



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월26일
(11) 등록번호 10-1932467
(24) 등록일자 2018년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 31/30 (2006.01) C09B 67/42 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7018071
(22) 출원일자(국제) 2012년02월06일
심사청구일자 2016년09월05일
(85) 번역문제출일자 2013년07월10일
(65) 공개번호 10-2014-0019309
(43) 공개일자 2014년02월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/000775
(87) 국제공개번호 WO 2012/108169
국제공개일자 2012년08월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-023747 2011년02월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030003011 A*
WO2009142193 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고
가부시끼가이샤 플라테크노
일본 니이가타 요에즈-시 이타구라-구 이나마스
아자시모가와 라 192-6
(72) 발명자
히게타 타카히로
일본국 도쿄도 1158588 기타쿠 시모 3-초메 31-12
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 기노카가쿠형 겐큐쇼
나이
니시구치 타쿠토
일본국 도쿄도 1158588 기타쿠 시모 3-초메 31-12
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 기노카가쿠형 겐큐쇼
나이
(74) 대리인
특허법인한성

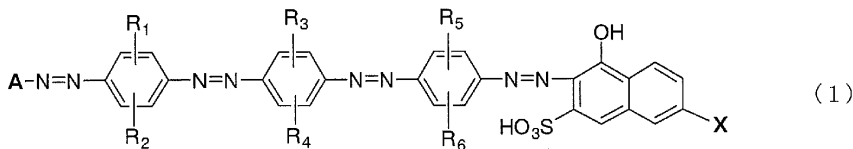
전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 아조 화합물, 염료계 편광막 및 편광판

(57) 요약

본 발명은 하기 식(1)의 아조 화합물 또는/및 그 염, 및 그것을 포함하는 편광막 및 편광판에 관한 것으로서, 상기 아조 화합물을 사용한 본 발명의 편광판은 높은 편광율 및 높은 콘트라스트를 가지고, 가시광영역에 있어서의 색누출도 적고, 광학성능이 뛰어난 동시에, 내구성도 뛰어나고, 액정 프로젝터 등의 액정표시장치 및 그 밖에 폭넓게 사용할 수 있다.



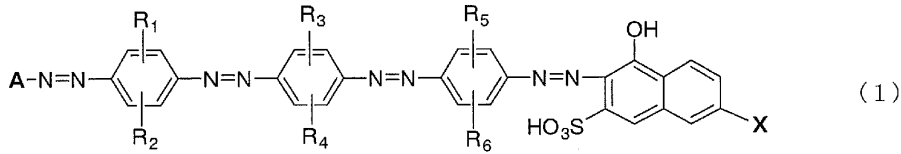
상기 식에서, A는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타내고, R₁~R₆은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 설포기, 또는 설포기를 가지는 탄소수 1~5의 알콕시기를 나타내고, X는 치환기를 가질 수 있는아미노기, 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토타리아졸기를 나타낸다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)의 아조 화합물 또는 그 염:



상기 식에서,

A는 치환기를 갖는 페닐기를 나타내고,

A의 치환기의 적어도 1개가 설펜기, 또는 카복시기이고, 그 이외의 치환기는 가지지 않거나, 또는, 설펜기, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 설펜기를 가지는 탄소수 1~5의 알콕시기, 카복시기, 니트로기, 아미노기, 또는 치환 아미노기이며,

R₁~R₆은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 또는 설펜기를 가지는 탄소수 1~5의 알콕시기를 나타내고,

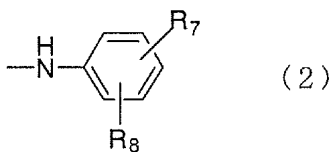
X는 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, X가 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기이고, 이것들의 치환기는 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 하이드록시기, 카복시기, 설펜기, 아미노기 또는 치환 아미노기인 아조 화합물 또는 그 염.

청구항 3

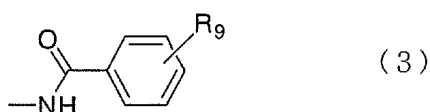
제 1 항에 있어서, X가 하기 식(2)의 페닐아미노기인 아조 화합물 또는 그 염:



상기 식에서, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 설펜기, 아미노기 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

청구항 4

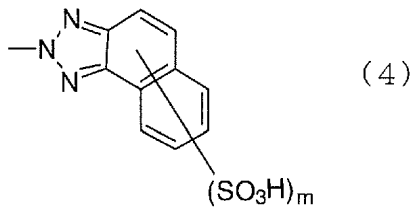
제 1 항에 있어서, X가 하기 식(3)의 벤조일아미노기인 아조 화합물 또는 그 염:



상기 식에서, R₉는 수소원자, 하이드록시기, 아미노기 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

청구항 5

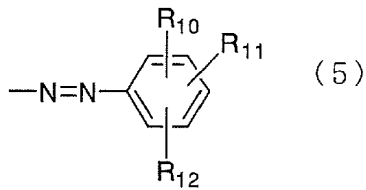
제 1 항에 있어서, X가 하기 식(4)의 나프토티리아졸기인 아조 화합물 또는 그 염:



상기 식에서, m은 1 또는 2을 나타낸다.

청구항 6

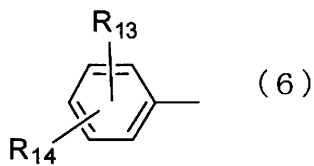
제 1 항에 있어서, X가 하기 식(5)의 페닐아조기인 아조 화합물 또는 그 염:



상기 식에서, R₁₀~R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 아미노기, 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

청구항 7

제 1 항에 있어서, A가 하기 식(6)인 아조 화합물 또는 그 염:



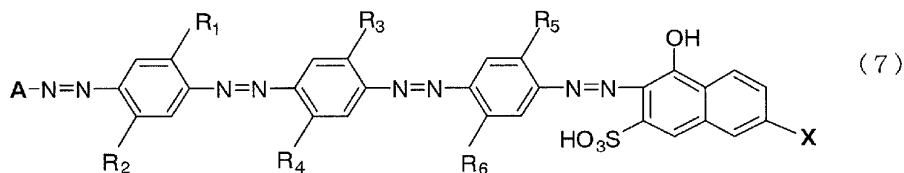
상기 식에서, R₁₃ 및 R₁₄는 하나가 설포기이고, 다른 하나는 수소원자, 설포기, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기를 나타낸다.

청구항 8

제 1 항에 있어서, R₁~R₆은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 설포기, 설포기를 가지는 탄소수 1~5의 알콕시기인 아조 화합물 또는 그 염.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 하기 식(7)인 아조 화합물 또는 그 염:



상기 식에서, A, R₁~R₆ 및 X는 식(1)에서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

청구항 10

제 1 항에 있어서, A가 디설포 치환 페닐기, R₂, R₄ 및 R₆이 각각 독립적으로 메틸기 또는 메톡시기이고, R₁ 및

R_3 은 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 또는 설포프로폭시기이고, R_5 는 메틸기 또는 메톡시기이고, X는 비치환 페닐아미노기, 치환기로서 메톡시기, 설포기 및아미노기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 하나의 기를 가지는 페닐아미노기, 아미노기로 치환된 벤조일아미노기, 또는 디설포 치환 나프토티리아졸인 아조 화합물 또는 그 염.

청구항 11

제 10 항에 있어서, R_2 및 R_4 가 메틸기, 및 R_6 이 메틸기 또는 메톡시기이고, X는 비치환의 페닐아미노기, 또는, 메톡시 치환 페닐아미노기인 아조 화합물 또는 그 염.

청구항 12

편광막 기재필름 중에, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 아조 화합물 또는 그 염을 함유한 염료계 편광막.

청구항 13

편광막 기재필름 중에, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 아조 화합물 또는 그 염을 적어도 1종, 및 기타의 유기염료를 적어도 1종 함유하는 염료계 편광막.

청구항 14

편광막 기재필름 중에, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 아조 화합물 또는 그 염을 적어도 2종, 및 기타의 유기염료를 적어도 1종 함유하는 염료계 편광막.

청구항 15

편광막 기재필름 중에, 제 1 항에 기재된 아조 화합물 또는 그 염을 적어도 1종 함유하는 컬러 염료계 편광막.

청구항 16

제 12 항에 있어서, 편광막 기재필름이 폴리비닐알코올 수지, 비닐알코올 공중합체 수지 또는 폴리비닐알코올 수지 변성체로 이루어지는 필름인 염료계 편광막.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 편광막 기재필름이 폴리비닐알코올 수지 필름인 염료계 편광막.

청구항 18

제 12 항에 기재된 염료계 편광막의 적어도 한쪽의 면에 투명보호막을 접착한 염료계 편광판.

청구항 19

제 12 항에 기재된 염료계 편광막을 구비한 액정표시장치.

청구항 20

제 12 항에 기재된 염료계 편광막을 구비한 액정 프로젝터.

청구항 21

제 18 항에 기재된 염료계 편광판을 구비한 액정표시장치.

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규의 아조 화합물, 편광막 기재필름 중에 그 화합물을 함유한 염료계 편광막 및 그 편광막을 포함하는 편광관에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광의 투과·차폐 기능을 가지는 편광판은 광의 스위칭 기능을 가지는 액정과 함께 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등의 표시장치의 기본적인 구성요소이다. 이 LCD의 적용분야도 초기 무렵의 전자계산기 및 시계 등의 소형기기에서 노트북, 워드프로세서, 액정 프로젝터, 액정 텔레비전, 카 네비게이션, 및 옥내외의 계측기기 등에 확대되고 있다. 또, 편광판은 편광기능을 가지는 렌즈로의 적용도 가능해서, 시인성이 향상된 선글라스나, 최근에서는 3D 텔레비전 등에 대응하는 편광안경 등으로도 적용되고 있다. 이상과 같은 편광판의 용도가 광범위하게 확대되고 있기 때문에, 사용조건도 저온~고온, 저습도~고습도, 저광량~고광량의 폭넓은 조건에서 사용된다는 점에서, 편광성능이 높으며, 또한 내구성이 우수한 편광판이 요구되고 있다.

[0003] 현재, 편광막은 연신 배향한 폴리비닐알코올 또는 그 유도체의 필름 혹은, 폴리염화비닐 필름의 탈염산 또는 폴리비닐알코올계 필름의 탈수에 의해 폴리엔을 생성해서 배향시킨 폴리엔계의 필름 등의 편광막 기재에, 이색성 색소로서 요오드나 이색성 염료를 염색 내지는 함유시켜서 제조된다. 이들 중, 이색성 색소로서 요오드를 사용한 요오드계 편광막은 편광성능에는 뛰어나지만, 물 및 열에 대해서 약하고, 고온, 고습 상태에서 장시간 사용하는 경우에는 그 내구성에 문제가 있다. 내구성을 향상시키기 위해서 포르말린, 혹은, 붕산을 포함하는 수용액으로 처리하거나, 또 투습도가 낮은 고분자 필름을 보호막으로 사용하거나 하는 방법 등이 생각되고 있다. 그렇지만 그 효과는 충분하다고는 말할 수 없다. 한편, 이색성 색소로서 이색성 염료를 사용한 염료계 편광막은 요오드계 편광막에 비해서 내습성 및 내열성은 뛰어나지만, 일반적으로 편광성능이 충분하지 않다.

[0004] 고분자 필름에 수 종류의 이색성 염료를 흡착·배향시켜서 이루어지는 중성색의 편광막에 있어서, 2장의 편광막을 그 배향방향이 직교하도록 서로 포갠 상태(직교위)에서, 가시광의 파장영역에 있어서의 특정파장의 광누출(색누출)이 있으면, 편광막을 액정 패널에 장착했을 때, 암상태에 있어서 액정표시의 색상이 변해버리는 경우가 있다. 그것을 방지하기 위해서는, 그 중성색의 편광막의 가시광의 파장영역에 있어서의 직교위의 투과율(직교 투과율)을 똑같이 낮게 해야만 한다.

[0005] 또, 컬러 액정 투사형 디스플레이, 즉 컬러 액정 프로젝터의 경우, 그 액정화상 형성부에 편광판을 사용하지만, 이전에는 편광성능이 양호해서 뉴트럴 그레이를 나타내는 요오드계 편광판이 사용되고 있었다. 그러나, 요오드계 편광판은 상기한 바와 같이 이색성 색소로서 요오드가 사용되고 있기 때문에 내광성, 내열성, 내습열성이 충분하지 않다는 문제가 있다. 이 문제를 해결하기 위해서, 이색성 색소로서 이색성 염료를 사용한 염료계의 뉴트럴 그레이의 편광판이 사용되어 왔다. 이 뉴트럴 그레이의 편광판은 가시광 파장영역 전역에서의 투과율, 편광성능을 평균적으로 향상시키기 위해서, 통상 3원색의 색소를 조합시켜서 사용한다. 이 때문에, 컬러 액정 프로젝터와 같이, 더욱 밝게라는 시장의 요구에 대해서는, 광의 투과율이 나쁘고, 밝게 하기 위해서는 광원강도를 더 높게 해야한다는 문제가 있다. 이 문제해결을 위해서, 3원색에 대응한, 즉, 청색 채널용, 녹색 채널용, 적색 채널용이라고 불리는 3개의 편광판이 사용되게 되었다.

[0006] 그렇지만, 편광판에 의해 광이 대폭 흡수되는 것, 및 0.5~3인치의 소면적의 화상을 수십인치 내지 백수십인치 정도까지 확대하는 것 등에 의해 밝기의 저감은 피할 수 없고, 그 때문에 광원으로서 높은 휘도의 것이 사용된다. 더구나, 액정 프로젝터에서는 밝기의 더 한층 향상에 대한 요망이 뿌리 깊고, 그 결과적으로 자연히, 사용하는 광원강도는 점점 강하게 되어 왔다. 그것에 따라 편광판에 걸리는 광, 열도 증대하고 있다.

[0007] 상기와 같은 염료계 편광막의 제조에 사용되는 염료로서는 예를 들면, 특허문헌 1에서 특허문헌 7 등에 기재되어 있는 수용성 아조 화합물을 들 수 있다.

[0008] 그렇지만, 상기 수용성 염료를 함유해서 이루어지는 종래의 편광판은 편광특성, 흡수파장영역, 색상 등의 관점에서 시장의 니즈를 충분하게 만족시키기에는 이르지 않고 있다. 또, 컬러 액정 프로젝터의 3원색에 대응한, 즉, 청색 채널용, 녹색 채널용, 적색 채널용이라고 불리는 3개의 편광판에 밝기와 편광성능, 고온이나 고습조건에 있어서의 내구성, 추가로 장시간 폭로에 대한 내광성 모두가 양호한 것은 없고, 그 개량이 소망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본특허 제2622748호

- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-33627호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-51645호
- (특허문헌 0004) W02005/075572호
- (특허문헌 0005) W02007/148757호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2003-327858호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2005-255846호
- (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2004-075719호

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) 염료화학; 호소다 유타카 저

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적의 하나는, 뛰어난 편광성능 및 내습성·내열성·내광성을 가지는 고성능의 편광판을 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 다른 목적은, 고분자 필름에 2종류 이상의 이색성 염료를 흡착·배향시켜서 이루어지는 중성색의 편광판으로서, 가시광의 파장영역에 있어서의 직교위의 색누출이 없고, 뛰어난 편광성능 및 내습성, 내열성, 내광성을 가지는 고성능의 편광판을 제공하는 것에 있다.

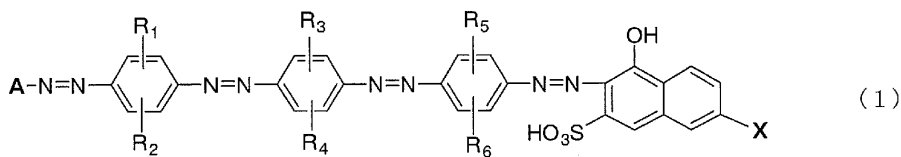
[0012] 본 발명의 또 다른 목적은, 컬러 액정 프로젝터의 3원색에 대응한 밝기와 편광성능, 내구성 및 내광성 모두가 양호한 고성능의 편광판, 특히 컬러 편광판을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은 이러한 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 아조 화합물 및 그 염을 함유하는 편광막 및 편광판이 뛰어난 편광성능 및 내습성, 내열성, 내광성을 가지는 것을 발견해 내고, 본 발명을 완성했다.

[0014] 즉, 본 발명은 하기의 발명에 관한 것이다.

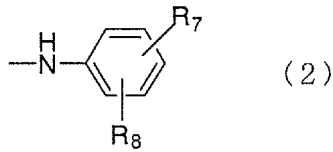
[0015] (1) 하기 식(1)의 아조 화합물 또는/및 그 염:



[0016] 상기 식에서, A는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타내고, R₁~R₆은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 또는 설포기를 가지는 탄소수 1~5의 알콕시기를 나타내고, X는 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기를 나타낸다.

[0018] (2) 상기 (1)에서, X가 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기이고, 이것들의 치환기는 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 하이드록시기, 카복시기, 설포기, 아미노기 또는 치환 아미노기인 아조 화합물 또는/및 그 염.

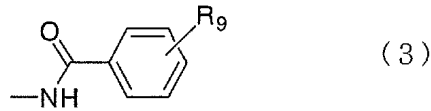
[0019] (3) 상기 (1) 또는 (2)에서, X가 하기 식(2)의 페닐아미노기인 아조 화합물 또는/및 그 염:



[0020]

[0021] 상기 식에서, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 설펜기, 아미노기 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

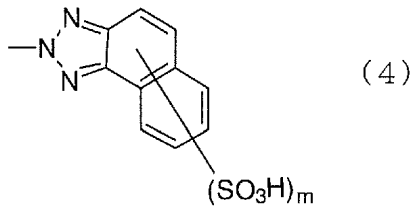
[0022] (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에서, X가 하기 식(3)의 벤조일아미노기인 아조 화합물 또는/및 그 염:



[0023]

[0024] 상기 식에서, R₉는 수소원자, 하이드록시기, 아미노기 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

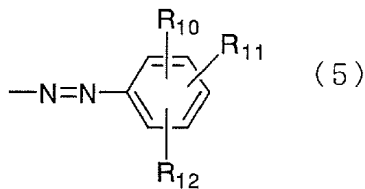
[0025] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에서, X가 하기 식(4)의 나프토티리아졸기인 아조 화합물 또는/및 그 염:



[0026]

[0027] 상기 식에서, m은 1 또는 2을 나타낸다.

[0028] (6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에서, X가 하기 식(5)의 페닐아조기인 아조 화합물 또는/및 그 염:

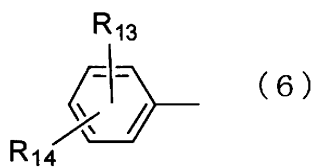


[0029]

[0030] 상기 식에서, R₁₀~R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 아미노기, 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

[0031] (7) 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에서, A의 치환기의 적어도 하나가 설펜기, 또는 카복시기이고, 그 이외의 치환기는 가지지 않거나, 또는, 설펜기, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 설펜기를 가지는 탄소수 1~5의 알콕시기, 카복시기, 니트로기, 아미노기, 또는 치환 아미노기인 아조 화합물 또는/및 그 염.

[0032] (8) 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에서, A가 하기 식(6)인 아조 화합물 또는/및 그 염:



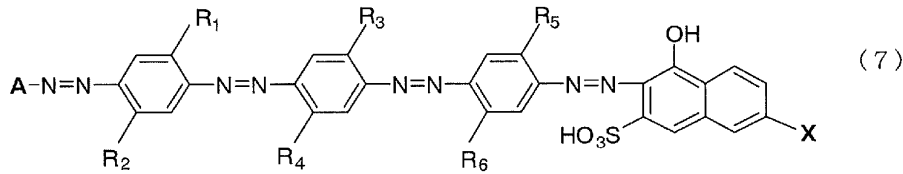
[0033]

[0034] 상기 식에서, R₁₃ 및 R₁₄는 하나가 설펜기이고, 다른 하나는 수소원자, 설펜기, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기를 나타낸다.

[0035] (9) (1) 내지 (8) 중 어느 하나에서, R₁~R₆은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 설펜기, 설펜기를

가지는 탄소수 1~5의 알콕시기인 아조 화합물 또는/및 그 염.

[0036] (10) (1) 내지 (9) 중 어느 하나에서, 하기 식(7)인 아조 화합물 또는/및 그 염:



[0037] 상기 식에서, A, R₁~R₆ 및 X는 식(1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0039] (11) 상기 (1) 또는 (10)에서, A가 디설포 치환 페닐기, R₂, R₄ 및 R₆이 각각 독립적으로 메틸기 또는 메톡시기이고, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 또는 설포프로폭시기이고, R₅는 메틸기 또는 메톡시기이고, X는 비치환 페닐아미노기, 치환기로서 메톡시기, 설포기 및아미노기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 하나의 기를 가지는 페닐아미노기, 아미노기로 치환된 벤조일아미노기, 또는 디설포 치환 나프토티리아졸인 아조 화합물 또는/및 그 염.

[0040] (12) 상기 (11)에서, R₂ 및 R₄가 메틸기, 및 R₆이 메틸기 또는 메톡시기이고, X는 비치환의 페닐기, 또는, 메톡시 치환 페닐기인 아조 화합물 또는/및 그 염.

[0041] (13) 편광막 기재필름 중에, 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 아조 화합물 또는/및 그 염을 함유한 염료계 편광막.

[0042] (14) 편광막 기재필름 중에, 상기 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 아조 화합물 또는/및 그 염을 적어도 1종, 및 기타의 유기염료를 적어도 1종 함유하는 염료계 편광막.

[0043] (15) 편광막 기재필름 중에, 상기 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 아조 화합물 또는/및 그 염을 적어도 2종, 및 기타의 유기염료를 적어도 1종 함유하는 염료계 편광막.

[0044] (16) 편광막 기재필름 중에, 상기 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 아조 화합물 또는/및 그 염을 적어도 1종 함유하는 컬러 염료계 편광막.

[0045] (17) 상기 (13) 내지 (16) 중 어느 하나에서, 편광막 기재필름이 폴리비닐알코올 수지, 비닐알코올 공중합체 수지 또는 폴리비닐알코올 수지 변성체로 이루어지는 필름인 염료계 편광막.

[0046] (18) 상기 (17)에서, 편광막 기재필름이 폴리비닐알코올 수지 필름인 염료계 편광막.

[0047] (19) 상기 (13) 내지 (18) 중 어느 하나에 기재된 염료계 편광막의 적어도 한쪽의 면에 투명보호막을 접착한 염료계 편광판.

[0048] (20) 상기 (13) 내지 (18) 중 어느 하나에 기재된 염료계 편광막 또는 상기 (19)에 기재된 염료계 편광판의 액정표시장치제조를 위한 사용.

[0049] (21) 상기 상기 (13) 내지 (18) 중 어느 하나에 기재된 염료계 편광막 또는 상기 (19)에 기재된 염료계 편광판의 액정 프로젝터 제조를 위한 사용.

[0050] (22) 상기 (19)에 기재된 염료계 편광판을 구비한 액정표시장치.

발명의 효과

[0051] 본 발명의 아조 화합물 및 그 염은 편광막용의 염료로서 유용하고, 높은 수용성을 갖는다. 그리고 이것들의 화합물을 함유하는 편광막은 요오드를 사용한 편광막에 필적하는 높은 광학성능(예를 들면, 높은 편광율 및 높은 콘트라스트)을 가지며, 또한 내구성도 뛰어나다. 그 때문에 각종 액정표시체 및 액정 프로젝터용, 또, 높은 광학성능과 내구성을 필요로 하는 차량 탑재용도, 각종 환경에서 사용할 수 있는 공업계량기류의 표시 용도에 호적하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 본 발명의 아조 화합물 또는/및 그 염은 상기의 식(1)으로 나타낸다. 식(1)에 있어서, A는 치환기를 가질 수 있

는 페닐기를 나타내고, R₁~R₆은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 설포기, 또는 설포기를 가지는 탄소수 1~5의 알콕시기를 나타내고, X는 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기를 나타낸다.

[0053] 이하, 식(1)의 화합물에 대해 설명하지만, 이하의 치환기 등에 있어서, 「저급」은 탄소수 1~5을 의미하고, 바람직하게는 탄소수 1~3이다.

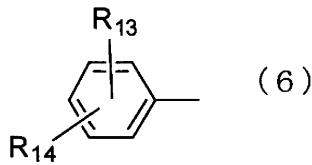
[0054] 식(1)에 있어서, A는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다.

[0055] A에 있어서의 페닐기 상의 치환기로서는 설포기, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 설포기를 가지는 저급 알콕시기, 카복시기, 설포 치환된 나프토티리아졸기, 니트로기, 아미노기, 또는 치환 아미노기를 들 수 있다.

[0056] A는 치환기로서 설포기를 적어도 1개 가지는 것이 바람직하다. 또, 치환기를 2개 이상 가지는 경우에는, 그 치환기의 1개가 설포기 또는 카복시기(바람직하게는 설포기)이고, 기타의 치환기로서는 설포기, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 설포기를 가지는 저급 알콕시기, 카복시기, 니트로기, 아미노기, 또는 치환 아미노기가 바람직하다. 상기 설포기를 가지는 저급 알콕시기로서는 직쇄 알콕시가 바람직하고, 설포기의 치환위치는 알콕시기 말단이 바람직하고, 더 바람직하게는 3-설포포포폭시기, 4-설포부폭시기이다. 상기의 치환 아미노기로서는 아세틸아미노기 등을 들 수 있다. 상기 기타의 치환기 중에서는 설포기, 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기가 더 바람직하다.

[0057] 또, 경우에 따라, 상기 기타의 치환기의 더 바람직한 치환기로서 설포기, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기, 카복시기, 니트로기, 아미노기를 들 수도 있다. A에 있어서의 페닐기상의 치환기 수는 2가 바람직하고, 치환위치에 대해서는 특별하게 한정은 하지 않지만, 2번 위치와 4번 위치의 조합이 바람직하다.

[0058] 식(1)에 있어서, A로서는 하기 식(6)으로 나타낸 것이 바람직하다.



[0059]

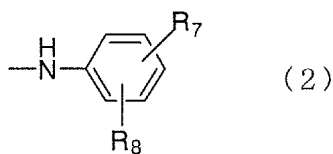
[0060] 상기 식에서, R₁₃ 및 R₁₄는 하나가 설포기이고, 다른 하나는 수소원자, 설포기, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기를 나타낸다.

[0061] A로서 더 바람직한 기는 디설포페닐기이고, 가장 바람직하게는 2,4-디설포페닐기이다.

[0062] X는 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기를 나타낸다. X는 치환기를 가질 수 있고, 예를 들면 벤조일아미노기, 페닐아미노기, 또는 페닐아조기의 경우, 그 치환기로서는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 하이드록시기, 카복시기, 설포기, 아미노기 또는 치환 아미노기가 바람직하고, 나프토티리아졸기의 경우, 그 치환기는 설포기가 바람직하다. 치환 아미노기로서는 아세틸아미노기 등을 들 수 있다.

[0063] 식(1)에 있어서, X의 바람직한 기로서는 하기 식(2)~(5)의 기를 들 수 있다. 또, 식(2), 식(3) 및 식(5)에 있어서의 R₇~R₁₂에 있어서의 치환 아미노기로서는 아세틸아미노기 등을 들 수 있다.

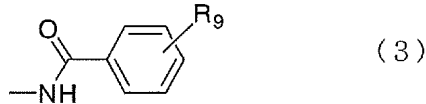
[0064] 식(2)의 페닐아미노기:



[0065]

[0066] 상기 식에서, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 설포기, 아미노기 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

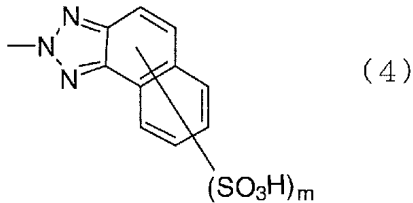
[0067] 식(3)의 벤조일아미노기:



[0068]

[0069] 상기 식에서, R₉는 수소원자, 하이드록시기, 아미노기 또는 치환 아미노기를 나타낸다.

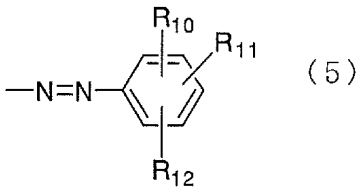
[0070] 식(4)의 나프토티리아졸기:



[0071]

[0072] 상기 식에서, m은 1 또는 2을 나타낸다.

[0073] 식(5)의 페닐아조기:



[0074]

[0075] 상기 식에서, R₁₀~R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록시기, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 아미노기, 또는 치환 아미노기를 나타낸다. 또, 저급은 탄소수 1~5를 나타낸다.

[0076] X가 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기인 경우, 그 치환기는 메틸기, 메톡시기, 아미노기, 치환 아미노기(바람직하게는 아세틸아미노기), 또는 설포기가 바람직하고, 메틸기, 메톡시기 또는 아미노기가 더 바람직하다. 페닐기 상의 그 치환기의 수 및 치환위치는 특별하게 한정되지 않는다. 통상 치환기의 수는 0~2가 바람직하고, 수소 이외의 치환기가 존재하는 경우, 적어도 1개의 치환기 가아미노기로의 결합위치에 대해서, p번 위치에 존재하는 것이 바람직하다. 그 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기로서는 상기 식(2)의 페닐아미노기가 바람직하고, R₇ 및 R₈로서는 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 또는 아미노기가 바람직하다. 식(2)에 있어서, 수소원자 이외의 기가 존재하는 경우, 적어도 1개가 p번 위치에 존재하는 것이 바람직하다.

[0077] 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기로서는 예를 들면, 페닐아미노기, 4-메틸페닐아미노기, 4-메톡시페닐아미노기, 4-아미노페닐아미노기, 4-아미노-2-설포페닐아미노기, 4-아미노-3-설포페닐아미노기, 4-설포메틸아미노페닐아미노기 또는 4-카복시에틸아미노페닐아미노기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서는, 비치환의 페닐아미노기 및 p-메톡시페닐아미노기가 더 바람직하다.

[0078] X가 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기인 경우, 그 치환기로서는 아미노기, 치환 아미노기(바람직하게는 아세틸아미노기), 하이드록시기, 또는 설포기가 바람직하고, 더 바람직하게는 아미노기 및 치환 아미노기(바람직하게는 아세틸아미노기)이고, 더욱 바람직하게는 아미노기이다. 페닐기 상의 그 치환기의 수 및 치환위치는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 0~1이 바람직하다. 수소원자 이외의 치환기가 존재하는 경우에는 p번 위치가 바람직하다.

[0079] X가 벤조일아미노기인 경우, 상기 식(3)의 벤조일아미노기가 바람직하다. R₉는 수소원자, 하이드록시기, 아미노기 또는 치환 아미노기를 나타내고, 수소원자, 아미노기 또는 치환 아미노기(바람직하게는 아세틸아미노기)가 바람직하다. R₉의 치환위치로서는 p번 위치가 바람직하다. 그 벤조일아미노기로서는 예를 들면, 벤조일아미노기, 4-아미노벤조일아미노기, 4-하이드록시벤조일아미노기 또는 4-(3-카복시-1-옥소프로필아미노)벤조일아미노기, 4-(2-카보메톡시-1-옥소에틸아미노)벤조일아미노기 등을 들 수 있다. 그 벤조일아미노기 중에서는 아미노벤조일아미노기가 더 바람직하다.

[0080] X가 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기인 경우, 상기 식(4)의 설폰기를 가지는 나프토티리아졸기가 바람직하다. 식(4)에 있어서의 m은 1 또는 2를 나타내고, 2가 바람직하다. 그 나프토티리아졸로서는 예를 들면, 6,8-디설포나프토티리아졸기, 7,9-디설포나프토티리아졸기, 7-설포나프토티리아졸기 또는 5-설포나프토티리아졸기 등을 들 수 있다.

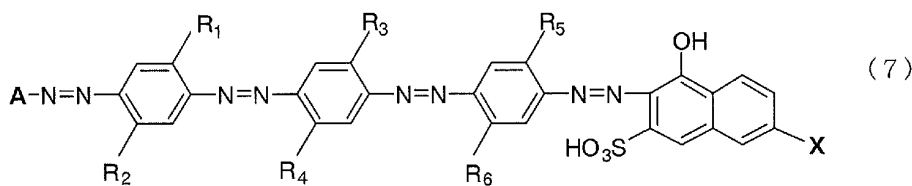
[0081] X가 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기인 경우, 그 치환기로서는 하이드록시기, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 아미노기, 또는 치환 아미노기를 들 수 있고, 하이드록시기, 아미노기, 메틸기, 메톡시기 또는 카복시기가 바람직하고, 하이드록시기가 더 바람직하다. 치환기의 수는 통상은 0~3개이고, 바람직하게는 1~2개이다.

[0082] X가 그 페닐아조기인 경우, 상기 식(5)의 페닐아조기가 바람직하다. 식(5)에 있어서의 R₁₀~R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록시기, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 아미노기, 또는 치환 아미노기(바람직하게는 아세틸아미노기)를 나타낸다. 치환기의 수는 바람직하게는 0~2개이고, 경우에 따라서는 1개도 바람직하다. 치환기로서는 하이드록시기, 아미노기, 또는 치환 아미노기인 것이 더 바람직하다. 페닐아조기로서는 예를 들면, 2-메틸페닐아조기, 3-메틸페닐아조기, 2, 5-디메틸페닐아조기, 3-메톡시페닐아조기, 2-메톡시-5-메틸페닐아조기, 2, 5-디메톡시페닐아조기, 4-아미노페닐아조기, 4-하이드록시페닐아조기 또는 4-카복시에틸아미노페닐아조기 등을 들 수 있지만, 4-아미노페닐아조기, 4-하이드록시페닐아조기 또는 4-카복시에틸아미노페닐아조기인 것이 바람직하다.

[0083] X로서는 상기 식(2)~(5)의 기 중에서, 식(2)~(4)의 기가 더 바람직하고, 식(2)의 페닐아미노기 및 식(4)의 나프토티리아졸기가 더욱 바람직하고, 식(2)의 페닐아미노기가 가장 바람직하다.

[0084] 식(1)에 있어서 R₁~R₆은 각각 독립적으로, 수소원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 설포기, 또는 설포기를 가지는 저급 알콕시기(이하에 있어서 설포 치환 저급 알콕시기라고도 언급한다.)를 나타내고, 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기, 설포프로폭시기이다. 또, 설포기 치환 저급 알콕시기에 있어서의 저급 알콕시 부분은 직쇄가 바람직하고, 그리고 설포기의 치환위치는 알콕시기 말단이 바람직하다. 더 바람직한 설포기치환 저급 알콕시기는 3-설포프로폭시기 또는 4-설포부톡시기이다. R₁~R₆ 중에서, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기, 메톡시기 또는 3-설포프로폭시기인 경우가 더 바람직하다. 수소원자 이외의 기의 벤젠환 상의 치환기의 위치로서는 A축의 아조기의 결합위치를 1번 위치로 해서, 각 벤젠환은 독립적으로 2번 위치만, 5번 위치만, 2번 위치와 6번 위치의 조합, 2번 위치와 5번 위치의 조합, 3번 위치와 5번 위치의 조합 등을 들 수 있고, 바람직하게는 2번 위치만, 5번 위치만, 2번 위치와 5번 위치의 조합이다. 또, 상기에 있어서, 2번 위치만, 5번 위치만이란 각 벤젠환에 있어서, 독립적으로, 2번 위치 또는 5번 위치만에 수소원자 이외의 치환기를 1개 가지는 것을 나타낸다.

[0085] R₁~R₆이 바람직한 위치에 치환한 화합물로서는 2번 위치와 5번 위치의 조합인 하기 식(7)의 화합물을 들 수 있다.



[0086] 상기 식에서, A, R₁~R₆ 및 X는 식(1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0088] 상기 식(1) 또는 상기 식(7)에 있어서의 R₁~R₆의 바람직한 조합으로서 R₂, R₄ 및 R₆이 각각 독립적으로 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기(바람직하게는 메틸기 또는 메톡시기)이고, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로, 수소원자, 저급 알킬기(바람직하게는 메틸기), 저급 알콕시기(바람직하게는 메톡시기), 또는 설포 치환 저급 알콕시기(바람직하게는 설포프로폭시기)이고, R₅는 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기(바람직하게는 메틸기 또는 메톡시기)인 경우를 들 수 있다. 이 경우에 있어서, R₁ 및 R₃의 적어도 어느 한쪽이 설포 치환 저급 알콕시기(바람직하게는 설포프로폭시기)인 경우, 또, R₁ 및 R₃이 함께 수소원자인 경우 등은, 더 바람직하고, R₁ 및 R₃이 함께 수소원자인 경우, 더욱 바람직하다.

[0089] 식(1)의 아조 화합물 중에서, 바람직한 화합물로서는 하기 (I)~(V)에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0090] (I) 상기 식(1)에서, A가 디설포페닐기, R₂, R₄ 및 R₆이 각각 독립적으로 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로, 수소원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 또는 설포 치환 저급 알콕시기이고, R₅는 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기이고, X가 비치환 페닐아미노기, 또는 하기 치환기를 가지는 페닐아미노기, 비치환 벤조일아미노기, 하기치환기를 가지는 벤조일아미노기 또는 디설포 치환 나프토타리아졸기이고, 치환기를 가지는 페닐아미노기 및 치환기를 가지는 벤조일아미노기에 있어서의 치환기가 설포기, 저급 알콕시기 및아미노기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 하나인 아조 화합물 또는/및 그 염.

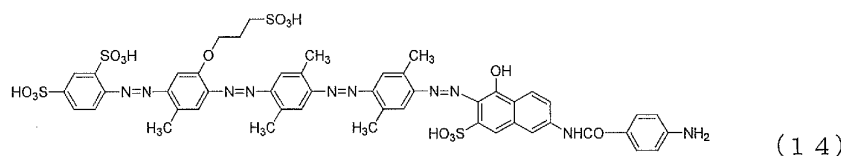
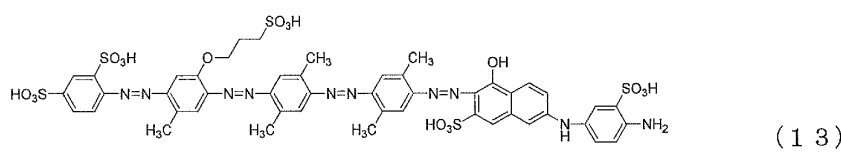
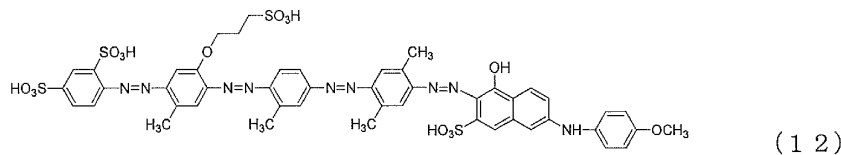
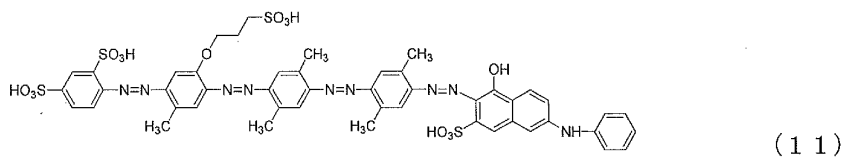
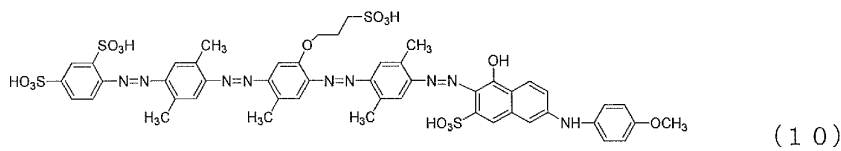
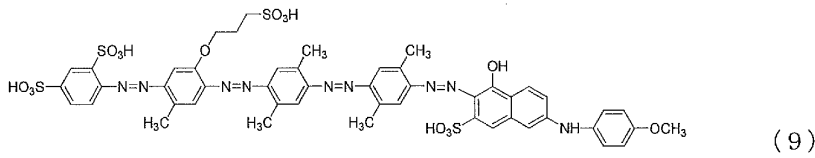
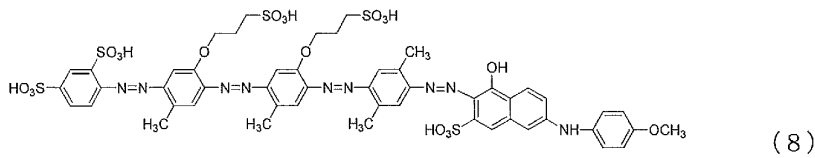
[0091] (II) 상기 (I)에서, 식(1)의 화합물이 상기 식(7)의 아조 화합물인 상기(I)에 기재된 아조 화합물 또는/및 그 염.

[0092] (III) 상기 (I) 또는 (II)에서, R₁ 및 R₃의 적어도 어느 한쪽이 설포 치환 저급 알콕시기인 아조 화합물 또는/및 그 염.

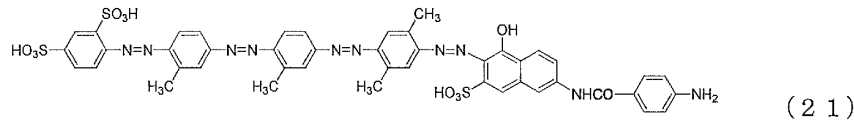
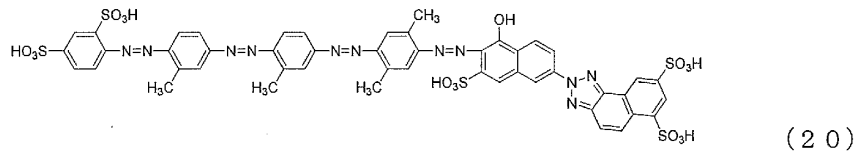
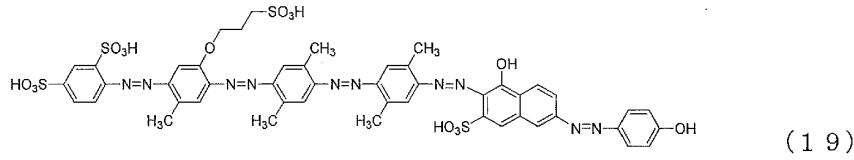
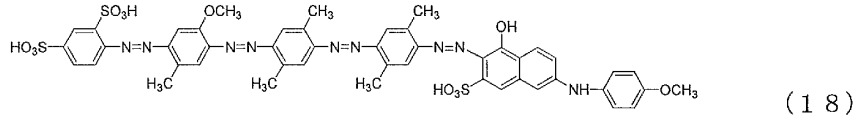
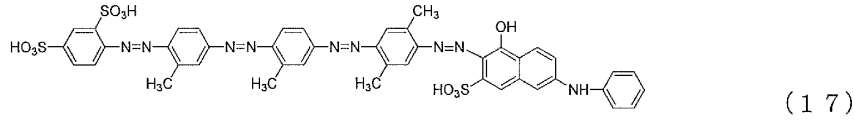
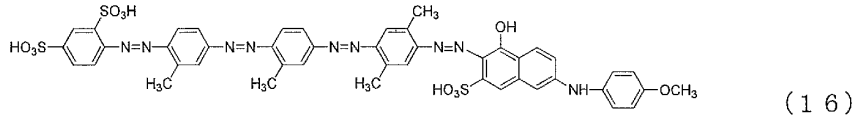
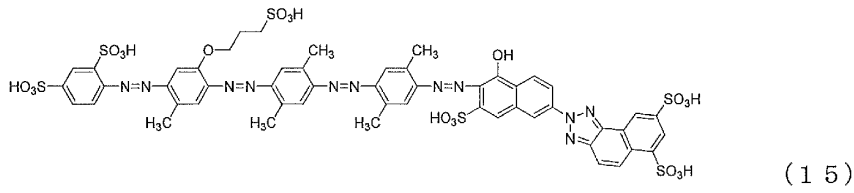
[0093] (IV) 상기 (I) 내지 (III) 중 어느 하나에서, R₁ 및 R₃의 양자가 수소원자인 아조 화합물 또는/및 그 염.

[0094] (V) 상기 (I) 내지 (IV) 중 어느 하나에서, 저급 알킬기가 메틸기이고, 저급 알콕시기가 메톡시기이고, 설포 치환 저급 알콕시기가 설포 치환 프로폭시기인 아조 화합물 또는/및 그 염.

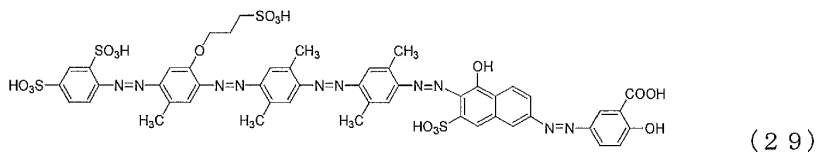
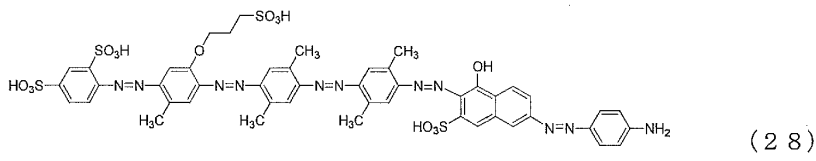
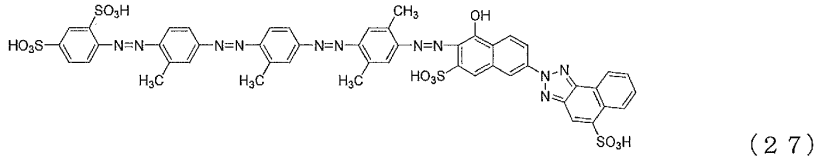
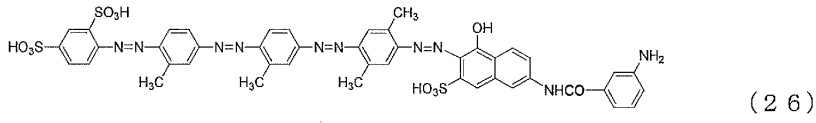
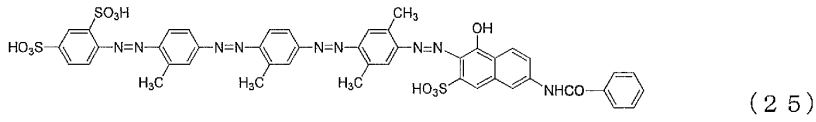
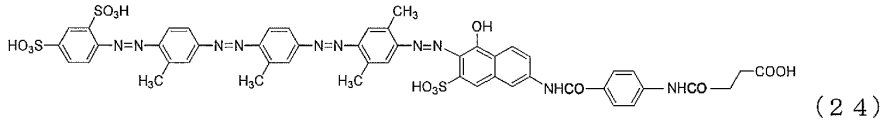
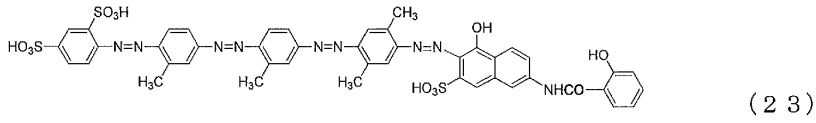
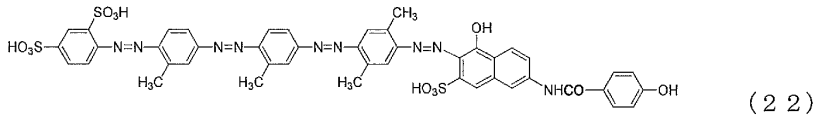
[0095] 다음에, 본 발명에서 사용하는 상기 식(1)의 아조 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다. 그리고, 상기 식에서의 설포기, 카복시기 및 하이드록시기는 유리산의 형태로 나타낸다.



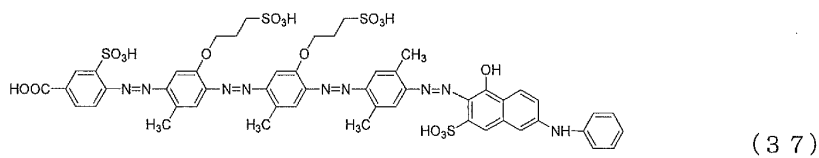
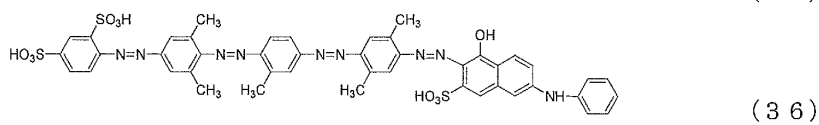
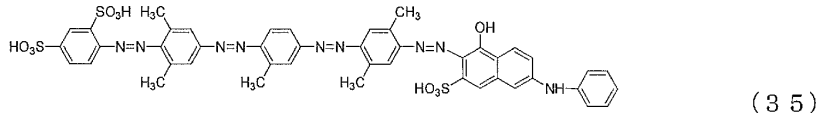
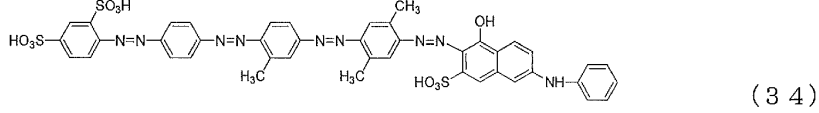
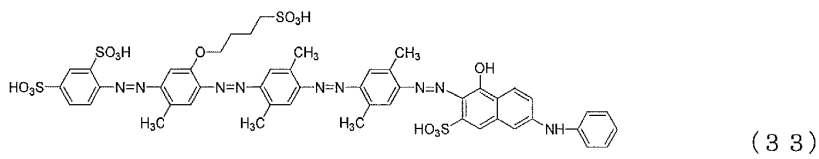
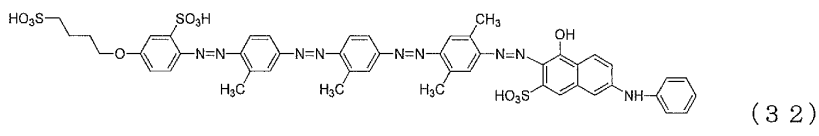
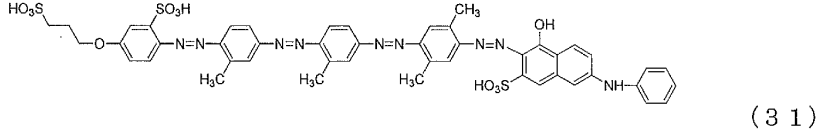
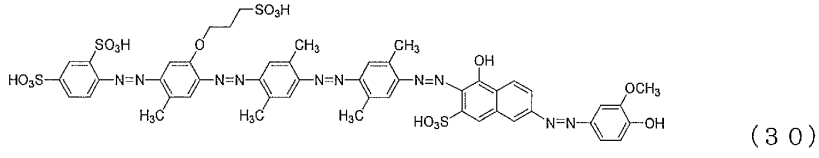
[0096]



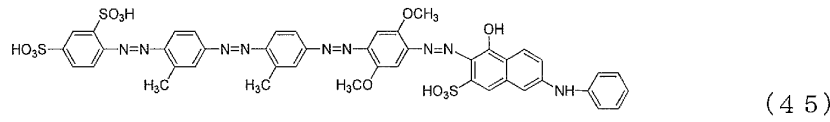
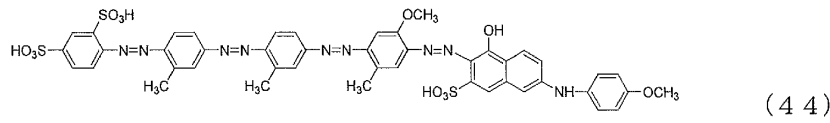
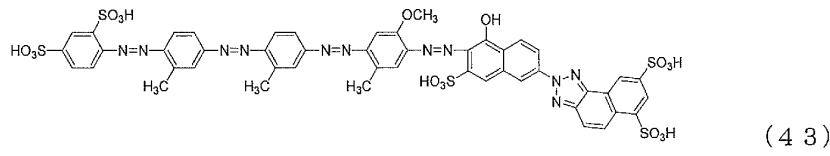
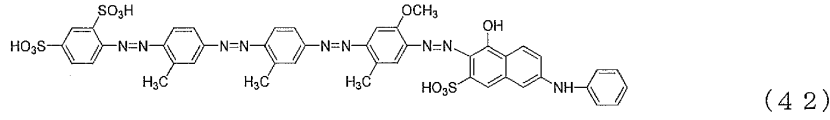
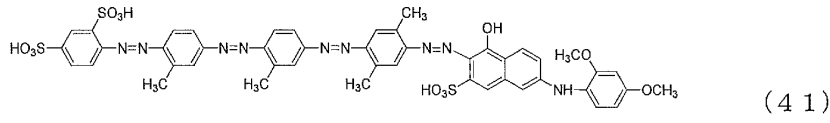
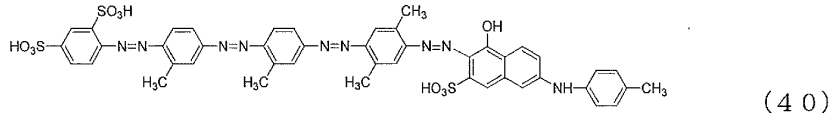
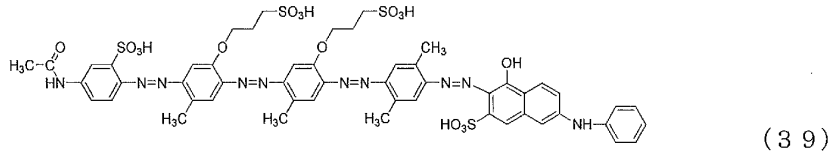
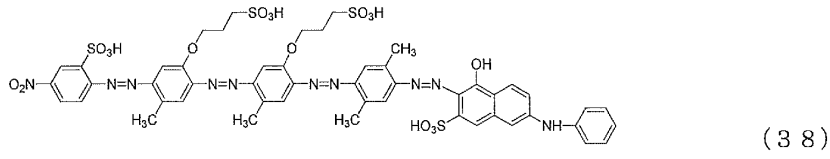
[0097]



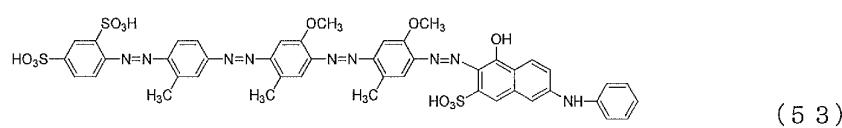
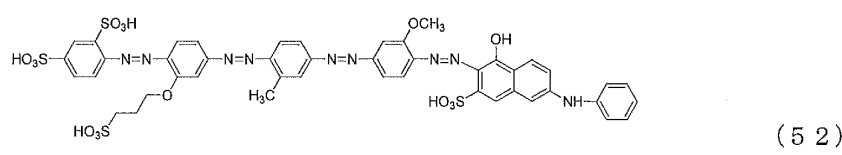
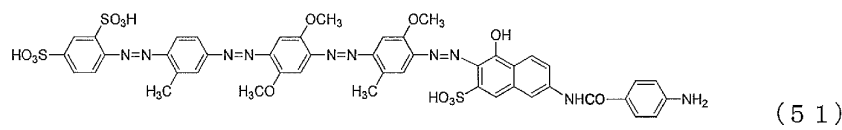
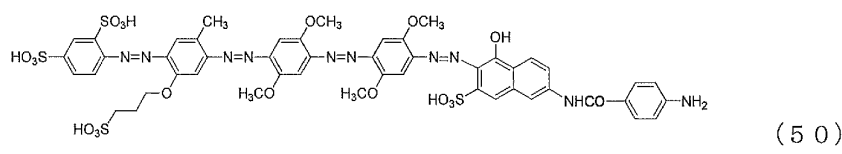
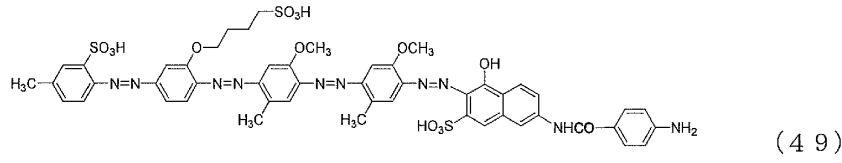
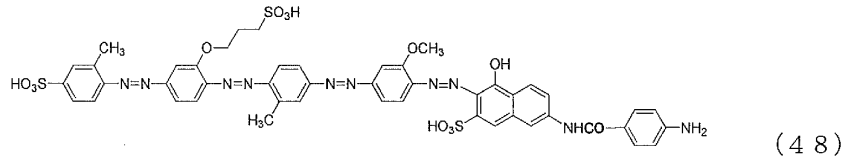
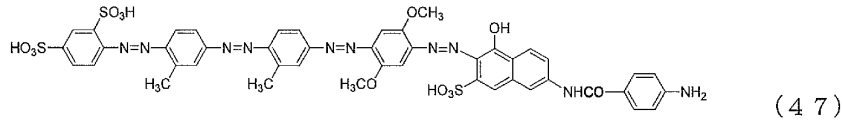
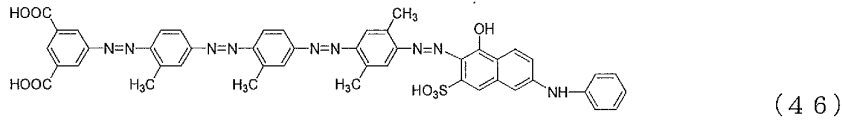
[0098]



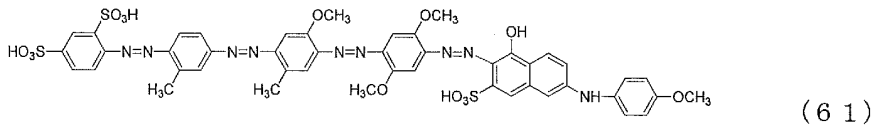
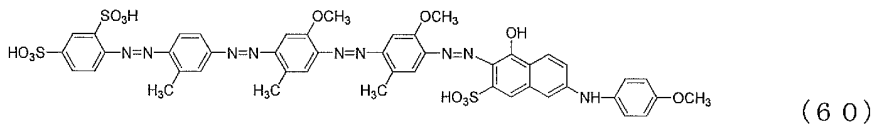
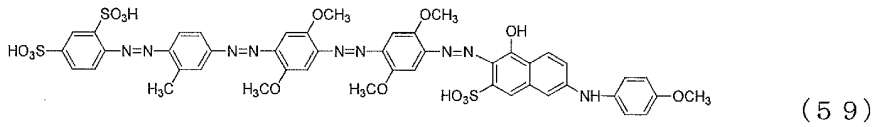
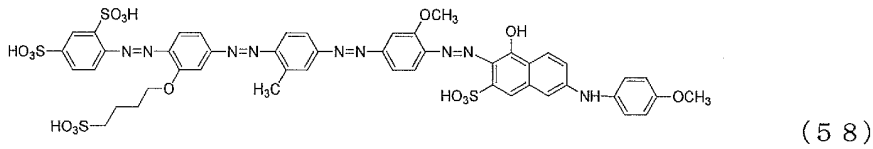
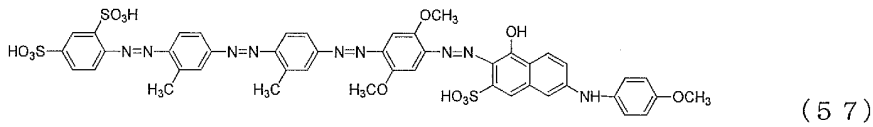
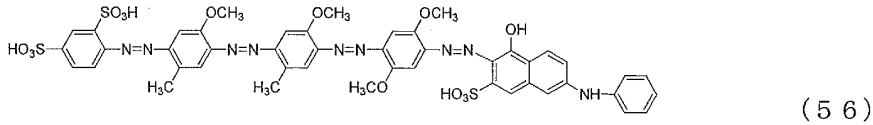
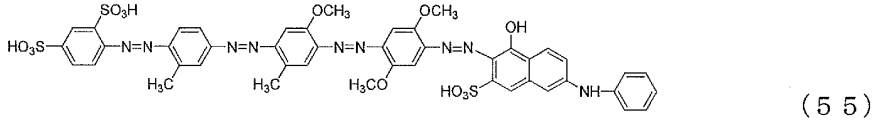
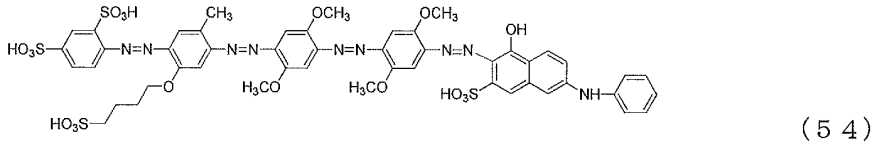
[0099]



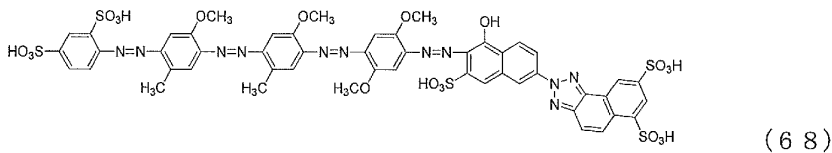
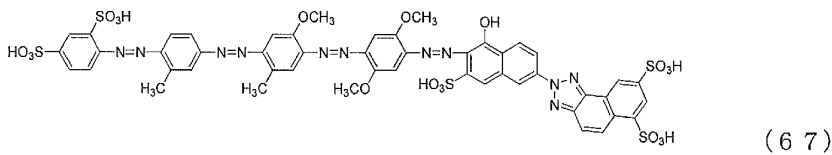
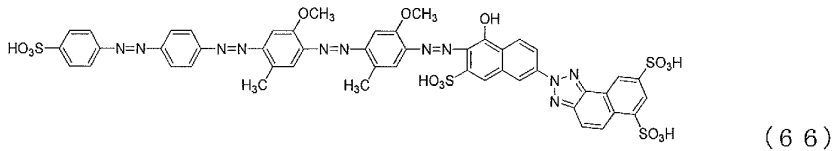
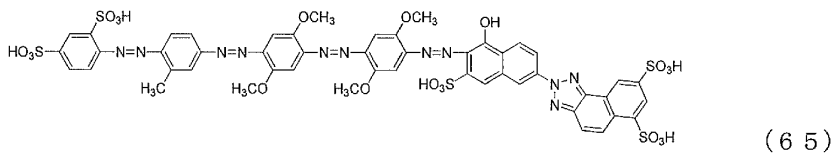
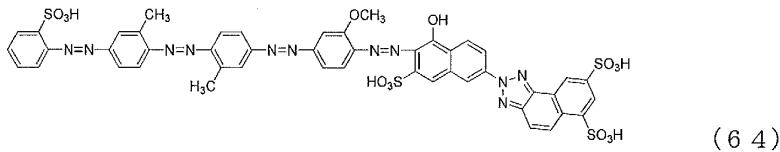
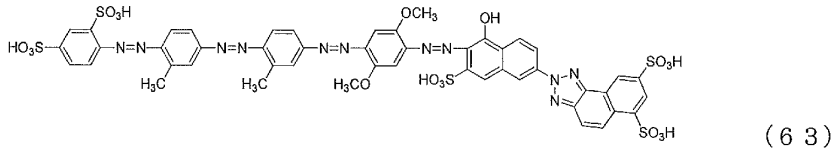
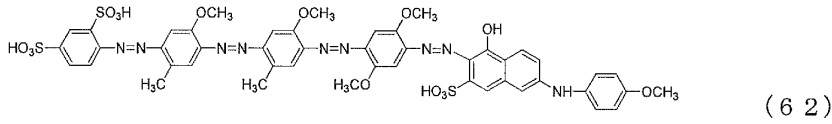
[0100]



[0101]



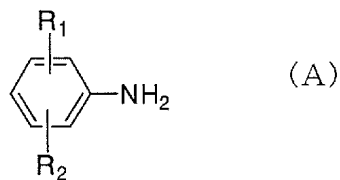
[0102]



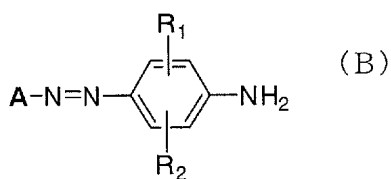
[0103]

[0104] 상기 식(1)의 아조 화합물 및 그 염은, 비특허문헌 1에 기재되는 바와 같은 통상의 아조염료의 제법에 따라, 공지의 디아조화, 커플링을 실시하는 것에 의해 용이하게 제조할 수 있다.

[0105] 구체적인 제조방법으로서, 상기 식(1) 중의 A기에 대응하는 방향족 아민류(A-NH₂: A는 화학식(1)과 동일)을 디아조화하고, 하기 식(A)의 아닐린류와 1차 커플링시키고, 하기 식(B)의 모노아조아미노 화합물을 얻는다.



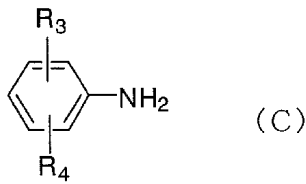
[0106]



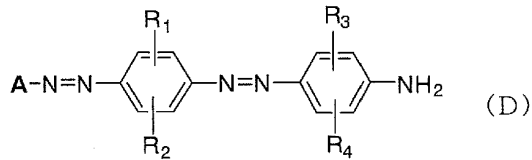
[0107]

[0108] 상기 식에서, A, R₁ 및 R₂는 상기 식(1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0109] 이어서, 이 모노아조아미노 화합물(B)을 디아조화하고, 하기 식(C)의 아닐린류와 2차 커플링시키고, 하기 식(D)의 디스아조아미노 화합물을 얻는다.



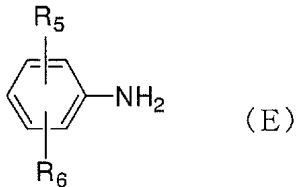
[0110]



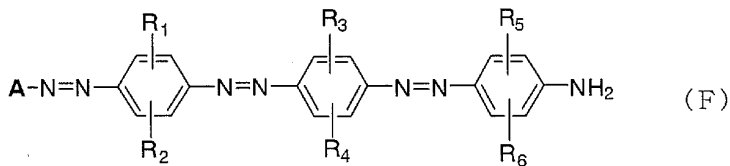
[0111]

[0112] 상기 식에서, A, R₁~R₄은 상기 식(1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0113] 이 디스아조아미노 화합물을 디아조화하고, 하기 식(E)의 아닐린류와 3차 커플링 시키고, 하기 식(F)의 트리스아조아미노 화합물을 얻는다.



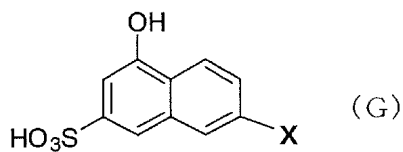
[0114]



[0115]

[0116] 상기 식에서, A, R₁~R₆은 상기 식(1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0117] 이 트리스아조아미노 화합물을 디아조화하고, 하기 식(G)의 나프톨류와 4차 커플링 시키는 것에 의해 상기 식(1)의 아조 화합물이 수득된다.



[0118]

[0119] 상기 식에서, X는 상기 식(1)에 있어서의 것과 동일한 의미를 나타낸다.

[0120] 상기 반응에 있어서, 디아조화 공정은 디아조 성분을 염산, 황산 등의 무기산 수용액에 용해 또는 현탁하고, 수득된 혼합액에, 아질산나트륨 등의 아질산염을 첨가하고, 디아조화한다는 순법에 따르거나, 혹은, 중성 혹은 약 알칼리성의 디아조 성분의 수용액에 아질산염을 첨가해 두고, 이것과 무기산을 혼합한다는 역법에 의해 수행된다. 디아조화의 온도는 -10~40℃가 적당하다. 또, 상기 아닐린류와의 커플링 공정은 아닐린류를 포함한 염산 또는 아세트산 등의 산성수용액과 상기 각 디아조액을 혼합하고, 온도가 -10~40℃에서 pH2~7의 산성조건으로 수행된다.

[0121] 커플링해서 수득된 모노 아조 화합물 디스아조 화합물, 및 트리스아조 화합물은 그대로 혹은 산 석출이나 염석에 의해 석출시켜 여과해서 꺼내거나, 용액 또는 현탁액인 상태로 다음 공정에 진행될 수도 있다. 디아조염이 난용성이고 현탁액이 되어 있는 경우에는 여과하고, 프레스 케이크로서 다음 커플링 공정에서 사용할 수도 있다.

- [0122] 이하에 있어서, R₁~R₆ 등의 기는 수소원자를 포함하지만, 편의상 「치환기」라고 설명한다.
- [0123] 1차, 2차, 및 3차 커플링에서 사용될되는 각각 독립적으로 R₁~R₆의 어느 하나를 치환기로서 가지는 아닐린류에 있어서, 설포기 치환 알콕시기를 가지는 아닐린류의 구체적인 제조방법은 일반적으로 공지이다. 예를 들면, 페놀류를 특허문헌 8, pp35에 기재된 제법에 의해, 설포알킬화 및 환원하는 것에 의해 설포알콕시아닐린류로 할 수 있다. 수득된 화합물은 다음 커플링 공정에서 사용할 수 있다.
- [0124] 트리스아조아미노 화합물의 디아조화물과, 식(G)의 나프톨류와의 4차 커플링반응은 온도가 -10~40℃에서 pH7~10의 중성으로부터 알칼리성 조건에서 수행된다. 반응 종료후, 염석에 의해 석출시켜 여과해서 꺼낸다. 또 정제가 필요한 경우에는, 염석을 반복하거나 또는 유기용매를 사용해서 수중으로부터 석출시키면 된다. 정제에 사용하는 유기용매로서는 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 아세톤 등의 케톤류 등의 수용성 유기용매를 언급할 수 있다.
- [0125] 또, 본 발명에 있어서 상기 식(1)의 아조 화합물은 유리산으로 사용되는 이외에, 아조 화합물의 염을 사용할 수 있다. 그러한 염으로서의 리튬염, 나트륨염, 칼륨염과 같은 알칼리 금속염, 암모늄염, 아민염 등의 유기염을 들 수 있다. 일반적으로는 나트륨염이 사용된다.
- [0126] 상기 식(1)의 아조 화합물(수용성 염료)을 합성하기 위한 출발원료인 A-NH₂의 방향족 아민류의 치환기로서는 설포기, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 설포기를 가지는 저급 알콕시기, 카복시기, 치환된 나프토티리아졸기, 니트로기, 아미노기, 또는 치환 아미노기를 들 수 있다. 바람직하게는 설포기, 저급 알킬기, 저급 알콕시기이다. 바람직하게는 그 치환기 중의 적어도 1개가 설포기 또는 카복시기이고, 더 바람직하게 적어도 1개가 설포기이다. 치환기를 2개 가지는 상기 식(6)에 대응하는 방향족 아민은 더욱 바람직하다. 설포기를 가지는 저급 알콕시기에 있어서의, 저급 알콕시는 직쇄가 바람직하고, 설포기의 치환위치는 그 저급 알콕시기 말단이 바람직하다. 여기에서, 저급 알콕시기란 바람직하게는 탄소수 1~5의 알콕실기를 나타내고, 설포기를 가지는 저급 알콕시기에 있어서는, 3-설포프로폭시기, 4-설포부톡시기 중 어느 하나인 것이 바람직하다. A가 치환기를 가지는 페닐기인 경우, 그 원료로서 사용되는 방향족 아민을 예시하면, 예를 들면 4-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 2-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤조산, 2-아미노-5-메틸 벤젠설포산, 2-아미노-5-메톡시벤젠설포산, 4-아미노-2-메틸 벤젠설포산, 3-아미노-4-메톡시벤젠설포산, 2-아미노-4-설포벤조산, 2-아미노-5-설포벤조산등, 5-아미노이소프탈산, 2-아미노-5-니트로벤젠설포산, 5-아세트아미드-2-아미노벤젠설포산, 2-아미노-5-(3-설포프로폭시)벤젠설포산, 4-아미노벤젠-1,3-디설포산, 2-아미노벤젠-1,4-디설포산 등을 들 수 있다. 이것들 중에서, 4-아미노벤젠설포산, 2-아미노-5-메톡시벤젠설포산, 4-아미노-2-메틸벤젠설포산, 4-아미노벤젠-1,3-디설포산이 특히 바람직하다. 또, 페닐기 상의 치환기로서 나프토티리아졸기(상기 식(4)의)를 가질 수 있다. 그 예로서는 6,8-디설포나프토티리아졸기, 7,9-디설포나프토티리아졸기, 7-설포나프토티리아졸기, 5-설포나프토티리아졸기 등을 들 수 있다. 이 경우, 치환위치는 식(1)의 A에 있어서의 페닐기의 p번 위치가 바람직하다.
- [0127] 1차, 2차, 및 3차 커플링 성분인 각각, 식(1)에 대응하는 치환기(R₁~R₆)를 가지는 아닐린에 있어서의, R₁~R₆로서는 상기한 바와 같이, 수소원자, 저급 알킬기, 저급 알콕실기, 또는 설포기를 가지는 저급 알콕시기를 들 수 있다. 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 또는 3-설포프로폭시기, 4-설포부톡시기이고, 더 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 메톡시기, 또는 3-설포프로폭시기이다. 이것들의 치환기를 가지는 아닐린은 수소원자 이외의 치환기를, 1개 또는 2개 가질 수 있다. 수소원자 이외의 치환기를 가지는 경우, 그 결합위치는 아미노기에 대해서, 2번 위치, 3번 위치, 및 2번 위치와 5번 위치, 3번 위치와 5번 위치, 또는 2번 위치와 6번 위치이고, 3번 위치 및 2번 위치와 5번 위치가 바람직하다. 설포기 치환 저급 알콕실기를 가지는 아닐린으로서

$$3-(2\text{-아미노-4-메틸페녹시})\text{프로판-1-설포산}, \quad 3-(2\text{-아미노페녹시})\text{프로판-1-설포산},$$

$$3-(2\text{-아미노-4-메틸페녹시})\text{부탄-1-설포산}$$
 등을 들 수 있다. 그 이외의 치환기를 가지는 아닐린으로서의 예를 들면 아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 2-에틸아닐린, 3-에틸아닐린, 2,5-디메틸아닐린, 2,5-디에틸아닐린, 2-메톡시아닐린, 3-메톡시아닐린, 2-메톡시-5-메틸아닐린, 2,5-디메톡시아닐린, 3,5-디메틸아닐린, 2,6-디메틸아닐린 또는 3,5-디메톡시아닐린 등을 들 수 있다. 이것들의 아닐린은 아미노기가 보호 되어 있어도 된다. 보호기로서는, 예를 들면 ω-메탄설포기를 들 수 있다. 1차 커플링에 사용하는 아닐린류와 2차 및/또는 3차 커플링에 사용하는 아닐린류는 동일할 수도 있고, 다를 수도 있다.
- [0128] 4차 커플링 성분인 X를 가지는 나프톨류(식(G))에 있어서의 X로서는 치환기를 가질 수 있는 페닐아미노기, 치환기를 가질 수 있는 벤조일아미노기, 치환기를 가질 수 있는 페닐아조기, 또는 치환기를 가질 수 있는 나프토티리아졸기이고, 그 치환기로서는 각각 저급 알킬기, 저급 알콕실기, 하이드록실기, 카복실기, 설포기 또는아미노

기 또는 치환 아미노기가 바람직하다. 또, X의 바람직한 기에 대해서 식(1)의 설명의 항에 있어서 상기한 바와 같다.

- [0129] 상기 식(G)의 나프톨류로서는 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설폰산, 후기하는 식(72)의 나프톨, 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산, 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설폰산, 6-(4'-아미노-3'-설포페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 등을 들 수 있다.
- [0130] 본 발명의 염료계 편광막 또는 염료계 편광판에는 상기 식(1)의 아조 화합물 및 그 염이 단독 또는 복수 병용으로 사용되는 이외에, 필요에 따라서 다른 유기염료를 1종 이상 병용할 수도 있다. 병합하는 다른 유기염료에 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 아조 화합물 혹은 그 염의 흡수과장영역과 다른 과장영역에 흡수특성을 가지는 염료이고, 이색성의 높은 것이 바람직하다. 예를 들면 C.I. DIRECT Yellow 12, C.I. DIRECT Yellow 28, C.I. DIRECT Yellow 44, C.I. DIRECT Orange 26, C.I. DIRECT Orange 39, C.I. DIRECT Orange 71, C.I. DIRECT Orange 107, C.I. DIRECT Red 2, C.I. DIRECT Red 31, C.I. DIRECT Red 79, C.I. DIRECT Red 81, C.I. DIRECT Red 247, C.I. DIRECT Green 80, C.I. DIRECT Green 59 및 특허문헌 1~7에 기재된 염료 등을 대표예 로서 들 수 있다. 목적에 따라서, 특허문헌 1~7 등에 기재되어 있는 편광판용으로 개발된 염료를 사용하는 것이 더 바람직하다. 이것들의 색소는 유리산, 혹은 알칼리 금속염(예를 들면 Na염, K염, Li염), 암모늄염, 아민류의 염으로서 사용된다.
- [0131] 필요에 따라서, 다른 유기염료를 병용하는 경우, 목적으로 하는 편광막이 중성색의 편광막, 액정 프로젝터용 컬러 편광막, 기타의 컬러 편광막에 의해, 각각 배합하는 염료의 종류는 다르다. 그 배합비율은 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로는 상기 식(1)의 아조 화합물 및 그 염의 질량을 기준으로 상기한 다른 유기염료의 적어도 1종 이상의 합계로 0.1~10질량부의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 식(1)의 아조 화합물 및 그 염을 필요에 따라서 다른 염료와 함께 편광막기재(예를 들면, 고분자 필름)에 공지의 방법으로 함유시켜 배향시키거나, 액정과 함께 혼합하고, 배향시키거나, 혹은 코팅방법에 의해 배향시키는 것에 의해, 각종의 색, 또는 중성색을 가지는 편광막을 제조할 수 있다. 수득된 편광막은 적어도 한쪽의 면에 투명보호막(또는/및 투명보호층)을 붙이고, 편광판으로 한다. 또, 상기에서 수득된 편광판에, 필요에 따라서 투명보호층 또는 AR(반사방지)층 및 지지체 등을 형성하고, 액정 프로젝터, 전자계산기, 시계, 노트북, 워드프로세서, 액정 텔레비전, 카네비게이션 및 옥내외의 계측기나 표시기 등, 렌즈나 안경에 사용된다.
- [0133] 본 발명의 염료계 편광막에 사용하는 편광막기재(고분자 필름)는 폴리비닐알코올 수지 또는 그 유도체로 이루어지는 필름이 좋고, 구체예로서는 폴리아세트산비닐을 비누화한 폴리비닐알코올 또는, 아세트산 비닐과 다른 공중합 가능한 단량체, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌과 같은 C2-C3올레핀이나, 크로톤산, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산과 같은 C3-C4불포화 카복시산 등과의 공중합체를 비누화한 비닐알코올 공중합체(비닐알코올 성분이 50% 이상을 포함하는 것이 바람직함), 및 폴리비닐알코올을 포름알데히드 또는 아세트알데히드 등으로 변성한 폴리비닐포말 또는 폴리비닐아세탈 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리비닐알코올 필름이 염료의 흡착성 및 배향성의 점으로부터, 호적하게 사용할 수 있다. 기재의 두께는 통상 30~100 μm , 바람직하게는 50~80 μm 정도이다.
- [0134] 이러한 편광막기재(고분자 필름)에, 상기 식(1)의 아조 화합물 또는/및 그 염을 함유시킬 때에는, 통상, 고분자 필름을 염색하는 방법이 채용된다. 염색은 예를 들면 다음과 같이 수행된다. 우선, 본 발명의 아조 화합물 또는/및 그 염, 및 필요에 따라 이것 이외의 염료를 물에 용해해서 염욕을 조제한다. 염욕 중의 염료농도는 특별히 제한되지 않지만, 통상은 0.001~10질량% 정도의 범위에서 선택된다. 또, 필요에 따라 염색조제를 사용할 수도 있고, 예를 들면, 망초를 0.1~10질량% 정도의 농도로 사용하는 것이 호적하다. 이렇게 해서 조제한 염욕에 고분자 필름을 1~10분간 침지시키고, 염색을 실시한다. 염색온도는 바람직하게는 40~80 $^{\circ}\text{C}$ 정도이다.
- [0135] 상기 식(1)의 아조 화합물 및 그 염의 배향은 상기한 바와 같이 해서 염색된 고분자 필름을 연신하거나, 또는, 연신한 고분자 필름을 상기한 바와 같이 염색함으로써 수행된다. 연신하는 방법으로서, 예를 들면 습식법, 건식법 등, 공지의 어느 쪽의 방법을 사용해도 된다. 고분자 필름의 연신은 경우에 의해, 염색 전에 실시할 수도 있다. 이 경우에는, 염색의 시점에서 수용성 염료의 배향이 수행된다. 수용성 염료를 함유·배향시킨 고분자 필름은 필요에 따라서 공지의 방법에 의해 봉산처리 등의 후처리가 실시된다. 이러한 후처리는 편광막의 광선투과율 및 편광도를 향상시킬 목적으로 수행된다. 봉산처리의 조건은 사용하는 고분자 필름의 종류나 사용하는 염료의 종류에 따라 다르다. 일반적으로는 봉산수용액의 봉산농도를 0.1~15질량%, 바람직하게는 1~10질량%의 범위로 하고, 처리는 30~80 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 40~75 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서, 0.5~10분간 침지시켜서 수행된다. 추가로, 필요에 따라, 양이온계 고분자 화합물을 포함하는 수용액에서, 픽싱처리를 함께 수행할 수도 있다.

- [0136] 이렇게 해서 수득된 본 발명의 염료계 편광막은 그 편면 또는 양면에, 광학적 투명성 및 기계적 강도가 뛰어난 투명보호막을 접착하고, 편광판으로 할 수 있다. 보호막을 형성하는 재료로서는 예를 들면, 셀룰로오스아세테이트계 필름이나 아크릴계 필름 이외에, 4불화 에틸렌/6불화 프로필렌계 공중합체와 같은 불소계 필름, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드계 수지로 이루어지는 수지 필름 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름이나 사이클로올레핀계 필름을 사용할 수 있다. 보호막의 두께는 통상 40~200 μ m이다.
- [0137] 편광막과 투명보호막을 접착하는데 사용할 수 있는 접착제로서는 폴리비닐알코올계 접착제, 우레탄 에멀션계 접착제, 아크릴계 접착제, 폴리에스테르-이소시아네이트계 접착제 등을 들 수 있고, 폴리비닐알코올계 접착제가 호적하다.
- [0138] 본 발명의 염료계 편광판의 표면에는 추가로 투명한 보호층을 형성해도 된다. 보호층으로서, 예를 들면 아크릴계나 폴리실록산계의 하드코팅층이나 우레탄계의 보호층 등을 들 수 있다. 또, 단판 광투과율을 더욱 향상시키기 위해서, 이 보호층 위에 AR층을 형성하는 것이 바람직하다. AR층은 예를 들면 이산화규소, 산화티타늄 등의 물질을 증착 또는 스퍼터링 처리에 의해 형성하거나, 또는, 불소계 물질을 얇게 도포하는 것에 의해 형성할 수 있다. 또, 본 발명의 염료계 편광판은 위상차판을 부착한 타원 편광판으로서 사용할 수도 있다.
- [0139] 이렇게 구성한 본 발명의 염료계 편광판은 가시광의 파장영역에 있어서 직교위의 색누출이 없고, 편광성능이 뛰어나고, 추가로 고온, 고습상태에서도 변색이나 편광성능의 저하를 일으키지 않고, 가시광영역에 있어서의 직교위에서의 광누출이 적다는 특징을 갖는다.
- [0140] 또, 본 발명의 염료계 편광판은 바람직하게는, 단판평균 광투과율(파장역 380~700nm, 또는, 컬러 편광판에 있어서의 특징의 파장영역)이 38% 이상, 바람직하게는 39% 이상, 더 바람직하게는 40% 이상, 더 바람직하게는 41% 이상이고, 직교위의 평균 광투과율이 0.4% 이하, 바람직하게는 0.3% 이하, 더 바람직하게는 0.2% 이하, 더 바람직하게는 0.1% 이하이다.
- [0141] 본 발명의 염료계 편광판을 뉴트럴 그레이 등의 중성색의 색상을 가지는 편광판으로 할 때는, 식(1)의 아조 화합물과 함께, 통상의 방법에 의해, 수득되는 편광막이 중성색을 나타내는 바와 같이, 다른 파장역에 흡수극대를 가지는 다른 복수(예를 들면 2~4종)의 2색성 염료를, 편광막 기재필름에 흡착 배향시켜, 중성색의 색상을 가지는 편광막을 얻고, 그것을 상기한 바와 같이 편광판으로 하는 것에 의해, 얻을 수 있다.
- [0142] 또, 컬러 편광판으로 하는 경우에 있어서는, 목적으로 하는 색, 예를 들면, 청색, 녹색, 적색 등에 따라서, 본 발명의 식(1)의 아조 화합물 단독, 혹은, 필요에 따라서, 다른 2색성 유기염료를 적당하게, 소망하는 색상이 되도록 병용하고, 편광막 기재필름에, 그것들을 흡착 배향시켜, 컬러 편광막으로 하고, 그것을 통상의 방법에 의해 편광판으로 하는 것에 의해, 목적의 색상을 가지는 컬러 편광판을 얻을 수 있다.
- [0143] 본 발명의 식(1)의 아조 화합물을 포함한 바람직한 편광판에서는, 편광율이 99.9% 이상으로 높고, 또, 콘트라스트의 값도 100이상, 바람직하게는 190이상, 더 바람직하게는 300이상, 더욱 바람직하게는 400 이상으로 높기 때문에, 목적에 따라서, 여러 액정표시장치에 호적하게 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 편광판에서는 내구성에도 뛰어나기 때문에, 가혹한 조건하에서 사용되는 액정표시장치(야외에서 사용되는 액정표시장치나 액정 프로젝터 등)에도 호적하게 사용할 수 있다.
- [0144] 본 발명에 있어서의 컬러 편광판 바람직하게는 액정 프로젝터용 컬러 편광판은, 이색성 색소로서, 상기 식(1)의 아조 화합물 및 그 염을 필요에 따라 추가로, 상기한 다른 유기염료와 함께 함유하는 것이다. 또, 본 발명의 액정 프로젝터용 컬러 편광판에 사용되는 편광막도 상기한 본 발명의 염료계 편광막의 제조법의 부분에서 기재한 방법에서 제조되어, 또한 보호막을 붙여 편광판 으로 하고, 필요에 따라서 보호층 또는 AR층 및 지지체 등을 설치하고, 액정 프로젝터용 컬러 편광판으로서 사용할 수 있다.
- [0145] 액정 프로젝터용 컬러 편광판으로서 그 편광판의 필요파장역(A. 초고압 수은램프를 사용했을 경우; 청색 채널용 420~500nm, 녹색 채널 500~580nm, 적색 채널 600~680nm, B. 3원색 LED램프를 사용했을 경우의 피크 파장; 청색 채널용 430~450nm, 녹색 채널 520~535nm, 적색 채널 620~635nm)에 있어서의, 단판평균 광투과율이 39% 이상, 직교위의 평균 광투과율이 0.4% 이하이고, 더 바람직하게는 그 편광판의 필요 파장역에 있어서의 단판평균 광투과율이 41% 이상, 직교위의 평균 광투과율이 0.3% 이하, 더 바람직하게는 0.2% 이하이다. 더욱 바람직하게는, 그 편광판의 필요 파장역에 있어서의 단판평균 광투과율이 42% 이상, 직교위의 평균 광투과율이 0.1% 이하이다. 본 발명의 액정 프로젝터용 컬러 편광판은 상기한 바와 같이 밝기와 뛰어난 편광성능을 가지는 것이다.

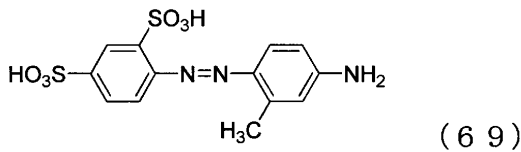
- [0146] 또, 단판평균 광투과율은 AR층 및 투명 글래스판등의 지지체가 설치되어 있지 않은 1장의 편광판(이하 단지 편광판이라고 할 때는 동일한 의미로 사용한다.)에 자연광을 입사했을 때의 특정 파장영역(중성색에 있어서는 380~700nm, 컬러 편광판에 있어서는 목적으로 하는 색의 특정한 파장영역)에 있어서의 광선투과율의 평균값이다. 직교위의 평균 광투과율은 배향방향을 직교위에 배치한 2장의 편광판에 자연광을 입사했을 때의 특정 파장영역에 있어서의 광선투과율의 평균값이다.
- [0147] 본 발명의 액정표시장치에 있어서는 초고압 수은램프(UHP램프)나 메탈헬라이드램프, 백색LED 등의 광원으로부터 나온 광이, 액정을 지나고, 표시용 화면에 화상이 표시되는 구조를 가지고, 본 발명의 편향막 또는 편광판이 상기 액정표시장치에 있어서의 광이 통과하는 길에, 액정으로부터 보아서, 광원측(입사광측) 또는 광원과는 반대측(출사광측)의 어느 한쪽 또는 쌍방에 배치되고, 광원으로부터 나온 광이 형성된 본 발명의 편향막 또는 편광판을 통과하도록 된 것일 수 있다.
- [0148] 본 발명의 액정 프로젝터용 컬러 편광판은 편광막과 보호막으로 이루어지는 편광판에, 상기 AR층을 형성하고, AR층을 가지는 편광판으로 한 것이 바람직하고, 추가로 투명 글래스판 등의 지지체에 첩부한 AR층 및 지지체를 가지는 편광판은 더 바람직하다.
- [0149] 본 발명의 액정 프로젝터용 컬러 편광판은 통상 지지체가 붙어 있는 가지는 편광판으로 사용된다. 지지체는 편광판을 첩부하기 위해서, 평면부를 가지고 있는 것이 바람직하고, 또 광학용도를 위해서 투명기판이 바람직하다. 투명기판으로서의 글래스판, 렌즈, 프리즘(예를 들면 삼각 프리즘, 큐빅 프리즘) 등을 들 수 있다. 렌즈에 편광판을 첩부한 것은 액정 프로젝터에 있어서 편광이 붙어 있는 컨덴서 렌즈로서 이용할 수 있다. 또, 프리즘에 편광판을 첩부한 것은 액정 프로젝터에 있어서 편광판 부착한 편광 빔 스플리터나 편광판이 붙어 있는 다이크로익 프리즘으로서 이용할 수 있다. 또, 액정셀에 첩부할 수도 있다. 투명기판으로서, 크게 나누어서 무기기판과 유기기판이 있으며, 소다유리, 붕규산 글래스, 수정기판, 사파이어 기판, 스피넬 기판 등의 무기기판이나, 아크릴, 폴리카보네이트 등의 유기기판을 들 수 있지만, 무기기판이 바람직하다. 투명기판 두께나 크기는 소망하는 사이즈일 수 있다. 또, 투명기판이 붙어 있는 편광판에는, 단판 광투과율을 더욱 향상시키기 위해서, 그 글래스면 또는 편광판면의 한쪽 혹은 쌍방의 면에 AR층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0150] 액정 프로젝터용 지지체가 붙어 있는 컬러 편광판을 제조하기 위해서는, 예를 들면 지지체 평면부에 투명한 접착(점착)제를 도포하고, 이어서 이 도포면에 본 발명의 염료계 편광판을 첩부하면 된다. 또, 편광판에 투명한 접착(점착)제를 도포하고, 이어서 이 도포면에 지지체를 첩부해도 된다. 여기에서 사용하는 접착(점착)제는 예를 들면 아크릴산 에스테르계의 것이 바람직하다. 그리고, 이 편광판을 타원편광판으로서 사용하는 경우, 위상차판층을 지지체측에 첩부하는 것이 통상이지만, 편광판층을 투명기판에 첩부할 수도 있다.
- [0151] 즉, 본 발명의 염료계 편광판을 사용한 컬러 액정 프로젝터에서는 액정셀의 입사측 또는 출사측의 어느 한쪽 혹은 쌍방에 본 발명의 염료계 편광판이 배치된다. 그 편광판은 액정셀에 접촉하고 있어도, 접촉하고 있지 않아도 좋지만, 내구성의 관점에서 보자면, 접촉하지 않고 있는 것이 바람직하다. 출사측에 있어서, 편광판이 액정셀에 접촉하고 있는 경우, 액정셀을 지지체로 한 본 발명의 염료계 편광판을 사용할 수 있다. 편광판이 액정셀에 접촉하지 않고 있는 경우, 액정셀 이외의 지지체를 사용한 본 발명의 염료계 편광판을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 내구성의 관점으로부터 보자면, 액정셀의 입사측 또는 출사측의 어느 쪽에도 본 발명의 염료계 편광판이 배치되는 것이 바람직하고, 추가로 본 발명의 염료계 편광판의 편광판면을 액정셀측에, 지지체면을 광원측에 배치하는 것이 바람직하다. 또, 액정셀의 입사측이란 광원측을 말하는 것이고, 반대측을 출사측이라고 한다.
- [0152] 본 발명의 염료계 편광판을 사용한 컬러 액정 프로젝터에서는, 자외선 커터 필터를 광원과 상기 입사측의 지지체가 붙어 있는 편광판 사이에 배치한 것이 바람직하다. 또, 사용하는 액정셀은 예를 들면 액티브 매트릭스형으로, 전극 및 TFT가 형성된 투명기판과, 대향전극이 형성된 투명기판 사이에, 액정을 봉입해서 형성되는 것이 바람직하다.
- [0153] 초고압 수은램프(UHP램프), 메탈헬라이드램프 또는 백색LED 등의 광원으로부터 방사된 광은, 자외선 커터 필터를 통과하고, 3원색으로 분리된 후, 청색, 녹색 및 적색의 각각의 채널용 지지체가 붙어 있는 컬러 편광판을 통과하고, 뒤이어, 합체하고, 투사 렌즈에 의해 확대되어 스크린에 투영된다. 또는 청색, 녹색 및 적색 각각의 LED를 사용해서 각각의 LED로부터 방사된 광을 청색, 녹색 및 적색의 각각의 채널용 지지체가 붙어 있는 컬러 편광판을 통과시키고, 이어서, 합체시켜, 투사 렌즈에 의해 확대하고, 스크린에 투영하는 방법도 알려져 있다.
- [0154] 이렇게 구성한 액정 프로젝터용 컬러 편광판은 편광성능이 뛰어나고, 추가로 고온, 고습상태에서도 변색이나 편광성능의 저하를 일으키지 않는다는 특징을 갖는다.

[0155] 실시예

[0156] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 이것들은 예시적인 것이고, 본 발명을 전혀 한정하는 것은 아니다. 이하의 기재에 있어서의 % 및 부는 특별하게 언급하지 않는 한 질량기준이다.

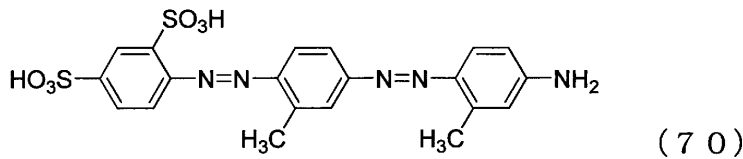
[0157] (실시예 1)

[0158] 4-아미노벤젠-1,3-디설폰산 25.3부를 물 500부에 첨가하고, 냉각하고, 10℃ 이하에서, 35%염산 31.3부를 첨가했다. 다음에 거기에, 아질산나트륨 6.9부를 첨가하고, 5~10℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 거기에, 회염산수에 용해한 3-메틸아닐린 10.7부를 첨가하고, 10~30℃에서 교반하면서, 탄산나트륨을 첨가해서 pH3으로 하고, 추가로 교반해서 커플링반응을 완결시켰다. 여과에 의해, 하기 식(69)의 모노아조아미노 화합물 29.7부를 얻었다.



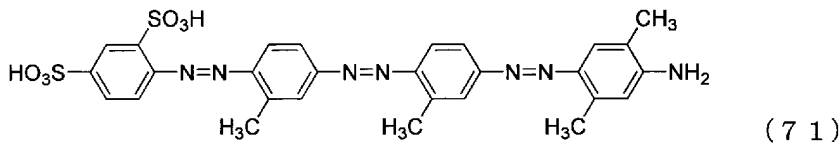
[0159] .

[0160] 수득된 모노아조아미노 화합물을 물 400부에 첨가하고, 수산화 나트륨으로 용해 했다. 10~30℃에서, 거기에, 35%염산 25.0부를 첨가하고, 다음에 아질산나트륨 5.5부를 첨가했다. 수득된 혼합액을, 20~30℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 거기에, 회염산수에 용해한 3-메틸아닐린 8.6부를 첨가하고, 20~30℃에서 교반하면서, 탄산나트륨을 첨가해서 pH3으로 하고, 추가로 교반해서 커플링반응을 완결시켰다. 여과에 의해, 하기 식(70)의 디스아조아미노 화합물 31.3부를 얻었다.



[0161] .

[0162] 수득된 디스아조아미노 화합물을 물 250부에 첨가하고, 수산화 나트륨으로 용해했다. 20~30℃에서, 거기에, 35%염산 20.0부를 첨가하고, 다음에 아질산나트륨 4.4부 첨가했다. 그것을, 20~30℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 거기에 회염산수에 용해한 2,5-디메틸아닐린 7.7부를 첨가하고, 20~30℃에서 교반하면서, 탄산나트륨을 첨가해서 pH3.5로 했다. 추가로 교반해서 커플링반응을 완결시켰다. 여과에 의해, 하기 식(71)의 트리스아조아미노 화합물 31.8부를 얻었다.



[0163] .

[0164] 수득된 트리스아조아미노 화합물을 물 200부에 첨가하고, 수산화 나트륨으로 용해했다. 20~30℃에서, 거기에, 35%염산 16.0부를 첨가하고, 다음에 아질산나트륨 3.5부 첨가하고, 20~30℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 한편 4차 커플러의 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설폰산 16.1부를 물50부에 첨가하고, 탄산나트륨으로 약알칼리성으로 해서 용해했다. 이 액에 앞에서 수득된 트리스아조아미노 화합물의 디아조화물을 pH8-10으로 유지해서 주입하고, 교반하고, 커플링반응을 완결시켰다. 염화나트륨으로 염석하고, 이어서 여과해서, 상기 식(17)의 테트라키스 아조 화합물 24.3부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 576nm 이었다.

[0165] (실시예 2)

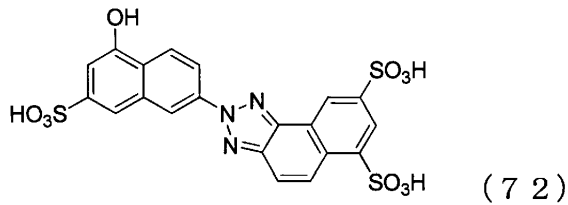
[0166] 4차 커플러의 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설포산16.1부를 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설포산 17.7부로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 해서 상기 식(16)의 테트라키스 아조 화합물 25.0부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 579nm이었다.

[0167] (실시예 3)

[0168] 4차 커플러의 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설포산16.1부를 6-(4'-아미노벤조일아미노)-1-나프톨-3-설포산18.3부로 변경한 이외는 실시예1과 동일하게 해서, 상기 식(21)의 테트라키스 아조 화합물 25.4부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액중의 극대 흡수파장은 559nm이었다.

[0169] (실시예 4)

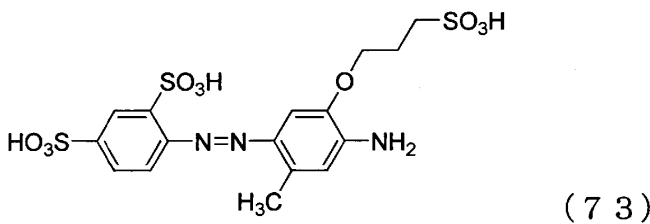
[0170] 4차 커플러의 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설포산 16.1부를 하기 식(72)의 나프톨 28.2부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 상기 식(20)의 테트라키스 아조 화합물 30.3부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 575nm이었다.



[0171]

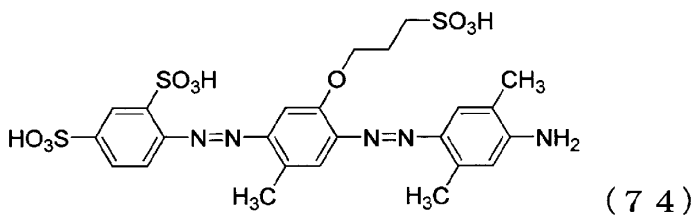
[0172] (실시예 5)

[0173] 4-아미노벤젠-1,3-디설포산 25.3부를 물 500부에 첨가하고, 냉각했다. 10℃ 이하에서, 거기에, 35%염산 31.3부를 첨가하고, 다음에 아질산나트륨 6.9부를 첨가하고, 5~10℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 거기에, 희염산수에 용해한 3-(2-아미노-4-메틸 페녹시)프로판-1-설포산 24.5부를 첨가하고, 10~30℃에서 교반하면서, 탄산나트륨을 첨가해서 pH3으로 했다. 추가로 교반해서 커플링반응을 완결시켰다. 여과분리하는 것에 의해, 하기 식(73)의 모노아조아미노 화합물 40.7부를 얻었다.



[0174]

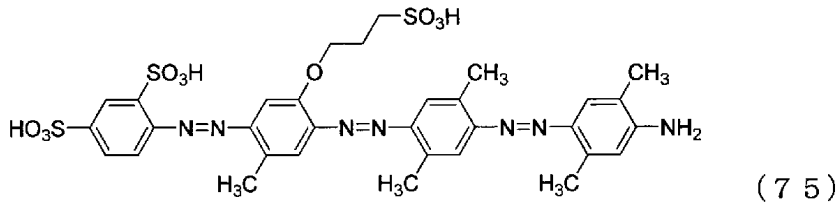
[0175] 수득된 모노아조아미노 화합물을 물 400부에 첨가하고, 수산화 나트륨으로 용해하고, 10~30℃에서 35%염산 25.0부를, 다음에 아질산나트륨 5.5부를 첨가하고, 20~30℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 거기에, 희염산수에 용해한 2,5-디메틸아닐린(2차 커플러) 9.7부를 첨가하고, 20~30℃에서 교반하면서, 탄산나트륨을 첨가해서 pH3으로 하고, 추가로 교반해서 커플링반응을 완결시키고, 여과해서, 하기 식(74)의 디스아조아미노 화합물 41.0부를 얻었다.



[0176]

[0177] 수득된 디스아조아미노 화합물을 물 250부에 첨가하고, 수산화 나트륨으로 용해했다. 20~30℃에서, 거기에,

35%염산 20.0부를 첨가하고, 다음에 아질산나트륨 4.4부 첨가했다. 그것을 20~30℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 거기에, 회염산수에 용해한 2,5-디메틸아닐린 7.7부를 첨가하고, 20~30℃에서 교반하면서, 탄산나트륨을 첨가해서 pH3.5로 했다. 추가로 교반해서 커플링반응을 완결시켰다. 여과분리하는 것에 의해, 하기 식(75)의 트리스아조아미노 화합물 39.6부를 얻었다.



[0178]

[0179]

수득된 트리스아조아미노 화합물을 물 200부에 첨가하고, 수산화 나트륨으로 용해했다. 20~30℃에서, 거기에, 35%염산 16.0부를 첨가하고, 다음에 아질산나트륨 3.5부 첨가했다. 20~30℃에서 1시간 교반하고, 디아조화했다. 한편 4차 커플러의 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 17.7부를 물 50부에 첨가하고, 탄산나트륨으로 약알칼리성으로 해서 용해했다. 이 액에 앞에서 수득된 트리스아조아미노 화합물의 디아조화물을 포함하는 액을, pH8-10으로 유지해서 주입하고, 교반하고, 커플링반응을 완결시킨다. 염화나트륨으로 염석하고, 여과분리해서 상기 식(9)의 테트라키스 아조 화합물 28.9부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 581nm이었다.

[0180]

(실시예 6)

[0181]

4차 커플러의 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 17.7부를 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설폰산 16.1부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(11)의 테트라키스 아조 화합물 28.2부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 578nm이었다.

[0182]

(실시예 7)

[0183]

4차 커플러의 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 17.7부를 6-(4'-아미노-3'-설포페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 21.0부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(13)의 테트라키스 아조 화합물 30.6부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 585nm이었다.

[0184]

(실시예 8)

[0185]

4차 커플러의 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 17.7부를 6-(4'-아미노벤조일아미노)-1-나프톨-3-설폰산 18.3부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(14)의 테트라키스 아조 화합물 29.3부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 567nm이었다.

[0186]

(실시예 9)

[0187]

4차 커플러의 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 17.7부에서 상기 식(72)의 나프톨류 28.2부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(15)의 테트라키스 아조 화합물 29.1부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 577nm이었다.

[0188]

(실시예 10)

[0189]

4차 커플러의 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 17.7부에서 6-(4'-하이드록시페닐아조)-3-설포-1-나프톨 17.6부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(19)의 테트라키스 아조 화합물 28.9부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 601nm이었다.

- [0190] **(실시예 11)**
- [0191] 2차 커플러의 2,5-디메틸아닐린 9.7부를 3-메틸아닐린 8.6부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(12)의 테트라키스 아조 화합물 28.6부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 581nm이었다.
- [0192] **(실시예 12)**
- [0193] 2차 커플러의 2,5-디메틸아닐린 9.7부를 3-(2-아미노-4-메틸페녹시)프로판-1-설폰산 19.6부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(8)의 테트라키스 아조 화합물 30.8부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 591nm이었다.
- [0194] **(실시예 13)**
- [0195] 1차 커플러의 3-(2-아미노-4-메틸 페녹시)프로판-1-설폰산 24.5부를 2-메톡시-5-메틸아닐린 13.7부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(18)의 테트라키스 아조 화합물 26.2부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 581nm이었다.
- [0196] **(실시예 14)**
- [0197] 1차 커플러의 3-(2-아미노-4-메틸 페녹시)프로판-1-설폰산 24.5부를 2,5-디메틸아닐린 12.1부로, 2차 커플러의 2,5-디메틸아닐린 9.7부를 3-(2-아미노-4-메틸페녹시)프로판-1-설폰산 19.6부로 변경한 이외는 실시예 5와 동일하게 해서 상기 식(10)의 테트라키스 아조 화합물 28.9부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 588nm이었다.
- [0198] **(실시예 15)**
- [0199] 3차 커플러의 2,5-디메틸아닐린 7.7부를 2-메톡시-5-메틸아닐린 8.7부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 상기 식(42)의 테트라키스 아조 화합물 24.7부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 591nm이었다.
- [0200] **(실시예 16)**
- [0201] 3차 커플러의 2,5-디메틸아닐린 7.7부를 2-메톡시-5-메틸아닐린 8.7부로, 4차 커플러의 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설폰산 16.1부를, 상기 식(72)의 나프톨28.1부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 상기 식(43)의 테트라키스 아조 화합물 30.7부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 589nm이었다.
- [0202] **(실시예 17)**
- [0203] 3차 커플러의 2,5-디메틸아닐린 7.7부에서 2-메톡시-5-메틸아닐린 8.7부로, 4차 커플러의 6-페닐아미노-1-나프톨-3-설폰산16.1부를 6-(4'-메톡시페닐아미노)-1-나프톨-3-설폰산 17.6부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 상기 식(44)의 테트라키스 아조 화합물 25.4부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 595nm이었다.
- [0204] **(실시예 18)**
- [0205] 3차 커플러의 2,5-디메틸아닐린 7.7부를 2,5-디메톡시아닐린 9.7부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 상기 식(45)의 테트라키스 아조 화합물 25.1부를 얻었다. 이 화합물의 20% 피리딘 수용액 중의 극대 흡수파장은 607nm이었다.

[0206] (실시예 19)

[0207] 실시예 1에서 수득된 상기 식(17)의 화합물의 0.03% 및 망초 0.1%의 농도로 한 45℃의 수용액에, 두께 75 μ m의 폴리비닐알코올을 4분간 침지시켰다. 이 필름을 3% 붕산 수용액 중에서 50℃에서 5배로 연신하고, 긴장상태를 유지한 채, 수세, 건조해서 편광막을 얻었다.

[0208] 수득된 편광막의 극대 흡수파장은 579nm이고, 편광율은 99.9%이고, 높은 편광율을 가지고 있었다.

[0209] 또, 시험 방법을 이하에 기재한다.

[0210] 편광막의 극대 흡수파장의 측정 및 편광율의 산출은 편광입사 시의 평행 투과율, 및 직교투과율을 분광광도계 (Hitachi Ltd.의 U-4100)을 사용해서 측정하고, 산출했다.

[0211] 여기에서 평행 투과율(Ky)이란 편광막의 흡수축과 편광막의 흡수축이 평행시의 투과율이고, 직교투과율(Kz)이란 편광막의 흡수축과 편광막의 흡수축이 직교시의 투과율을 나타낸다.

[0212] 각 파장의 평행 투과율 및 직교투과율은 380 내지 780nm에 있어서, 1nm 간격으로 측정했다. 각각 측정된 값을 사용해서, 하기 식(i)에 의해 각 파장의 편광율을 산출하고, 380 내지 780nm에 있어서 가장 높을 때의 편광율과, 그 극대 흡수파장(nm)을 얻었다.

[0213] 편광율(%) = [(Ky-Kz)/(Ky+Kz)] \times 100 (i)

[0214] (실시예 20~36)

[0215] 상기 식(17)의 화합물을, 각각, 실시예 2~18에 기재된 아조 화합물로 한 이외는, 실시예 19과 동일하게 해서, 실시예 20~36의 각각의 편광막을 얻었다. 수득된 각각의 편광막의 극대 흡수파장 및 편광율을 표 1에 나타낸다.

[0216] 표 1에 나타낸 바와 같이, 이것들의 화합물을 사용해서 작성한 편광막은 모두 높은 편광율을 가지고 있었다.

표 1

실시예	아조 화합물 및 그 염	극대 흡수파장(nm)	편광율(%)
19	식(17)의 화합물	579	99.9
20	식(8)의 화합물	592	99.9
21	식(9)의 화합물	588	99.9
22	식(10)의 화합물	590	99.9
23	식(11)의 화합물	579	99.9
24	식(12)의 화합물	591	99.9
25	식(13)의 화합물	584	99.9
26	식(14)의 화합물	563	99.9
27	식(15)의 화합물	571	99.9
28	식(16)의 화합물	588	99.9
29	식(18)의 화합물	588	99.9
30	식(19)의 화합물	577	99.9
31	식(20)의 화합물	564	99.9
32	식(21)의 화합물	560	99.9
33	식(42)의 화합물	593	99.9
34	식(43)의 화합물	584	99.9
35	식(44)의 화합물	610	99.9
36	식(45)의 화합물	614	99.9

[0217]

[0218] (실시예 37)

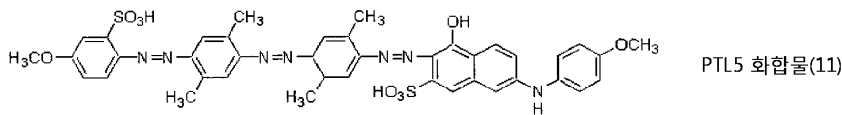
[0219] 화상의 질을 나타내는 하나의 지표로서, 백색 표시와 흑색 표시에서의 휘도의 차이를 나타내는 콘트라스트가 있다. 실시예 19~29 및 31~36에서 수득된 편광막의 극대 흡수과장 및 그 때의 콘트라스트를 표 2에 나타낸다.

[0220] 여기에서 콘트라스트란 평행 투과율과 직교투과율의 비(콘트라스트 = 극대 흡수과장에서 평행 투과율(Ky)/극대 흡수과장에서 직교 투과율(Kz))을 나타내고, 이 값이 클 수록 편광판의 편광성능이 우수하다는 것을 나타낸다.

[0221] 또, 콘트라스트(편광성능)의 평가는 편광막의 극대 흡수과장의 평행 투과율이 동등하게 되도록 샘플을 작성하고, 비교를 실시했다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 이들 화합물을 사용해서 작성한 편광막은 모두 높은 콘트라스트를 가지고 있었다.

[0222] (비교예 1)

[0223] 실시예 1의 화합물 대신에, 하기 식의 특허문헌 5(PTL5)의 화합물(11)을 사용해서, 본 발명의 실시예 19와 동일하게 편광막을 작성하고, 실시예 19~29 및 31~36과 동일하게 콘트라스트를 산출했다.

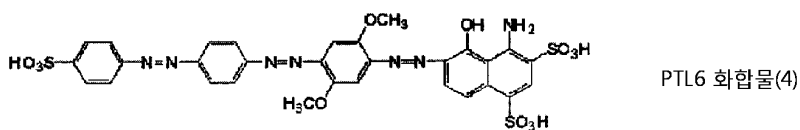


[0224] 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물은 비교예 1에 대해서 모두 높은 콘트라스트를 나타내고, 편광성능이 우수했다.

[0225] 또, 상기 화합물은 특허문헌 5의 실시예 7과 동일하게 합성했다.

[0227] (비교예 2)

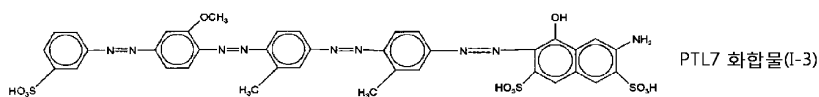
[0228] 실시예 1의 화합물 대신에, 하기 식의 특허문헌 6(PTL6)의 화합물(4)를 사용해서, 본 발명의 실시예 19와 동일하게 편광막을 작성하고, 실시예 19~29 및 31~36과 동일하게 콘트라스트를 산출했다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물은 비교예 2에 대해서 모두 높은 콘트라스트를 나타내고, 편광성능이 우수했다. 또, 상기 화합물은 특허문헌 6의 실시예 2와 동일하게 합성했다.



[0229] 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물은 비교예 2에 대해서 모두 높은 콘트라스트를 나타내고, 편광성능이 우수했다. 또, 상기 화합물은 특허문헌 6의 실시예 2와 동일하게 합성했다.

[0230] (비교예 3)

[0231] 실시예 1의 화합물 대신에, 특허문헌 7(PTL7)의 화합물(I-3)을 사용해서, 본 발명의 실시예 19와 동일하게 편광막을 작성하고, 실시예 19~29 및 31~36과 동일하게 콘트라스트를 산출했다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물은 비교예 3에 대해서 모두 높은 콘트라스트를 나타내고, 편광성능이 우수했다.



[0232] 또, 상기 화합물은 특허문헌 7의 pp21, [0077] 중에 기재된 방법과 동일하게 합성했다.

표 2

아조 화합물 및 그 염	극대 흡수파장(nm)	콘트라스트
식(17)의 화합물	579	547
식(8)의 화합물	592	190
식(9)의 화합물	588	207
식(10)의 화합물	590	191
식(11)의 화합물	579	350
식(12)의 화합물	591	232
식(13)의 화합물	584	205
식(14)의 화합물	563	218
식(15)의 화합물	571	300
식(16)의 화합물	588	497
식(18)의 화합물	588	195
식(20)의 화합물	564	346
식(21)의 화합물	560	230
식(42)의 화합물	593	545
식(43)의 화합물	584	212
식(44)의 화합물	610	413
식(45)의 화합물	614	450
비교예(1)의 화합물	586	64
비교예(2)의 화합물	664	79
비교예(3)의 화합물	590	67

[0234]

[0235] (실시예 37)

[0236] 실시예 25에서 수득된 편광막의 양면에 폴리비닐알코올 수용액의 접착제를 통해서 트리아세틸셀룰로오스 필름(TAC필름; Fujifilm Corporation; 상품명 TD-80U)을 라미네이트하고, 접착제를 사용해서 글래스에 접착해서 지지체가 붙어 있는 편광판으로 했다. 이 편광판을 축진 크세논 아크 시험기(Suga Test Instruments Co.; SX-75)로 190h 광조사하고, 조사전후의 편광을 변화를 측정했다. 편광을 변화율을 $\{(조사전의 편광) - (조사후의 편광)\} / (조사전의 편광)$ 로 산출한 결과, 0.08%에서 뛰어난 내구성을 나타내고 있었다.

[0237] (실시예 38~40, 비교예 4 및 5)

[0238] 실시예 21, 22, 24에서 수득된 편광막을 사용해서 실시예 37과 동일하게 지지체가 붙어 있는 편광판을 작성했다(실시예 38~40). 또, 비교예 1 및 2에서 수득된 편광막을 각각 사용해서, 마찬가지로 지지체가 붙어 있는 편광판을 각각 작성했다(비교예 4 및 5).

[0239] 수득된 각각의 편광판에, 실시예 37과 동일하게 광을 조사하고, 각각의 편광판에 있어서의 광조사전후의 편광을 변화를 측정했다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0240] 표 3로부터 분명하게 나타나 있는 바와 같이, 본 발명의 편광판은 비교예에 비해서 편광을 변화율이 작고, 현저하게 우수한 내구성을 나타냈다.

표 3

실시예	편광막	편광율 변화율(%)
37	실시예 25의 편광막	0.08
38	실시예 21의 편광막	0.60
39	실시예 22의 편광막	0.49
40	실시예 24의 편광막	0.53
비교예4	비교예 1의 화합물	1.80
비교예5	비교예 2의 화합물	1.38

[0241]

[0242] (실시예 41)

[0243] 실시예 1에서 수득된 화합물(17)을 염료 0.2%, C.I. Orange 39를 0.07%, C.I. Red 81을 0.02% 및 망초 0.1%의 농도로 한 45℃의 수용액을 사용한 이외는 실시예 19와 동일하게 해서 편광막을 작성했다. 수득된 편광막의 극대 흡수파장은 555nm이고, 530~570nm에 있어서의 단판평균 광투과율은 42%, 직교위의 평균 광투과율은 0.02%이고, 높은 편광도를 가지고 있었다.

[0244] 이 편광막의 한쪽의 면에 트리아세틸셀룰로오스 필름(TAC필름; Fujifilm Corporation; 상품명 TD-80U)을 실시예 37과 동일하게 첩부하고, 다른 쪽의 면에, 그 TAC필름의 편측에 약 10μm의 자외선 경화형 하드코팅층을 형성한 필름을 첩부하고, 본 발명의 편광판을 얻었다. TAC 필름의 첩부에는 폴리비닐알코올 수용액의 접착제를 사용했다. 수득된 편광판의 하드코팅층이 형성되어 있지 않은 면에 아크릴산 에스테르계 접착제를 부여하고, 추가로 하드코팅층의 외측에 진공증착에 의해 AR(반사방지) 멀티 코팅 가공을 실시했다. 수득된 AR층이 있는 편광판을 30mm×40mm의 크기에 절단하고, 동일한 크기의 투명한 편면 AR층이 있는 글래스판에 첩부하고, 본 발명의 AR층 및 지지체가 붙어 있는 편광판(액정 프로젝터 녹색 채널용)을 얻었다. 본 발명의 AR층 및 지지체가 붙어 있는 편광판은 높은 편광율을 가지며, 또한 고온 또한 고습의 상태에서도 장시간에 걸치는 내구성을 나타냈다. 또 장시간 폭로에 대한 내광성도 우수했다.