

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3911578号

(P3911578)

(45) 発行日 平成19年5月9日(2007.5.9)

(24) 登録日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 3/02 (2006.01)

C O 9 B 3/02

C O 9 B 3/22 (2006.01)

C O 9 B 3/22

C O 9 B 3/40 (2006.01)

C O 9 B 3/40

C O 9 B 3/50 (2006.01)

C O 9 B 3/50

C O 9 B 3/58 (2006.01)

C O 9 B 3/58

請求項の数 22 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-516915  
 (86) (22) 出願日 平成7年11月17日(1995.11.17)  
 (65) 公表番号 特表2002-515075(P2002-515075A)  
 (43) 公表日 平成14年5月21日(2002.5.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1995/014413  
 (87) 国際公開番号 W01996/016015  
 (87) 国際公開日 平成8年5月30日(1996.5.30)  
 審査請求日 平成14年10月21日(2002.10.21)  
 (31) 優先権主張番号 94041721  
 (32) 優先日 平成6年11月18日(1994.11.18)  
 (33) 優先権主張国 ロシア(RU)  
 (31) 優先権主張番号 95109284  
 (32) 優先日 平成7年6月5日(1995.6.5)  
 (33) 優先権主張国 ロシア(RU)

(73) 特許権者  
 日東電工株式会社  
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
 (74) 代理人  
 弁理士 梶崎 弘一  
 (74) 代理人  
 弁理士 尾崎 雄三  
 (74) 代理人  
 弁理士 谷口 俊彦  
 (74) 代理人  
 弁理士 中村 稔  
 (74) 代理人  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人  
 弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

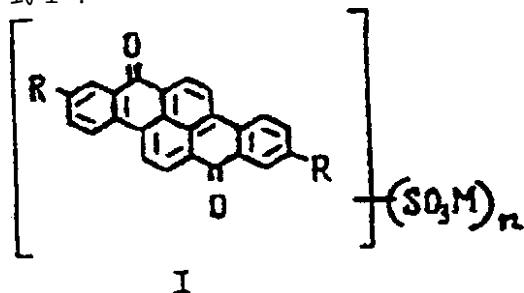
(54) 【発明の名称】 光二色性偏光子

(57) 【特許請求の範囲】

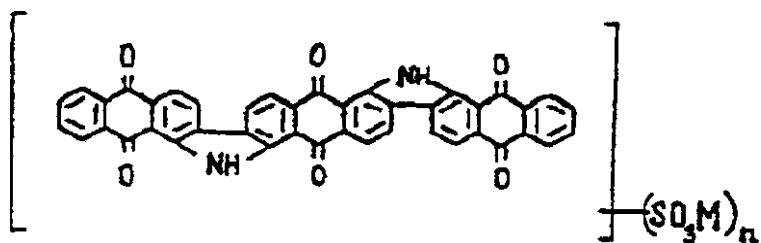
【請求項1】

下記群より選ばれた式を有する、ライオトロピック液晶を形成することができる染料又はその混合物を含む光二色性偏光子であって、該染料が、該染料を透過した光を偏光させる、基体の表面上に所定の方に配向した粒子に集合した分子を含む光二色性偏光子。

式 I :

式中、 $R = H$  ; Mはカチオンであり ;  $n = 2$ 。

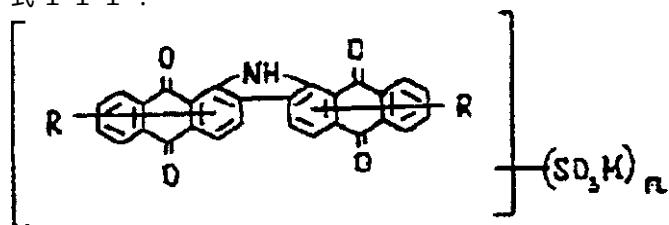
式 I I :



II

式中、Mはカチオンであり； $n = 3$ 。

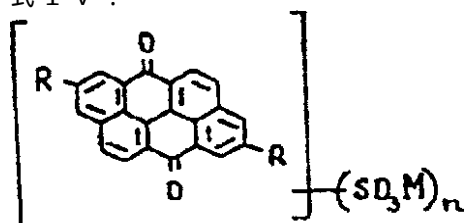
式 III I I I :



III

式中、 $R = \text{NHCOPh}$ ；Mはカチオンであり； $n = 2$ 。

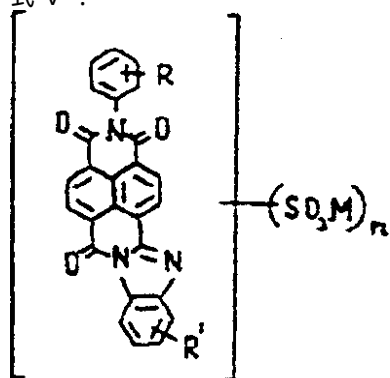
式 I V :



IV

式中、 $R = \text{H}$ ；Mはカチオンであり； $n = 2$ 。

式 V :



V

式中、 $R = \text{NHPh}$ ； $R' = \text{H}$ ；Mはカチオンであり； $n = 4$ 、または、 $R = \text{OCH}_3$ ； $R' = \text{CH}_3$ ；Mはカチオンであり； $n = 2$ 。

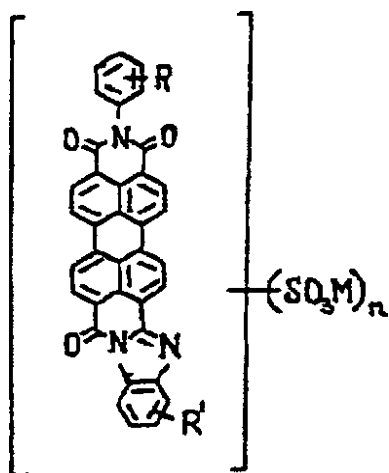
式 V I :

10

20

30

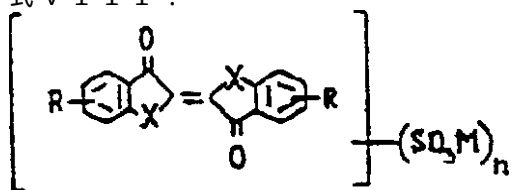
40



VI

式中、 $R = H$  ;  $R' = H$  ;  $M$ はカチオンであり ;  $n = 2$ 。

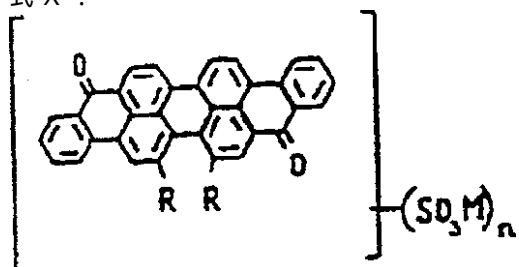
式VII:



VII

式中、 $X = S$  ;  $R = Cl$  ;  $M$ はカチオンであり ;  $n = 2$ 。

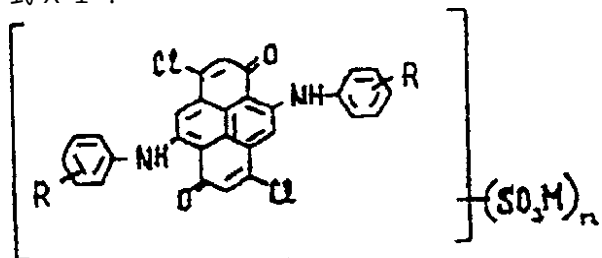
式X:



X

式中、 $R = OCH_3$  ;  $M$ はカチオンであり ;  $n = 2$ 。

式XI:



XI

式中、 $R = OPh$  ;  $M$ はカチオンであり ;  $n = 4$ 。

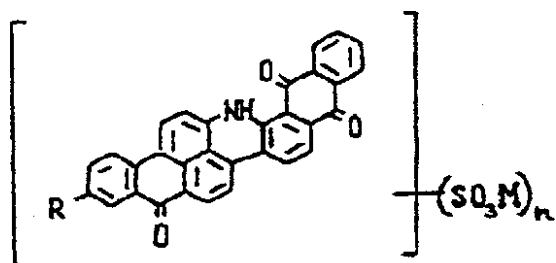
式XII:

10

20

30

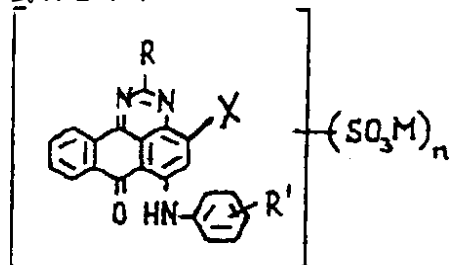
40



XII

式中、 $R = H$  ;  $M$ はカチオンであり ;  $n = 2$ 。

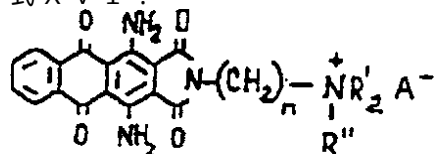
式XIV :



XIV

式中、 $X = Br$  ;  $R = Ph$  ;  $R' = NHPh$  ;  $M$ はカチオンであり ;  $n = 3$ 。

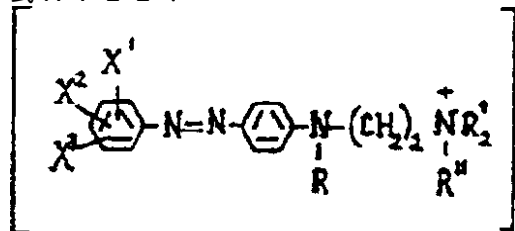
式XVI :



XVI

式中、 $R' = CH_3$ 、 $R'' = CH_3$ 、 $A = Br$ 、 $n = 3$ 。

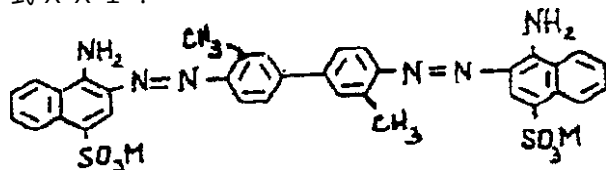
式XVII :



XVII

式中、 $R = CH_3$ 、 $R' = C_2H_5$ 、 $R'' = C_2H_5$ 、 $A = I$ 、 $X^1 = Cl$ 、 $X^2 = Cl$ 、 $X^3 = Cl$ 。

式XXI :



XXI

式中、 $M$ はカチオンである。

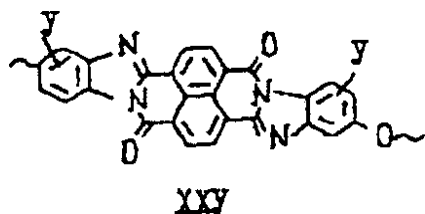
式XXV :

10

20

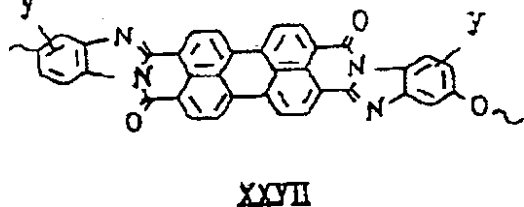
30

40



式中、 $Y = H$ 。

式 XXVI :



10

式中、 $Y = SO_3M$  ; 及び M はカチオンである。

上記式において、Ph は、フェニル基である。

【請求項 2】

前記 I、II、III、IV、V、VI、VII、X、XI、XII、XIV、XV、  
XVI、XXI、XXV および XXVII からなる群より選ばれた式を有する染料又は  
その混合物及び改質添加剤を含む請求項 1 記載の光二色性偏光子。

20

【請求項 3】

基体の表面上に有機染料の分子配向層を含む光二色性偏光子であって、該層が異なる偏光素子の非周期的配列をとる請求項 1 または 2 記載の光二色性偏光子。

【請求項 4】

該偏光素子が、基体平面において異なる配向の偏光ベクトルを有する請求項 3 記載の光二色性偏光子。

【請求項 5】

該偏光素子が、異なる色を呈する請求項 3 記載の光二色性偏光子。

【請求項 6】

該光二色性偏光子が、該基体表面上の該染料層上に存在する 1 層以上の有機染料の追加分子配向層を有する請求項 3 記載の光二色性偏光子。

30

【請求項 7】

各追加染料層が、異なる偏光素子を有する請求項 6 記載の光二色性偏光子。

【請求項 8】

該異なる偏光素子の異なる層が、同じ配向の偏光ベクトルを有する請求項 7 記載の光二色性偏光子。

【請求項 9】

該異なる偏光素子の異なる層が、異なる配向の偏光ベクトルを有する請求項 7 記載の光二色性偏光子。

【請求項 10】

該異なる偏光素子の異なる層が、同じ色を呈する請求項 7 記載の光二色性偏光子。

40

【請求項 11】

該異なる偏光素子の異なる層が、異なる色を呈する請求項 7 記載の光二色性偏光子。

【請求項 12】

光学的に透明な材料の層が、それらの染料層の中間にある請求項 6 記載の光二色性偏光子。

【請求項 13】

該偏光素子の形がバンドである請求項 3 記載の光二色性偏光子。

【請求項 14】

該バンドの幅が等しい請求項 13 記載の光二色性偏光子。

50

## 【請求項 15】

該バンドの色が異なる請求項 13 記載の光二色性偏光子。

## 【請求項 16】

該バンドの偏光軸の配向が平行である請求項 15 記載の光二色性偏光子。

## 【請求項 17】

該バンドの偏光軸の配向が垂直である請求項 15 記載の光二色性偏光子。

## 【請求項 18】

該偏光素子の形が任意である請求項 3 記載の光二色性偏光子。

## 【請求項 19】

隣接偏光素子の偏光軸が相互に  $0 \sim 90^\circ$  の角をなす請求項 18 記載の光二色性偏光子。 10

## 【請求項 20】

該偏光素子の色が異なる請求項 19 記載の光二色性偏光子。

## 【請求項 21】

請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の光二色性偏光子の製造方法であって、

a . 基体を溶媒中ライオトロピック液晶状態にある有機染料の溶液で被覆すると同時に該染料を配向させる工程；及び

b . 該溶媒を除去する工程：を含む光二色性偏光子の製造方法。

## 【請求項 22】

該染料のフィルム配向で配向作用の方向が、基体運動の方向と 角 ( $0 < \theta < 90^\circ$ ) をなす請求項 21 記載の光二色性偏光子の製造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

発明の背景発明の分野

本発明は、有機染料に基づく着色及び中性光二色性偏光子 (DLP) 及びその調製方法に関する。1 実施態様においては、該光二色性偏光子は、必要とする操作又は製造条件、例えば、自動車の積層フロントガラスの製造、照明装置並びに建設及び建築上の用途に適応する。更に、本発明は、高速度の被覆で偏光効率の高いフィルムを調製する方法に関する。

関連技術の説明

光二色性偏光子 (DLP) は、アゾ又は多環式化合物のスルホン酸を有する有機染料又はその混合物に基づいている。それらの染料は、安定なライオトロピック液晶及び液晶組成物を生成するライオトロピック液晶相を形成することができる。(例えば、94年12月08日公開のPCT/US94/05493を参照されたい。) 30

染料のほかに、それらの液晶材料は、ある種の水溶性低分子量有機化合物、酸化防止剤、阻害剤及び/又は界面活性剤を含有することができる。分子の秩序をもった染料の薄膜は、ライオトロピック液晶材料を基体表面に付着させると同時に機械的に配向され、引き続き溶媒が除去されて形成される。その薄膜は、偏光されない自然光を偏光に変えることができる偏光コーティングである。

かかる液晶材料を用いて得られた光二色性偏光子は、高い熱及び放射線安定性を与え、良好な偏光特性を示す。偏光コーティングに基づく光二色性偏光子は次の欠点がある。1) それらの光二色性偏光子は、偏光コーティングのドメイン構造によって形成された界面における光散乱のために偏光効率が不十分である。2) それらの光二色性偏光子は、巨視的配向の方向に沿ってのみ秩序をもつ偏光ベクトルを有する偏光コーティングに基づいている。3) 現在の調製法は、偏光ベクトルの色及び配向のプレセット分布を有する偏光コーティングを与えることができない。 40

発明の要約

本発明は、下記に詳述される式 I ~ XXXIV の染料及び該染料に基づく光二色性偏光子を提供する。本発明の光二色性偏光子においては、染料分子は、基体の表面上で所定の方向に配向した粒子に集合して染料を透過した光を偏光させる。

他の実施態様においては、光二色性偏光子は、基体の表面上に有機染料の分子の配向した 50

層を含む。該層は、異なる偏光素子の非周期的配列を有する。偏光素子の各々は、基体平面における偏光ベクトルの異なる配向及び／又は異なる色を有する。光二色性偏光子は、1層以上の追加染料層を含むことができ、染料層の中間にある透明層を有することができる。

追加層の各々は、偏光ベクトルの配向及び／色の異なる一組の偏光素子を含有する。種々の層にある偏光素子における偏光ベクトルの方向は、相互に一致しても相違してもよい。別の実施態様においては、光二色性偏光子は、バンドの形の幅が等しく、色が異なりかつ偏光軸の配向が平行か又は相互に垂直である偏光素子が含まれる。光二色性偏光子は、任意の形の偏光素子を含有することができ、隣接素子の偏光軸は、相互に  $0 \sim 90^\circ$  の角をなす。

本発明は、基体をライオトロピック液晶状態にある有機染料の溶液でコーティングすると同時に該染料を配向させ、次いで該基体を除去することによる光二色性偏光子の製造方法を提供する。本方法は、染料フィルム配向中の配向作用の方向が基体運動の方向と  $0 < \theta < 90^\circ$  をなすことで区別される。

#### 【図面の簡単な説明】

図1(a～h)は、本発明の光二色性偏光子の種々の実施態様を示す図である。

図2は、基体運動の方向に対して偏光軸配向の変化のパターンを調製するフィルム被覆装置を示す図である。

図3(a～d)は、図1(a～d)に示された光二色性偏光子を製造するラスタプロファイルローラの表面上の種々の彫版パターンを示す図である。

図4は、プロファイルローラによる偏光パターン形成方法を示す図である。

図5は、ローラの運動ベースの方向に垂直な偏光コーティングにおける周期性の形成を示す図である。

図6は、偏光軸が相互に垂直である偏光コーティングの隣接セルを示す図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、偏光特性の高い(例えば、 $K_d$ 値が15未満でない)黄色、赤色、緑色及び灰色の光二色性偏光子を生じるように用いられる液晶材料を提供する。本発明の液晶材料は、液晶相を形成することができる下記の式I～XXXIVのいずれかによって示される有機染料又はその混合物を含有する。

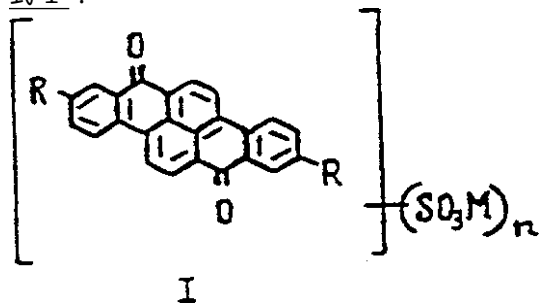
本材料は、また、高速被覆法を用いて偏光特性の高い偏光コーティングの調製に役立つ。これは、本発明の染料を用いて達成され、染料が安定なライオトロピック液体結晶相を形成することができる。

本発明の染料のほかに、本発明の液晶材料は、適切な溶媒中に改質添加剤を含めることができる。

#### 染料I～XXXIV

本発明のライオトロピック液晶を形成することができる染料を下に記載する。いくつかの実施態様においては、染料が式I～XXXIVで示され、それらの混合物が偏光コーティング用材料のフィルム形成成分として用いられる。本明細書に用いられる式I～XXXIVの染料は下記の通りである。式に用いられる略号は、式の記述に続いて記載される。

式I:



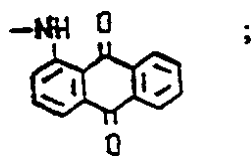
式中、 $R = H, Br, NHAr,$

10

20

30

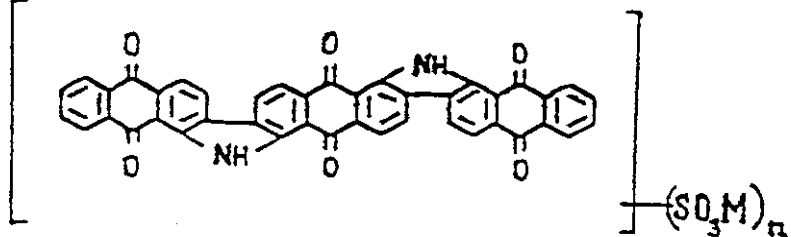
40



Mはカチオンであり；

$n = 2 \sim 4$ 。

式 I I：



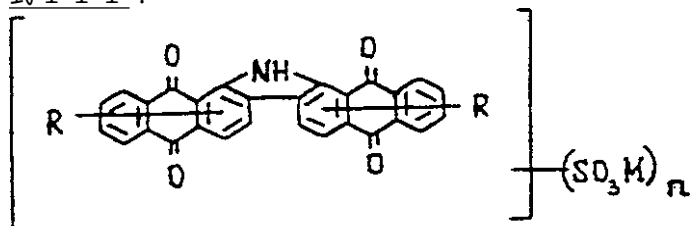
10

II

式中、Mはカチオンであり；

$n = 2 \sim 4$ 。

式 I I I：



20

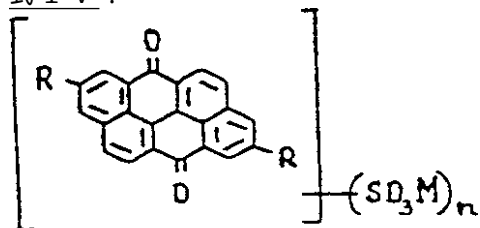
III

式中、 $R = H, NHCOPh$ ；

Mはカチオンであり；

$n = 2 \sim 4$ 。

式 I V：



30

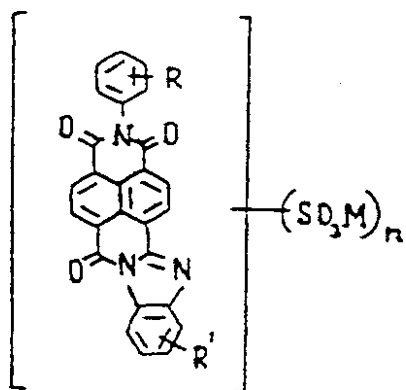
IY

式中、R、M及びnは式Iの通りである。

式 V：

40





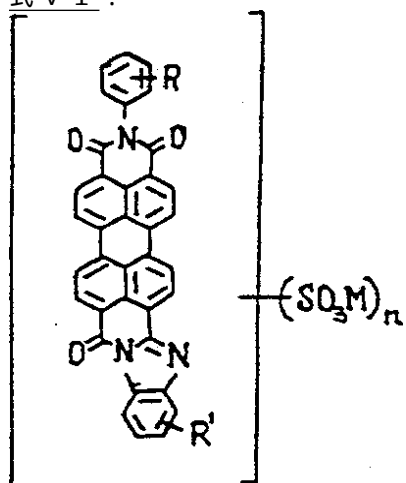
Y

式中、R、R' = H、Hal、Alk、OAlk、ArNH、OPh ;

Mはカチオンであり ;

n = 2 ~ 4。

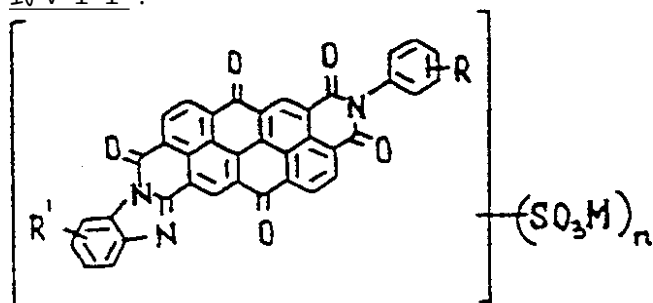
式VI :



VI

式中、R、R'、M及びnは式Vの通りである。

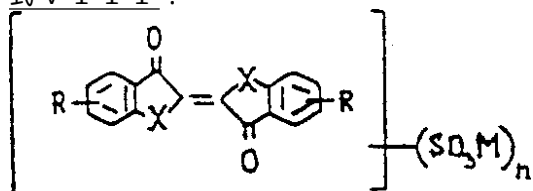
式VII :



VII

式中、R、R'、M及びnは式Vの通りである。

式VIII :



VIII

10

20

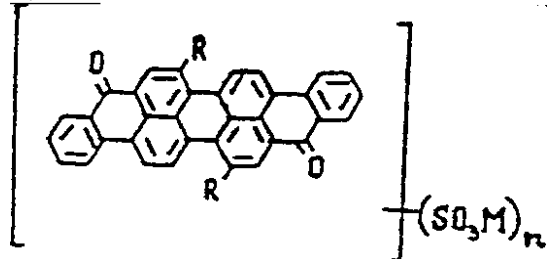
30

40

50

式中、 $X = \text{NH}$ 、 $\text{S}$  ;  
 $R = \text{Hal}$ 、 $\text{AlkO}$  ;  
 $M$ はカチオンであり ;  
 $n = 1 \sim 3$ 。

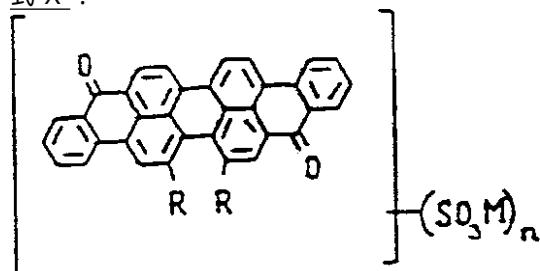
式IX :



IX

式中、 $R = \text{H}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{OCH}_3$  ;  
 $M$ はカチオンであり ;  
 $n = 2 \sim 4$ 。

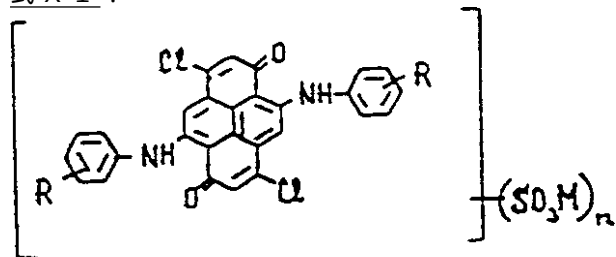
式X :



X

式中、 $R$ 、 $M$ 及び $n$ は式IXの通りである。

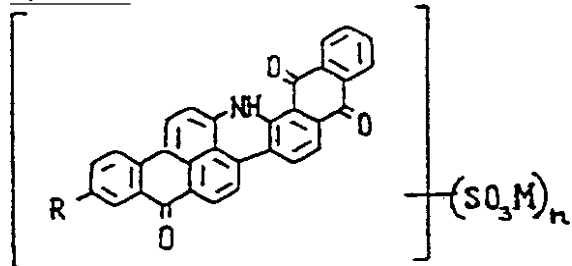
式XI :



XI

式中、 $R$ 、 $M$ 及び $n$ は式Vの通りである。

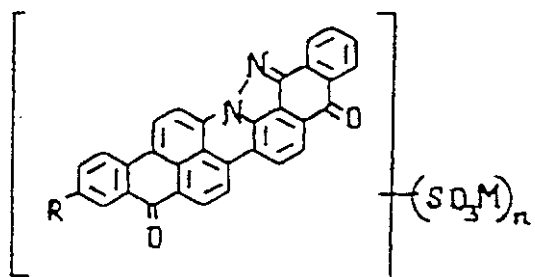
式XII :



XII

式中、 $R$ 、 $M$ 及び $n$ は式Iの通りである。

式XIII :

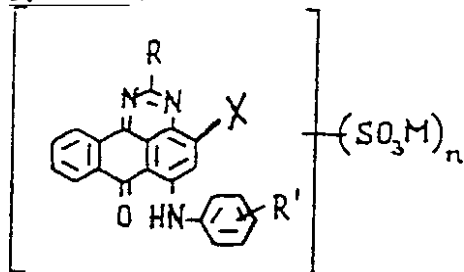


XIII

式中、R、M及びnは式Iの通りである。

10

式XIV:



XIV

20

式中、X = H、Br、SO<sub>3</sub>M ;

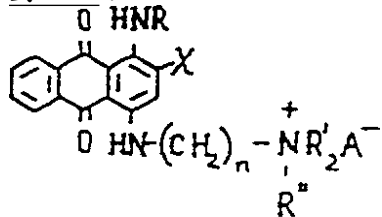
R = H、Ar ;

R = H、Hal、Alk、OAlk、NHPh、OPh ;

Mはカチオンであり ;

n = 2 ~ 4。

式XV:



30

XV

式中、X = H、Br ;

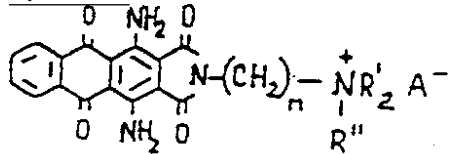
R = H、Alk、Ar ;

R、R' = CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ;

A<sup>-</sup> = Hal<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ; 及び

n = 2 ~ 3。

式XVI:

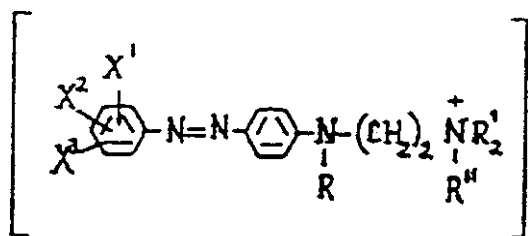


40

XVI

式中、R、R'、A<sup>-</sup>及びnは式XVの通りである。

式XVII:



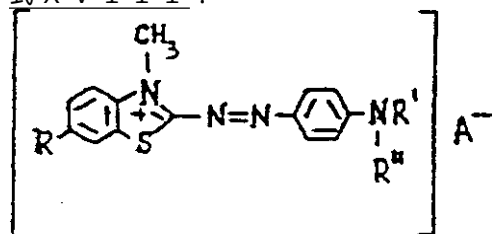
XVII

式中、R、R<sup>1</sup>及びA<sup>-</sup>は式XVの通りであり；

R = CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；及び

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup> = H、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>O。

式XVIII：



XVIII

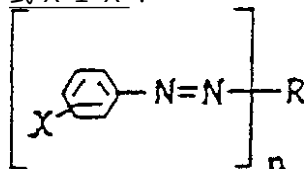
式中、R = H、CH<sub>3</sub>O；

R = CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Ar；

R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH；及び

A<sup>-</sup>は式XVの通りである。

式XIX：



XIX

式中、X = COOM、PO(OM)<sub>2</sub>；

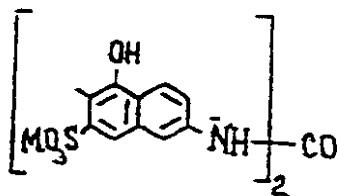
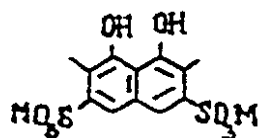
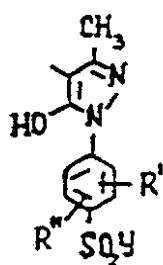
n = 1 ~ 2；

Mはカチオンであり；

R、R' = H、Hal；

Y = NH<sub>2</sub>、OM；及び

R =



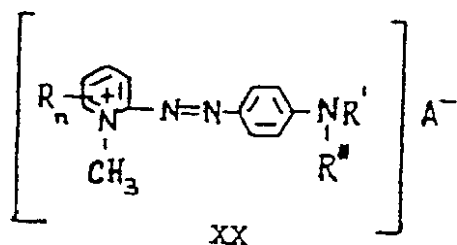
式XX：

10

20

30

40



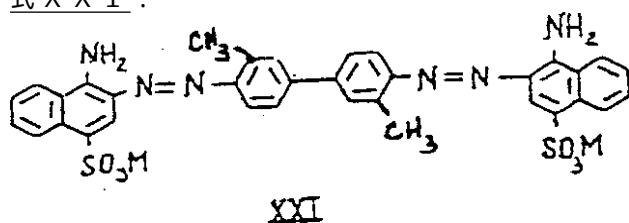
式中、 $\text{R} = \text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ ；

$\text{R} = \text{H}$ 、 $\text{Alk}$ ；

$\text{R} = \text{Alk}$ 、 $\text{Ar}$ ；及び

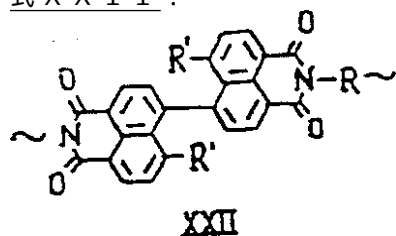
$n = 0 \sim 1$ 。

式 XXI：

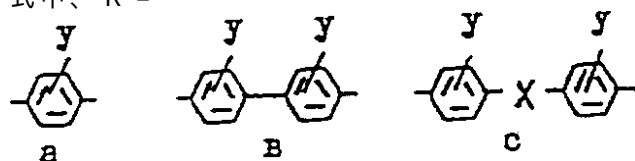


式中、 $\text{M}$ はカチオンである。

式 XXII：



式中、 $\text{R} =$



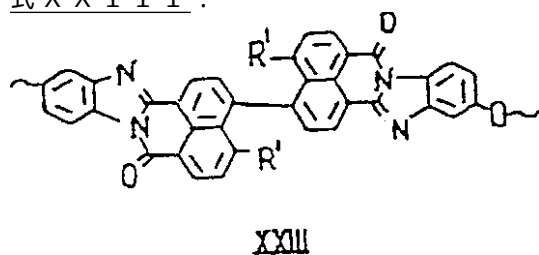
$\text{X} = \text{O}$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{NH}$ 、 $\text{CONH}$ 、 $\text{NHCONH}$ 、 $\text{CH}=\text{CH}$ ；

$\text{Y} = \text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$ ；

$\text{R} = \text{H}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$ ；及び

$\text{M}$ はカチオンである。

式 XXIII：



式中、 $\text{R}$  は式 XXII の通りである。

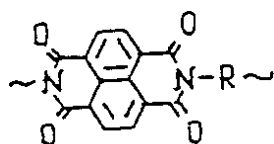
式 XXIV：

10

20

30

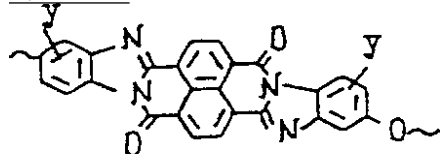
40



XXIV

式中、Rは式XXIIの通りである。

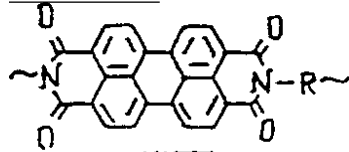
式XXV：



XXV

式中、Y = H、SO<sub>3</sub>M；及び  
Mはカチオンである。

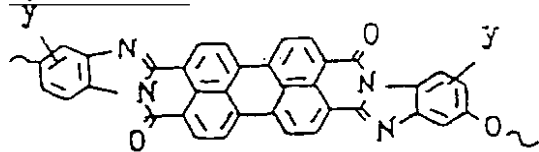
式XXVI：



XXVI

式中、Rは式XXIIの通りである。

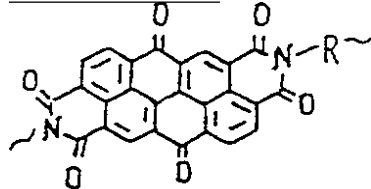
式XXVII：



XXVII

式中、Yは式XXVの通りである。

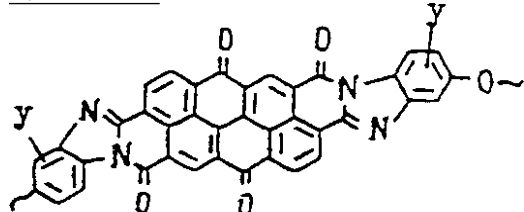
式XXVIII：



XXVIII

式中、Rは式XXIIの通りである。

式XXIX：



XXIX

式中、Yは式XXVの通りである。

式XXX：

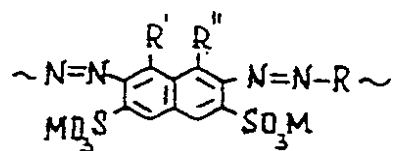
10

20

30

40

50



## XXX

式中、R、Mは式XXXIの通りであり；

R、R' = OH、NH<sub>2</sub>。

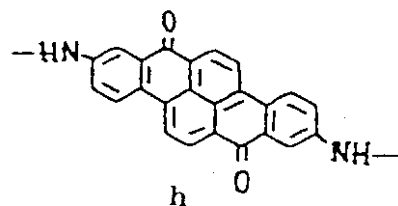
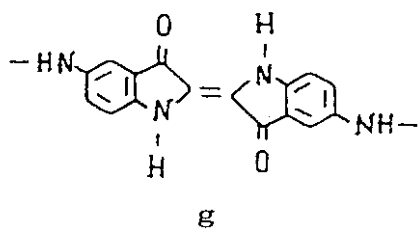
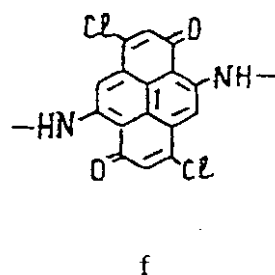
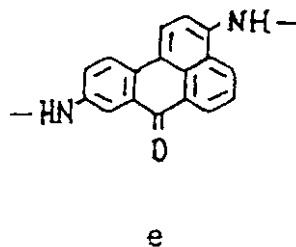
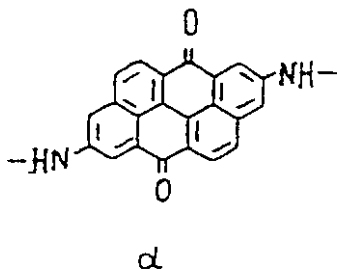
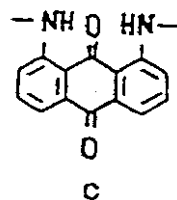
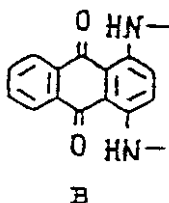
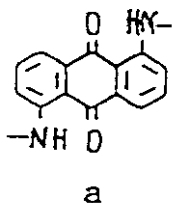
式XXXI：

~A-R~

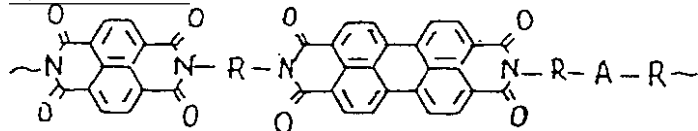
XXXI

式中、Rは式XXXIIの通りであり；

A =



式XXXII：

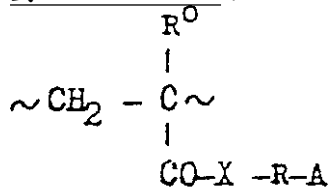


## XXXII

式中、Rは式XXXIの通りであり；

Aは式XXXIの通りである。

式XXXIII：



## XXXIII

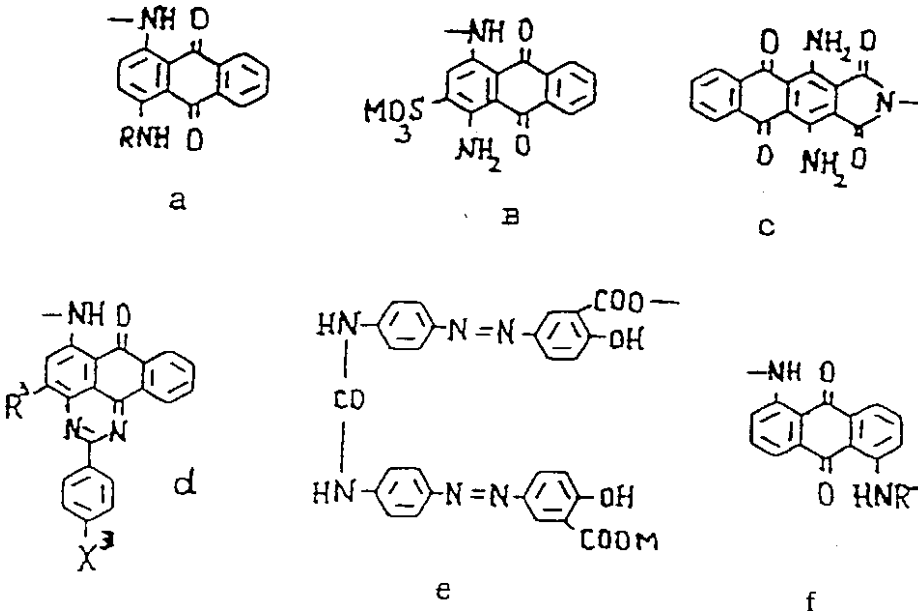
Mはカチオンであり；

R は式 X X I I の通り及び  $(CH_2)_n$  ( $n = 3, 6$ ) であり ;

$R^0 = H, CH_3$  ;

$X = NH, O$  ; 及び

A =

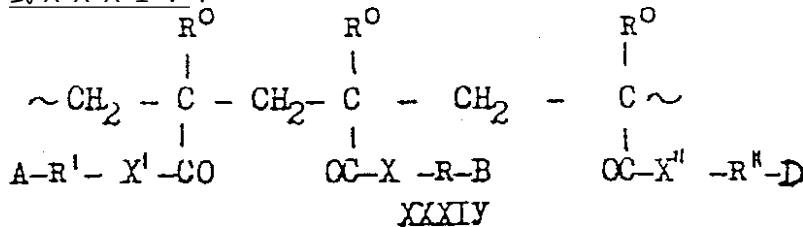


10

20

式中、A の式は  $R^3 = H, Br, SO_3M$  ; 及び  $X^3 = H, SO_3M$  である。

式 X X X I V :



式中、M はカチオンであり ;

R、R、R は式 X X X I I I の R と同じであり ;

$R^0$  は式 X X X I I I と同じであり ;

X、X、X は式 X X X I I I の X と同じであり ;

A、B、D は式 X X X I I I の A と同じであり ;

$R^3$ 、 $X^3$  は式 X X X I I I と同じである。

式 I ~ X X X I V においては、“Ar”、“Ph”、“Hal”、“Alk”及び“M”は下記の通りである。

Ar は、置換又は無置換フェニル基である。適切なアリール基は、 $C_6H_5$ 、 $Cl-C_6H_4$ 、 $C_6H_4SO_3M$  である。フェニル基の適切な置換基は、Cl である。

Ph は、フェニル基である。

Alk は、アルキル基であり、好ましくは炭素原子 1 ~ 4 個を有する。

Hal は、ハロゲン化物である。適切なハロゲン化物としては、Cl、Br が挙げられる。

M は、カチオンである。好ましいカチオンとしては、 $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$  又は  $NH_4^+$  が挙げられる。

#### 改質添加剤

改質添加剤は、偏光コーティングの形成で生じるブロックミクロクリスタリン構造の界面における光の分散及び反射率を減じることにより液晶材料に基づく光二色性偏光子の偏光効率 (PE) を向上させるために液晶材料に存在させることができる。

液晶材料に存在する場合、改質添加剤は、染料、空気及び基体の屈折率の差によるものである偏光コーティングにおける光分散を減じようように用いられる。更に、改質添加剤は、

50



基体表面上の微小欠陥による光の反射及び分散を減じることができる。

改質添加剤は、低揮発度の低又は高分子有機化合物である。改質添加剤としては、種々の官能基（ $\text{OH}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CONH}_2$ 、 $\text{NH}$ 、 $\text{CHO}$ 、 $\text{CO}$ 等）が含まれる。適切な改質添加剤の例としては、ペンタエリスリトール、コハク酸アルデヒド、ヒドロキシカルボン酸、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンポリアミン、ポリエチレンイミン及びそれらのコポリマー等が挙げられる。

種々のラッカー、バインダー及び有機元素化合物（例えば、有機シリコン組成物）を含む接着剤組成物も適切な改質添加剤である。液晶材料においては、適切なラッカー、接着剤及びバインダーは、ライオトロピック液晶相を破壊又は破損することなく液晶材料と混合する。

10

ポリ（ $p$ -ベンズアミド）、ポリ（ $p$ -フェニレンテレフタルイミド）及びセルロースエステル（ヒドロキシプロピル又はエチル誘導体）のような液晶材料によく用いられるポリマーも適切である。

液晶材料は、染料及び改質添加剤のほかに、溶媒及び界面活性剤を含有する。界面活性剤は、偏光コーティングの被覆で基体表面の湿潤を良好にする製剤として存在する。界面活性剤の種類は、基体の種類に依存する。適切な界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム（ $\text{SDS}$ ）、デオキシコリン、グリコール酸及びコール酸のようなアニオン清浄剤；ノニデット（ $\text{NONIDET}$ ）-P40、グルコピラノシド（ $n$ -ドデシルグルコピラノシド、 $n$ -ヘプチルグルコピラノシド）及びトライトン（ $\text{TRITON}$ ）X-100のようなポリオキシエチレンエーテル、ペルフルオロオクタノエートナトリウム；ポリビニルアルコール；ペンツール；アミドベタインのような非イオン界面活性剤；及び塩化ジメチルベンジルアルキルアンモニウムのようなカチオン界面活性剤が挙げられる。

20

液晶材料は、また、溶媒を含有する。適切な溶媒の種類は、染料の特性によって異なる。 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ のような極性基を有する染料については、最適溶媒は水、水とアルコールとの混合液、ジオキサン及びアセトン、メチルエチルケトン等の低級ケトンである。

たいていの高分子染料（ $-\text{COOM}$ 及び／又は $-\text{SO}_3\text{M}$ のような基を含まない式 $\text{XXI}$ ～ $\text{XXXIV}$ の染料）については、最適溶媒は種々の濃度の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 又は発煙硫酸及びジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド（ $\text{DMSO}$ ）、 $N$ -メチルピロリゾン等の二極性非プロトン性溶媒である。式 $\text{XV}$ ～ $\text{XVII}$ 及び $\text{XX}$ のようなカチオン染料については、最適溶媒は水、酢酸、ジエチレングリコールモノエチルエーテル又はそれらの混合液である。

30

更に、液晶材料は、酸化防止剤及び／又は阻害剤を含むことができる。酸化防止剤及び阻害剤は、ラッカー及び接着剤と用いられる場合に偏光コーティングの化学安定性を確保するために慣用的に導入され、従来技術において用いられたものと違わない。本発明のためには、酸化防止剤及び阻害剤は、接着剤又はラッカーが液晶材料に存在してもしなくても用いられる。更に、ある接着剤及びラッカーの使用は、液晶材料中の酸化防止剤及び阻害剤の存在を必要としない。

改質添加剤が組成物に存在する場合には、低レベルの光散乱及び反射を与えるので、偏光効率を高める。改質添加剤を存在させると、高偏光特性を与えない液晶材料に以前に用いられた有機染料を用いて偏光性の高い光二色性偏光子を得ることが容易になる。更に、改質添加剤を存在させると、平らで一様でかつ機械的安定なコーティングを得ることが容易になり、光二色性偏光子の品質及び偏光特性を高める。特に、改質添加剤を使用すると、 $K_d$ が15よりも大きい光二色性偏光子が生じる。

40

本発明の重要な特徴は、本発明の液晶材料が液晶相を形成することができる式 $\text{I}$ ～ $\text{XXXIV}$ の染料又はその混合物を含有することである。染料 $\text{I}$ ～ $\text{XXXIV}$ の分子においては、光遷移の双極子モーメントのベクトル（偏光コーティングの色を決定する）は、基体平面にあるか又はその平面と小さな角度をつくる。

液晶材料において染料 $\text{I}$ ～ $\text{XXXIV}$ を使用すると、機械的秩序に基づく液晶配向方法を

50

用いることが容易になる。その場合、秩序は、せん断応力の発生又は間に液晶層を有する 2 表面を剥がす際に生じるメニスカスの引張変形によって達成される。これらの液晶配向の方法は、液晶の基体表面への被覆、例えば、“ロールオンロール”技術を用いることによるものと組み合わせられる。偏光特性の不高い従来技術の材料とのようにフラットスロット、ノンロータリー（ブレード）及びロータリー（回転シリンダ）スクイージー及び類似の装置を含むコーティングの被覆用の各種装置を使用することが可能である。

改質添加剤を使用すると、均質性及び平滑度の高い偏光コーティングの生成をもたらし、現在使用されている材料に基づく部材の性質に比べて光二色性偏光子の性能を著しく高める。

本発明の液晶材料は、平面、球形及び円筒形の固体表面上の光二色性偏光子の調製を容易にする。適切な基体材料としては、透明で反射する有機及び無機ガラス、半導体層を付着させたケイ酸塩ガラス、アルミニウム層を付着させたシリコンウェハ等が含まれる。偏光コーティングは、また、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム及び他のフィルム材料を含む可撓性高分子フィルムに被覆される。

液晶材料において式 I ~ XXXIV の染料を使用すると、層状付着法によって重合する多層を得ることも容易になる。かかる場合には、同一か又は異なる染料に基づく偏光フィルム層が以前に形成された層又は透明材料で製造された中間膜上に直接被覆される。第 2 層の偏光軸は、第 1 層の偏光軸に対して  $0 \sim 90^\circ$  の角（アーク度）をなすことができる。連続層付着技術を用いて、偏光特性の非常に高い着色及び灰色の双方の光二色性偏光子を得ることが可能である。例えば、灰色光二色性偏光子は、黄色、赤色及び青色の連続層によって得られる。同様に、黄色及び青色層でつくられる場合には緑色光二色性偏光子が得られ、赤色と青色で紫色等が得られる。

本発明は、偏光ベクトルの配向のプレセット分布を有する光二色性偏光子、従って、その色を呈する光二色性偏光子の調製を容易にする。本発明の光二色性偏光子における偏光効果は、基体表面上に所定の方法で配向した有機染料の薄い（たいてい  $0.2 \sim 0.5 \mu$ ）層によって生じる。かかる光二色性偏光子は、次の方法によって製造される。染料層は、その染料の溶液の薄膜をライオトロピック液晶状態で基体に被覆することにより得られる。染料分子は染料溶液が被覆されるにつれて同時に配向するので、得られた膜の液晶は基体の表面のベース面に配向されるべき所望の分布を有し、所望の色を生じる。分子は、ベース運動の過程でベース面と膜被覆装置との間の溶液の薄膜内に働く粘弾性力によって配向される。試料に温風を送るような溶媒除去の際に、染料膜内の液晶は、液晶材料が被覆されるにつれて生じた染料分子の配向を保持する。

偏光フィルムは、同一か又は異なる染料の第 2 配向層を付着させる（直接か又は中間透明層で）ことにより追加の性質と共に与えられる。第 2 層の偏光軸の方向は、第 1 層の偏光軸と  $0 \sim 90^\circ$  の角をなすことができる。2 つの連続染料層が同一染料を用いて形成され偏光の方向が同じである場合、2 層系は単一層系より色が濃くかつ高偏光効率を示す。第 2 染料が異なる色を呈する場合には、その 2 つの層における偏光方向のコインシデンスが偏光コーティングの色の調節をもたらす。

相互に垂直な偏光軸については、光の偏光面を  $90^\circ$  だけ回転させると系の一方の色からもう一方の色に変化（“スイッチング”）を生じる。例えば、青色染料の配向層に続いて赤色染料層が平行配向にある場合には、得られた偏光コーティングはほぼ灰色を呈する。青色染料の配向層が赤色染料の垂直に配向した層で被覆される場合には、光二色性偏光子は色を青色から赤色に切換える。1 層に直接被覆した後にもう 1 層に被覆された又は中間透明層を有する 2 種類を超える染料を用いる多層構造も得られる。

乾燥後の偏光フィルムに追加の性質を与えるために、前の層の染料と異なる色の染料溶液でフィルムが処理される。偏光フィルムとフィルムに被覆された染料分子間の化学結合の処理により、偏光フィルムの色が変わるか或いは後で詳細に記載されるようにフィルムにカラースイッチングの性質が与えられる。例えば、基体表面上の式 X、 $R = OCH_3$ 、 $n = 2$  の染料の分子の秩序をもった薄膜がカチオン染料である黄色染料 2 - [N' - メチル

10

20

30

40

50

- N' - ( 4 - メトキシフェニル ) ヒドロゾノ ] メチル - 1,3,3' - トリメチルインドリニウムクロリドのエタノール溶液で処理される場合には、後者は、主としてその染料の分子内での接地電子遷移が前者の染料の光学的結合のモーメントに垂直な方向で配向するような方式でフィルムに結合される。

溶液中の染料分子は、染料膜分子に垂直に配向されることなく秩序をもった染料に結合される。例えば、式 X、 $R = OCH_3$ 、 $n = 2$  の染料のフィルムがレッド 4 G 染料 ( 2 - クロロ - 4 - ニトロ - 4' - [ N - メチル - N - ( 2 - トリメチルアンモニウムメチル ) アミノ ] アゾベンゼンヒドロスルフェート ) のエタノール溶液で処理される場合にその配向欠除が生じる。結果として、秩序をもった染料膜は偏光の色が青から紫に変わる。

本方法で得られた偏光コーティングは、固体プレート又はポリマー系フィルム基体上に形成され、着色表面の色が単色又は多色である。偏光フィルムにおける染料分子の色及び巨視的配向の方向は、後で詳細に記載されるようにプレート表面の種々の領域においてプレセット方式で独立して変えることができる。即ち、偏光コーティングは、別個の偏光素子を含むことができ、偏光軸及び / 又は色の方向が各素子内では不変である。これは、各素子における偏光軸の方向及び / 又は色が他の素子の偏光軸の方向及び / 又は色に依存しないことを意味する。言い換えると、偏光軸及び / 又は色は、1つの輪郭の限度内で不変である。かかる素子の寸法は、 $100\ \mu$  から  $10\text{ cm}$  以上まで変動させることができ、フィルム形成に用いられる方法に依存する。

図 1 a ~ 図 1 h は、各種の光二色性偏光子を示す図である。例えば、図 1 a に示される光二色性偏光子は、偏光軸の方向が  $90^\circ$  だけ周期的に変わった単色光二色性偏光子を表す。図 1 b は、種々の偏光軸の配向を有するドメインの形が異なる単色光二色性偏光子を示す図である。図 1 c 及び図 1 d は、表面の一部のみ ( 1 c ) 又は小さな領域を除く全面 ( 1 d ) が偏光素子によって占有されている単色パターンの変化を示す図である。図 1 e 及び図 1 f は着色態様を示し、異なる色  $T_1$  及び  $T_2$  を有する領域の偏光軸の配向は平行 ( 1 e ) 又は垂直 ( 1 f ) である。2層偏光コーティング系が用いられる場合には、態様の数が増える。

図 1 g 及び図 1 h には、別の実施態様を示される。図 1 g では、偏光軸の配向が相互に垂直の着色領域  $T_1$  及び  $T_2$  を有する二色ドメインが色  $T_3$  のドメインで囲まれ、偏光方向は色  $T_2$  と一致している。図 1 h では、第 1 配向層は色  $T_1$  で着色され、輪郭  $C_1$  と接したドメインは色  $T_2$  を有し、第 2 層は色  $T_3$  で着色され、輪郭  $C_2$  と接したドメインは色  $T_4$  を有する。その実施態様では、染料  $T_1$  及び  $T_2$  の偏光方向は相互に平行であり、色  $T_3$  及び  $T_4$  の偏光方向に垂直である。

図 1 a ~ 図 1 h に示される光二色性偏光子は、次のように用いられる。偏光しない光があてられる場合、図 1 a 及び図 1 b に示された実施態様の光二色性偏光子は全領域にわたって一様に着色される。図 1 c 及び図 1 d の実施態様は単色の領域を示し、図 1 e 及び図 1 f の実施態様は交互する領域の色が異なるフィルムを示す。

偏光では、図 1 a 及び図 1 b の実施態様においては偏光面に対して光二色性偏光子を  $90^\circ$  だけ回転させるとある領域を明るくし、他の領域を暗くする ( 潜在パターンの “ 発現 ” )。図 1 c 及び図 1 d の実施態様においては、偏光しない光に見られる単色パターンは一方の光二色性偏光子配向については見えるがもう一方の配向については見えない。図 1 e の実施態様では、着色パターンは一方の DLP 配向については見え、もう一方の配向については消える。図 1 f の実施態様では、一方の光二色性偏光子配向は一方の色の領域を消光し、 $90^\circ$  回転時にはもう一方の色の領域が消える。

図 1 g の実施態様では、透明な背景に対して見られる輪郭 C で接した色  $T_1$  の領域はその色を  $T_2$  に変え、背景は  $T_3$  を得る。1 h では、一方の DLP 配向は背景の色  $T_1$  に対して見られる輪郭 C で接した色  $T_2$  の領域を示し、DLP の回転がそのパターンを背景の色  $T_3$  に対して輪郭  $C_2$  で接した色  $T_4$  を含む領域に変える。図 1 a ~ 図 1 f に示される光二色性偏光子が色の切換えを得るように更に染料溶液で処理される場合、光二色性偏光子を回転させると領域を明るくするよりむしろあるドメインの色の変化が生じる。

液晶材料の層は、ダイ、スクイージー又はローラを用いるように慣用の手法で被覆される

10

20

30

40

50

。染料分子の配向の所望の分布は、ダイ又はスクイージー（ドクタープレート）の動きを一定の速度で基体伝搬に垂直な方向に往復運動することにより得られる。フィルム被覆装置の速度及びフィルム被覆装置の運動速度の時間依存性は、図2に示されるように基体運動の方向に対して偏光軸配向の変化パターンを決定する。例えば、基体に等しい速度の装置の様な垂直運動は、配向を90°だけ周期的に変化する基体運動の方向に相対して45°配向した偏光軸を生じる。そのパターンの1/2周期は、フィルム被覆装置の往復運動の振幅に等しい。一般的には、基体と装置が速度 $V_{sub}$ （基体の速度）及び $V_d$ （装置の速度）で運動する場合、ベース運動方向に対する偏光ベクトル（ ）の配向角は下記式で示される。

$$= \cot g (V_d / V_{sub})$$

10

式中、 $\cot g$ はコタンジェントである。基体の速度は、0.1～30m/分に変動させることができる。フィルム被覆装置の速度は、0～30m/分に変動させることができる。偏光の方向が同じである1/2周期の幅 $L$ は、下記式で求められる。

$$L = a V_{sub} / V_d$$

式中、 $a$ はフィルム被覆装置の往復運動の振幅であり、0～1mに変動する。

回転中の円筒ローラを用いてフィルムが被覆される場合に偏光軸の空間配向を変えるために、チャンネル軸に平行な配向を得るチャンネル内を流動する液晶の性質が用いられる。流れは、ラスタプロファイルローラで生じる。

特に、ローラの表面は、母線に相対して一定の角度で配向したみぞを有し、基体表面上のフィルム偏光ベクトルの方向を決定する。また、みぞは、母線に相対して一定の角度でローラに巻かれたワイヤ又は化学彫版の機械的方法によってつくられる。みぞの輪郭は、矩形、三角形、台形又は円形とすることができる。みぞは、幅約50～約500 $\mu$ 、深さ約10～約100 $\mu$ である。一番上の壁の幅は、約10～約50 $\mu$ である。

20

みぞの配向の適切なパターンを有するラスタプロファイルローラを用いて、種々の領域において偏光軸の配向が異なる種々の形の偏光パターンが形成される。数本のローラ及び種々の色を有する染料を連続して用いることにより、着色パターンが調製される。

図3a～図3dは、図1a～図1dに示される偏光コーティングを与えるラスタプロファイルローラの表面上の種々の彫版パターンを示す図である。図4は、かかるプロファイルローラによる偏光パターン形成方法を示す図である。図においては、ローラ1が高分子ベース2を押圧し、ずれずにその表面が回転する。スクイージー3は、過剰量の染料4を取り除く。みぞの中に残っている染料がローラで基体表面2に移されるので、コーティングの偏光軸の方向はみぞの配向と一致する。数本（例えば、2本）のローラと種々の色の染料を連続して用いることにより、図1e及び図1fに示されるパターンのような多色コーティング及び図1g及び図1hの実施態様のような多層偏光コーティングが与えられる。特に、本方法は偏光軸の配向が周期的に変化した偏光コーティングを与えることができる。例えば、直線セグメントとローラの母線に垂直なZ字形の方向間に90°の角をなすZ字形みぞのパターンを形成することにより、ベース運動の方向に偏光ベクトル配向の周期的変化を有する偏光コーティングが図1aに示されるように得られる。Z字形の線がローラの母線に沿う場合、周期性は図5に示されるようにベース運動に垂直な方向に生じる。みぞが隣接セルに対して相互に垂直な方向をもつ正方形のセルを形成する場合には、得られた偏光コーティングは偏光軸配向のチェッカー盤パターンを有する。隣接セルの偏光軸は、図6に示されるように相互に垂直とすることができる。

30

40

提案された本発明の液晶材料の被覆は、種々の接着剤を三重ガラス及び多層フィルムのような積層構造の製造に用いることを可能にする。かかる積層構造は、フロントガラスの自動車産業に及び過酷な条件が熱、衝撃及び他の応力に対する耐性を必要とする建築上の用途に用いられる。

上記の性質は、液晶材料が種々の用途の光二色性偏光子の製造に用いられることを意味する。偏光コーティングの光偏光効率、光二色性偏光子を液晶ディスプレイ及びインディケータに用いることを可能にする。

本発明は、更に、下記の個々の限定しない実施例によって具体的に説明される。特にこと

50

わらない限り、温度は で示され、濃度は重量%として示される。実施するために構成的に縮小される手順は現在時制で記載され、実験室で行われた手順は過去時制で示される。実施例において、各試料の元素分析は2回定量した。上記の説明及び下記の実施例における引用は全て参考として本明細書に引用する。

#### 実施例 1

式 I の染料を用いる偏光コーティングの調製

本実施例においては、式 I の染料を合成及び使用して種々の手順により偏光コーティングを調製した。

#### 染料の合成

本実施例においては、式 I ( $R = H$ 、 $M = H^+$ 、 $n = 2$ ) の染料を下記のスルホン化手順により調製した。

イエロー 4 (59100 C.I.) 建築染料 (5 g) を、45 ~ 50 % 発煙硫酸 (50 ml) に溶解して反応混合液を生成する。その反応混合液を 80 に加熱し、その温度で 7 時間維持する。次に、その反応混合液を 170 ml の水で希釈し、40 g の塩化ナトリウムを加える。その反応混合液の懸濁液を 80 に加熱し、この温度で 10 分間維持し、熱い状態でろ過する。残渣を押圧し、13 % 塩化ナトリウム溶液でろ液に硫酸アニオンが検出されなくなるまで洗浄する。残渣を乾燥し、30 ml の 16 % 塩酸中で煮沸し、ろ過して最終残渣を形成する。最後の残渣を 10 % 塩酸、次に、イソプロピルアルコールで洗浄し、乾燥する。このスルホン化手順により、式 I、 $n = 2$  を有する染料  $C_{24}H_{12}O_8S_2 \cdot 4H_2O$  の元素分析の計算値は、S 11.37 であった。元素分析の実測値は、S 11.69、11.88 であった。

イエロー 4 建築染料の代わりにアントラントロン (5.0 g) を用いて上記のスルホン化手順を繰り返し、式 I V、 $n = 2$  の染料  $C_{23}H_{11}O_8S_2$  の元素分析の計算値は、S 13.37 であった。元素分析の実測値は、S 13.12、13.56 であった。

イエロー 4 建築染料の代わりにイソバイオラントロン (5 g) を用いて上記のスルホン化手順を繰り返し、式 I X、 $n = 3$  の染料  $C_{34}H_{16}O_{11}S_3 \cdot 3H_2O$  の元素分析の計算値は、S 12.82 であった。元素分析の実測値は、S 12.58、13.23 であった。

イエロー 4 建築染料の代わりにバイオラントロン (5 g) を用いて上記のスルホン化手順を繰り返し、式 X、 $n = 4$  の染料  $C_{34}H_{16}O_{14}S_4 \cdot 4(H_2O)$  の元素分析の計算値は、S 15.09 であった。元素分析の実測値は、S 14.80、14.95 であった。

イエロー 4 建築染料の代わりにグレー C 建築染料 (5 g) を用いて上記のスルホン化手順を繰り返し、式 X I I I、 $n = 4$  の染料  $C_{45}H_{21}N_3O_{16}S_4 \cdot 4(H_2O)$  の元素分析の計算値は、S 12.09 であった。元素分析の実測値は、S 11.78、11.80 であった。

#### ライオトロピック液晶染料相の調製

式 I の染料を用いてライオトロピック液晶染料相を、下記の 3 種類の方法に記載されるように調製した。

#### 方法 1

鉱物不純物を含まない上記のように調製された 2.5 g の染料を、7.5 ml の蒸留水中で加熱することにより溶解して反応混合液を生成する。その反応混合液を室温に冷却し、その反応混合液の pH を塩基溶液 (例えば、2 モルのアンモニア又はアルカリ金属水酸化物及び 1 モルの染料) を用いて pH 5 ~ 6 に調整する。反応混合液中の液晶相の存在を 2 種類の交差偏光子を備えた偏光顕微鏡を用いてモニターする。

0.25 g の界面活性剤 (トライトン X-100)、0.05 g のヒドロキノン及び 1.0 g のポリエチレングリコールを、液晶相含有反応混合液に混合しながら加えて液晶材料を生成する。その液晶材料を用いて下記のように基体表面上に偏光コーティングを生成する。

#### 方法 2

10

20

30

40

50

鉱物不純物を含まない式 I、 $n = 2$  の 2 . 5 g の染料を、75 ml の水及び 25 ml のイソプロピルアルコールの混合液中で加熱することにより溶解して反応混合液を生成する。その反応混合液に 10 % アンモニア溶液を pH 5 ~ 6 に達するまで加える。その反応混合液を機械的不純物からろ過し、溶媒を蒸発することにより全質量 10 g まで濃縮する。収量、10 g の液晶相。

### 方法 3

式 X X I I ~ X X X I V を有する高分子染料に基づく液晶を、次の溶媒：種々の濃度の硫酸、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド及び N - メチルピロリドンを用いて調製した。下記の製造法は、全て次の液晶材料の処方を用いて行った。

染料式 I、 $R = H$ 、 $n = 2$	21.00%
トライトン X-100	2.10%
ヒドロキノン	0.42%
ポリエチレングリコール	8.40%
水	68.08%

### 光二色性偏光子の製造

#### 偏光コーティングのポリ(エチレンテレフタレート)フィルムへの被覆

フラットダイによるコーティング被覆：下記の偏光フィルムの被覆は全て 20 ~ 25 の温度及び 70 % の相対湿度で行った。

フラットダイを下記のように被覆した。

厚さ 50  $\mu$ 、幅 120 mm 及び長さ 1000 mm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを押圧シリンダー (直径 40 mm、長さ 200 mm) とダイの間に入れる。ダイは、容量 5 ml 及びスリットの幅 300  $\mu$  及び長さ 100 mm とした。ダイの使用表面、特に縁を十分に磨く。PET フィルムをダイ表面に対して約 10 ニュートン (N) の強さで押圧する。

液晶をダイに注入する。フィルムを 150 mm / 秒の速度で移動させてフィルム表面上に配向した染料層を形成する。乾燥後、表面フィルムの透過率  $T_o = 40\%$ 、最大吸収時の  $K_d$  値 15 . 6 である。

ノンロータリー円筒スクイージーによるコーティング被覆：PET フィルムを、表面を十分に磨いた 2 本のスチールシリンダ (直径 20 mm、長さ 1000 mm) の間に通過させる。偏光コーティングの厚さをシリンダの端に位置する厚さ 60  $\mu$  のスペーサで決める。液晶相 (2 ml) の分割量をフィルム表面に被覆してシリンダの直前に 5 ~ 10 mm 幅のバンドを形成する。次に、フィルムを 150 mm / 秒の速度でシリンダの間に移動させる。乾燥後、偏光コーティングは次の性質を有した。

$T_o = 38\%$ 、 $K_d = 15$ 。

回転シリンダによるコーティング被覆：直径 20 mm 及び長さ 200 mm のシリンダを平らな表面の上に取り付ける。シリンダは表面と共に移動することはできないが、その軸の回りを回転することができる。シリンダの端に、厚さが 10  $\mu$  のスペーシングを備えている。基体フィルム的一端をシリンダと平らなベースの下に通過させる。液晶の分割量 (約 1 ml) をシリンダの前にバンドの形に入れ、フィルムを 50 mm / s の速度で移動させる。乾燥後、偏光コーティングは次の性質を有する。

$T_o = 45\%$ 、 $K_d = 17$ 。

2 枚のフィルムを剥がすことによるコーティング被覆：110  $\mu$  だけ隔置された 2 本の固定シリンダ (直径 20 mm、長さ 200 mm) をテーブルの高さ 150 mm 上に取り付ける。厚さが 50  $\mu$  の 2 枚の高分子フィルムの端を 150 mm の距離だけシリンダの間に通過させる。0 . 5 ml 容量の液晶を両方のフィルムの表面上のシリンダの間に入れる。次に、フィルムを 50 mm / 秒の速度で下向きに引き、同時に分離させる。乾燥後、偏光コーティングは次の性質を有する。 $T_o = 45\%$ 、 $K_d = 16 . 8$ 。

#### 偏光コーティングの固体基体への付着

ノンロータリー円筒スクイージーによるコーティング被覆：ガラスプレート (100 ×

10

20

30

40

50

100 mm<sup>2</sup>、厚さ2 mm)を十分に洗浄及び乾燥する。1 ml容量の液晶染料を被覆してプレートの縁に沿ってバンドを形成する。プレートを、並進運動することができるテーブルに固定する。ノンロータリー円筒スクイージー(直径20 mm、長さ200 mm)をプレートに対して押圧する。染料層の厚さを、シリンダ表面の上80 mmの距離に固定した厚さが10  $\mu$  及び幅が5 mmの2つのスペーサによって制御する。テーブルをプレートと共に固定シリンダに対して100 mm/秒の速度で移動させる。乾燥後、偏光コーティングは次の性質を有する。 $T_o = 43\%$ 、 $K_d = 16.0$ 。

回転シリンダによるコーティング被覆： 液晶染料の分割量を有するガラスプレートを項で記載した可動テーブルに固定する。厚さが10  $\mu$  及び幅が5 mmの2つのスペーサをプレートの縦の縁に固定する。軸の回りを回転することができるシリンダ(直径20 mm、長さ200 mm)をテーブルの端に置く。テーブルをシリンダに相対して20 mm/秒の速度で移動させるので、シリンダはプレート表面上で回転する。結果として、液晶染料がプレート表面上に一様に被覆及び配向される。乾燥後、偏光コーティングは次の性質を有する。 $T_o = 45\%$ 、 $K_d = 15.0$ 。

10

高分子フィルムを固体表面から剥がすことによるコーティング被覆： ガラスプレートを、すぐ上に記載されるように調製し、2つのスペーサ(厚さ10  $\mu$ )がプレートの縦の縁に位置されている。0.3 ml容量の液晶をプレートの横の縁に被覆する。プレートをPETフィルムで被覆し(幅80 mm、長さ100 mm、厚さ2  $\mu$ )、液晶材料をロールを用いてプレート表面に被覆する。更に、高分子フィルムを横の縁の一方から始めて50 mm/秒の速度でプレートから剥がす。乾燥後、偏光コーティングは次の性質を有する。 $T_o = 44\%$ 、 $K_d = 16.2$ 。

20

## 実施例 2

### 式 I の染料の合成

式 I、 $R = H$ 、 $M = H^+$ 、 $n = 3$  の染料の合成を下記のように行った。

イエロー 4 (59100 C.I.) 建築染料 (5 g) を、45 ~ 50 % 発煙硫酸 (50 ml) に溶解する。次に、硫酸水銀 (0.03 g) を加えて反応混合液を生成する。その反応混合液を115 に加熱する。その混合液を110 ~ 120 で8時間維持した後、その反応混合液を硫酸の濃度が50 % になるまで水で希釈し、25 g の塩化ナトリウムを加える。その反応混合液の懸濁液を80 に加熱し、熱い状態でろ過する。残渣を12 % 塩化ナトリウム溶液、16 % 塩酸及びイソプロピルアルコールで洗浄し、乾燥して式 I、 $n = 3$  を有する染料 5.4 g を得る。 $C_{24}H_{12}O_{11}S_3 \cdot 3(H_2O)$  の元素分析の計算値は、S 15.36 であった。元素分析の実測値は、S 14.89、15.03 であった。

30

イエロー 4 建築染料の代わりにオレンジ 1 建築染料 (59105C.I.) (5 g) を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式 I、 $R = Br$ 、 $n = 2$  の染料を生成した。 $C_{24}H_{10}Br_2O_8S_2 \cdot 2(H_2O)$  の元素分析の計算値は、Br 23.32 ; S 9.33 であった。元素分析の実測値は、Br 23.44、23.68 ; S 9.00、9.12 であった。

イエロー 4 建築染料の代わりに 3,9 - ジ (アントラキノニル - 1 - アミノ) ジベンゼレンキノン (5.0 g) を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式 I、 $R = \text{アントラキノニル - 1 - アミノ}$ 、 $n = 4$  の染料を生成した。 $C_{52}H_{28}N_2O_{18}S_4 \cdot 4(H_2O)$  の元素分析の計算値は、N 2.39 ; S 10.96 であった。元素分析の実測値は、N 2.40、2.54 ; S 10.78、10.81 であった。

40

イエロー 4 建築染料の代わりにオレンジ 1 1 建築染料 (70805C.I.) (5 g) を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式 I、 $n = 4$  の染料 5.6 g を生成した。 $C_{42}H_{18}N_2O_{18}S_4$  の元素分析の計算値は、S 13.25 ; N 2.90 であった。元素分析の実測値は、S 12.97、12.68 ; N 2.56、2.64 であった。

イエロー 4 建築染料の代わりにグレー ' 2 S ' 建築染料 (5 g) を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式 I、 $R = \text{アントラキノニル - 1 - アミノ}$ 、 $n = 4$  の染料 6.0 g を生成した。 $C_{50}H_{24}N_2O_{18}S_4 \cdot 4(H_2O)$  の元素分析の計算値は、N 2.46 ; S 11.23 であった。元素分析の実測値は、N 2.36、2.61 ; S 1

50

0.98、11.00であった。

イエロー４建築染料の代わりにグリーン３建築染料（69599C.I.）（5g）を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式ⅩⅠⅠ、 $R = H$ 、 $n = 3$ の染料5.2gを生成した。 $C_{31}H_{15}NO_{12}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 12.94；N 1.88であった。元素分析の実測値は、S 12.24、12.57；N 1.80、2.01であった。

イエロー４建築染料の代わりにグリーン３建築染料（69500C.I.）の9-プロモ誘導体（5g）を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式ⅩⅠⅠ、 $R = Br$ 、 $n = 2$ の染料4.8gを生成した。 $C_{31}H_{14}BrNO_9S_2 \cdot 4(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 8.44；Br 9.73；N 1.70であった。元素分析の実測値は、S 7.98、8.12；Br 9.55、9.60；N 1.45、1.67であった。

10

イエロー４建築染料の代わりにブラック２５建築染料（69525C.I.）（5g）を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式ⅩⅠⅠ、 $R = \text{アントラキノニル}-1\text{-アミノ}$ 、 $n = 4$ の染料6.1gを生成した。 $C_{45}H_{22}N_2O_{17}S_4 \cdot 4(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 12.08であった。元素分析の実測値は、S 11.57、11.88であった。

### 実施例３

#### 式ⅠⅠⅠの染料の合成

式ⅠⅠⅠ、 $R = H$ 、 $n = 2$ の染料の合成を下記のように調製した。

5gのジフタロイルカルバゾールを、20%発煙硫酸（10ml）とクロロスルホン酸（20ml）の混合液に溶解して反応混合液を生成する。その反応混合液を85～90℃に10～12時間加熱する。次に、その反応混合液を冷却し、硫酸濃度が50%になるまで水で希釈する。その反応混合液中の残渣をろ過し、16%塩酸で洗浄し、乾燥する。生成物をpH6の150mlの水に溶解し、100mlのイソプロピルアルコールを加える。沈殿をろ過し、水-イソプロパノール混合液（1：1v/v）で洗浄し、乾燥して式ⅠⅠⅠ、 $R = H$ 、 $n = 2$ を有する染料5.8gを得る。 $C_{28}H_{13}NO_{10}S_2 \cdot 4(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 9.73；N 2.12であった。元素分析の実測値は、S 9.34、9.65；N 2.00、2.35であった。

20

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりに4,5-ジベンゾイルアミノジフタロイルカルバゾール染料（5g）を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式ⅠⅠⅠ、 $R = NHCOPh$ 、 $n = 3$ の染料5.1gを生成した。 $C_{42}H_{23}N_3O_{15}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 10.94；N 4.38であった。元素分析の実測値は、S 10.36、10.55；N 4.07、4.26であった。

30

ジフタロイルカルバゾールの代わりに5,5'-ジベンゾイルアミノジフタロイルカルバゾール染料（5.0g）を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式ⅠⅠⅠ、 $R = NHCOPh$ 、 $n = 4$ の染料5.0gを生成した。 $C_{42}H_{23}N_3O_{18}S_3$ の元素分析の計算値は、S 12.13；N 4.26であった。元素分析の実測値は、S 11.87、11.98；N 3.98、4.11であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりに1,4,5,8-ナフタリンテトラカルボン酸（NTCA）ヒドロフェニルイミドメチルベンズイミダゾール染料（5g）を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式Ⅴ、 $R = OH$ 、 $R' = CH_3$ 、 $n = 3$ の染料5.3gを生成した。 $C_{27}H_{15}N_3O_{13}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 5.68；S 12.99であった。元素分析の実測値は、N 5.33、5.60；S 12.00、12.23であった。

40

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにNTCAブチルフェニルイミドクロロベンズイミダゾール染料（5g）を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式Ⅴ、 $R = C_4H_9$ 、 $R' = Cl$ 、 $n = 2$ の染料4.8gを生成した。 $C_{30}H_{20}ClN_3O_9S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、C 15.06；N 5.99；S 9.12であった。元素分析の実測値は、C 14.68；5.12；N 5.33、5.60；S 8.90、9.23であった。

50



ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにNTCAエトキシフェニルイミドメチルベンズイミダゾール染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V、 $R = C_2H_5O$ 、 $R' = CH_3$ 、 $n = 3$ の染料5.4gを生成した。 $C_{29}H_{19}N_3O_{13}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N5.48；S2.52であった。元素分析の実測値は、N5.00、5.32；S11.90、12.45であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにNTCAプロモフェニルイミドメチルベンズイミダゾール染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V、 $R = Br$ 、 $R' = CH_3$ 、 $n = 2$ の染料5.0gを生成した。 $C_{29}H_{19}N_3O_{13}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N5.48；S12.52であった。元素分析の実測値は、Br10.77、10.98；N5.45、5.71；S9.56、9.79であった。

10

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりに3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸(PTCA)ヒドロキシフェニルイミドメチルベンズイミダゾール染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式VI、 $R = OH$ 、 $R' = CH_3$ 、 $n = 3$ の染料5.5gを生成した。 $C_{31}H_{19}N_3O_{13}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N5.32；S12.14であった。元素分析の実測値は、N5.54、5.76；S11.87、12.00であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにPTCAブチルフェニルイミドクロロペンズイミダゾール染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式VI、 $R = C_4H_9$ 、 $R' = Cl$ 、 $n = 2$ の染料5.2gを生成した。 $C_{34}H_{24}ClN_3O_9S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、Cl、4.71；N5.57；S8.49であった。元素分析の実測値は、Cl、4.32、4.40；N5.34、5.39；S8.90、9.34であった。

20

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりに3,4,9,10-アントラントロンテトラカルボン酸(AATCA)メトキシフェニルイミドメチルベンズイミダゾール染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式VII、 $R = CH_3O$ 、 $R' = H$ 、 $n = 3$ の染料5.7gを生成した。 $C_{39}H_{17}N_3O_{15}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N4.75；S10.85であった。元素分析の実測値は、N4.59、4.76；S10.45、10.51であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにAATCAメチルフェニルイミドプロモベンズイミダゾール染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式VII、 $R = CH_3$ 、 $R' = Br$ 、 $n = 2$ の染料4.5gを生成した。 $C_{39}H_{16}BrN_3O_{11}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、Br9.07；N4.76；S7.26であった。元素分析の実測値は、Br8.56、8.70；N4.33、4.50；S7.69、7.90であった。

30

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにジヒドロキシイソバイオラントロン染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式IX、 $R = OH$ 、 $n = 2$ の染料5.1gを生成した。 $C_{34}H_{16}O_{10}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S9.37であった。元素分析の実測値は、S8.98、9.08であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにジメトキシイソバイオラントロン染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式IX、 $R = CH_3$ 、 $n = 2$ の染料5.0gを生成した。 $C_{36}H_{18}O_{10}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S9.03であった。元素分析の実測値は、S9.65、9.49であった。

40

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにジメトキシバイオラントロン染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式X、 $R = CH_3$ 、 $n = 2$ の染料4.9gを生成した。 $C_{36}H_{18}O_{10}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S9.03であった。元素分析の実測値は、S9.75、9.60であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにジアニリノジクロロピレンキノン染料(5g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式XI、 $R = H$ 、 $n = 2$ の染料5.2gを生成した。 $C_{28}H_{18}Cl_2N_2O_8S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、

50

S 9 . 4 2 であった。元素分析の実測値は、S 9 . 8 8、9 . 9 5 であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにジ(4-クロロアニリノ)ジクロロピレンキノ染料(5 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式XI、 $R = 4 - C_1$ 、 $n = 2$ の染料4.8 gを生成した。 $C_{28}H_{16}C_1N_2O_8S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 8 . 5 5 であった。元素分析の実測値は、S 8 . 7 8、8 . 9 0 であった。

ジフタロイルカルバゾール染料の代わりにグレー‘S’建築染料(5 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式XIII、 $n = 3$ の染料5.2 gを生成した。 $C_{45}H_{21}N_3O_{13}S_3$ の元素分析の計算値は、S 1 0 . 6 0 であった。元素分析の実測値は、S 1 0 . 9 7、1 1 . 2 1 であった。

10

#### 実施例 4

式V ( $R = R = H$ 、 $M = H^+$ 、 $n = 2$ )を有する染料の合成を下記のスルホン化手順により行った。

NTCAフェニルイミドベンズイミダゾール(10 g)を、10%発煙硫酸(50 ml)に溶解して反応混合液を生成する。その反応混合液を80~85℃で4時間加熱する。次に、その反応混合液を冷却し、100 mlの水で希釈する。得られた沈殿をろ過し、ろ液に硫酸アニオンが検出されなくなるまで濃塩酸で洗浄し、乾燥して式V、 $R = R = H$ 、 $n = 2$ を有する染料12.45 gを得る。 $C_{26}H_{13}N_3O_9S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 7 . 3 0 ; S 1 1 . 1 3 であった。元素分析の実測値は、N 6 . 9 8、7 . 1 0 ; S 1 1 . 6 7、1 1 . 7 3 であった。

20

NTCAフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにNTCAメトキシフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V、 $R = CH_3O$ 、 $R = H$ 、 $n = 2$ の染料13.2 gを生成した。 $C_{27}H_{15}N_3O_{10}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 6 . 5 5 ; S 9 . 9 8 であった。元素分析の実測値は、N 6 . 3 3、6 . 4 0 ; S 1 0 . 3 4、1 0 . 5 0 であった。

NTCAフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにNTCA4-フェニルアミノフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V、 $R = NHPh$ 、 $R = H$ 、 $n = 4$ の染料15.0 gを生成した。 $C_{32}H_{18}N_4O_{15}S_4 \cdot 4(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 6 . 2 4 ; S 1 4 . 2 5 であった。元素分析の実測値は、N 5 . 8 9、6 . 1 0 ; S 1 3 . 9 0、1 4 . 1 1 であった。

30

NTCAフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにNTCA4-フェニルオキシフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V、 $R = OC_6H_5$ 、 $R = CH_3$ 、 $n = 3$ の染料12.3 gを生成した。 $C_{33}H_{19}N_3O_{13}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 5 . 1 5 ; S 1 1 . 7 8 であった。元素分析の実測値は、N 4 . 7 8、5 . 1 0 ; S 1 1 . 4 5、1 1 . 6 3 であった。

NTCAフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにPTCAフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式VI、 $R = R = H$ 、 $n = 2$ の染料11.8 gを生成した。 $C_{30}H_{17}N_3O_9S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 6 . 3 3 ; S 9 . 6 5 であった。元素分析の実測値は、N 5 . 8 7、5 . 9 0 ; S 9 . 9 9、1 0 . 1 2 であった。

40

NTCAフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにPTCAメトキシフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式VI、 $R = CH_3O$ 、 $R = H$ 、 $n = 2$ の染料12.0 gを生成した。 $C_{31}H_{19}N_3O_{10}S_3 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 5 . 9 1 ; S 9 . 0 0 であった。元素分析の実測値は、N 5 . 3 4、5 . 6 0 ; S 9 . 4 5、9 . 6 3 であった。

NTCAフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにPTCA4-フェニルアミノフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式VI、 $R = NHPh$ 、 $R = H$ 、 $n = 4$ の染料14.5 gを生成

50

した。 $C_{36}H_{22}N_4O_{15}S_4 \cdot 4(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 5.89 ; S 13.47であった。元素分析の実測値は、N 5.46、5.66 ; S 13.00、13.47であった。

N T C Aフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにP T C Aエトキシフェニルイミドプロモベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V I、 $R = C_2H_5O$ 、 $R = Br$ 、 $n = 2$ の染料10.5 gを生成した。 $C_{32}H_{20}BrN_3O_{10}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、Br 10.18 ; N 5.34 ; S 8.14であった。元素分析の実測値は、Br 9.78、9.90 ; N 4.98、5.12 ; S 8.23、8.45であった。

N T C Aフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにA A T C Aフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V I I、 $R = R = H$ 、 $n = 2$ の染料10.8 gを生成した。 $C_{38}H_{15}N_3O_{11}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 5.32 ; S 8.11であった。元素分析の実測値は、N 4.87、4.90 ; S 8.45、8.64であった。

N T C Aフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにA A T C Aエトキシフェニルイミドクロロベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V I I、 $R = C_2H_5O$ 、 $R = Cl$ 、 $n = 2$ の染料11.8 gを生成した。 $C_{40}H_{18}ClN_3O_{12}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、Cl、4.08 ; N 4.83 ; S 7.36であった。元素分析の実測値は、Cl 3.67、3.90 ; N 4.34、4.51であった。

N T C Aフェニルイミドベンズイミダゾール染料の代わりにA A T C A 4 - フェニルオキシフェニルイミドベンズイミダゾール染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V I I、 $R = OPh$ 、 $R = CH_3$ 、 $n = 3$ の染料13.0 gを生成した。 $C_{45}H_{21}N_3O_{15}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 4.23 ; S 9.67であった。元素分析の実測値は、N 3.99、4.27 ; S 9.45、9.81であった。

#### 実施例 5

式V I I I、 $X = S$ 、 $R = CH_3O$ 、 $M = H^+$ を有する染料の合成を下記のスルホン化手順により行った。

ジメトキシチオインジゴ(10 g)を、18 ~ 25 % 発煙硫酸(50 ml)に溶解して反応混合液を生成する。その反応混合液を水溶性プローブを得るまで室温で15 ~ 18時間貯蔵する。(“水溶性プローブを得る”とは、0.1 mlの反応混合液を10 mlの水で希釈することを意味する。反応混合液が水に溶解する場合に水溶性プローブが得られる。)次に、その反応混合液を硫酸濃度50 %まで水で希釈し、25 gの塩化ナトリウムを加える。得られた懸濁液を50 に加熱し、熱い状態でろ過する。残渣を15 % 塩化ナトリウム溶液、次に、16 % 塩酸でろ液に硫酸アニオンが検出されなくなるまで洗浄する。次に、ろ液を乾燥する。乾いた残渣を100 mlのエチルアルコール中で煮沸し、熱しろ過し、20 mlのエチルアルコールで洗浄し、乾燥して式V I I I、 $R = CH_3O$ を有する染料12.4 gを得る。 $C_{18}H_{12}O_{10}S_4 \cdot 4(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 21.81であった。元素分析の実測値は、S 21.77、21.89であった。

ジメトキシチオインジゴ染料の代わりにジエトキシチオインジゴ染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V I I I、 $R = C_2H_5O$ の染料12.5 gを生成した。 $C_{20}H_{16}O_{10}S_4 \cdot 4(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 20.82であった。元素分析の実測値は、S 20.34、20.42であった。

ジメトキシチオインジゴ染料の代わりにジクロロチオインジゴ染料(10 g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式V、 $R = Cl$ の染料10.5 gを生成した。 $C_{16}H_6Cl_2O_8S_4 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 22.86 ; Cl、12.64であった。元素分析の実測値は、S 22.26、22.44 ; Cl、12.09、12.23であった。

ジメトキシチオインジゴ染料の代わりにジアニジジノジクロロピレンキノン染料(10 g

10

20

30

40

50

を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式X I、 $R = CH_3O$ 、 $n = 2$ の染料12.6gを生成した。 $C_{30}H_{22}Cl_2N_2O_{10}S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 8.65；Cl、9.58；N 3.78であった。元素分析の実測値は、S 8.33、8.50；Cl、10.05、10.10；N 3.60、3.68であった。ジ(メチルフェニルアミノ)ジクロロピレンキノン(5.0g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式X I ( $R = CH_3$ )を有する染料を得る。 $C_{30}H_{22}Cl_2N_2O_8S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、S 9.03；Cl、10.00；N 3.95であった。元素分析の実測値は、S 8.67、9.12；Cl、9.95、10.68；N 3.60、3.81であった。

ジメトキシチオインジゴ染料の代わりに2-フェニル-6-(4-メチルフェニル)アミノピリミドアントロン染料(10g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式X I V： $R = Ph$ 、 $R = CH_3$ 、 $X = H$ 、 $n = 2$ の染料12.0gを生成した。 $C_{26}H_{19}N_3O_7S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 7.04；S 10.72であった。元素分析の実測値は、N 6.66、6.89；S 10.78、10.90であった。

ジメトキシチオインジゴ染料の代わりに4-プロモ-6-(4'-フェニルアミノ)アニリンピリミドアントロン染料(10g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式X I V、 $R = H$ 、 $R = NHC_6H_5$ 、 $X = Br$ 、 $n = 2$ の染料11.8gを生成した。 $C_{26}H_{17}BrN_4O_7S_2 \cdot 2(H_2O)$ の元素分析の計算値は、Br 11.82、N 8.27；S 9.45であった。元素分析の実測値は、Br 11.78、11.78、N 7.98、8.30；S 8.97、9.20であった。

ジメトキシチオインジゴ染料の代わりに2-フェニル-6-(4'-フェニルアミノ)アニリンピリミドアントロン染料(10g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式X I V、 $R = C_6H_5$ 、 $R = OC_6H_5$ 、 $X = H$ 、 $n = 3$ の染料10.8gを生成した。 $C_{32}H_{21}N_3O_{11}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、N 5.43；S 12.42であった。元素分析の実測値は、N 5.01、5.33；S 11.90、12.25であった。

ジメトキシチオインジゴ染料の代わりに2-(4'-クロロフェニル)-6-(4'-フェニルオキシ)アニリンピリミドアントロン-4-スルホン酸染料(10g)を用いて本実施例に記載されたスルホン化手順を繰り返し、式X I V、 $R = ClC_6H_4$ 、 $R = OC_6H_5$ 、 $X = SO_3H$ 、 $n = 2$ の染料9.8gを生成した。 $C_{32}H_{20}ClN_3O_{11}S_3 \cdot 3(H_2O)$ の元素分析の計算値は、Cl 4.39；N 5.20；S 11.89であった。元素分析の実測値は、Cl 4.00、4.34；N 4.90、5.11；S 11.78、11.98であった。

#### 実施例 6

式X Vを有する染料の合成を、1-アミノ-4-プロモアントラキノンの対応する誘導体を用いて1980年発行の発明者証第765 325号、Cl. C09B 1/28に記載された方法で行った。

#### 実施例 7

式X V I、 $R = R = CH_3$ 、 $n = 2$ 、 $A = CH_3SO_4$ を有する染料の合成を下記のように行った。酢酸(30ml)中1,4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジカルボン酸無水物(3.08g)及びジメチルアミノエチルアミン(1.32g)の溶液を沸騰するまで加熱し、4時間煮沸して反応混合液を生成する。次に、その反応混合液を冷却し、得られた沈殿をろ過し、エチルアルコールで洗浄し、乾燥して3.6gの1,4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジカルボン酸ジメチルアミノエチルイミドを得る。そのイミドを100mlのクロロベンゼンに懸濁し、10mlのクロロベンゼン中0.5mlのジメチルスルフェートの溶液と室温で混合し、5時間攪拌し、一晚保持した。次に、沈殿をろ過し、ベンゼン及び石油エーテルで洗浄し、乾燥して4.85gの染料を得る。同様に、3-ジエチルアミノプロピルアミンと反応させて式X V I、 $R = C_2H_5$ 、 $R = CH_3$ 、 $Y = CH_3SO_4$ 又はClを有する染料を得る。

式X V I Iを有するアゾ染料の合成を、1970年発行の発明者証第280 486号、Cl. 707C87/ 50

00に記載されるように合成されたジアゾニウムの対応する塩とフェニルアミノエチルアルキルジメチルアンモニウム間のアゾコンビネーションの反応に基づく標準法（例えば、Chalykh, E.A.ら, Anilinokras. Prom-st', 1976, no.10, p.8; 同書, 1977, no.4, p.31参照）で行う。

式X V I I Iを有するアゾ染料の合成を、Chalykh, E.A.ら, Anilinokras. Prom-st', 1976, no.10, p.8; 同書, 1977, no.4, p.31に記載された常法で行う。

式X I Xを有する染料を、Nikolenko, L.N., Laboratornyi Praktikum po Pro mezhutochnym Produktam i Krasitelyam (Laboratory Practical Training in Semiproducts and Dyes), Moscow, 1961, pp.222-223に記載された既知の方法を用いて得る。

式X Xを有するアゾ染料を、1968年発行の発明者証第226 756号, Cl. 22a, 1に記載されるように合成する。

10

#### 実施例 8

式X X I I a、R = H、Y = Hを有する染料の合成を下記のように行った。

300 mlのジメチルアセトアミド (DMAA) 又はジメチルスルホキシド (DMSO) 中 1, 1 - ピナフチル - 4, 4, 5, 5 - テトラカルボン酸 (BTCA) 2 無水物 (39.4 g 又は 0.1 モル)、p - フェニレンジアミン (12.96 g 又は 0.12 モル) 及び酢酸ナトリウム (8.2 g) の混合液を 100 ~ 120 に 12 時間加熱して反応混合液を生成する。次に、その反応混合液を 1000 ml の水と 100 ml の濃塩酸の混合液に注入する。得られた沈殿をろ過し、水洗し、乾燥する。染料の収量は、45.2 g (95.8%) であった。

20

#### 実施例 9

染料X X I I a (R = COOH (即ち、M = H+)、Y = H) を、次のことを除いて実施例 8 に記載された手順で得た。縮合反応において、1, 1 - ピナフチル - 4, 4, 5, 5 - テトラカルボン酸 (BTCA) 2 無水物を同じモル比の試薬を用いて 1, 1 - ピナフチル - 4, 4, 5, 5, 8, 8 - ヘキサカルボン酸 (BHCA) 2 無水物に置き換えた。

#### 実施例 10

式X X I I b、R = NO<sub>2</sub>、Y = Hを有する染料を、実施例 8 に記載された手順に従ってその実施例と同じモル比の試薬を用いて酢酸中 8, 8 - ジニトロ - BTCA 2 無水物とベンジジンとの縮合により得た。

30

#### 実施例 11

式X X I I c、R = SO<sub>3</sub>H (即ち、M = H+)、X = O、Y = Hを有する染料の合成を下記のように行った。

100 ml の水中 8, 8 - ジスルホ - BTCA 2 無水物 (5.54 g 又は 0.01 モル)、4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル (2.38 g 又は 0.012 モル) 及び酢酸ナトリウム (0.82 g) の混合液を 100 ~ 105 で 10 時間加熱し、冷却し、pH 1.0 に酸性にし、ろ過する。残渣を押圧し、ろ液の pH が中性になるまで水で洗浄する。染料の収量 7.02 g (93.8%)。

#### 実施例 12

式X X I I c、R = SO<sub>3</sub>H、X = CH = CH、Y = SO<sub>3</sub>Hを有する染料を、実施例 11 の手順に従って 8, 8 - ジスルホ - BTCA 2 無水物と 4, 4 - ジアミノスチルベン - 2, 2 - ジスルホ酸との縮合により得た。

40

#### 実施例 13

式X X I I b、R = COOH、Y = COOHを有する染料を、実施例 10 に記載されるように BHCA 2 無水物とベンジジン - 3, 3 - ジカルボン酸との縮合により得た。

#### 実施例 14

式X X I I b、R = COOH、Y = CH<sub>3</sub>Oを有する染料を、実施例 10 に記載されるように BHCA 2 無水物 (0.1 モル) とジアニジン (0.12 モル) との縮合により得た。

#### 実施例 15

50

式  $XXIIc$ 、 $R = COOH$ 、 $X = CONH$ 、 $Y = H$  を有する染料を、実施例 8 に記載されるように  $BHCA2$  無水物 (0.1 モル) と 4,4'-ジアミノベンズアニリド (0.12 モル) との縮合により得た。

#### 実施例 16

式  $XXIId$ 、 $R = H$ 、 $Y = CH_3$  を有する染料を、実施例 10 に記載されるように  $BTCA2$  無水物 (0.1 モル) と 3,3'-トリジン (0.12 モル) との縮合により得た。

#### 実施例 17

式  $XXIIc$ 、 $R = SO_3H$ 、 $X = NH$ 、 $Y = H$  及び  $SO_3H$  を有する染料を、実施例 11 に記載されるように 8,8'-ジスルホ- $BTCA2$  無水物 (0.01 モル) と 4,4'-ジアミノジフェニルアミン-2-スルホ酸 (0.012 モル) との縮合により得た。 10

#### 実施例 18

式  $XXIIc$ 、 $R = COOH$ 、 $X = NHCONH$ 、 $Y = H$  の染料を、実施例 8 に記載されるように  $BHCA2$  無水物 (0.1 モル) と 4,4'-ジアミノジフェニル尿素 (0.12 モル) との縮合により得た。

#### 実施例 19

一般式  $XXIII$  ( $R = H$ 、 $NO_2$ 、 $COOM$ 、 $SO_3M$ ) を有する染料の合成を下記の一般手順に従って調製した。

100 ml のジメチルスルホキシド中 8,8'-二置換  $BTCA2$  無水物 (0.01 モル)、テトラアミノジフェニルエーテル (0.01 モル) 及び酢酸ナトリウム (0.8 g) の混合液を 100 ~ 110 °C で 10 ~ 15 時間加熱して反応混合液を生成する。反応の終結 (シリカゲルの固定層を用いるプレートによる層クロマトグラフィーにおいて 8,8'-二置換  $BTCA2$  無水物の存在しないことによりモニターした) 後、反応混合液を 1000 ml の水と 100 ml の濃塩酸の混合液に注入する。得られた沈殿をろ過し、水洗し、乾燥する。式  $XXIII$  の染料の収率は、85 ~ 90 % の範囲であった。 20

#### 実施例 20

式  $XXIV$  を有する染料の合成を下記の一般手順に従って調製した。本実施例においては、芳香族ジアミンを変えて下記式を有する種々の染料を得た。

p-フェニレンジアミン - 式  $XXIV$ 、 $R = a$ 、 $Y = H$  の染料；

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル - 式  $XXIV$ 、 $R = c$ 、 $X = O$ 、 $Y = H$  の染料； 30

ベンジジン - 式  $XXIV$ 、 $R = b$ 、 $Y = H$  の染料。

100 ml のポリリン酸中 1,4,5,8-ナフタリントトラカルボン酸 ( $NTCA$ ) 2 無水物 (0.01 モル) 及び対応する芳香族ジアミン (0.01 モル) の混合液を 200 °C で 25 時間加熱して反応混合液を生成する。次に、その反応混合液を 70 ~ 90 °C に冷却し、500 g の砕いた氷に細い流れで注入する。沈殿をろ過し、水洗し、乾燥する。染料の収率 90 ~ 95 %。

#### 実施例 21

式  $XXV$ 、 $Y = H$  の染料を、実施例 19 に記載されるように  $NTCA2$  無水物とテトラアミノジフェニルエーテルとの縮合により得た。

#### 実施例 22

式  $XXV$ 、 $Y = SO_3H$  を有する染料の合成を下記のように行った。

染料  $XXV$  ( $Y = H$ ) (5.0 g) (実施例 21 に記載されるように調製した) を 20 % 発煙硫酸 (50 ml) に溶解し、85 ~ 90 °C に加熱し、この温度で 5 時間水溶性プローブを得るまで維持する。反応混合液を室温に冷却し、90 ml の水を滴下し、同時に氷浴上で冷却して反応混合液を 35 ~ 40 °C を超えない温度で維持する。混合液を 30 分間攪拌した後、反応混合液をろ過し、残渣を 55 % 及び 40 % 硫酸で連続して洗浄する。最終残渣を 15 % 塩酸で洗浄し、乾燥する。染料の収量 6.46 g (93.8 %)。

#### 実施例 23

式  $XXVI$  を有する染料の合成を下記の一般手順に従って調製した。

9.0 g のニチオン酸ナトリウムを 300 ml の 2 % 水酸化ナトリウム中 式  $XXII$ 、 $R$  50

= COOH (実施例 9 に記載されるように調製した) を有する染料 (3.6 g) の溶液に加えて反応混合液を生成する。その反応混合液を 80 ~ 85 に加熱し、この温度で 30 分間維持する。次に、得られた紫色の反応混合液を、赤色沈殿が生じるまで通気する。赤色沈殿をろ過し、水洗し、乾燥する。染料の収率、65 ~ 80 %。

出発染料を次の通り変えて上記の手順を繰り返した。

式 XXII、R = a)、Y = H の染料から式 XVI、R = a)、Y = H の染料を調製した。

式 XXII、R = b)、Y = H の染料から式 XVI、R = b)、Y = H の染料を調製した。

式 XXII、R = c)、X = O、Y = H の染料から式 XVI、R = c)、X = O、Y = H の染料を調製した。 10

式 XXII、R = c)、X = NH、Y = SO<sub>3</sub>M、M = Na<sup>+</sup> の染料から式 XVI、R = c)、X = NH、Y = SO<sub>3</sub>M、M = Na<sup>+</sup> の染料を調製した。

#### 実施例 24

式 XVI、Y = H の染料の合成を下記のように行った。

2.5 g のヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウムを 500 ml の 2 % 水酸化ナトリウム中式 XXII、R = COOH を有する染料 (実施例 19 に記載されるように調製した) (5.2 g) の溶液に加えて反応混合液を生成する。その反応混合液を 96 ~ 98 に加熱し、この温度で 30 分間維持する。次に、得られた青紫色の反応混合液に過剰量の還元剤が除去され青色沈殿が生じるまで通気する。沈殿をろ過し、水洗し、乾燥する。染料の収率、3.9 g (88 %)。 20

#### 実施例 25

式 XVI、Y = SO<sub>3</sub>H を有する染料の合成を下記のように行った。

染料 XVI (Y = H) (実施例 24 に記載されるように調製した) (2.5 g) を 20 % 発煙硫酸 (10 ml) に溶解し、5 ml のクロロスルホン酸と混合し、85 ~ 90 に加熱し、この温度で 8 ~ 10 時間水溶性プローブを得るまで維持する。次に、その反応混合液を冷却し、30 ml の水を滴下すると同時に反応混合液の温度を 40 以下に維持する。その反応混合液を室温で 30 分間攪拌した後、反応混合液をろ過する。残渣を押圧し、20 % 塩酸で液に硫酸アニオンが検出されなくなる (塩化バリウムで求められる) まで洗浄し、乾燥する。染料の収率、2.8 g (88 %)。 30

#### 実施例 26

式 XVI 及び XXIX、Y = H を有する染料を下記のように調製した。

染料 XXII (9、13 ~ 15、18 に記載されるように調製した) 又は XXII (実施例 19 に記載されるように調製した) (R = COOH) (0.01 ml) を 95 ~ 98 % 硫酸 (100 ml) に溶解し、120 ~ 125 に加熱し、この温度で 2 ~ 3 時間維持する。次に、その反応混合液を冷却し、500 ml の水で希釈する。沈殿をろ過し、水洗し、乾燥する。染料の収率 95 ~ 97 %。

#### 実施例 27

実施例 25 の方法に従って、式 XXIX、Y = SO<sub>3</sub>H を有する染料を、対応する染料 XXIX、Y = H (実施例 26 に記載されるように調製した) のスルホン化により得た。 40

#### 実施例 28

式 XXX を有する染料を下記のように調製した。本手順に従って、P - フェニレンジアミンをビスジアミンとして及び H - 酸をアゾ成分として用いた場合、式 XXX、R = a)、R' = OH、R'' = NH<sub>2</sub>、Y = H、M = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の染料を調製した。ベンジジン及びクロモトロブ酸を用いた場合、式 XXX、R = b)、R'、R'' = OH、Y = H、M = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の染料を調製した。

(a) ビスジアミンのジアゾ化。対応するビスジアミン (0.05 モル) を水 (100 ml) と 30 % 塩酸 (30 ml) の混合液に溶解して反応混合液を生成する。その反応混合液を 0 まで氷上で冷却する。次に、0.1 モルの亜硝酸ナトリウムを 30 % 溶液として加え、反応混合液を 1 時間攪拌する。 50

(b) 反応の約 1 ~ 2 時間前に、炭酸ナトリウムの存在下に 0 . 0 5 モルの H - 又はクロモトロブ酸 (染料中間体) を 1 0 0 ml の水に溶解することによりアゾ成分の溶液を調製して反応混合液を生成する。反応混合液を 6 ~ 8 に冷却し、この温度でジアゾ化合物の溶液に徐々に (約 1 時間かけて) 注入し、1 ~ 2 時間攪拌する。次に、反応混合液を 1 0 ml の 4 0 % 塩化水素酸ナトリウムを加えることによりアルカリ性にし、1 0 g の炭酸ナトリウムと混合し、その反応混合液に氷を加えると共に反応混合液を氷浴中に 2 ~ 4 の温度まで置くことにより冷却し、4 ~ 6 時間攪拌する。4 ~ 6 時間の攪拌後に反応が終結し、1 5 0 ml のイソプロパノール及び 1 0 0 ml の飽和重炭酸ナトリウムを加え、その混合液を 3 ~ 5 時間貯蔵する。得られた沈殿をろ過し、1 0 0 ml の飽和重炭酸ナトリウムで洗浄する。染料生成物を 8 0 ~ 1 0 0 で乾燥する。

10

#### 実施例 2 9

式 X X X I、A = a、b、c を有する染料の合成を下記のように行った。

2 5 ml のニトロベンゼン中対応するジクロロアントラキノン (0 . 0 1 モル)、芳香族ジアミン (0 . 0 1 モル) 及び酢酸銅 (1 . 0 g) の混合液を 1 7 0 ~ 1 8 0 で 1 5 時間加熱して反応混合液を生成する。次に、反応混合液を冷却し、得られた沈殿をろ過し、2 5 ml のエタノールで洗浄し、押圧し、5 % 塩酸 (1 0 0 ml) と煮沸することによりパルプに蒸解する。その反応混合液をろ過し、沈殿をろ液の pH が中性になるまで水洗し、乾燥する。染料の収率、8 8 ~ 9 5 %。

#### 実施例 3 0

式 X X X I、R = b、A = d を有する染料の合成を下記のように行った。

20

2 , 7 - ジブromoアントロン (0 . 0 1 モル)、芳香族ジアミン (0 . 0 1 モル)、ベンジジン (0 . 0 1 モル) 及び酸化銅 (1 . 0 g) の混合液を 3 0 ml のニトロベンゼンに入れ、2 0 0 ~ 2 0 5 で 1 2 ~ 1 8 時間加熱する。次に、反応混合液を冷却し、得られた沈殿をろ過し、酢酸 (各 1 0 ml) で 3 回洗浄し、押圧し、5 % 塩酸 (1 0 0 ml) と煮沸することによりパルプに蒸解する。その反応混合液を冷却し、ろ過する。沈殿を水洗し、乾燥する。式 X X X I、A = d、R = b、Y = H の染料を得た。

#### 実施例 3 1

実施例 3 0 の手順に従って 3 , 9 - ジブromoベンズアントロンと p - フェニレンジアミンとの縮合により、式 X X X I、A = e、R = a、Y = H を有する染料を得た。

#### 実施例 3 2

30

実施例 3 0 の手順に従ってテトラクロロピレンキノンと 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルアミンとの縮合により、式 X X X I、A = f、R = c、X = N H、Y = H を有する染料を得た。

#### 実施例 3 3

実施例 3 0 の手順に従ってジブromoインジゴと 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルとの縮合により、式 X X X I、A = g、R = c、X = O、Y = H を有する染料を得た。

#### 実施例 3 4

式 X X I I ~ X X X I を有する高分子染料の水溶性形態への変換を下記のように行った。

##### 方法 1

X X I I ~ X X I V 型の高分子染料を 2 0 ml の 1 水和物に溶解し、その溶液を 5 0 に加熱し、この温度で 5 ~ 1 5 時間水溶性プローブを得るまで維持する。次に、反応を終結し、硫化反応混合液を 4 0 ml の水で希釈する。得られた沈殿をろ過し、1 7 . 5 % 及び 5 % 塩酸でろ液に硫酸アニオンが存在しなくなる (塩化バリウムで求めた) まで連続して洗浄する。イソプロパノールと重炭酸アンモニウム飽和溶液の混合液を用いて水から再沈殿することにより染料を精製する。

40

##### 方法 2

X X V ~ X X I X 型の高分子染料を 1 0 ml の 1 0 ~ 2 0 % 発煙硫酸に溶解し、1 0 ml のクロロスルホン酸と混合し、7 0 ~ 8 0 で 7 ~ 8 時間水溶性プローブを得るまで加熱する。反応を終結し、スルホン化合物を 5 0 ml の水で希釈する。得られた沈殿をろ過し、1 7 . 5 % 及び 5 % 濃塩酸でろ液に硫酸アニオンが存在しなくなる (塩化バリウムで求める)

50



まで連続して洗浄する。イソプロパノールと炭酸アンモニウム飽和溶液の混合液を用いて水から再沈殿することにより染料を精製する。

#### 実施例 3 5

式  $XXXIII$ 、 $R^0 = H$ 、 $X = NH$ 、 $R = C_6H_4$ 、 $A = a$  を有する染料を下記のように調製した。

1. 35 g のアクリル酸クロロ無水物を 25 ml の *o*-ジクロロベンゼン中 3.5 g の 1-アミノ-4-(4'-アミノフェニル)アミノアントラキノンの溶液に加えて反応混合液を生成し、その反応混合液を 85 ~ 90 ° で 3 時間加熱する。反応物質を冷却し、25 ml の石油エーテルと混合し、室温で 25 分間攪拌する。得られた沈殿をろ過し、石油エーテルで洗浄し、乾燥する。得られたアシル誘導体を 30 ml のジメチルホルムアミドに溶解して反応混合液を生成する。次に、0.05 g の過硫酸アンモニウムを反応混合液に加える。その反応混合液に窒素を 30 分間吹き込み、80 ° で 4 時間加熱する。反応混合液を 300 ml の水で希釈する。得られた沈殿をろ過し、水及びメタノールで洗浄し、乾燥する。染料の収量、4.6 g (98%)。

10

#### 実施例 3 6

式  $XXXIII$ 、 $R^0 = CH_3$ 、 $X = O$ 、式  $XXII$  の  $Y = H$  としての  $R = b$ 、 $A = e$  を有する染料を実施例 3 3 に記載されるように得た。しかしながら、1-アミノ-4-(4'-アミノフェニル)アミノアントラキノンの代わりに 4-(4'-アミノフェニル)フェニルイミド-1, 4-ジアミノアントラキノン-2, 3-ジカルボン酸を用いた。

#### 実施例 3 7

式  $XXXIII$ 、 $R^0 = H$ 、 $X = NH$ 、 $R = (CH_2)_3$ 、 $A = c$  を有する染料を実施例 3 3 に記載されるように得た。しかしながら、1-アミノ-4-(4'-アミノフェニル)アミノアントラキノンの代わりにアミノプロピルイミド-1, 4-ジアミノアントラキノン-2, 3-ジカルボン酸を用いた。

20

#### 実施例 3 8

式  $XXXIII$ 、 $R^0 = CH_3$ 、 $X = NH$ 、 $A = d$ 、 $R^3 = H$  又は  $Br$  を有する染料を実施例 3 3 に記載されるように得た。しかしながら、1-アミノ-4-(4'-アミノフェニル)アミノアントラキノンの代わりに 2-フェニル-4-ブromo-6-(4'-アミノフェニル)アミノピリミドアントロンを用いた。

#### 実施例 3 9

式  $XXXIII$ 、 $R^0 = CH_3$ 、 $X = NH$ 、式  $XXII$  と同じ  $R$  を有する染料を下記のように得た。

30

1. 5 g のメタアクリル酸クロロ無水物を 25 ml のジメチルスルホキシド中 0.01 mol の 1-アミノ-4-(*p*-アミノアリール)アミノアントラキノンの溶液に加えて反応混合液を生成し、その反応混合液を 45 ~ 50 ° で 2 時間加熱する。反応混合液を 300 ml の 1% 塩酸に注入する。得られた沈殿をろ過し、水洗し、乾燥する。得られた単量体染料を 30 ml の蒸留水中で窒素流下に攪拌し、4 ml の蒸留水中 0.1 g の過硫酸カリウムと混合し、80 ° で 2 時間加熱して反応混合液を生成する。その反応混合液に 70 ml のアセトンを加え、沈殿をろ過し、アセトン及び石油エーテルで洗浄し、乾燥する。染料を定量的収量で得る。

40

#### 実施例 4 0

式  $XXXIII$ 、 $R^0 = CH_3$ 、 $A = e$ 、 $X = O$  を有する染料を、1-アミノ-4-(*p*-アミノアリール)アミノアントラキノンの代わりに  $N, N'$ -ビス[4-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニルアゾ)フェニル]尿素を用いて実施例 3 9 に記載されるように得た。

#### 実施例 4 1

式  $XXXIII$  を有する染料を、実施例 3 0 に記載されるように溶媒としてキノリンを用いて  $NTCA$  及び  $PTCA$  2 無水物及び多環式化合物の二ハロゲン化物誘導体と芳香族ジアミンとの縮共重合により得た。式  $XXXIII$  の他の染料も全て同様の方法で得た。

#### 実施例 4 2

50

式  $XXXIII$ 、 $R^0 = H$ 、 $A = a$  ( $R = H$ ;  $R' = C_6H_4 - O - C_6H_4$ ;  $X' = NH$ )  
 ;  $B = d$  ( $R^0 = X = H$ ;  $R' = C_6H_4 - NH - C_6H_4$ ;  $X = NH$ ) ;  $D = f$  ( $R = CO$   
 $C_6H_5$ ;  $R = C_6H_4$ ;  $X = NH$ ) を有する染料を 3 種類の単量体染料の共重合により  
 得た。2.38 g (0.005 モル) の 1 - アミノ - 4 - [ 4 - ( p - アクリロイルアミ  
 ノフェニルオキシ ) フェニル ] アミノアントラキノン、2.8 g (0.005 モル) の 2  
 - フェニル - 6 - [ 4 - ( p - N - アクリロイルアミノフェニルアミノ ) フェニル ] アミ  
 ノピリミドアントロン及び 2.44 g (0.005 モル) の 1 - ベンゾイルアミノ - 5 -  
 ( p - N - アクリロイルアミノフェニル ) アミノアントラキノンの混合物を 100 ml のジ  
 メチルホルムアミドに溶解して反応混合液を生成する。次に、0.025 g の過硫酸アン  
 モニウムを反応混合液に加える。その反応混合液に窒素を 30 分間吹き込み、80 で 4  
 時間加熱する。その反応混合液を 500 ml の水で希釈する。得られた沈殿をろ過し、水及  
 びメタノールで洗浄し、乾燥する。染料の収量、7.1 g (93%)。

10

#### 実施例 43

上記の材料を用いて調製した偏光コーティングの特性を下記の表に纏める。これらのデー  
 タに従い、これらの材料を用いて偏光性の高い ( $K_d > 15$ ) 黄色、赤色、緑色及び特に  
 灰色の DLP を調製した。即ち、下記の表に示されたデータは、液晶材料が原型 ( $K_d =$   
 $7 \sim 10$ ) に比べて DLP の偏光特性を改良する ( $K_d > 15$ ) ことを示している。従っ  
 て、これらの材料に基づく光二色性偏光子は自動車産業や建築だけでなく、高分解能液晶  
 マトリックスを用いる記録表示装置の製造にも用いられる。

## 偏光コーティングの製造用組成物及びそのDLPの偏光性

#	染料	溶媒	阻害剤、 酸化防止剤	界面活性剤	改質剤	特性 色	K <sub>a</sub>	
1	I, R=H, n=21 0%	水	ヒドロキノン 0.1%	トライトン X-100 1%	ポリエチレン グリコール 5%	黄色	17.0	10
2	II, n=3 7%	水+ エタノール	-	ドデシル硫酸 ナトリウム 0.1%	ラッカー K0 10%	黄色	20.9	
3	III, n=4 R=NCOPh 20%	水	-	-	ポリエチレン グリコール 15%	橙色	19.0	20
4	IV, R=H, n=2 10%	水	-	トライトン X-100 5%	ペンタエ リスリトール 20%	橙色	17.8	
5	V, R=NHPh, R'=H, n=4 25%	水+ イソプロピル アルコール	フェニルグリシン 1%	-	ポリエチレン グリコール 10%	黄色	23.0	30
6	V, R=OCH <sub>3</sub> , R'=CH <sub>3</sub> n=2 30%	水	-	トライトン X-100 10%		黄色	20.6	
7	VI, R=R'=H, n=2 15%	水+ ジオキサン	-	-	ポリアクリル アミド 2%	赤紫色	18.8	40
8	VIII, X=S R=Cl, n=2 25%	水	ヒロカチキン	-	ポリエチレン イミド 0.5%	ピンク	15.7	

9	X, R=OCH <sub>3</sub> , n=2 8%	水+ ブタノール	-	過フルオ オクタン酸ナトリウム	コハク 酸 アルデヒド	緑色	16.8	
				0.5%	5%			
10	XI, R=OPh, n=4 15%	水	ヒドロキノ, 1%	ポリビニル アルコール	ポリエチレン グリコール	緑色	21.5	
				2%	5%			
11	XII, R=H, n=2 10%	水+ アセトン	-	-	ポリエチレン グリコール	オリーブ色	22.6	10
					8%			
12	XIV, R=Ph, R' =NHPH, X=Br, n=3 10%	水	-	ベントール 0.5%	ポリリン酸 10%	赤色	19.5	20
13	XV, R=CH <sub>3</sub> , R' =R' ' =CH <sub>3</sub> , A=Cl, n=2 10%	水	-	アミド ベタイン 0.1%	ポリエチレン グリコール 10%	青色	18.7	
14	XVI, R=Et, R' =R' ' =CH <sub>3</sub> , A=Br, n=3 8%	水+ エチル セロソルブ	-	-	ポリアクリル アミド 1%	薄青色	22.5	30
15	XVII, R=CH <sub>3</sub> , R' =R' ' =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , A=I, X' =X' ' = X' ' ' =Cl 7%	-	-	-	ポリエチレン グリコール 10%	赤色	18.6	40

16	XXI,	水	ヒドロキノン, 1%	ベントール	ポリエチレン グリコール 5%	赤色	30.5	
	10%			0.1%				
17	XXV, Y=H	1 水和物	-	-	利(p- ベンゾアミド) 1%	赤色	29.5	
	5%							
18	XXVII,	水	-	-	カルボメチル セルロース ナトリウム 1%	青色	30.6	10
	Y=SO <sub>3</sub> H							
	3%							
19	XXVII,	1 水和物	-	-	利(p- ベンゾアミド) 1%	灰色	33.0	20
	R=a),							
	3%							
20	原型—直接黄色光抵抗〇染料に基づく 光二色性偏光子					黄色	10.0	
21	添加剤を含む原型					カルボメチル セルロース ナトリウム 5%	黄色	18.0
								30
22	原型—3, 4, 9, 10-ペリテトラカルボン酸(PTCA) メチルフェニルジミドスルホン酸に基づく光二色性偏光子					赤色	12.0	
23	添加剤を含む原型					ポリエチレン グリコール 5%	赤色	
24	原型— 3, 4, 9, 10-アナンタロンテトラカルボン酸 (AATCA)ジベンズイミダゾールスルホン酸					灰色	15.0	40
25	添加剤を含む原型					ポリエチレン グリコール 3%	灰色	15.0

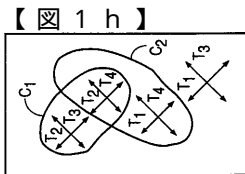
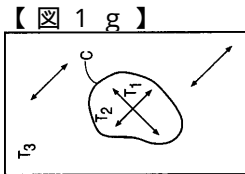
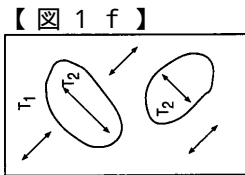
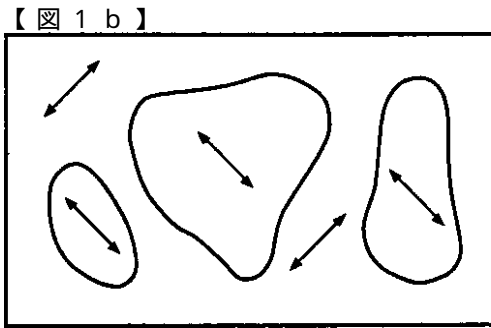
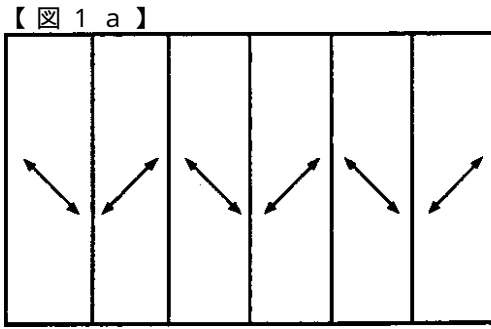


FIG. 1f

FIG. 1g

FIG. 1h

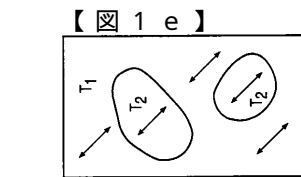
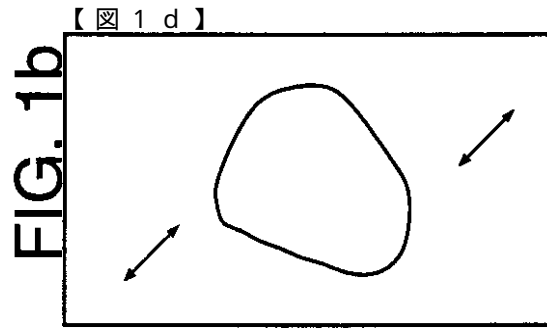
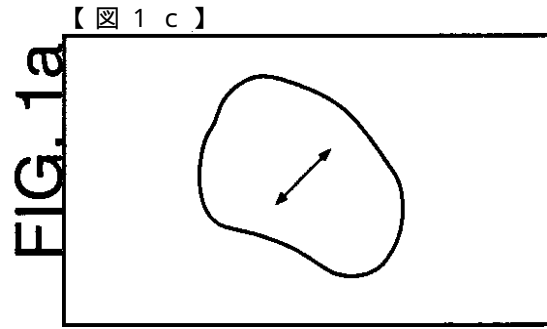


FIG. 1e

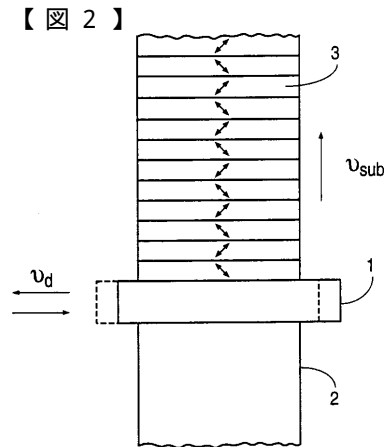


FIG. 2

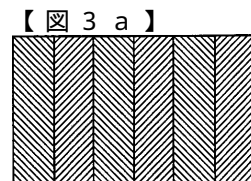


FIG. 3a

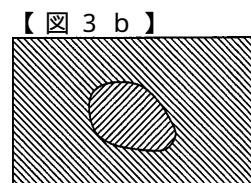


FIG. 3b

FIG. 1a

FIG. 1b

FIG. 1c

FIG. 1d

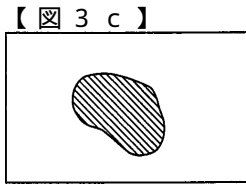


FIG. 3c

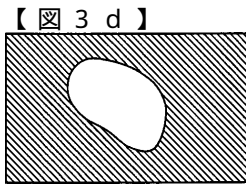


FIG. 3d

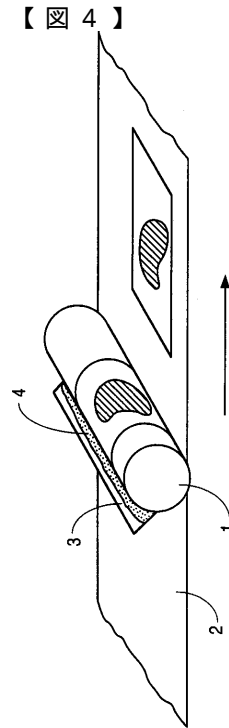


FIG. 4

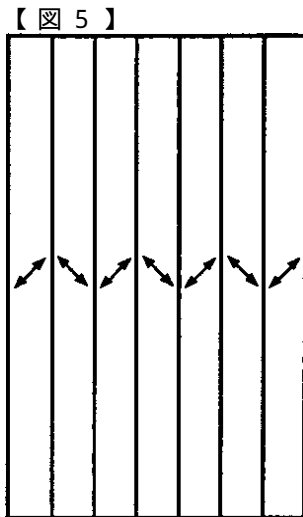


FIG. 5

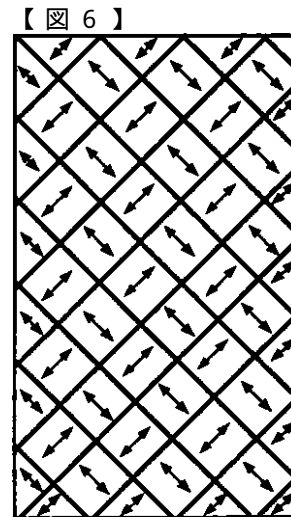


FIG. 6

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 0 9 B 3/60 (2006.01)</b>		C 0 9 B 3/60	
<b>C 0 9 B 3/78 (2006.01)</b>		C 0 9 B 3/78	
<b>C 0 9 B 5/04 (2006.01)</b>		C 0 9 B 5/04	
<b>C 0 9 B 5/16 (2006.01)</b>		C 0 9 B 5/16	
<b>C 0 9 B 5/24 (2006.01)</b>		C 0 9 B 5/24	
<b>C 0 9 B 5/30 (2006.01)</b>		C 0 9 B 5/30	
<b>C 0 9 B 5/42 (2006.01)</b>		C 0 9 B 5/42	
<b>C 0 9 B 7/00 (2006.01)</b>		C 0 9 B 7/00	
<b>C 0 9 B 29/36 (2006.01)</b>		C 0 9 B 29/36	B
<b>C 0 9 B 29/42 (2006.01)</b>		C 0 9 B 29/42	Z
<b>G 0 2 B 5/30 (2006.01)</b>		G 0 2 B 5/30	

- (31)優先権主張番号 95113563  
 (32)優先日 平成7年7月31日(1995.7.31)  
 (33)優先権主張国 ロシア(RU)  
 (31)優先権主張番号 95117377  
 (32)優先日 平成7年10月6日(1995.10.6)  
 (33)優先権主張国 ロシア(RU)  
 (31)優先権主張番号 95117403  
 (32)優先日 平成7年10月6日(1995.10.6)  
 (33)優先権主張国 ロシア(RU)

## (74)代理人

弁理士 穴戸 嘉一

- (72)発明者 カーン イル グヴォン  
 ロシア連邦 1 4 1 7 0 0 モスコウ リージョン ドルゴブルドニー シティー プロスペクト  
 パツァエヴァ 1 4 ケーヴィ 2 6  
 (72)発明者 ボプロフ ユーリー エイ  
 ロシア連邦 1 0 3 5 7 5 モスコウ ゼレノグラード コルプス 9 0 6 ケーヴィ 1 2 8  
 (72)発明者 イグナトフ レオニド ワイ  
 ロシア連邦 1 2 7 6 3 5 モスコウ ウリッサ アンガルスカエア 2 0 コルプス 3 ケー  
 ヴィ 8 1  
 (72)発明者 シスキーナ エレーナ ワイ  
 ロシア連邦 1 2 7 4 1 2 モスコウ ウリッサ アンガルスカエア 5 7 コルプス 2 ケー  
 ヴィ 9 4  
 (72)発明者 ラザレフ パーヴェル アイ  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 2 5 メンロ パーク 1 5 コールマン アベニュー  
 8 0 6  
 (72)発明者 クルバトフ アレクセイ ヴィ  
 ロシア連邦 1 2 9 2 8 1 モスコウ イズミュードナヴァ 1 1 アpartment 1 8

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 米国特許第 0 3 1 3 8 6 1 3 (U S , A )  
 米国特許第 0 2 6 1 7 3 2 9 (U S , A )  
 米国特許第 0 2 4 0 0 8 7 7 (U S , A )  
 特開昭 6 0 - 0 4 8 0 2 1 (J P , A )



特開昭54-039146(JP,A)

特開昭56-010583(JP,A)

特開昭62-129380(JP,A)

特開昭62-158758(JP,A)

特開昭59-140262(JP,A)

特開昭62-269901(JP,A)

Mol.Cryst.Liq.Cryst.1992, Vol.215, p169-177

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 3/02

C09B 3/22

C09B 3/40

C09B 3/50

C09B 3/58

C09B 3/60

C09B 3/78

C09B 5/04

C09B 5/16

C09B 5/24

C09B 5/30

C09B 5/42

C09B 7/00

C09B 29/36

C09B 29/42

G02B 5/30