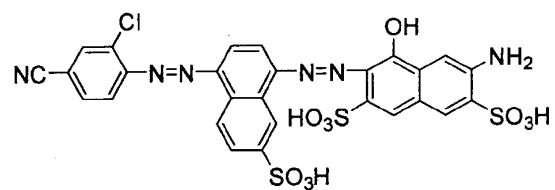


[0195]

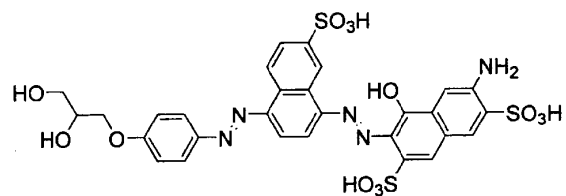
[0196]

[화학식 29]

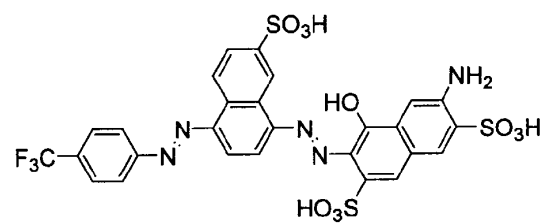
(3-47)



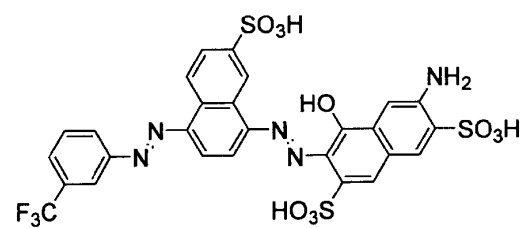
(3-48)



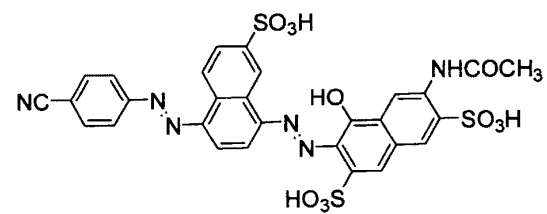
(3-49)



(3-50)



(3-51)

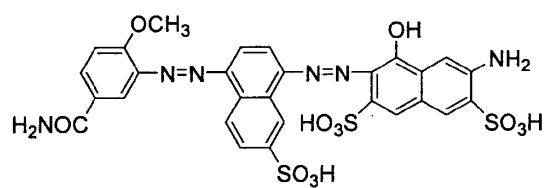


[0197]

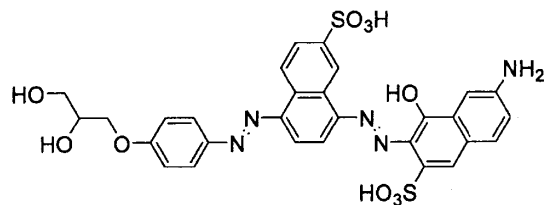
[0198]

[화학식 30]

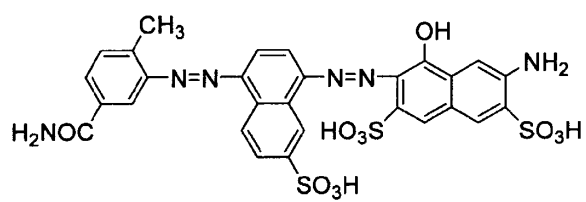
(3-52)



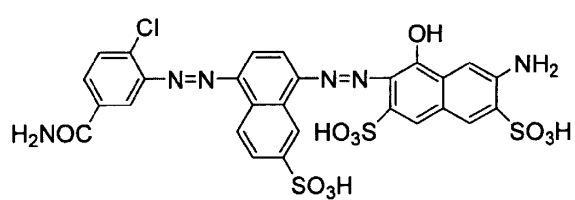
(3-53)



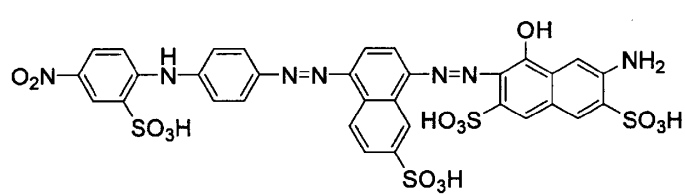
(3-54)



(3-55)



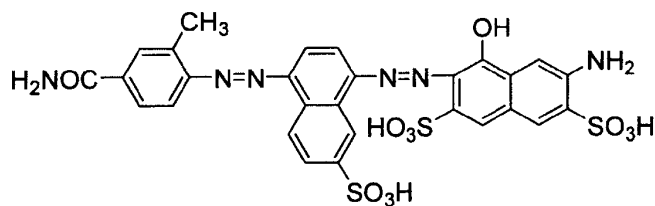
(3-56)



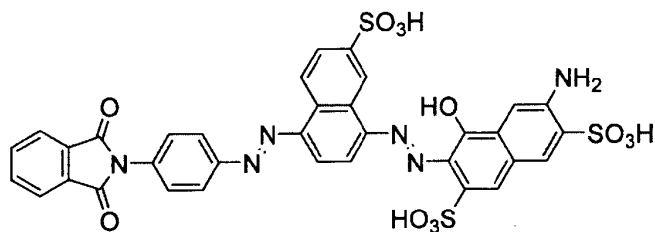
[0199]

[0200] [화학식 31]

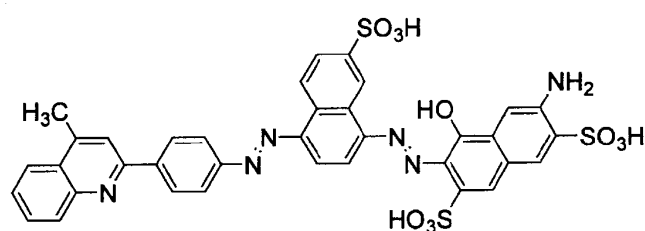
(3-57)



(3-58)



(3-59)



[0201]

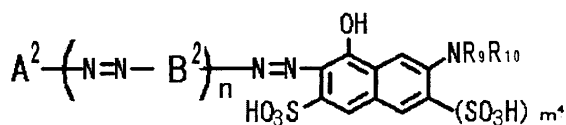
[0202] 상기 식 (3) 으로 표시되는 아조 색소는, 그 자체 주지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 색소 No.(3-1) 로 나타나는 색소는, 하기 (a3) 및 (b3) 공정에서 제조할 수 있다.

[0203] (a3) 3-아미노벤젠술포산(메타닐산) 과 8-아미노-2-나프탈렌술포산(1,7-Cleves 산) 으로부터 통상적인 방법 [예를 들어, 호소다 유타카 저 「신염료 화학」 (1973년 12월 21일, 기호도 발행) 396 페이지 409 페이지 참조] 에 따라, 디아조화, 커플링 공정을 거쳐 모노아조 화합물을 제조한다.

[0204] (b3) 얻어진 모노아조 화합물을 동일하게 통상적인 방법에 따라 디아조화되고, 7-아미노-1-나프톨-3,6-디술포산(RR 산) 과 커플링 반응을 실시하여 염화나트륨으로 염석함으로써 목적하는 색소 No.(3-1) 이 얻어진다. 얻어진 색소는 필요에 따라 정제 처리를 실시해도 된다.

[0205] 본 발명의 유리산의 형태가 상기 식 (I) 로 나타나는 이방성 색소막용 색소인 아조 색소로서, 또 다른 구체적인 예는, 하기 식 (4) 로 표시되는 수용성의 흑색 2색성 아조 색소이다.

[0206] [화학식 32]

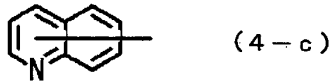
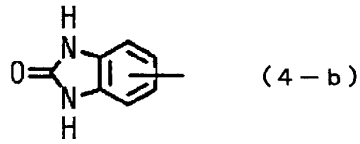
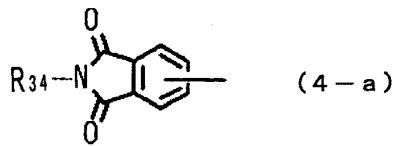


....(4)

[0207]

[0208] [식 (4) 중, A² 는 하기 식 (4-a), (4-b) 또는 (4-c) 중 어느 한 기를 나타낸다. 그 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0209] [화학식 33]



[0210]

[0211] (식 중, R_{34} 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다)

[0212] B^2 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m 는 0 또는 1 을 나타내고, n 은 1 또는 2 를 나타낸다.

[0213] 또한, n 이 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0214] 그 아조 색소는, 식 (4) 의 A^2 에서 알 수 있는 바와 같이, 분자 말단에 수소 결합성 등을 갖는 특수한 구조로 구성되어, 분자끼리 회합 상태를 만들기 쉬운 성질을 갖고 있다. 이로써 높은 리오토로픽 액정 상태를 형성할 수 있는 것으로 생각된다.

[0215] 또한, 그 아조 색소의 상당수는 흑색이고, 또한, 이 색소를 함유한 조성물은, 습식 막 형성법 특유의 프로세스, 즉, 기재 표면에 도포 등의 적층 프로세스를 거치는 것에 의해서도, 높은 분자 배향 상태를 나타낼 수 있다. 그것은, 즉, 높은 이방성을 갖는 무채색 색소막을 형성할 수 있음을 의미한다.

[0216] 종래의 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막은, 복수 종의 색소의 조합에 의해 무채색인 이방성 색소막을 얻는 경우가 많이 있었지만, 본 발명의 그 아조 색소는 상기와 같이 특정한 색소 분자 구조를 갖기 때문에, 높은 리오토로픽 액정 상태를 형성하고, 높은 분자 배향 상태를 나타낼 수 있으며, 또한 1 종류의 색소로도 통상적으로 흑색을 나타낼 수 있다. 따라서, 그 아조 색소를 함유한 이방성 색소막은, 높은 2색성을 나타내는 이방성 색소막으로서 기능할 수 있다.

[0217] 이하, 본 발명의 상기 식 (4) 로 표시되는 아조 색소에 대하여 설명한다.

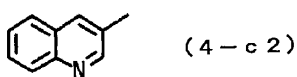
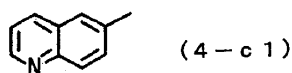
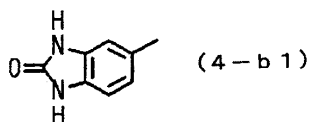
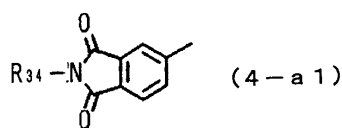
[0218] $\langle A^2 \rangle$

[0219] 식 (4) 중, A^2 는 상기의 (4-a), (4-b) 또는 (4-c) 중 어느 한 기를 나타낸다. 식 중의 R_{34} 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다. 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기) 의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 1-히드록시에틸기 등을 들 수 있다. 그 알킬기 및 그 페닐기의 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 수산기, 니트로기, 술포기, 카르복시기, 할로젠 원자, 아미노기, 메틸아미노기 등의 아미노기, 아미드기 및 시아노기 등을 들 수 있다.

[0220] 또한, (4-a), (4-b) 또는 (4-c) 로 표시되는 기는, 각각 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로는, 수산기, 술포기, 카르복시기, 메틸기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 비치환 또는 술포기가 치환되어 있는 것인데, 가장 바람직하게는 비치환이다.

[0221] A^2 는 특히 이하의 (4-a1), (4-b1), (4-c1) 또는 (4-c2) 중 어느 한 기인 것이 보다 양호한 2색성을 나타내기 때문에 바람직하다.

[0222] [화학식 34]



[0223]

[0224] 식 중, R_{34} 는 식 (4) 에 있어서와 동일 의미이다. (4-a1), (4-b1), (4-c1) 또는 (4-c2) 는, (4-a), (4-b) 또는 (4-c) 와 동일하게 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로는, 수산기, 술포기, 카르복시기, 메틸기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 비치환 또는 술포기가 치환되는 것이지만, 가장 바람직하게는 비치환이다.

[0225] $\langle B^2 \rangle$

[0226] B^2 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. m^4 가 2 인 경우, 1 분자 내에 복수 존재하는 B^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0227] 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 페닐렌기, 나프틸렌기 등의 2 개 기가 바람직하다.

[0228] 또한, 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 2 개의 방향족 복소환기로서 구체적으로는, 퀴놀린디일기, 이소퀴놀린디일기 등의 2 개 기가 바람직하다. 특히, 페닐렌기, 나프틸렌기, 퀴놀린디일기가 바람직하다.

[0229] 그 페닐렌기로는 1,4-페닐렌기, 그 나프틸렌기로는 1,4-나프틸렌기, 그 퀴놀린디일기로는 5,8-퀴놀린디일기, 그 이소퀴놀린디일기로는 5,8-이소퀴놀린디일기가 색소끼리 상호 작용을 나타내기 때문에 바람직하다.

[0230] 그 방향족 탄화수소기 및 그 방향족 복소환기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 히드록시에틸기, 1,2-디히드록시프로필기 등)), 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등)), 치환기를 갖고 있어도 되는 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 7 의 아실아미노기 (예를 들어 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등)), 수산기 및 술포기 등을 들 수 있다.

[0231] 또한, 이들 치환기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 상기 치환기로서 예시한 기를 들 수 있다.

[0232] 특히, B^2 가 페닐렌기인 경우에는, 치환기로는, 알킬기, 알콕시기 또는 아실아미노기 등의 극성이 작은 기 혹은 수소 결합성을 갖는 기가 리오토톱릭 액정을 형성하는 데에 있어서의 상호 작용에 따른 회합성 향상 면에서 바람직하다. 알킬기, 알콕시기 또는 아실아미노기의 구체예나 바람직한 예는, 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 치환기로서 기재한 바와 동일하다. 또한, 그 알킬기, 알콕시기 또는 아실아미노기는 각각 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 치환기로서 예시한 기를 들 수 있다.

[0233] 또한, B^2 가 나프틸렌기인 경우에는, 치환기로는, 수산기, 술포기, 또는 알콕시기가 리오토로픽 액정을 형성하는 데에 있어서의 상호 작용에 따른 회합성 향상 면에서 바람직하다. 알콕시기의 구체예나 바람직한 예는, 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 치환기로서 기재한 바와 동일하다. 또한, 그 알콕시기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 치환기로서 예시한 기를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 수산기 또는 알콕시기이다.

[0234] 또한, B^2 가 퀴놀린디일기 혹은 이소퀴놀린디일기인 경우에는, 치환기로는 나프틸렌기와 동일하고, 특히 바람직하게는 비치환 또는 카르복시기가 치환되어 있는 것이다.

[0235] $\langle R_9$ 및 $R_{10} \rangle$

[0236] 식 (4) 에 있어서 R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기 등)), 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기 (예를 들어, 아세틸기, 벤조일기) 이다.

[0237] 특히, R_9 및 R_{10} 이 수소 원자인 아미노기, R_9 가 수소 원자 및 R_{10} 이 알킬기인 알킬아미노기, R_9 가 수소 원자 및 R_{10} 이 페닐기인 아릴아미노기 등이 바람직하다. 특히 바람직하게는, R_9 및 R_{10} 의 모두가 수소 원자인 것을 들 수 있다.

[0238] 그 알킬기, 그 페닐기 및 그 아실기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 카르복시기, 술포기를 들 수 있다.

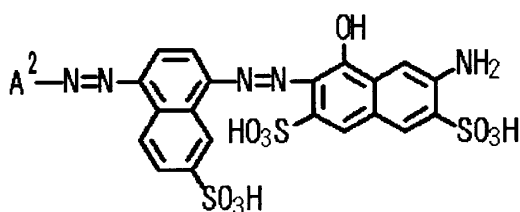
[0239] $\langle n$ 및 $m^4 \rangle$

[0240] m^4 는 0 또는 1 을 나타내고, n 은 1 또는 2 를 나타낸다. 본 발명의 아조 색소는, 통상적으로 디스아조 색소 또는 트리스아조 색소이다.

[0241] <식 (4-A)>

[0242] 본 발명의 식 (4) 로 표시되는 색소는, 특히 하기 식 (4-A) 로 표시되는 색소인 것이 바람직하다.

[0243] [화학식 35]



..... (4-A)

[0244]

[0245] 식 (4-A) 중, A^2 는 식 (4) 와 동일 의미이다.

[0246] <분자량>

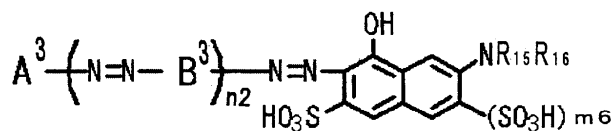
[0247] 식 (4) 로 표시되는 색소의 분자량으로는, 유리산의 형태로, 650 이상이 바람직하고, 1500 이하가 바람직하며, 1100 이하가 더욱 바람직하다.

[0248] 식 (4) 로 표시되는 색소는, 색소 구조 중, 분자 말단에 수소 결합성 등을 갖는 구조가 특정되어 있음으로써, 상기와 같이 회합성이 향상되고, 높은 리오토로픽 액정 상태를 형성할 수 있다. 따라서, 식 (4) 로 표시되는 본 발명의 색소는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막용 색소로서 적합하고, 또한 그 2색비도 높기 때문에, 그 색소를 함유하는 조성물을 이방성 색소막에 사용하면, 2색성이 높은 이방성 색소막을 얻을 수 있다.

[0249] 또한, 식 (4) 로 표시되는 색소는 통상적으로 수용성 색소이다.

[0250] 본 발명은, 유리산의 형태가 하기 식 (6) 으로 표시되는 아조 색소를 포함한다.

[0251] [화학식 36]

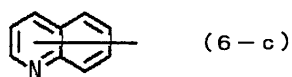
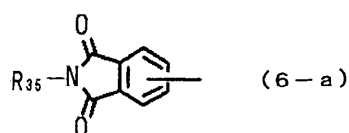


.....(6)

[0252]

[0253] [식 (6) 중, A^3 은 하기 식 (6-a), (6-b) 또는 (6-c) 중 어느 한 기를 나타낸다. 그 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0254] [화학식 37]



[0255]

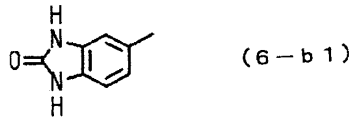
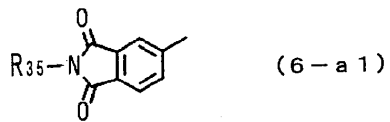
[0256] (식 중, R_{35} 는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다)

[0257] B^3 은 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. R_{15} 및 R_{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기를 나타낸다. m^6 은 0 또는 1 을 나타내고, $n2$ 는 1 또는 2 를 나타낸다.

[0258] 또한, $n2$ 가 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B^3 은 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0259] 상기 식 (6) 에 있어서, A^3 은 하기 식 (6-a1), (6-b1), (6-c1) 또는 (6-c2) 중 어느 한 기인 것이 더욱 바람직하다. 그 기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0260] [화학식 38]



[0261]

[0262] (식 중, R₃₅ 는 식 (6) 에 있어서와 동일 의미이다)

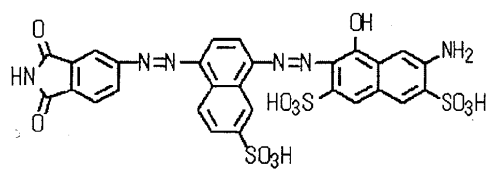
[0263] 식 (6) 에 있어서의 A³, B³, R₁₅ 및 R₁₆ 은, 각각 상기 식 (4) 에 있어서의 A², B², R₉ 및 R₁₀ 과 동일 의미이다.
또한, R₃₅ 는 상기 식 (4) 에 있어서의 R₃₄ 와 동일 의미이다.

[0264] 본 발명의 상기 식 (4) 및 (6) 으로 표시되는 색소의 구체예로는, 유리산의 형태로서, 예를 들어 이하의 (4-1) ~ (4-23), (4-26), (4-29) ~ (4-33) 에 나타내는 구조의 색소를 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
또한, (4-15) 에 있어서의 C₃H₇-n 은 n-프로필기를 나타낸다.

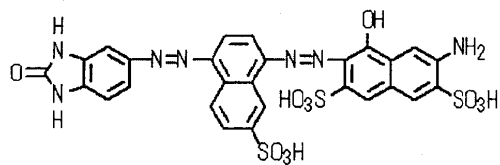
[0265]

[화학식 39]

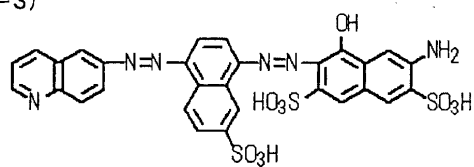
(4-1)



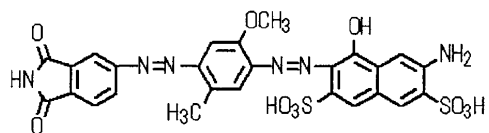
(4-2)



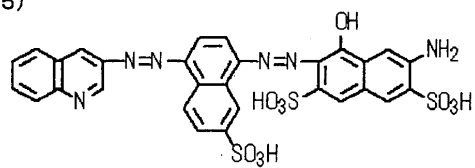
(4-3)



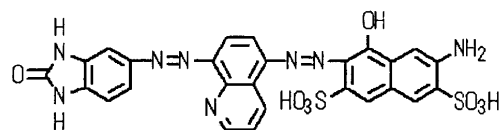
(4-4)



(4-5)



(4-6)

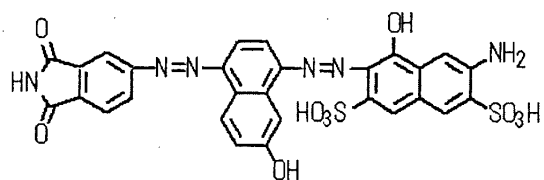


[0266]

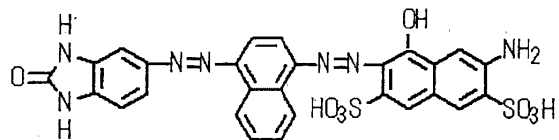
[0267]

[화학식 40]

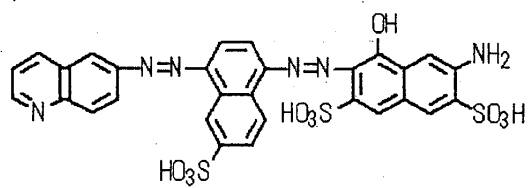
(4-7)



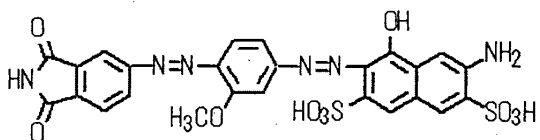
(4-8)



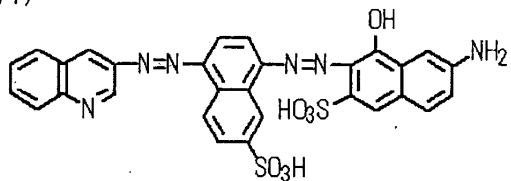
(4-9)



(4-10)



(4-11)

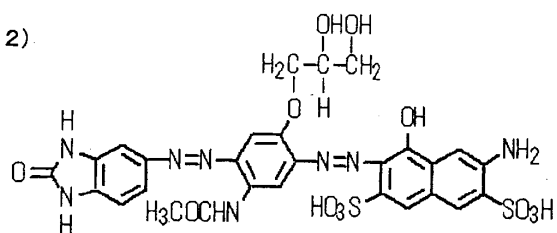


[0268]

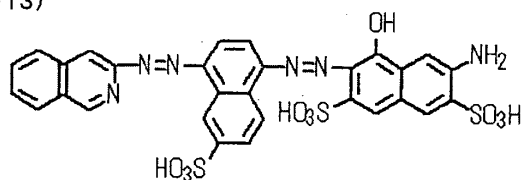
[0269]

[화학식 41]

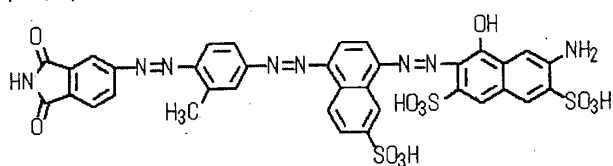
(4-12)



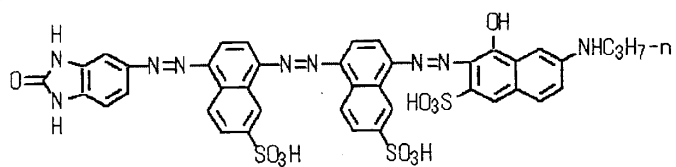
(4-13)



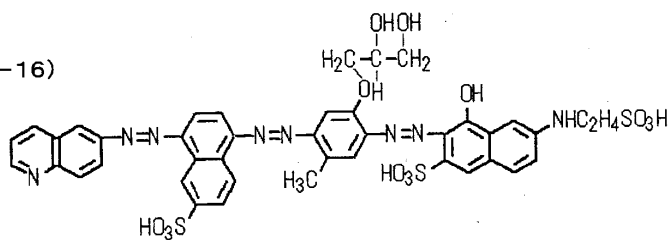
(4-14)



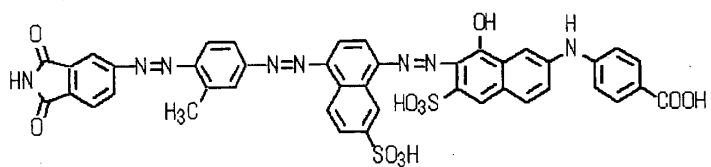
(4-15)



(4-16)



(4-17)

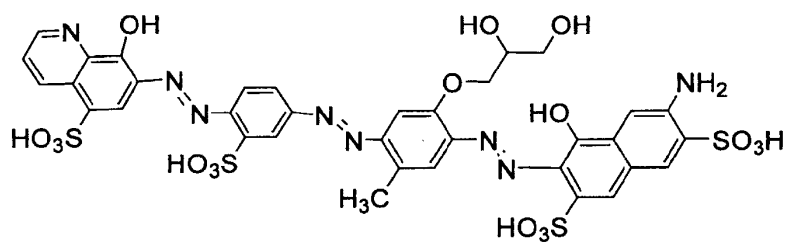


[0270]

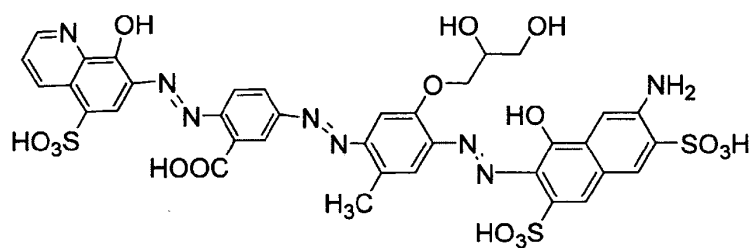
[0271]

[화학식 42]

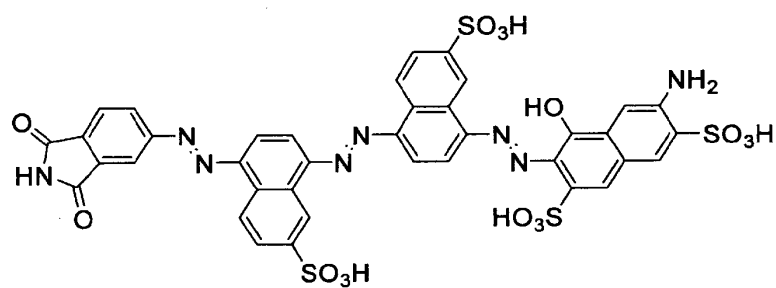
(4-18)



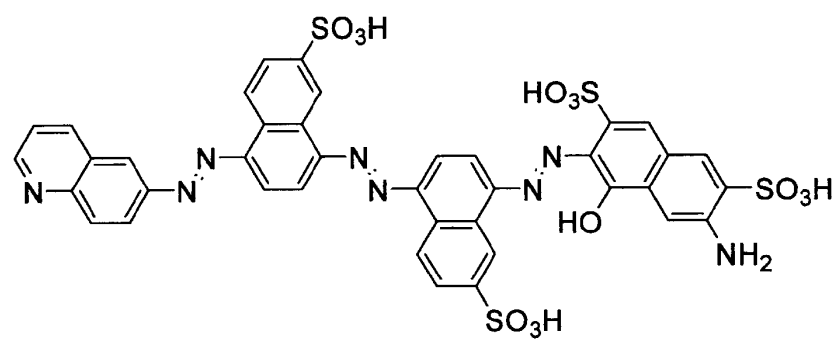
(4-19)



(4-20)



(4-21)

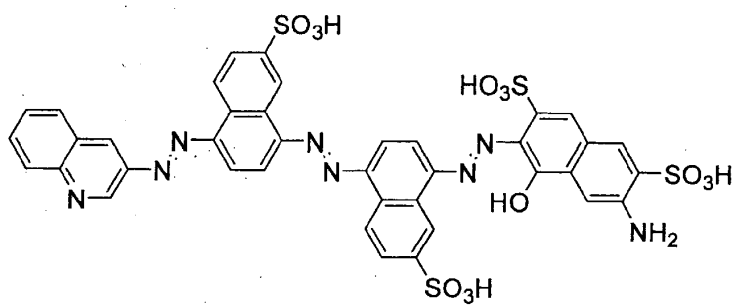


[0272]

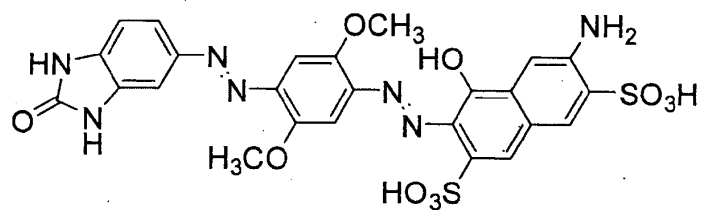
[0273]

[화학식 43]

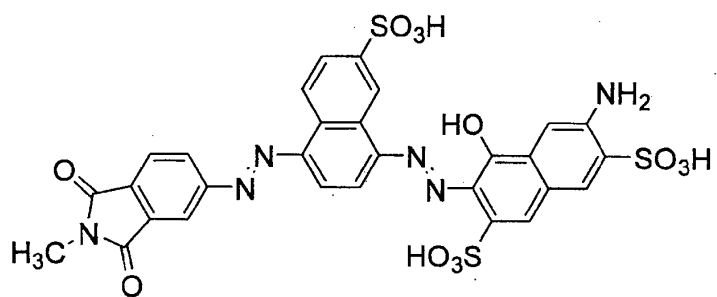
(4-22)



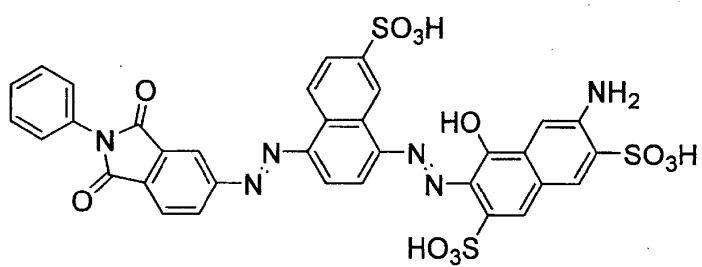
(4-23)



(4-26)



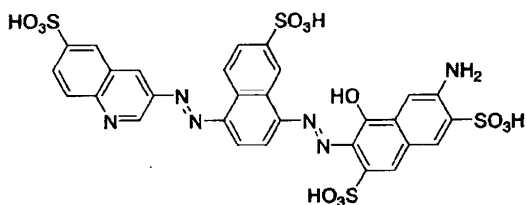
(4-29)



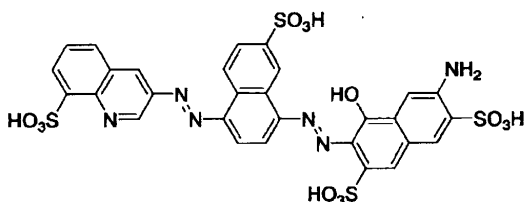
[0274]

[0275] [화학식 44]

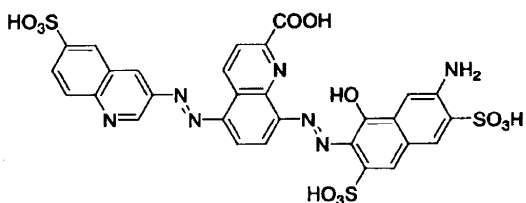
(4-30)



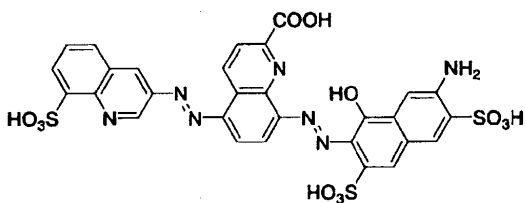
(4-31)



(4-32)



(4-33)



[0276]

[0277] 식 (4) 로 표시되는 아조 색소는, 그 자체 주지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어 No.(4-1) 로 나타나는 색소는, 하기 (a4) 및 (b4) 공정으로 제조할 수 있다.

[0278] (a4) 4-아미노프탈이미드와 8-아미노-2-나프탈렌술포산(1,7-Cleves 산) 으로부터 통상적인 방법 [예를 들어, 호소다 유타카 저 「신염료 화학」(1973년 12월 21일, 기호도 발행) 396 페이지, 409 페이지 참조] 에 따라, 디아조화, 커플링 공정을 거쳐 모노아조 화합물을 제조한다.

[0279] (b4) 얻어진 모노아조 화합물을 동일하게 통상적인 방법에 따라 디아조화하고, 7-아미노-1-나프톨-3,6-디술포산(RR 산) 과 커플링 반응을 실시하여 염화나트륨으로 염색함으로써 목적하는 색소 No.(4-1) 이 얻어진다.

[0280] 특히, 상기의 식 (4-A) 로 나타나는 본 발명의 색소는, 수용액 중에서 리오토로픽 액정을 형성하기 때문에, 높은 2색성을 나타내는 이방성 색소막을 제조할 수 있고, 특히 습식 막 형성법에 적합한 유용한 색소이다.

[0281] <자극 순도>

[0282] 상기 식 (I), 구체적으로는 식 (1) ~ (5) 로 표시되는 본 발명의 색소는, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 이방성 색소막용 색소로서, 흑색을 나타내는 것이 바람직한데, 그 중에서도 이방성 색소막용으로서 자극 순도 0 ~ 18%, 바람직하게는 0 ~ 12% 의 색소인 것이 특히 바람직하다. 즉, 자극 순도 0 ~ 18% 의 색소를 사용하면, 특히, 상이한 색소 분자를 혼합함에 따른 분자 배향의 흐트러짐이 없어 높은 2색성을 나타낼 수 있다.

본 발명에 있어서는, 자극 순도 0% 이상, 18% 이하의 색소이면 바람직한데, 보다 바람직하게는 12% 이하, 더욱 바람직하게는 9% 이하, 가장 바람직하게는 6% 이하이다.

[0283] 또한, 이방성 색소막도 자극 순도가 0% 이상, 18% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12% 이하, 더욱 바람직하게는 9% 이하, 가장 바람직하게는 6% 이하이다.

[0284] 여기서, 자극 순도란, 색도도에서 표준 광의 색도 좌표 N 과 구한 색소의 색도 좌표 C 를 직선으로 연결하고,

그 연장의 스펙트럼 궤적과의 교점에 대응하는 파장을 주파장으로 하여, 각 점의 비율에서 산출한다. 색도 좌표 C 는, 물에 색소를 첨가하여 색소 수용액으로 하고, 이 수용액의 가시광 투과율을 분광 광도계로 측정하고, CIE1964 XYZ 표색계, D65 표준 광원하에서의 색도 xy 를 산출하여 얻을 수 있다.

- [0285] 본 발명에서 말하는 색소의 자극 순도란, 색소를 물에 첨가하여 색소 수용액으로서 측정, 산출된 것을 말하고, 이방성 색소막의 자극 순도란, 이방성 색소막용 조성물을 기재에 도포하여 막을 형성시켜 측정, 산출된 것을 말한다.
- [0286] 또한, 그 산출법으로는, 일본 색채 학회편 「신편 색채 과학 핸드북」 재단법인 도쿄 대학 출판회, 1989년 11월 25일 (제 2 회 개정) 발행, 104 페이지 ~ 105 페이지 등에 기재된 공지된 방법에 따라 구할 수 있다.
- [0287] 본 발명에서 사용되는 색소는 상기 식 (I), 구체적으로는 식 (1) ~ (4) 그리고 식 (5) 로 나타나는 바와 같은 유리산형인 채로 사용해도 되고, 산기의 일부가 염형을 취하고 있는 것이어도 된다. 또한, 염형의 색소와 유리산형의 색소가 혼재되어 있어도 된다. 또한, 제조시에 염형으로 얻어진 경우에는 그대로 사용해도 되고, 원하는 염형으로 변환시켜도 된다. 염형의 교환 방법으로는, 공지된 방법을 임의로 사용할 수 있으며, 예를 들어 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0288] 1) 염형으로 얻어진 색소의 수용액에 염산 등의 강산을 첨가하고, 색소를 유리산의 형태로 산석시킨 후, 원하는 반대 이온을 갖는 알칼리 용액 (예를 들어 수산화리튬 수용액) 으로 색소 산성기를 중화시켜 염 교환하는 방법.
- [0289] 2) 염형으로 얻어진 색소의 수용액에 원하는 반대 이온을 갖는 대과잉의 중성염 (예를 들어 염화리튬) 을 첨가하여, 염석 케이크의 형태로 염 교환을 실시하는 방법.
- [0290] 3) 염형으로 얻어진 색소의 수용액을 강산성 양이온 교환 수지로 처리하고, 색소를 유리산의 형태로 산석시킨 후, 원하는 반대 이온을 갖는 알칼리 용액 (예를 들어 수산화리튬 수용액) 으로 색소 산성기를 중화시켜 염 교환하는 방법.
- [0291] 4) 미리 원하는 반대 이온을 갖는 알칼리 용액 (예를 들어 수산화리튬 수용액) 으로 처리한 강산성 양이온 교환 수지에, 염형으로 얻어진 색소의 수용액을 작용시켜 염 교환을 실시하는 방법.
- [0292] 또한, 본 발명에서 사용되는 색소는, 여기서 산성기가 유리산형을 취하는지 염형을 취하는지는 색소의 pKa 와 색소 수용액의 pH 에 의존한다.
- [0293] 상기 염형의 예로는, Na, Li, K 등의 알칼리 금속의 염, 알킬기 혹은 히드록시알킬기로 치환되어 있어도 되는 암모늄의 염, 또는 유기 아민의 염을 들 수 있다.
- [0294] 유기 아민의 예로서, 탄소수 1 ~ 6 의 저급 알킬아민, 히드록시 치환된 탄소수 1 ~ 6 의 저급 알킬아민, 카르복시 치환된 탄소수 1 ~ 6 의 저급 알킬아민 등을 들 수 있다. 이들 염형의 경우, 그 종류는 1 종류에 한정되지 않고 복수 중 혼재되어 있어도 된다.
- [0295] 본 발명의 이방성 색소막용 조성물은, 식 (I), 구체적으로는 식 (1) ~ (4), 그리고 식 (5) 로 표시되는 색소 및 용제를 함유한다. 조성물 중에 있어서, 이들의 각 식으로 표시되는 색소를 단독으로 사용할 수 있지만, 각 식에 기재된 색소끼리, 혹은 상이한 식으로 표시되는 색소끼리, 나아가 배향을 저하시키지 않을 정도로 다른 색소와 혼합하여 사용할 수 있다. 이로써, 각종 색상을 갖는 이방성 색소막을 제조할 수 있다.
- [0296] 배합용으로서 바람직한 색소의 예로는, 예를 들어 C.I.Direct Yellow 12, C.I.Direct Yellow 34, C.I.Direct Yellow 86, C.I.Direct Yellow 142, C.I.Direct Yellow 132, C.I.Acid Yellow 25, C.I.Direct Orange 39, C.I.Direct Orange 72, C.I.Direct Orange 79, C.I.Acid Orange 28, 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.Acid Red 37, C.I.Direct Violet 9, C.I.Direct Violet 35, C.I.Direct Violet 48, C.I.Direct Violet 57, C.I.Direct Blue 1, C.I.Direct Blue 67, C.I.Direct Blue 83, C.I.Direct Blue 90, C.I.Direct Green 42, C.I.Direct Green 51, C.I.Direct Green 59 등을 들 수 있다.
- [0297] 본 발명의 이방성 색소막용 조성물에 사용되는 용제로는, 물, 물혼화성이 있는 유기 용제, 혹은 이들의 혼합물이 적합하다. 유기 용제의 구체예로는, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등의 글리콜류, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류 등의 단독 또는 2 종 이상의 혼합 용제를 들 수 있다.
- [0298] 색소를 용해하는 경우의 농도로는, 색소의 용해성이나 리오토로픽 액정 상태 등의 회합 상태의 형성 농도에도

의존하지만, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 그리고, 바람직하게는 30 중량% 이하, 보다 바람직하게는 25 중량% 이하, 특히 바람직하게는 20 중량% 이하이다.

[0299] 또한, 본 발명의 이방성 색소막용 조성물은, 기재에 대한 젖음성, 도포성을 향상시키기 위하여, 필요에 따라 계면 활성제 등의 첨가제를 첨가할 수 있다. 계면 활성제로는, 음이온계, 양이온계, 비이온계 모두 사용할 수 있다. 그 첨가 농도는 통상적으로 0.05 중량% 이상, 0.5 중량% 이하가 바람직하다.

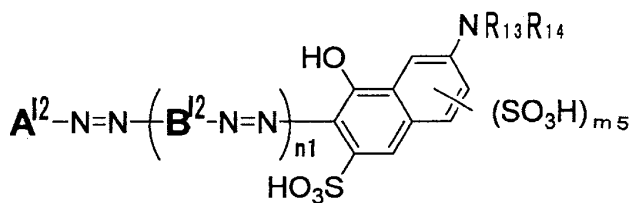
[0300] 본 발명의 이방성 색소막은, 상기 식 (I), 구체적으로는 식 (1) ~ (4), 그리고 식 (5) 로 표시되는 본 발명의 색소를 함유하는 습식 제막법으로 형성된 이방성 색소막이다. 통상적으로, 본 발명의 이방성 색소막은, 상기 본 발명의 이방성 색소막용 조성물을 사용하여 기관 상에 습식 제막법에 의해 형성함으로써 얻어진다.

[0301] 상기 설명한 바와 같이, 상기 식 (I), 구체적으로는, 식 (1) ~ (5) 로 표시되는 아조 색소는, 특정한 색소 구조를 갖기 때문에 높은 리오트로픽 액정 상태를 형성하고, 높은 분자 배향 상태를 나타낼 수 있으며, 높은 2색성을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 이방성 색소막은, 높은 2색성을 나타내는 유용한 색소막이다.

[0302] 본 발명의 이방성 색소막은 높은 2색비를 나타내지만, 2색비는 9 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12 이상, 특히 바람직하게는 15 이상인 것이 사용된다.

[0303] 본 발명의 이방성 색소막으로서, 유리산의 형태가 하기 식 (5) 로 표시되는 색소를 함유하는 습식 막 형성법으로 형성되는 이방성 색소막으로서, 2색비가 40 이상인 이방성 색소막을 들 수 있다.

[0304] [화학식 45]



..... (5)

[0305]

[0306] [식 중, A¹² 는 치환기를 갖고 있어도 되고 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. B¹² 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. R₁₃ 및 R₁₄ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타낸다. m⁵ 는 0 또는 1 을 나타낸다. n₁ 은 1 또는 2 를 나타낸다. 또한, n₁ 이 2 인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 B¹² 는 동일해도 되고 상이해도 된다]

[0307] <A¹²>

[0308] 식 (5) 중, A¹² 는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환기를 나타내는데, 그 방향족 탄화수소기로는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있고, 방향족 복소환기로는, 헤테로 원자로서 질소 원자, 황 원자를 함유하는 방향족 복소환기, 예를 들어 피리딜기, 퀴놀릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 프탈이미드릴기, 퀴놀로닐기 등을 들 수 있다.

[0309] 이들 기가 가질 수 있는 치환기로는, 색소의 용해성을 향상시키기 위하여 도입되는 친수성기나 색조를 조절하기 위하여 도입되는 전자 공여성기나 전자 흡인성을 갖는 기가 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 히드록시에틸기, 1,2-디히드록시프로필기 등의 치환되어 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기); 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기, 히드록시에톡시기, 1,2-디히드록시프로폭시기 등의 치환되어 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기) 를 들 수 있다.

[0310] 또한, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, 디메틸아미노기 등의 알킬아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 치환된 아미노기); 페닐아미노기; 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등의 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 7 의 아실기로 치환된 아미노기) 등의 치환되어 있어도 되는 아미노기; 페닐아미노

카르보닐기, 나프틸아미노카르보닐기 등의 치환 카르바모일기 ; 카르복시기 ; 술포기 ; 수산기 ; 시아노기 ; 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 이들의 치환기 중, 바람직하게는 술포기, 수산기, 카르복시기, 시아노기, 카르바모일기, 메톡시기, 메틸기, 염소 원자이다.

[0311] 상기 알킬기, 알콕시기, 페닐기 및 나프틸기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로는 수산기, 술포기, 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0312] <B¹²>

[0313] B¹² 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소환기를 나타내는데, 그 2 개의 방향족 탄화수소기로는, 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있고, 또한 2 개의 방향족 복소환기로는, 헥테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 방향족 복소환기, 예를 들어 퀴놀린디일기, 이소퀴놀린디일기 등을 들 수 있다. 이들 기가 가질 수 있는 치환기로는, 상기 A¹² 로 표시되는 기가 가질 수 있는 치환기와 동종의 기를 들 수 있다.

[0314] <R₁₃ 및 R₁₄>

[0315] R₁₃ 및 R₁₄ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 (예를 들어 메틸기, 에틸기 등)), 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아실기 (예를 들어 아세틸기, 벤조일기 등) 이다.

[0316] 특히, R₁₃ 및 R₁₄ 가 수소 원자인 아미노기, R₁₃ 이 수소 원자 및 R₁₄ 가 알킬기인 알킬아미노기, R₁₃ 이 수소 원자 및 R₁₄ 가 페닐기인 아릴아미노기 등이 바람직하다. 그 알킬기 및 그 페닐기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 카르복시기, 술포기를 들 수 있다.

[0317] 또한, 식 (5) 로 표시되는 색소의 구체예로는, 상기 식 (1) ~ (4) 의 구체예로서 예시한 것을 들 수 있다.

[0318] 본 발명에 있어서의 습식 막 형성법에 따른 이방성 색소막의 제조에는, 상기 이방성 색소막용 조성물을 조제 후, 유리판 등의 각종 기재에 도포하고, 색소를 배향, 적층하여 얻는 방법 등 공지된 방법이 채용된다.

[0319] 구체적으로 습식 막 형성법으로는, 하라자키 유지 저 「코팅 공업」 아사쿠라 서점, 1971년 3월 20일 발행, 253 페이지 내지 277 페이지나 이치무라 쿠니히로 감수 「분자 협조 재료의 창제와 응용」 시엠시 출판, 1998년 3월 3일 발행, 118 페이지 내지 149 페이지 등에 기재된 공지된 방법이나, 예를 들어, 미리 배향 처리를 실시한 기재 상에, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 바 코트법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 프리스팬 코트법, 다이 코트법 등으로 도포하는 것을 들 수 있다.

[0320] 도포시의 온도는, 바람직하게는 0℃ 이상, 80℃ 이하, 습도는 바람직하게는 10%RH 이상, 80%RH 이하 정도이다. 건조시의 온도는 바람직하게는 0℃ 이상, 120℃ 이하, 습도는 바람직하게는 10%RH 이상, 80%RH 이하 정도이다.

[0321] 본 발명에 사용되는 기재로서, 유리나 트리아세테이트, 아크릴, 폴리에스테르, 트리아세틸셀룰로오스 또는 우레탄계 필름 등을 들 수 있다. 또한, 이 기재 표면에는, 2색성 색소의 배향 방향을 제어하기 위하여, 「액정 편광」 마루젠, 2000년 10월 30일 발행, 226 페이지 내지 239 페이지 등에 기재된 공지된 방법에 따라 배향 처리층을 실시해도 된다.

[0322] 이러한 방법으로 제조된 이방성 색소막은 기계적 강도가 낮은 경우도 있기 때문에, 필요에 따라 보호층을 형성하여 사용한다. 이 보호층은, 예를 들어, 트리아세테이트, 아크릴, 폴리에스테르, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스 또는 우레탄계 필름 등의 투명한 고분자막에 의해 라미네이션하여 형성되어 실용에 제공한다.

[0323] 또한, 본 발명의 이방성 색소막을 LCD 나 OLED 등의 각종 표시 소자에 편광 필터 등으로서 사용하는 경우에는, 이들 표시 소자를 구성하는 전극 기관 등에 직접 색소막을 형성하거나 색소막을 형성한 기재를 이들 표시 소자의 구성 부재에 사용할 수 있다.

[0324] 상기 방법 등으로 기재 상에 이방성 색소막을 형성하는 경우, 통상적으로 건조 후의 막두께로 바람직하게는 50 nm 이상, 더욱 바람직하게는 100nm 이상, 그리고, 바람직하게는 50μm 이하, 더욱 바람직하게는 1μm 이하이다.

[0325] 본 발명의 이방성 색소막은, 광흡수의 이방성을 이용하여 직선 편광, 원 편광, 타원 편광 등을 얻는 편광막으로

서 기능한다. 또한, 막형성 프로세스와 기재나 색소를 함유하는 조성물의 선택에 따라, 굴절 이방성이나 전도 이방성 등의 각종 이방막 형성으로서 기능화가 가능해져, 여러 종류의 다양한 용도에 사용할 수 있는 편광 소자로 할 수 있다.

- [0326] 본 발명의 이방성 색소막을 기재 상에 형성하여 편광 소자로서 사용하는 경우, 형성된 이방성 색소막 자체를 사용해도 된다. 또한, 상기와 같은 보호층 외에, 점착층 혹은 반사 방지층, 배향막, 위상차 필름으로서의 기능, 휘도 향상 필름으로서의 기능, 반사 필름으로서의 기능, 반투과 반사 필름으로서의 기능, 확산 필름으로서의 기능, 광학 보상 필름으로서의 기능 등의 광학 기능을 갖는 층 등, 여러 가지 기능을 갖는 층을 습식 막 형성법 등에 의해 적층 형성하여 적층체로서 사용해도 된다.
- [0327] 이들 광학 기능을 갖는 층은, 예를 들어 이하와 같은 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0328] 위상차 필름으로서의 기능을 갖는 층은, 예를 들어, 일본 특허공보 제2841377호, 일본 특허공보 제3094113호 등에 기재된 연신 처리를 하거나, 일본 특허공보 제3168850호 등에 기재된 처리를 함으로써 형성할 수 있다.
- [0329] 또한, 휘도 향상 필름으로서의 기능을 갖는 층은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-169025호나 일본 공개특허공보 2003-29030호에 기재되어 있는 바와 같은 방법으로 미세 구멍을 형성하는 것, 혹은, 선택 반사의 중심 파장이 상이한 2 층 이상의 콜레스테릭 액정층을 중첩시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0330] 반사 필름 또는 반투과 반사 필름으로서의 기능을 갖는 층은, 증착이나 스퍼터링 등으로 얻어진 금속 박막을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0331] 확산 필름으로서의 기능을 갖는 층은, 상기의 보호층에 미립자를 포함하는 수지 용액을 코팅함으로써 형성할 수 있다.
- [0332] 또한, 위상차 필름이나 광학 보상 필름으로서의 기능을 갖는 층은, 디스코틱 액정성 화합물 등의 액정성 화합물을 코팅하여 배향시킴으로써 형성할 수 있다.

도면

도면1

