(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
C09K 19/12
C09B 1/58
G02F 1/13

(45) 공고일자 1989년04월15일
(11) 공고번호 특1989-0000994

(21) 출원번호	특1982-0000832	(65) 공개번호	특1983-0009186
(22) 출원일자	1982년02월25일	(43) 공개일자	1983년12월17일

(30) 우선권주장 8105959 1981년02월25일 영국(GB)
8105961 1981년02월25일 영국(GB)
8106995 1981년03월05일 영국(GB)
8129530 1981년09월30일 영국(GB)

(71) 출원인 영국 국방성 이.제이.맨스필드
영국 런던 에스 더블유 1에이 2에취 비 화이트 홀 노던 아이랜드

(72) 발명자 케네디 죤 헤리슨
영국 워케스 테르쇼어 말베른 링크 오크필드 로드 28
에드워드 피터 레이네
영국 워케스 테르쇼어 말베른 레돈 로드 23
프랑세스 카롤린 사운더스
영국 워케스 테르쇼어 말베른 웰스 프르츠랜드 웰랏트 크레센트 24
데비드 죤 톰프슨
영국 맨체스터 화이트필드 올드 홀 파크 말 크로프트 50

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김능균 (책자공보 제1544호)

(54) 액정 조성물

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

액정 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 의한 프리데릭즈(Freedericksz)효과 표시장치의 분해도.

제2도는 제1도에 나타낸 장치의 단면도.

제3도는 제1 및 2도에 나타낸 바와같이 구성된 액정 표시기를 갖춘 시계의 정면도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유기재료, 특히, 예를들어 전광표시용으로 사용되는 액정재료를 함유하는 용액중의 다색 염료(pleochroic dyes)에 관한 것이다.

액정재료는, 완전히 규칙적으로 배열된 결정성 고체상태와 완전히 불규칙적으로 배열된 등방성 액체 상태 사이의 중간상태를 나타내는 분자도를 갖는 액정상 또는 메소페이즈(meso phase)로서 공지된, 상을 나타내는 익히 공지된 유기재료이다.

액정재료를 이용하는 전광장치는 익히 공지되어 있으며 시계, 계산기 및 계수형 전압계와 같은 용도에서 숫자 표시기로서 광범위하게 사용된다. 이 장치는 적당한 액정재료의 얇은 절연막을 가로질러 전장(electricfield)을 걸었을때 생기는 광학 대비 (optical contrast)를 이용한다. 그 재료(조작온도에서 액정상으로써)의 분자는 전장이 적용되는 막 부분의 광학적 특성을 전장이 변화(예를들면, 주위 광산란 또는 전도도의 변화)시킴으로써 재-배향된다.

액정재료는 그 재료내에 혼합된 다른 적당한 도판트(dopant)재료의 분자에 의해 액정재료의 분자가 그것들의 배열을 가질 수 있는 특성을 갖는다. 이 특성은, 소위 "게스트-호우스트(guest-host)" 장치, 예를들면, 주(host)액정재료와 그 부 (guest) 재료가 전장의 작용을 받고있지 않을때 하나의 분자배열을 갖고 있다가 전장의 작용을 받으면 다른 분자배열을 갖는 표시장치의 기본이 된다. 이 부재료는 보통, 분자의 흡수성이 그 분자에 입사하는 광의 전기벡터(electric vector)의 배향에 따라 변하는 다색 염료이다.

이러한 염료는 액정 표시기의 켜진상태(전장이 적용된 경우)와 꺼진상태(전장이 적용되지 않은 경우) 사이의 대비를 증강시키는데 사용될 수 있는데, 왜냐하면 염료분자의 배열이 액정분자에 적용된 전장의 작용 및 게스트-호우스트 효과에 의한 염료분자의 필연적 재배열에 의해 실제로 제어될 수 있기 때문이다.

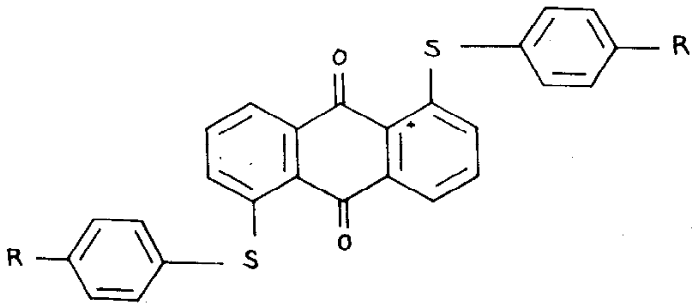
하기에 더 상세히 기술된 바와 같이 전광 표시기에 게스트-호우스트 효과를 사용할 수 있는 여러 종류의 액정 효과가 존재한다. 이것들은 사용된 액정 재료의 종류와 꺼진상태에서 그 분자배열(예를들면, 액정 재료의 막을 함유하기 위해 사용된 기판의 표면처리에 의해 정해지는 것으로서)에 따라서 변한다.

게스트-호우스트 액정 표시기의 켜진상태와 꺼진상태 사이의 대비를 최대한으로 제공하기 위해서는 부분자(guest molecules)가 주분자(host molecula)의 시간 평균 배열에 가능한한 가깝게 채택된다는 것이 중요하다. 그러나, 이것은, 불규칙 열적 변동으로 인해 제한된 정도까지만 성취된다. 배열이 이상적인 상태로부터 변화하는 정도는 다음과 같은 식으로 정의되는 질서 파라미터(S)로서 공지된 양에 의해 측정된다 :

$$S=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1) \qquad (1)$$

여기서, cos2 θ는 시간 평균항이며, θ는 주분자의 시간 평균 배열에 대한 분자의 순간적인 각(angular)배열이다. 질서 파라미터(S)의 값을 결정하는 것에 관해서는 본 분야에 익히 공지되어 있다.[참조 : The paper "A new absorptive mode reflective liquid crystal display device" by D.L. White and G.N. Taylor in the Journal of Applied Physics, 1974, 45 pages 4718 to 4723].

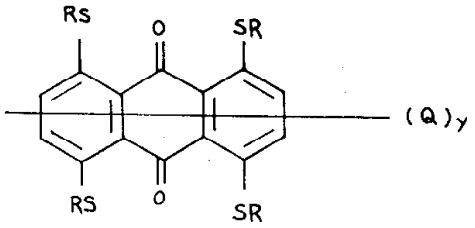
완벽한 배열의 경우 질서 파라미터(S)의 값은 유일한 것 (즉 θ가 0이다)이다. 따라서, 게스트-호우스트 장치에 사용하는 다색 염료는 액정 호우스트내에서 가능한한 높은(즉, 1보다는 적으나 가능한한 1에 근접한)질서 파라미터를 가져야 한다. 그러나, 다색 염료는 또한 화학적, 광화학적, 및 전기화학적 안정성(예를들면, 대기오염물질, 전장(장치조작시) 및 자외선에 노출된 경우의 안정성)을 유지해야 한다. 다색염료는 이온화되거나 어떠한 이온화 성질을 가져서는 안된다(그렇지 않으면 액정재료가 절연성을 잃어버리며 장치가 못쓰게 된다.) 다색 염료는 또한 주재료중에 충분히 용해될 수 있어야 한다 : 바람직한 효과를 얻는데 필요한 게스트 다색 염료의 농도는 일반적으로 극히 소량(예를들면, 염료의 수퍼센트 이하)이지만, 그럼에도 불구하고 많은 다색 염료들이 주로 액정 재료중에 불용성이기 때문에 부적당하다. 영국 특허원 제GB2043097A호에는, 다음 일반식(A)의 대칭성 염료를 함유할 수 있는 액정 조성물이 기술되어 있다 :



(A)

상기식에서 R은 수소 또는 비이온성 치환체이다. 이러한 염료는 상기 영국 특허원에서 단지 양성 유전 이방성(positive dielectric anisotropy)의 액정재료에만 사용하도록 제안되었다.

영국 특허원 제2082196A호에는 다음 일반식(B)의 액정재료에 사용되는 대칭성 염료가 기술되어 있다 :



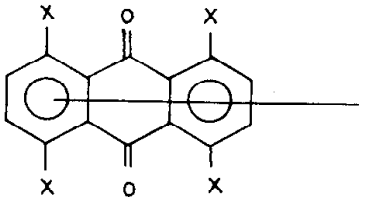
(B)

상기식에서 R은 임의로 치환된 알킬 또는 아릴 라디칼이고, Q는 할로겐, 하이드록시, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴아미노, 니트로, 알킬 또는 아릴이며 y는 0내지 4의 정수이다.

일반식(A) 및 (B)의 대칭성 염료, 예를들면 1,5-비스(페닐티오)안트라퀴논 및 1,4,5,8-테트라키스(페닐티오)-안트라퀴논은 고도의 질서 파라미터와 적당한 안정성을 갖고 있으나 일반적으로 다수의

액정 재료에서의 용해도는 실제 목적을 위해서는 다소낫다 : 특히 전자광학 표시용으로 사용될때는 일반적으로 그것들은 다소 부족한 대비를 제공한다.

제 1 개념으로서 본 발명에 따르면, 게스트-호우스트 액정장치에 적합한 재료는 수-가용화 이온성 치환체를 함유하지 않는 일반식(Ⅰ)의 하나이상의 안트라퀴논 화합물로 구성된 다색 염료와 액정재료의 용액으로 이루어진다 :

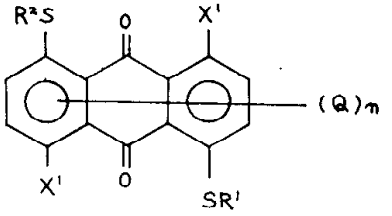


(I)

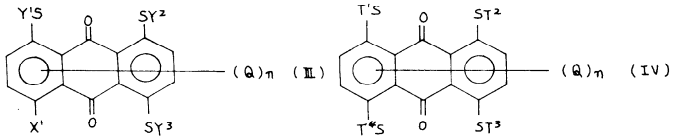
상기식에서 Q는 NH_2, OH, 알킬, 아릴, NO_2 또는 할로이고 : n은 0 내지 4이고 : X는 각각H, -SR, $-NZ_1Z_2$ 또는 Q이고 : R은 각각 알킬, 아릴 또는 사이클로알킬이고 : Z_1 및 Z_2는 독립적으로 H, 알킬, 사이클로 알킬 또는 아릴이며 단, X 그룹중 둘이상은 서로 다른 -SR 그룹이다.

일반식(Ⅰ)에서 그룹중의 하나가 알킬 그룹인 경우, 그것은 바람직하게는 20개 이하의 탄소원자를 가지며 더 바람직하게는 10개 이하의 탄소원자를 갖는다.

일반식(Ⅰ)에서 그룹중의 하나가 아릴 또는 사이클로알킬 그룹인 경우, 그것은 바람직하게는 15개 이하의 탄소원자를 가지며 더 바람직하게는 각각 페닐 또는 사이클로헥실이다. 일반식(Ⅰ)의 범위내의 바람직한 화합물은 다음 일반식의 화합물이다 :



(II)



(III) (IV)

상기식에서 R^1은 아릴이고, R^2, Y^1 내지 Y^3 및 T^1 내지 T^4는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 사이클로알킬이고, X^1은 독립적으로 H 또는 $-NZ_1Z_2$이고, Q,Z_1 및 Z_2는 상기 정의된 바와 같으며, 단, R^1, R^2 또는 Y^1 내지 Y^3또는 T^1 내지 T^4 로 표시되는 모든 라디칼은 동일하지 않다. 상기식에서 R, R^2, Z_1, Z_2, Y^1 내지 Y^3중의 어느 하나 또는 T^1 내지 T^4중의 어느 하나는 알킬 그룹을 포함하는데 바람직하게는 20개 이하의 탄소원자를 갖는다. 상기식에서 R, R^2, Z_1, Z_2, Y^1 내지 Y^3중의 어느 하나 또는 T^1 내지 T^4중의 어느 하나는 아릴 그룹을 포함하는데 바람직하게는 15개 이하의 탄소원자를 갖는다.

R, R^2, Z_1, Z_2, Y^1 내지 Y^3 중의 어느 하나 또는 T^1 내지 T^4 중의 어느 하나로 표시되는 알킬그룹은 바람직하게는 저급알킬 그룹이며 더욱 바람직하게는 탄소원자 1 내지 4개를 함유하며 사이클로알킬 그룹은 바람직하게는 사이클록헥실 그룹이다. R, R^1, R^2, Z_1, Z_2 , Y^1 내지 Y^3 중의 어느 하나 또는 T^1 내지 T^4 중의 어느 하나로 표시되는 아릴 그룹은 바람직하게는 페닐 또는 나프틸과 같은 모노-또는 비-카보사이클릭아릴 그룹이다.

측쇄 또는 직쇄일 수 있는 Q로 표시되는 알킬그룹은 바람직하게는 탄소원자 1 내지 20개를 함유하며 더욱 바람직하게는 저급 알킬이다. Q로 표시되는 아릴 그룹은 바람직하게는 페닐과 같은 모노카보사이클릭아릴이다.

R, R^1, R^2, Z_1, Z_2 , Y^1 내지 Y^3, T^1 내지 T^4 및 Q로 표시되는 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 라디칼은 비이온성 그룹에 의해 치환될 수 있다. 메틸페닐티오 치환체의 경우에 3-메틸페닐티오 그룹을 함유하는 생성물이 4-메틸페틸티오 그룹을 함유하는 동일한 생성물보다 더 잘 용해된다고 할지라도 페닐 그룹은 바람직하게는 N 또는 S 원자에 또는 안트라퀴논 핵에 대한 결합에 관련하여 파라(4-)위치에 치환된다. 알킬 라디칼의 바람직한 치환체는 알콕시, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알콕시, 할로게노, 바람직하게는 클로로, 또는 아릴 바람직하게는 페닐과 같은 모노-사이클릭아릴이다. R^3, R^4 및 하기의 T^5 내지 T^{10}으로 표시되는 아릴 라디칼 및 사이클로알킬 라디칼로서 바람직한 치환체 그룹은 알킬 및

알콕시, 바람직하게는 저급알킬 및 저급알콕시, 더욱 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬 및 알콕시, 할로게노, 바람직하게는 클로로, 사이클로알킬, 바람직하게는 사이클로헥실, 및 아릴, 바람직하게는 페닐과 같은 모노사이클릭 아릴이다.

본 명세서에서 "저급알킬" 및 "저급알콕시"는 탄소원자 1에서 10개를 함유하는 알킬 및 알콕시 라디칼을 의미한다.

일반식(Ⅰ)의 황색 내지 적색 염료의 바람직한 부류는 n이 0 및 2이고, X로 표시되는 그룹의 3 또는 4개는 -SR 그룹이며 나머지는 $-NZ_1Z_2$ 이거나 바람직하게는 H인 것들이다. 일반식(Ⅰ)에 따르는 적색 내지 청색 염료의 바람직한 부류는 2개의 X가 -SR 그룹이고 2개의 X가 Q로 표시되는 그룹, 특히 OH 또는 NH_2 그룹인 것들이다. n이 1 또는 2이고 Q가 OH 또는 NH_2 그룹에 인접한 위치에 탄소원자 20개 이하를 함유하는 알킬 라디칼을 나타내는 염료가 후자의 부류에서 추가로 바람직하다.

모든 -SR 그룹중의 하나 또는 그 이상, 바람직하게는 모두가 아릴티오 그룹, 더욱 바람직하게는 페닐티오 그룹인 것이 일반적으로 바람직하다. 두개의 아릴 그룹 사이의 차이는 방향족 핵에서 일어날 수 있지만 바람직하게는 방향족 핵상의 치환체의 위치 및/또는 치환체의 성질에서 일어날 수 있다. 두개의 -SR 그룹만이 존재하는 경우에는 바람직하게는 그것들은 1 및 5 위치에 존재한다.

영국 특허원 제2043097A호 및 제2082190A호에 기술되어 있는 바와 같이, 비대칭성 디-, 트리- 및 테트라(치환된 티오)-안트라퀴논은 상응하는 대칭성 디-, 트리 - 및 테트라(치환된 티오)안트라퀴논보다 일반적으로 액정재료중에 더 잘 용해된다. 본 명세서에는 폴리(치환된 티오)안트라퀴논과 관련하여 사용된 "비대칭성"은 분자내에 두개 이상의 서로 다른 치환된 티오 그룹이 존재한다는 것을 나타내는 한편 "대칭성"은 분자내에 치환된 모든 티오 그룹이 동일하다는 것을 나타낸다. 하지만, 본 발명은 대칭성 및 비대칭성 폴리(치환된 티오)안트라퀴논의 혼합물, 뿐만아니라 순수한 비대칭성 화합물 및 이의 혼합물로 구성된 조성물을 포함한다. 그러나, 50% 이상의 비대칭성 폴리(치환된 티오)안트라퀴논으로 이루어진 조성물이 바람직하며 비대칭성 화합물이 75% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 비대칭성 화합물은 순수한 형태로 수득할 수 있는데, 즉, 크로마토그라피 분리공정, 특히 예비 또는 고압 액체 크로마토그라피에 의해 관련된 대칭성 화합물로부터 분리할 수 있다. 비대칭성 화합물과 대칭성 화합물과의 혼합물을 함유하는 조성물 보다 순수한 비대칭성 화합물의 주요 장점은 상기 언급한 바와같이 액정표시기에 있어서 우수한 대비를 얻는데 중요한 용해도가 더 높다는 것이다.

액정표시기에 사용되는 염료는 방사선에 민감하고 조작중 분해되는 제품 또는 표시기의 작동을 방해할 수 있는 무기 및 다른 이온성 물질이 없어야 하기 때문에 가능한한 순수한 것이 바람직하다. 염료는 표시기의 감지된 대비에 기여하지 않는 출발물질, 중간체 및 부산물과 같은 비-다색 또는 하급 다색 물질을 함유해서는 않된다. 방해물질 또는 하급 물질이 없이 순수한 형태의 염료를 수득하기 위해서는, 일반적으로, 클로로포름과 같은 유기용매로부터의 재결정화 및/또는 크로마토그라피 분리 공정을 반복하는 것이 바람직하다.

일반식(Ⅰ)의 화합물은 액정재료중에서 매우 안정하며 일반적으로 0.7보다 큰 고도의 질서 파리미터를 갖는다. 디(치환된 티오)안트라퀴논은 높은 고도의 질서 파라미터 및 우수한 안정성을 갖는 안정한 황색 염료가 지금까지는 수득되지 않았기 때문에 특히 중요한 것이다.

제 1 개념에 따르는 재료가 전광 표시기로서 사용되는 경우, 염료를 액정재료에 첨가하면 액정재료의 점도가 증가하여 표시기의 응답시간을 증가시키게 된다. 그러므로, 가능한한 소량의 염료를 사용하는 것이 바람직하다(그러나 적당한 전기광학적 대비를 제공하기에 충분해야 한다). 이러한 관점에서 일반식(Ⅰ)의 염료는 매우 높은 흡광 계수를 갖고 있고 따라서 단지 7% 미만의 소량의 액정재료에 요구되기 때문에 매우 가치있는 것이다.

일반식(Ⅰ)의 염료는 양성 및 음성 유전 이방성 재료를 포함하여 여러가지 액정재료중에서 적당한 질서 파라미터 및 용해도를 나타낸다. 특히 적당한 액정 주재료는 다음 물질을 포함한다 :

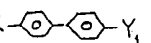
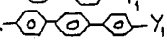
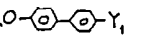
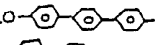
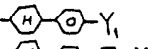
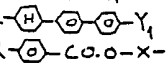
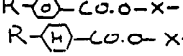
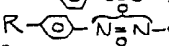
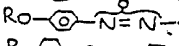
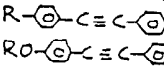
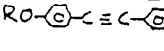
a) 바람직하게는, BDH Chemicals Ltd(Broom Road, Pool, Dorset, England)에 의해 시판되는 물질, E^7 및 E43과 같은 150℃ 이상의 투명점(등방성 액체 전이에 대한 액정)을 갖는 하나 또는 그 이상의 화합물(예를들면, 시아노-p-터페닐)수퍼센트와 함께 시아노비페닐을 혼합한 혼합물(하기 주어진 조성물) ;

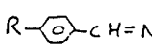
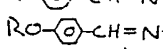
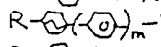
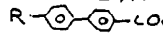
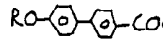
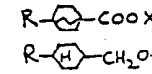
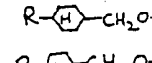
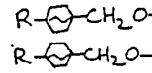
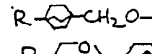
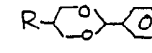
b) 시아노비페닐 화합물과 같은 높은 투명점을 갖는 하나 또는 그 이상의 화합물 수퍼센트와 함께 시아노페닐 사이클로헥산 화합물을 혼합한 혼합물(예를들면, 물질 ZLI1132) ;

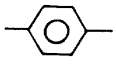
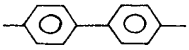
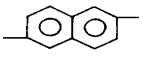
c) 바람직하게는, 고도의 투명점 화합물(예를들면 시아노페닐피리미딘페닐)화합물 수퍼센트와 함께, 하나 이상의 시아노비페닐 및 하나이사의 시아노페닐피리미딘 화합물을 혼합한 혼합물(예를들면, 물질 ROTN30) :

d) 비사이클로(2,2,2)옥탄과 같은 에스테르와 벤젠고리(불소 치환체를 함유할 수 있다)를 혼합한 혼합물. 특히 적당한 주 액정재료는 고도의 투명점(100℃ 이상의 hematic-to-isotropic 액체 전이온도)의 하나 또는 그 이상의 물질과 함께 혼합물의 약 60 내지 80중량%를 형성하는, 4-n-알킬- 또는 알콕시-4-시아노비페닐 및 1-(4'-시아노페닐)-4-n-알킬사이클로헥산의 대략 동일한 중량비를 포함하는 혼합물을 함유하는 것들인 것으로 밝혀졌다.

하기 공지된 화합물군 중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 화합물을 혼합한 다른 액정재료가 주재료에 실제로 사용될 수 있다.

i 
ii 
iii 
iv 
v 
vi 
vii 
viii
ix 
x 
xi 
xii 
xiii

xiv 
xv 
xvi 
xvii 
xviii 
xix 
xx 
xxi 
xxii 
xxiii 

상기식에서 는 트란스, 1,4-치환된 사이클로헥산 고리이고, 는 1,4 치환된 비사이클로(2,2,2)옥탄 고리이고, X은 1,4-페닐렌 그룹  또는 4,4'-비페닐일 그룹  또는 2,6-나프틸 그룹  이고 ; Y는 CN, 또는 R^1, 또는 OR^1 또는 CO, $O-X_1-Y^1$ (여기에서 Y^1은 CN 또는, R^1, 또는 OR^1이다)이며 ; R^1의 정의는 R과 동일하다.

바람직하게는, 염료/액정 용액은 0.5 중량% 이상의 염료, 바람직하게는 약 0.75 내지 10 중량%의 염료, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 중량%을 함유한다. 염료의 정확한 양은, 대비가 가능한한 많이 증강되는 표시기를 제공하기 위해서 농도가 너무 낮지 않으며, 전기광학적 응답이 느리지 않은 표시기를 제공하기 위해서는 농도가 너무 높지 않는 것이 바람직하지만 바람직한 범위내에서는 별로 중요하지 않다.

염료와 액정재료의 용액은 염료와 액정재료를 함께 혼합한 다음 교반하면서 약 10분간 80℃로 가열한후 혼합물을 냉각시킴으로써 통상적인 방법으로 제조할 수 있다.

상기 일반식(Ⅰ)의 다색 염료는, 액정재료에 용해되었을때 스펙트럼 흡수 특성을 확장시키기 위하여 다른 염료(일반식(Ⅰ)의 형태 또는 다른 형태)와 혼합할 수 있다. 예를들면, 일반식(Ⅰ)의 염료가 황색인 경우, 청색 및 적색 염료와 혼합할 수 있다. 함께 혼합된 염료의 상대적인 양은, 성분 염료 화합물의 흡광계수에 의하여 결정되는 것으로서, 가시 스펙트럼 전체에 걸쳐 가능한한 평편한 흡수 곡선인 원하는 스펙트럼 응답에 의하여 결정된다. 그 다음, 염료 혼합물은 상기 또는 하기와 같은 액정재료와 함께 사용된다.

제 2 개념으로서 본 발명에 따라 액정 전광 표시기는 적어도 하나가 광학적으로 투명한 두개의 전기적 절연기판, 이 기판의 내측 표면상의 전극, 이 전극 및 기판 사이에 들어가는 유전재료막(유전재료는 상술한 바와 같이 본 발명의 제 1 개념에 부합되는 재료이다)을 포함한다.

본 발명의 제 1개념에 따르는 재료인 액정/염료 용액은, 제 2 개념에서 정의한 바와같은 어떠한 공지의 전광표시기에 사용할 수도 있다. 액정 분야에 숙련된 자들에게 잘 알려진 예를들자면 다음과 같은 효과에 의해서 동작하는 공지의 장치를 들 수있다 ;

가. 트위스트(twist)된 네마틱(nematic)효과 이 경우에는 양성 유전 이방성 네마틱 액정재료의 막은, 그 분자들(이들의 장축들)이 그 장치의 기판 내측표면들(보통 서로 평행함)의 평면에 놓여 있거나 그 평면에 대하여 약간 기울인 상태로 존재하며, 조립이전의 이들 표면의 처리(예를들면, 비방향성 마찰)에 의해 한 기판에서 다른 기판으로의 배열에 있어서 대충 π/2 나선트위스트를 당하는 꺼진 상태를 갖는다. 이는 트위스트된 "균일조직" 이다. 켜진 상태를 제공하기 위해 각 기판 내측표면상의 전극사이에 전장을 적용하면 액정분자(이들의 장축)들이 기판 내측표면에 대하여 효과적으로 직각을 이루도록 "호메오트로픽 조직(Homeo tropic texture)" 상태로 재-배열된다. 이러한 분자의 재배열로 인해서 그 박막의 광학적인 활성(회전력)이 켜진 상태와 꺼진상태 사이에서 변하게 되며 관측되는 광학적인 효과는 액정재료속에 용해된 다색 염료 및 기판들중 하나에 인접한 선형 편광자를 사용함으로써 증강시킬 수 있다. 이 편광자는 그 인접한 기판 내측표면에 있는 액정 분자의 방향에 평행한 편광축을 갖는다. (또는, 더욱 엄밀히 말하면 그 표면에 있는 분자들의 평균축에 평행이다). 게스트-호우스트 효과에 의해서 염료는 꺼진 상태를 비교적 어두운 또는 짙은색으로 나타나는 반면에 켜진상태는 밝은 또는 옅은색을 나타난다.

나. 음성의 네마틱스에서의 프리데릭쯔 효과(The Freedericksz effect in negative nematics)

이 경우에는 음성 유전 이방성 네마틱 액정 재료로된 막은 조립하기전 그 기판 내측표면들의 그 표면 처리에 의해서 그 분자들이 그 기판내측 표면들(서로 평행함)에 대하여 직각으로(즉, 호메오트로픽 조직상태로) 놓여있는 꺼진 상태를 갖는다. 단일편광자를 그 투광축이 그 기판의 내측표면의 수선에 직각이 되도록 한 기판에 인접하여 배치한다. 켜진 상태로 두기 위하여 각 기판 내측표면상에 있는 전극사이에 전장을 가하면 액정 분자들이 그 기판의 내측표면에 평행하게 놓여지도록 재배열된다(즉, 균일조직 상태로). 이 액정 재료속에 다색 염료를 혼합하면 꺼진상태는 비교적 밝거나 또는 옅은색으로 나타나는 반면 켜진 상태는 어둡거나 짙은색으로 나타나는 것이 분명하게 된다. 관측된

효과는 편광자에 의해서 증강된다.

다. 양성 네마틱에서의 프리데릭쯔 효과

이 경우에는 양성 유전 이방성 네마틱 액정 재료는 조립하기전 그 내측표면들의 처리에 의해서 그 분자들이 그 기판 내측표면들(서로 평행함)의 평면내에 거의 평행하게 존재하는 꺼진 상태를 갖는다.(즉, 균일조직 상태로). 단일 편광자를 하나의 기판에 인접하게 그 투광축이 기판 내측면에 나란하도록 배치한다.

각 기판 내측표면상에 있는 전극 사이에 전장을 걸어서 켜진상태로 두면 액정분자들이 재배열되어 기판 내측면에 직각으로, 즉 호메오트로픽 조직 상태로 놓여진다. 이 액정 재료속에 다색 염료를 혼합하면 상술한 트위스트된 네마틱 효과의 경우처럼 꺼진 상태로 비교적 어둡거나 짙은색으로 나타나는 반면 켜진상태는 무색 또는 옅은색으로 나타나는 것이 분명하게 된다.

라. 상변화 효과(음성 대비형)

이 경우에는 길다란 분자 나선 피치(예를들면, 2μm) 및 양성 유전 이방성의 콜레스테릭 액정재료는 그 분자가 불규칙한 나선 상태, 즉 "촛점 원추형 조직(focal conic texture)" 상태로 놓여있는 꺼진 상태를 갖는다. 각 기판 내측표면상의 전극 사이에 전장을 가하여 켜진 상태로 두면 액정 분자들이 재배열되어 그 기판 내측 표면에 직각으로 놓여진다(즉, 양성 네마틱에서의 프리데릭쯔 효과의 경우처럼 호메오트로픽 조직상태로). 이 액정 재료속에 다색 염료를 혼합하면 꺼진상태는 비교적 어둡거나 짙은색으로 나타나고 켜진 상태는 무색이나 옅은색으로 나타난다.

마. 상변화 효과(양성 대비형)

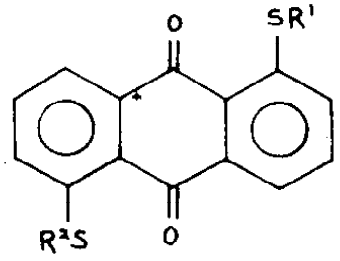
이 경우에는 길다란 분자 나선 피치 음성 유전 이방성의 콜레스테릭 액정재료는 그 분자들이 그 기판 내측표면에 대하여 직각으로, 즉 호메오트로픽 조직 상태로 놓여있는 꺼진상태를 갖는다. 각 기판 내측표면상의 전극 사이에 전장을 걸면 분자들이 재배열되어 기판 내측 표면의 평면상에 나선상으로, 즉, 트위스트된 균일조직 상태로 놓여진다. 이 액정재료속에 다색 염료를 혼합하면 꺼진상태로 비교적 무색이거나 옅은색으로 나타나고, 켜진 상태는 비교적 어둡거나 짙은색으로 나타낸다.

바. 스멕틱스에서의 프리데릭쯔 효과(The freedericksz effect in smectics)

이 경우에는 유전완화 주파수(fc)가 약 10KHz(즉, 재료는 이 주파수 이상에서 음성 유전 이방성을 갖는다)미만인 양성 유전 이방성 스멕틱 A 액정재료는 그 분자들이 프리데릭쯔 효과(다)에서 처럼 두 기판 내측표면의 분자들이 평행하도록 기판 내측 표면에 대략 평행하게 놓여있는 꺼진상태를 갖는다. 주파수가 fc미만되는 전장을 가하여 켜진상태로 두면 액정 분자들이 재배열되어 기판 내측표면에 직각으로 놓여져서 호메오트로픽 조직상태로 된다. 이 켜진상태는 가해진 전장을 제거하는 경우도 그대로 유지된다. 이 켜진 상태를 지우기 위해서는 고주파수, 즉, fc 인주파수의 전장을 가하면 된다. 꺼진 상태에서 두 기판 내측표면의 분자정렬 상태가 평행인 경우, 프리데릭쯔 효과(다)에서 처럼 단일 편광자를 사용한다. 이 액정 재료속에 다색 염료를 혼합하면 꺼진상태는 비교적 어둡거나 짙은색으로 나타나며, 켜진상태는 밝거나 옅은색으로 나타난다.

본 발명의 재료의 용도는 전광표시기에만 한정되지 않는다. 사실, 본 재료는 염색 액정재료에 관한 어떠한 공지의 용도로서도 사용할 수 있다. 이러한 "비전광" 용도의 예로서는 열적 표시기로서 이 경우에는 예를들면 레이저(예를들면, He /Ne)로 스멕틱 또는 콜레스테릭 재료를 선택적으로 가열하여 그 분자 조직을 국부적으로 변화시킴으로써 그 재료속에 기호 또는 문자를 형성시킨다. 본 염료는, 표시기의 서로 다른 영역 사이, 즉 선택적으로 가열된 영역과 비가열된 영역 사이의 대조를 증강시킨다.

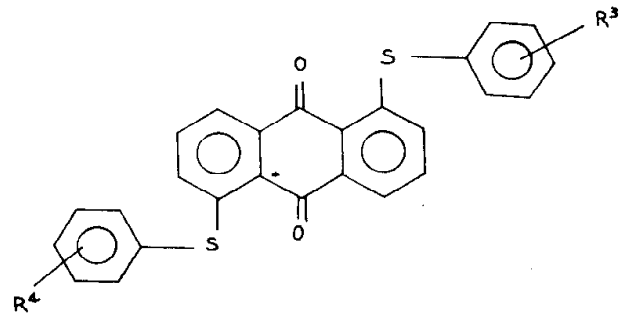
제1개념에 따라 사용되는 일반식(Ⅰ)의 염료에 있어서 2개의 다른 -SR 그룹을 함유하는 바람직한 부류의 황색 염료는 다음 일반식을 갖는다 :



(V)

상기식에서 R^1은 아릴기이고 R^2는 상기의 R로 표시되는 그룹이며 단, R^1과 R^2는 동일하지 않다.

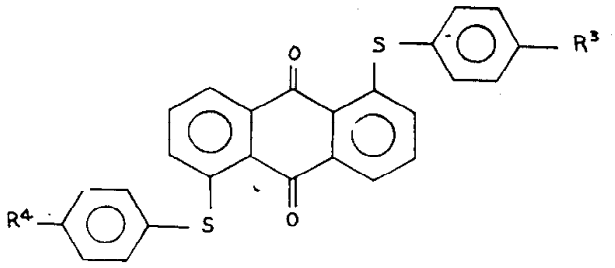
R^2로 표시될 수 있는 라디칼은 상기 언급된 것과 같은 하나 또는 그 이상의 비이온성 치환체를 가질 수 있는 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 라디칼을 포함한다. R^2가 아릴 라디칼인 경우, 이것은 R^1으로 표시되는 아릴 라디칼과는 달라야 한다. 이러한 차이는 방향족 핵 또는 이것의 치환체의 위치 및/또는 성질에 따라 일어날 수 있다. 이러한 형태의 유용한 화합물은 다음 일반식의 화합물을 포함한다 :



(VI)

상기식에서 R^3는 수소 또는 비이온성 치환체이고, R^4는 비이온성 치환체이며, R^3는R^4 와 페닐 라디칼의 구성 및/또는 위치에 있어서 다르다.

다음 일반식의 화합물이 특히 언급될 수 있다 :

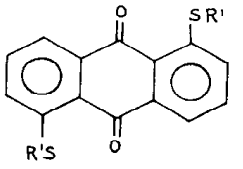


(VII)

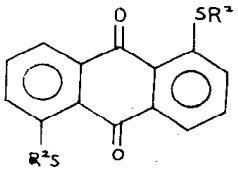
상기식에서 R^3와 R^4 는 상기 정의한 바와같고 R^3는 R^4 와 구성에서 차이가 있다. 특히 이 형태로서 유용한 화합물은 R^3가 수소이고 R^4가 저급알킬 라디칼, 특히 t-부틸인 화합물을 포함한다.

일반식(V)의 염료는, 1당량의 티올 R^1SH 및 1당량의 티올 R^2SH를 1당량의 1,5-디할로게노안트라퀴논과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 반응은 디메틸포름아마이드와 같은 용매하에서 및 탄산칼륨과 같은 산결합제의 존재하에서 통상적으로 수행한다.

이러한 반응의 생성물은 다음 일반식의 대칭성 화합물과 함께 일반식(V)의 화합물을 주성분으로 함유하는 통계적 혼합물이다 :



(VIII) 및



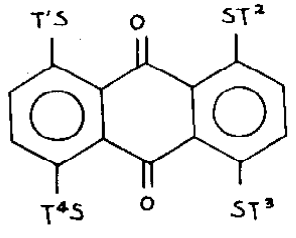
(IX)

일반식(V)의 화합물은, 1-할로게노-5-니트로 안트라퀴논을 1당량의 제 1티올(R^1SH)와 완화된 조건하에서 반응시킨 다음 생성물을 1당량의 제 2티올(R^2SH)과 더 높은 온도에서 반응시킴으로써 더 순수한 형태로 제조할 수 있다.

상기 언급한 바와같이, 1,5-비스(페닐티오) 안트라퀴논과 같은 일반식(A)의 공지된 대칭성 염료는 액정재료내에서 다소 낮은 용해도를 갖는다. 둘 또는 그 이상의 일반식(A)화합물의 혼합물도 액정재료내에서 낮은 용해도를 갖는다.

일반식(V)의 비대칭성 염료가 일반식(A)의 대칭성 염료에 비하여 액정재료 내에서 상당히 높은 용해도를 갖고 있다는 것은 주목할만한 일이다. 순수한 비대칭성 염료는 불순물로서 일반식(IX) 및 (VIII)의 대칭성 화합물을 함유하는 상기 언급된 생성물보다 더 높은 용해도를 갖는다. 그러나 ,이러한 비대칭성 및 대칭성 염료의 혼합물은 순수한 대칭성 염료보다 상당히 높은 용해도를 갖고 있어서 상업적으로 유용성이 있다.

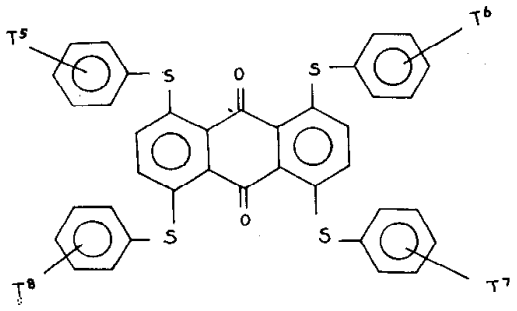
4개의 -SR 그룹(이중 3개 이하는 동일하다)을 갖는 바람직한 부류의 적색 염료는 다음 일반식을 갖는다 :



(XI)

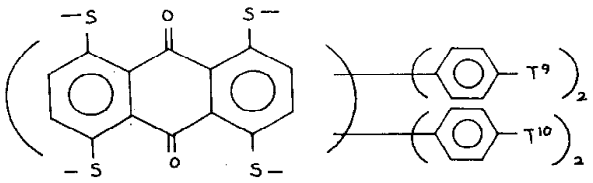
상기식에서 T^1, T^2, T^3 및 T^4는 각각 상기 R로 표시된 그룹일 수 있으며, 단 3개 이하가 동일하다.

특히 일반식(XI)의 화합물중 유용한 것은 T^1, T^2, T^3 및 T^4가 아릴 라디칼(이중 3개 이하가 동일하다)이다. 이러한 라디칼 사이의 차이는 방향족 핵 또는 이것의 치환체의 위치 및/또는 그 성질에 따라 일어날 수 있다. 이러한 형태의 유용한 화합물은 다음 일반식의 화합물을 포함한다 :



(XII)

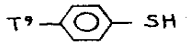
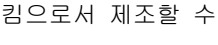
상기식에서 T^5, T^6, T^7 및 T^8은 각각 수소 또는 전술한 바와같은 비이온성 치환체이고 T^5, T^6, T^7 및 T^8 중 최소한 하나는 구성 또는 위치에 있어서 다른것과 차이가 있어야 한다. 특히 다음 일반식의 화합물이 언급될 수 있다 :



(XIII)

상기식에서 T^9는 수소 또는 비이온성 치환체이고 T^{10} 은 비이온성 치환체이고, T^9와 T^{10}은 동일하지 않다. 이러한 형태의 특히 유용한 화합물은 T^9가 수소이고 T^{10}이 저급알킬 라디칼 특히 t-부틸인 것을 포함한다.

일반식(XI)의 염료는 1,4,5,8-테트라할로게노-안트라퀴논과 티올 T^1SH, T^2SH, T^3SH, T^4SH(T^1, T^2, T^3 및 T^4 중 3개 이하는 동일하다)각 1당량을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 반응은 디메틸포름아마이드와 같은 용매 및 탄산칼륨과 같은 산결합제의 존재하에서 용이하게 수행된다.

따라서, 일반식(XIII)의 화합물은 테트라할로게노 안트라퀴논을 2당량의 티올  및 2당량의 티올  와 반응시킴으로서 제조할 수 있다.

이러한 반응의 생성물은 일반식(XI)의 화합물이 지배적으로 많고 T^1, T^2, T^3 및 T^4가 동일한 화합물이 소량 얻어지는 통계적 혼합물이다.

상기 언급한 바와같이, 일반식(B)의 대칭성 염료는 실용적 목적에 바람직한 것보다는 일반적으로 낮은 액정재료 내에서의 용해도를 갖는다.

일반식(XIV)의 비대칭성 염료가 일반식(III)의 대칭성 염료보다 액정재료 내에서 상당히 더 높은 용해도를 가지고 있음은 놀라운 일이다.

일반식(III)의 오렌지색 염료의 바람직한 부류는, 2개의 다른 치환된 티올을 트리클로로안트라퀴논과, 산결합제의 존재하에서 반응시켜, 주로 비대칭성 화합물과 소량의 대칭성 화합물을 함유하는 조성물을 수득함으로써 제조할 수 있다. 다른 방법으로는, 1개의 티올과 니트로 디클로로 안트라퀴논을 완화된 조건하에서 반응시켜 디클로로안트라퀴논을 수득하고 이 중간체를 제2티올과 반응시켜 극히 소량의 대칭성 생성물을 갖는 단일 비대칭성 트리(치환된 티오) 안트라퀴논을 수득할 수 있다. $-NZ_1Z_2$ 그룹 및 Q로 표시되는 그룹은, 예를들면, 아미노화합물 HNZ_1Z_2를 적당한 클로로안트라퀴논과 반응시킴으로써 이러한 그룹을 도입시키는 공지된 방법에 의해 -SR 그룹을 도입하기 전에 바람직하게 도입시킬 수 있다.

일반식(Ⅰ)의 화합물의 다른 적당한 예는 다음과 같다 : 1-페닐티오-5-(나 프-2-일티오)안트라퀴논, 1-페닐티오-5-(도데실티오)안트라퀴논, 1-페닐티오 -5-(4-노닐페닐티오)안트라퀴논, 1-페닐티오-4, 5, 8-트리(사이클로 헥실티오)안 트라퀴논, 1-페닐티오-4, 5, 8-트리(4-페닐티오) 안트라퀴논, 1-페닐티오-4, 5, 8 -트리(4-t-부틸페닐티오) 안트라퀴논, 1-페닐티오-4-아닐리노-5-(4-메틸페닐티오)안트라퀴논, 1-페닐티오-4, 8-디(부틸아미노)-5-부틸티오-안트라퀴논, 및 1 -페닐티오-5-사이클로펜틸티오 안트라퀴논.

일반식(Ⅰ)의 염료의 제조 및 특성의 실시예가 하기에 주어질 것이다. 이들 실시에에서 모든 부 및 퍼센트는 다른 지시가 없는 한 중량부 및 중량 퍼센트이고 "AQ"는 안트라퀴논을 의미하며 "MP"는 생성물의 용융점을 나타낸다.

[실시예 1]

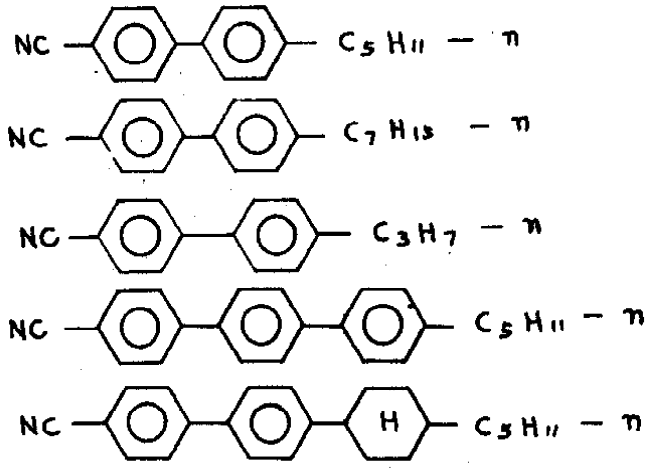
1,4,5,8-테트라클로로안트라퀴논(12g)을 디메틸포름아미드(100㎖), 탄산칼륨 (12g), 티오페놀(10.4㎖) 및 4-t-부틸페닐티올(14.8㎖)의 교반된 혼합물에 가한다. 반응혼합물은 130내지 140℃로 가열한

다음 그 온도에서 5시간동안 유지한다. 밤새 냉각시킨 후, 반응생성물을 여과하고 여과케이크를 에탄올과 2N 수산화나트륨 용액의 50 : 50 혼합물로 수회 세척한다. 그 다음, 세척된 생성물을 매우 희석된 아세트산으로 세척하고 물로 세척하여 산이 없게한 다음, 진공하에서 50℃에서 건조시키고 비등하는 톨루엔의 최소량에 용해시켜 여과한 다음, 메탄올을 가하여 재침전시켜 여과하고 메탄올로 세척하여 50℃에서 건조시킨다. 생성물은 하기의 치환된 AQ를 함유한다.

[표 1]

성분	중량(%)
테트라키스-(페닐티오) AQ	1%
트리스 (페닐티오)-t-부틸페닐티오-AQ	19%
비스-(페닐티오)-비스-(t-부틸페닐티오)AQ	65%
트리스-(t-부틸페닐티오)-페닐티오-AQ	11%
테트라키스-(t-부틸페닐티오)AQ	4%

생성물의 용해도는 BDH Chemical Limited(Broom Road, Poole Dorset, England)에 의해 시판되는 액정재료 E 43내에서 측정되었다. E 43은 다음의 화합물을 함유한다.



E 43내에서의 생성물의 용해도는 20℃에서 14.7%이다. 참고로, 순수한 1,4,5,8-테트라키스(페닐티오)안트라퀴논 및 순수한 1,4,5,8-테트라키스-(4-t-부틸페닐티오) 안트라퀴논의 동일물질에 대한 용해도는 각각 <1% 내지 1.8%이다.

[실시예 2]

4-t-부틸페닐티오 대신 동일량의 p-메틸페닐티올을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복한다.

[실시예 3]

티오페놀(2.97g), p-테닐테닐티올(4.38g) 및 탄산칼륨(3.73g)을 23㎖의 디메틸포름아미드(DMF)중에서 120℃에서 1시간동안 교반하고 실온으로 냉각한다. 1, 4, 5, 8-테트라클로로 안트라퀴논(3.46g)을 가하고 혼합물을 120℃에서 4시간동안 유지시킨 다음 실온으로 냉각한다. 20㎖에탄올을 가한후 혼합물을 다음과 같은 절차로 끝처리한다. 여과하고 2N NaOH와 에탄올의 50 : 50 혼합물로 세척한 후 조 생성물을 30㎖의 동일용매 혼합물 중에서 슬러리화시킨 다음 30분간 교반하고, 여과한 후, 가성소다/에탄올 용매 및 물로 연속 세척한 다음 80℃에서 건조시킨다.

중간생성물을 30㎖ 클로로포름중에서 끓인다음, 냉각상태에서 여과하고 여과액을 250㎖의 석유에테르(100 내지 120)에 적가한다. 1시간동안 교반한 후 침전물을 여과하고, 40-60 석유에테르로 세척한 다음 80℃에서 건조시킨다. 생성물은 90%가, 페닐티오 및 페닐페닐티오그룹을 포함하는 비대칭성 테트라-(치환된 티오)안트라퀴논이고 나머지는 페닐티오 또는 페닐페닐티오그룹을 포함하는 대칭성 테트라-(치환된 티오)안트라퀴논이었다.

[실시예 4]

30㎖의 에탄올중의 1.98g 티오페놀, 2.07g의 사이클로헥실티올 및 2.02g의 KOH를 1시간동안 환류하에 교반한 다음 실온으로 냉각시킨다. 1,4,5,8-테트라클로로 -AQ(2.31g)을 가하고 혼합물을 16시간동안 환류온도하에 교반한 다음 실온으로 냉각시키고 실시예 3의 끝처리 절차에 따라 끝처리한다. 조 고체를 100㎖의 뜨거운 클로로포름중에 용해시키고, 스크리닝한 다음 5분간 300㎖의 메탄올로 침지시킨다. 침지된 덩어리를 30분간 교반하고 고형분을 여과한 다음, 메탄올로 세척하고 80℃에서 건조시킨다.(수율 2.8g). 생성물의 주요 조성은 사이클로헥시티오 및 페닐티오그룹을 모두 포함하는 비대칭성 테트라(치환된 티오) AQ이다.

[실시예 5]

1,5-디클로로안트라퀴논(12g)을, 디메틸포름아미드(100㎖), 탄산칼륨(8.0g) , 티오페놀 (티올 1 : 7.0㎖) 및 4-t-부틸페닐티올(티올 2 : 8.0㎖)의 교반된 혼합물에 첨가한다. 반응혼합물을 130 내지 140℃로 가열하고 그 온도에서 5시간 유지시킨다. 하룻밤 냉각시킨 후 반응생성물을 여과하고 여과

케이크를 에탄올과 2N의 수산화나트륨 용액의 50 : 50 혼합물로 수회 세척한다. 그 다음, 세척된 생성물을 매우 희석된 아세트산으로 세척하고 물로 산이 없게 수세한 다음 진공중에서 50℃에서 건조시키고 비등하는 톨루엔의 최소량 중에 용해시킨 후 여과하고 메탄올을 가하여 재침전시킨 다음 여과하고 메탄올로 세척하여 50℃에서 건조시킨다.

생성물은 55%의 1-(4-t-부틸페닐티오)-5-페닐티오안트라퀴논을 함유하며 나머지는 2개의 대칭성 1,5-치환된 안트라퀴논이다.

다음의 4개의 유사한 생성물의 실시예 5에서 사용되는 티오페놀 및 4-t-부틸페닐티올 대신에 동일량의 적당히 치환된 티올을 사용하여 실시예 5의 방법에 의해 제조된다.

[실시예 6]

티올 1 : 티올페놀

티올 2 : 3-메틸페닐티올

생성물의 주요성분 : 1-페닐티오-5-(3-메틸페닐티오)AQ

(“성분의 %”는 생성물 성분중의 주요성분의 중량 %는 나타낸다. 이 약어는 하기 실시예에서도 같이 사용한다.)

성분의 % : 48%

[실시예 7]

티올 1 : 3-메틸페닐티오

티올 2 : 4-t-부틸페닐티올

생성물의 주요성분 : 1(3-메틸페닐티오)-5-(4-t-부틸페닐티오)AQ

성분의 % : 64%

[실시예 8]

티올 1 : 3-메틸페닐티올

티올 2 : 4-메틸페닐티올

생성물의 주요성분 : 1(3-메틸페닐티오)-5-(4-메틸페닐티오)AQ

[실시예 9]

티올 1 : 테오페놀

티올 2 : 4-메틸페닐티올

생성물의 주요성분 : 1-페닐티오-5-(4-메틸페닐티오)AQ

[실시예 10]

73.7g의 4-t-부틸페닐티오(티올 2), 25g의 수산화칼륨 및 640㎖의 에탄올의 혼합물을 1시간동안 환류 온도에서 가열하고 실온에서 냉각시킨다. 이 혼합물에 86.5g의 1-페닐티오-5-클로로안트라퀴논을 5분간에 걸쳐 가한 다음 혼합물을 환류 가열하고 이 온도에서 16시간 유지시킨다. 반응이 완료된 후 혼합물을 실온으로 냉각시키고 고체생성물을 여과한 다음 200㎖의 50% 2N NaOH/에탄올로 세척한다. 조 생성물을 추가로 200㎖의 동일 혼합용매에 재슬러리화시키고 30분간 교반하여 재여과한 다음, 100㎖의 50% 2N NaOH/에탄올 및 100㎖의 물로 연속 세척하고 80℃에서 건조시킨다.

생성물을 환류하에서 48시간동안 21의 100-120 석유에테르와 클로로포름의 15 : 1 혼합물로 추출하고 클로로포름을 증류시킨다. 석유에테르중 슬러리를 냉각시키고 실온에서 24시간 후에 여과한 다음, 100ml의 40-60 석유에테르로 세척하고 80℃에서 건조시킨다.

메탄올로부터 재결정화시킨 후, 약 88%의 1-페닐티오-5-(4-t-부틸페닐티오)안트라퀴논을 함유하는 생성물을 융점이 241℃가 되었다.

상기 사용된 1-페닐티오-5-클로로안트라퀴논은 78g의 티오페논(티올 1), 3 2g의 탄산칼륨, 및 125㎖의 디메틸포름아미드의 혼합물(사전에 2시간동안 120℃에서 환류시키고 실온으로 냉각시킨다)에 72.5g의1-니트로-5-클로로안트라퀴논 및 500㎖의 에탄올을 가하고 40℃로 16시간동안 가열함으로써 제조한다. 냉각시키고 48시간동안 방치한 후, 고체생성물을 여과하고 1l의 40% 에탄올 수용액으로 세척한 다음 500㎖의 동일 용매중에 재슬러리화시키고 30분간 교반한 다음 200㎖의 40% 에탄올 수용액 및 1l의 물로 연속 세척한다. 생성물을 500㎖의 물중에 30분간 재슬러리화시키고 여과한 다음 물로 수세하고 마지막으로 100㎖의 에탄올로 80℃에서 건조시킨다.

표 2는 실시예 1에 기술된 액정재료 E 43내에서 20℃에서 실시예 5 및 10의 염료의 용해도를 상응하는 대칭성 염료의 용해도를 비교하여 나타내었다.

[표 2]

번호	염료	용해도(중량%)
1	1,5-비스-(페닐티오)안트라퀴논	1.7
2	1,5-비스(4-t-부틸페닐티오)안트라퀴논	2.0
3	상기 1 및 2의 50/50 물리적 혼합물	<2.0
4	1-페닐티오-5-(4-t-부틸페닐티오)안트라퀴논(실시예 10의 생성물)	7.8
5	상기 1,2 및 4의 화학적 혼합물(실시예 5의 생성물)	3.2

표 2에 나타낸 용해도 데이타로부터, 비대칭성 생성물은 단독으로 또는 대칭성 화합물과의 혼합물이건 대칭성 생성물 또는 이들의 혼합물보다 액정 매체내에서 용해도가 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이 고도의 용해도는 예상밖의 것일 뿐 아니라 게스트-호우스트 효과를 기초로 한 실제적인 액정 표시장치의 요구사항의 관점에서 상업적으로 매우 중요하다.

하기 5개의 유사한 성분들은 실시예 10에서 사용된 티올대신 적당하게 치환된 티올의 동일량을 사용하여 실시예 10과 유사한 공정으로 제조한다.

[실시예 11]

티올 1 : 티오페놀

티올 2 : 3-메틸페닐티올

주 생성물 : 1-페닐티오-5-(3-메틸페닐티오)AQ

성분의 % : 81%

융점 : 227℃

[실시예 12]

티올 1 : 티오페놀

티올 2 : 4-메틸페닐티올

주 생성물 : 1-페닐티오-5-(4-메틸페닐티오)AQ

성분의 % : 83%

융점 : 269℃

[실시예 13]

티올 1 : 티오페놀

티올 2 : n-부틸티올

주 생성물 : 1-페닐티오-5(n-부틸티오)AQ

성분의 % : 98%

융점 : 163℃

[실시예 14]

티올 1 : 티오페놀

티올 2 : 4-페닐페닐티올

주 생성물 : 1-페닐티오-5(4-페닐페닐티오)AQ

성분의 % : 91%

[실시예 15]

티올 1 : 티오페놀

티올 2 : 사이클로헥실티올

주 생성물 : 1-페닐티오-5-사이클로헥실티오-AQ

[실시예 16]

20㎖의 디메틸포름아미드중의 1.98g의 테오페놀, 2.99g의 4-t-부틸페닐티올 및 2.48g의 탄산칼륨의 용액을 115℃로 가열하고 이 온도에서 1시간동안 교반한다. 용액에 3.28g의 1, 5-디니트로-4, 8-다아미노를 가하고 혼합물을 115℃에서 8시간동안 교반한다. 그 다음, 실온으로 냉각하고, 여과한 다음 DMF, 물 및 에탄올로 연속 세척하고 건조시켜 1.7g의 조 생성물을 수득한다.

조 생성물을 뜨거운 클로로포름중에서 스크리닝에 의해 정제하고 냉각시킨 다음 실시카 충진된 크로마토그라피 컬럼을 통해 통과시킨다. 컬럼은 클로로포름으로 용리시키고 주요 청색 밴드 물질을 수집한 다음 증발 건조시킨다. 건조된 물질을 20㎖ 메탄올로 세척하고, 여과한 다음 메탄올로 세척하고 80℃에서 건조시켜 63%의 1-페닐티오 -5(4-t-부틸페닐티오)4, 8-디아미노-AQ를 함유하는 0.2g의

정제된 조성물을 수득한다.

1, 5-디니트로-4, 8-디아미노-AQ는 영국특허 제1041528호에 실시예 2의 방법에 의해 1, 5-디아미노-AQ-비스-N, N-디메틸포름이디늄 클로라이드 및 독일연방공화국특허 제1132931호의 실시예 2의 방법에 의해 1, 5-디아미노-AQ로부터 제조한다.

[실시예 17]

티오페놀(1.98g), 3-에틸페닐티올(2.33g) 및 탄산칼륨(2.02g)을 15㎖의 DM F 중에서 115℃에서 1시간동안 교반하고 실온으로 냉각시킨다. 이 혼합물에 4.24g의 1, 5-디브로모-4, 8-디(메틸아미노) AQ를 5분간에 걸쳐 가한다음 120℃로 재가열하고 이 온도에서 16시간동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후 25㎖의 에탄올을 가하고 조 물질을 실시예 3에서와 같이 끝처리하여 4.35g의 수율을 얻는다. 끝처리된 생성물을 클로로포름중에 용해시키고 클로로포름으로 용리시키는 실리카 충전된 크로마토그라피 컬럼을 통해 통과시킨 다음 주요 적색 밴드 물질을 수집한다. 클로로포름을 증발시킨 후, 에탄올로 세척하고 80℃에서 건조시켜 48.9%의 1-페닐티오-5(4-t-부틸페닐티오)-4,8-디(메틸아미노)AQ를 함유하고 나머지가 2개의 대칭성 디(치환된 티오)AQ인 정제된 물질을 4.09g 수득한다.

[실시예 18]

100㎖의 DMF중의 1.24g의 티오페놀, 1.87g의 4-t-부틸페닐티올 및 1.56g의 탄산칼륨의 혼합물을 120℃에서 1시간동안 교반하고 실온으로 냉각시킨다. 냉각된 혼합물에 1.37g의 1-니트로-5, 8-디클로로-4-아닐리노-AQ를 가하고 혼합물을 12 0℃에서 5시간동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후 27㎖ 에탄올과 40㎖의 물을 가하고 고형분을 여과한 다음, 물과 에탄올로 세척하고 건조시켜 3.55g의 조 물질을 수득한다.

조 물질을 클로로포름중에 용해시키고 클로로포름으로 용리시키는 실리카 충진된 크로마토그라피 컬럼을 통해 통과시킨 다음 주요 황색 밴드 물질을 수집한다. 용매를 증발시킨 후, 30㎖의 메탄올을 가하고 고체물질을 여과한 다음 메탄올로 세척하고 50℃에서 건조시킨다(수율 2.95g). 정제된 물질을 65%의 비대칭성 트리(치환된 티오) AQ를 함유하고 나머지는 주로 두개의 대칭성 트리(치환된 티오)AQ로 되어 있다.

1-니트로-4-아닐리노-5, 8-디클로로-AQ는 하기 방법에 따라 제조한다 : 7 5㎖의 2-에폭시에탄올중의 7.83g의 아닐린 및 10g의 1, 4, 5-트리클로로-8-니트로안트라퀴논의 혼합물을 18시간 120℃로 가열한다. 생성물을 여과하고 에탄올로 세척한 다음, 50㎖의 에탄올 중에 슬러리화시키고 재여과한다. 그 다음, 50㎖의 2N HCl에서 교반하고, 여과한 다음 물로 산이 없게 수세한 후 80℃에서 건조시킨다. 마지막 단계의 정제로서 건조된 물질을 50㎖의 클로로포름중에서 20분간 교반하고, 여과한 다음, 클로로포름으로 세척하고 80℃에서 건조시켜 90.5%의 순도를 갖는(HPLC에 의해 측정) 생성물(융점 216 내지 217℃) 5.9g을 수득한다.

[실시예 19]

1.48g의 티오페놀, 2.24g의 4-t-부틸페닐티올 및 1.5g의 KOH의 혼합물을 1 5㎖의 에탄올중에서 1시간동안 환류시키고 실온으로 냉각시킨다. 냉각된 혼합물에 1.5g의 1, 4, 5-트리클로로-AQ을 가하고 혼합물을 16시간동안 환류시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 실시예 3에 기술된 바와같이 끝처리한다. 62%의 비대칭성 트리 (치환된 티오) AQ, 즉, 디(페닐티오)-(4-t-부틸페닐티오)AQ 및 페닐티오-디(4-t -부틸페닐티오) AQ를 함유하고 나머지가 주로 두개의 대칭성 트리(치환된 티오) AQ인 끝처리된 물질 2.3g을 수득한다.

[실시예 20]

15㎖에탄올중의 0.127g의 티오페놀 및 0.065g의 KOH의 혼합물을 1시간동안 환류시키고 실온으로 냉각시킨다. 냉각된 혼합물에 0.66g의 1.5-디(4-t-부틸페닐티오)-4-클로로-AQ를 가하고 혼합물을 16시간동안 환류시킨 다음 실온으로 냉각시킨다. 실시예 3에 기술된 바와같이 끝처리한 후 0.6g의 건조된 물질을 수득한다. 이 물질은 78%의 1,5-디(4-t-부틸페닐티오)-4-페닐티오를 함유하였다.

1, 5-디(4-t-부틸페닐티오)-4-클로로AQ는 하기와 같이 제조된다 : 10㎖에탄올중의 2.98g의 4-t-부틸페닐티올 및 0.51g의 KOH의 혼합물을 1시간동안 환류시키고 실온으로 냉각시킨다. 여기에 1.56g의 1, 4, 5-트리클로로-AQ를 가하고 혼합물을 40℃에서 16시간동안 교반한 다음 실온으로 냉각시킨다. 실시예 3에 기술된 바와같이 끝처리한 후 100㎖의 60-80 석유에테르중에 용해시키고 스크리닝한 다음 동일한 용매로 용리시키는 실리카 충전된 크로마토그라피 컬럼을 통해 통과시키고 중간 황색 밴드 물질을 수집함으로써 정제한다. 용매를 증발시킨 후, 메탄올로 세척하고 건조시켜 0.9g의 정제된 물질을 수득한다.

[실시예 21]

50㎖의 피리딘 중의 1.1㎖(0.01몰)의 티오페놀 및 5.8g의 1.5-디하이드록시 -2, 6-디노닐-4, 8-디니트로-AQ(0.01몰)의 혼합물을 실온에서 30분간 교반하고 100㎖의 물에 붓는다. 진한 HCl(75㎖)을 가하고 침전된 고체를 여과한 다음 물로 수세하고 건조시켜 6g의 조 물질을 수득한다. 이 물질의 일부(3g)를 100-120 석유에테르로 재결정화시켜 1.3g의 중간체 1, 5-디하이드록시-2, 6-디노닐-4-니트로-8-페닐티오-안트라퀴논(구조는 질량 분광 측정법에 의해 확인)을 수득한다.

10㎖의 피리딘 중의 0.65g의 상기 중간체 및 0.2g의 4-t-부틸페닐티올의 혼합물을 90 내지 95℃에서 16시간동안 교반하고 희 HCl 50㎖에 붓는다. 침전된 고체를 여과하고 물과 메탄올로 연속 세척한 다음 건조시킨다. 그 다음, 40-60 석유에테르로 재결정화시켜 주로 1,5-디하이드록시-2,6-디노닐-4(4-t-부틸페닐티오)-8-페닐티오-AQ(구조는질량 분광 측정법에 의해 확인)를 함유하는 0.1g의 생성물을 수득한다.

1,5-디하이드록시-2,6-디노닐-4,8-디니트로-AQ는 영국특허 제2038809 A호에 기술된 방법에 따라

1,5-디하이드록시-AQ를 노나날과 반응시키고 디-노닐 유도체를 니트로화시켜 제조한다.

[실시예 22]

6.6g의 1,8-디하이드록시-2,7-디도데실-4, 5-디니트로-AQ, 1.1g의 티오페놀 및 100㎖의 피리딘의 혼합물을 실온에서 2시간동안 교반하고 200㎖의 물에 붓는다. 침전된 고체를 여과하고 물 및 메탄올로 연속 세척한 다음 건조시켜 4.5g의 조 물질을 수득한다. 100-120 석유에테르로 재결정화시킨 후 1.8-디하이드록시-2, 7-디도데실 -4-페닐티오-5-니트로-AQ(4.15g : 구조는 질량 분광 측정법에 의해 확인)을 수득한다.

이 중간체의 일부를(3.7g) 65℃에서 50㎖의 이소-프로판올중의 0.83g의 4-t-부틸페닐티올 및 0.3g의 KOH의 용액에 가한다. 혼합물을 3시간동안 환류(83℃)하에 가열한 후 실온으로 냉각시키고 여과한 다음 이소프로판올 및 메탄올로 연속 세척하고 건조시킨 다음 100-120 석유에테르로 재결정화시킨다. 생성물(2.75g)은 주로 1, 8-디하이드록시-2, 7-디도데실-4-페닐티오-5-(4-t-부틸페닐티오)AQ이었다.

1, 8-디하이드록시-2, 7-디도데실-3, 5-디니트로-AQ,는 영국특허 제203 8809A호에 기술된 방법에 따라 1, 8-디하이드록시-AQ를 도데카날과 반응시키고 디-도데실 유도체를 니트로화시켜 제조한다.

[실시예 23]

실시예 1에 기술된 공정에 따라 제조된 생성물 시료를, 용출제로서 99 : 1 헥산 : 아세토니트릴을 사용한 파티실 5U(250×4.6㎜)로 충진된 고압액체 크로마토그라피 컬럼을 통해 20℃의 실온에서 2㎖/분의 유속으로 통과시킨다.

U.V.원(254nm)에 의하여 검출하고 크로마토그램의 모든 피크에 시료를 수집한다. 수집된 분획은 표 3과 같다.

[표 3]

분획	구조	용해도(%)	질서 파라미터	λ max(nm)
1	테트라키스-X-AQ	1.8	0.78	550
2	트리-X-모노-Y-AQ	10.7	0.78	550
3	디-X-디-Y-AQ	<0.5	-	550
3a	디-X-디-Y-AQ	1.0	0.78	550
4	디-X-디-Y-AQ	2.9	0.77	550
5	모노-X-트리-Y-AQ	1.0	0.78	550
6	헥사키스-Y-AQ	<1.0	0.78	550

표 3에서, Y는 4-t-부틸페닐티오-를 나타내고 X는 페닐티오-를 나타낸다.

분획 3 및 3a는 동일 체류시간을 가지며 용출제 중에서 그것들의 다른 용해도에 의하여 분리된다.

다음 성분은 실시예 10에서 사용된 티올 대신 적당히 치환된 티올의 동등량을 사용하여 실시예 10의 공정과 유사하게 제조한다.

[실시예 24]

티올 1 : 티올페놀

티올 2 : 4-메톡시페닐티올

주 생성물 : 1-페닐티오-5-(4-메톡시페닐티오)AQ

[실시예 25]

실시예 4의 공정을 사이클로헥실티올 대신 동등량의 4-메톡시페닐티올을 사용하여 반복한다. 생성물의 주요성분은 1,4,5 및 8위치에 페닐티오 및 4-메톡시페닐티오그룹을 포함하는 비대칭성 테트라(치환된 티오) AQ이다.

실시예 1 내지 25에서 수득된 생성물은 각각 생성물 1 내지 25로 칭한다. 하기 표 4는 상기 언급한 액정재료 E 43내에 용해된 경우의 생성물 1내지 25의 특성을 나타낸다.

표 4 및 본 명세서의 다른 곳에서 S 및 λ max 표시는 각각 20℃에서 측정된 질서 파라미터 및 최적 흡수 파장(nm로 측정)을 나타낸다.

[표 4]

생성물 번호	용해도(%)	λ max(nm)	(S절서 파라미터)
1	14.7	550	0.80
2	1.0	550	0.80
3	3.0	550	0.77
4	4.7	550	0.75
25			
5	3.2	464	0.80
6	3.3	464	0.78
7	2.4	464	0.78
8	2.5	464	0.80
9	2.9	464	0.78
10	8.6	464	0.79
11	2.4	464	0.78
12	1.8	464	0.80
13	3.1	470	0.75
14	4.0	460	0.78
15	9.2	465	0.81
24			
16	0.8	605	0.73
17	1.0	648	0.72
18	7.8	615	0.71
19	2.0	520	0.77
20	14.3	520	0.81
21	4.6		0.79
22	3.6		0.83

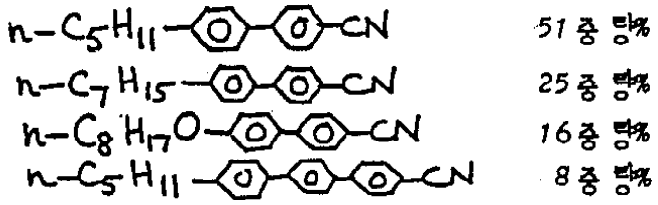
여기에서 염료/액정용액과 관련하여 본 명세서에 사용된 "용해도"는 20℃에서 측정된 용액내의 염료의 중량%를 나타낸다.

용해도 수치는 다음과 같은 이유로 실제 게스트-호우스트용 재료의 제조에 있어서 중요하다 : a) 20℃에서의 광학적 특성은 20℃에서의 액정/염료 용액내의 염료 함량이 더 커짐에 따라 향상된다. b) 낮은 온도에서의 광학적 특성은 20℃에서 액정/염료용액의 염료 함량이 더 커짐이 더 커짐에 따라 향상된다. 왜냐하면, 20℃에서 주어진 호우스트 내의 주어진 염료의 용해도가 높으면 낮은 온도에서 그 호우스트내의 염료의 용해도가 보통 더 커지기 때문이다.

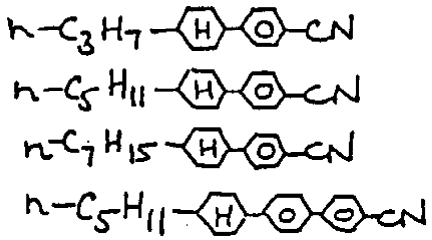
상기 언급한 생성물에 대하여 여러가지 특성을 측정하였으며 이것들은 하기 표 5 내지 7에 나타나 있다.

표 5 내지 7의 주액정재료는 다음과 같다 :

(1) 다음 조성을 갖는 BHP Chemical Ltd에 의해 공급되는 E_7물질(주재료 1) :



(2)하기 성분을 포함하는 E Merck Co.에 의해 공급되는 물질 ZLI 1132(주재료 2) :



(3)E Merck Co. 에 공급되는 물질 ZLI 1695(주재료 3). 이것은 투명점(me matic-to-isotropic 전이 온도)이 72℃인 혼합물이다.

(4) 물질 PDX(주재료 4). 투명점이 87℃인 혼합물이다.

(5) E Merck Co.에 의해 공급되는 물질 ZLI 1565(주재료 5). 투명점이 85℃인 혼합물이다.

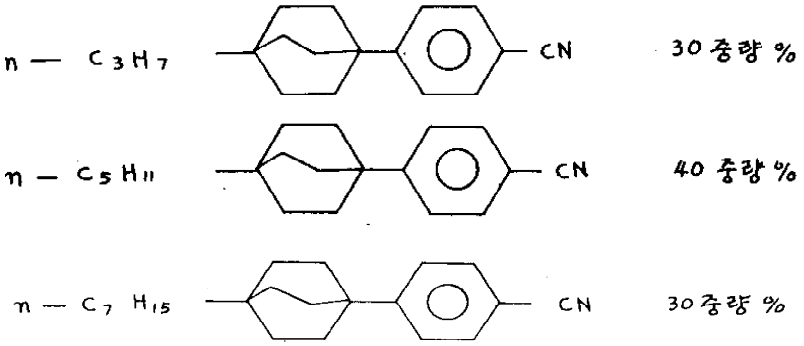
(6) E Merck Co.에 의해 공급되는 물질 ZLI 1624(주재료 6) 투명점이 87℃인 혼합물이다.

(7) F. Hoffman La Roche Co. 에 의해 공급되는 물질 RO TN403(주재료 7). 이것은 82℃의 투명점을

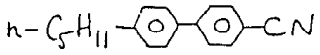
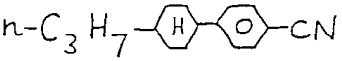
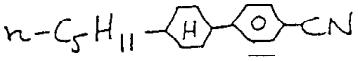
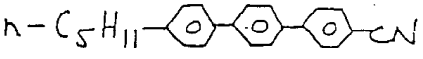
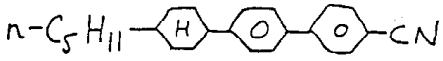
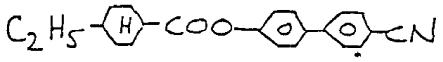
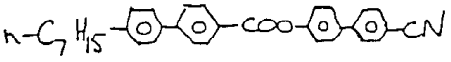
갖는 혼합물이다.

(8) F. Hoffman La Roche Co. Basle에 의해 공급되는 물질 10 TN 430(주재료 8). 이것은 69℃의 투명점을 갖는 혼합물이다.

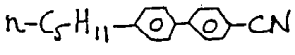
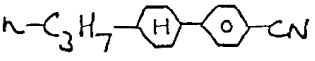
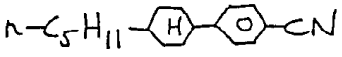
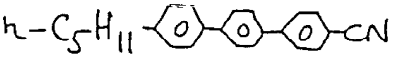
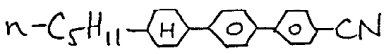
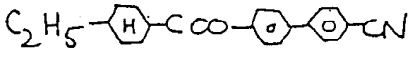
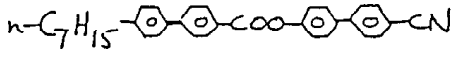
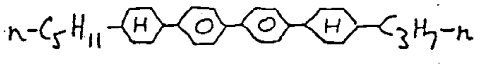
(9) 다음의 비사이클로(2,2,2)옥탄 유도체의 혼합물(주재료 9) ; (영국특허원 제7926902호 참조) :



(10) 주재료 10, 이것은 그 자체가 높은 질서 파라미터를 갖는 주재료의 예이다.

성 분	조성물중의 성분의 %
	38
	16
	21
	7
	10
	4
	4

(11) 주재료 11, 언급된 중량%의 성분을 갖는 혼합물이다. 이것은 그 자체가 높은 질서 파라미터를 물질의 예이다.

성 분	조성물중의 성분의 %
	33
	14
	18
	7
	10
	6
	4
	8

[표 5]

생성물 1과 5(상기 정의된)의 추가 특성

20°에서

특 성	생성물 5	생성물 1
용 해 율 ($CHCl_3$)	9×10^3	1×10^4

[표 6]

20℃에서 염료 5와 1의 추가특성 : 자외선(U.V.)에 노출하의 페이딩(fading)

(이의 최초 값이 90%로 떨어지는데 걸리는 흡광시간)

	생성물 5	생성물 1
a. '블랙(black)"광하에서(U.V., 20℃)	10,000hr	20,000hr
b. 제논(Xeron)아크등하에서(U.V.+가시성, 40℃)	5,000hr	5,000hr

[표 7]

20℃에서 여러가지 다른 주재료에서의 생성물 1,5 및 10의 추가 특성

S=질서 파라미터

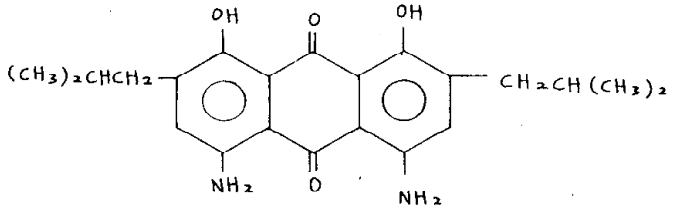
주재료 번호	생성물 1의 특성 S용해도 λ max			생성물 5의 특성 S용해도 λ max			생성물 10의 특성 S용해도 λ max	
1								
2	0.80	4.6	5.50	0.80	2.0	4.62	0.76	4.0
3				0.81	1.5			
4								
5				0.68	3.1	4.62		
6				0.76	2.0	4.62		
7								
8				0.75				
9	0.70	7.2	4.40	0.81				

12μm셀(하기 참조)용의 상기 특정 염료로 부터 제조된 적당한 진한 회색 염료 혼합물은 다음과 같다 :

염료 혼합물 1

생성물 5	2.5중량%
생성물 1	2.0중량%
생성물 9	1.0중량%

염료번호 9는 영국 특허원 제8123185호에 기술된 바와 같은 염료의 예이며 하기 구조식을 갖는다 :



본 발명의 제 2개념에 의한 액정장치의 예가 첨부한 도면을 참고하여 상세히 설명될 것이다.

제 1도에 도시한 바와 같이 프리데릭쯔 효과(양성 네마틱) 형태의 액정표시기는 기본적으로 양성 네마틱 재료와 함께 다색 염료로된 액정재료(6)의 층을 함유하는 두 개의 유리 슬라이드(4,5)로 구성된 액정셀(3)을 포함한다. 산화주석의 전극(7,8)이 슬라이드(4,5)의 내측면상에 배열된다. 솔질한 알미늄 반사기(27)가 슬라이(5)뒤에 배치될 수도 있다.

셀(3)을 조립하기 전에 슬라이드(4,5)(이미전극(7,8)을 지지하고 있는)의 내측면을 일산화규소 또는 플루오로화마그네슘으로 피복한다. 이 피막은 예를들어 영국 특허 명세서 제1,454,296호에 기술된 바와 같이 일산화규소의 흐름을 슬라이드상에 슬라이드의 표면에 대하여 대략 5° 의 각도로 증발시켜서 형성시킨다. 조립시에 서로 평행인 두 슬라이드(4,5)상의 증발 방향에 따라 슬라이드를 배열한다. 이러한 피복이 적용됨에 따라 피복된 표면에서 액정 분자들은 단일 방향(증발 방향에 대하여 평행한)으로 그 인접한 슬라이드 면에 대하여 약 25° 내지 35° , 대표적으로는 약 30° 의 각도로 놓여진다. 따라서, 액정분자들은 제 1도에서 화살표(13)로 표시한 바와 같이 평행하고 균일한 조직상태로 된다. 액정분자와 게스트-호우스트 관계에 있는 염료분자들도 대략 이 조직내에 존재하여 그 셀

(3)(염료가 가시 스펙트럼 전체에 걸쳐서 균일하게 흡수하면 흑색이나 회색으로 변함)이 비교적 짙은 색을 나타내게 한다.

셀(3)(제1도에 정면으로 나타나있음)의 정면이나 뒤에 배치된 액정재료(6)의 정렬 방향에 대하여 투광축이 평행인 단일 평광자(1)는 이 꺼진 상태에서 표시기의 색을 향상시킨다. 이러한 배열에 의해서 입사나 반사된 광선의 전기벡터는 대략 염료분자의 전이에 대하여 평행으로 한정된다.

전급(7 및 8) 사이에 적당한 전압, 예를들면 수볼트(효과를 내기 위해서는 한계치 이상으로)의 전압을 가하여 켜진 상태로 두면 액정재료의 분자들은 호메오트로픽 조직, 즉 슬라이드(4,5)에 직각인 축선을 따라서 전장에 대하여 평행으로 놓여지는 상태로 된다. 이 염료분자들은 또한 게스트-호우스트 효과에 의해서 이 조직상태로 전환됨과 아울러 그들의 종축들은 슬라이드(4,5)에 직각 방향으로 셀(3)상에 입사한 광선에 대하여 기본적으로 평행으로(즉, 그들은 기본적으로 "앤드-온(end-on)" 상태이다)되어 그들의 주변광선 흡수능을 효과적으로 감소시킨다. 이로인하여 셀(3)은 비교적 밝은 또는 옅은 색을 나타낸다.

전극(7 및 8)이 슬라이드(4 및 5)의 내측면을 각각 일부만 덮으면 전 셀(3)은 꺼진 상태에서 짙은 색(즉 강하게 반사함)을 나타내는 반면 켜진 상태에서는 단지 전극 (7,8)사이의 액정재료(6)의 영역만이 밝은 또는 짙은 색을 나타나고 그 나머지 부분은 짙은색, 즉 꺼진 상태로 남아 있는다(다색 염료가 가시 스펙트럼 전체에 걸쳐서 균일하게 흡수하면 짙은 색이 흑색이나 회색으로 나타난다).

따라서 전극(7,8)을 불연속적으로 마주보는 부분들, 예를들면 개별적으로 전압원(도시 안됨)에 연결할 수 있는 숫자 표시대들로서 형성함으로써 기호나 문자를 표시할 수 있다. 이 작업은 조립하기 전에 전극(7,8)을 만드는데 사용된, 예를 들면 SnO_2 층을 공지된 방식으로 광부식(photoetching)시켜 성취할 수 있다.

예를들면, 제 3도의 시계 표시기에서 전극(7,8)의 형상은 일곱개의 숫자표시대들을 가지고 한 개의 숫자를 표시할 수 있도록 한 것을 4개 제공하여 시간을 표시하도록 되어 있다 ; 예를들면, 제 3도에서 이 숫자표시대들은 12.45를 표시하고 있다. 펄스 주기점(P)이 또한 포함되어 통상적인 시계 표시기에서 처럼 표시기의 동작을 나타낸다.

상기한 재료(6)로 사용할 수 있는 적당한 염색 액정 재료의 예로서는 상기에서 정의한 두개의 주재료 E43 및 주재료 1중 한개에 용해된 상술한 염료 혼합물 1이 있다 (재료(6)층의 두께는 12μm).

본 발명의 제 2개념에 따르는 또 다른 장치에서 네마틱상 변화효과를 위한 콜레스테릭은 공지의 방법으로 만든다. 만드는 방법은 제1 내지 3도에서 설명한 바와 같으나, 전극 지지 슬라이드(4,5)의 내측면에 MgF_2 또는 SiO피막을 입히지 않고, 편광자 (1)도 필요 없으며, 이 경우에 액정재료(6)는 근본적으로 길다란 피치 콜레스테릭 재료 (다색 염료를 포함하는 대략 2μm정도의 분자 나선 피치를 갖는)이다. 적합한 재료는 상기 정의한 염료 혼합물 1을 포함하는 상기 정의한 두 주재료 E43 및 주재료 1중 하나이다(제 1 내지 3도에서 설명한 특정한 프리데릭쯔 효과 장치에 사용된 바와 같이)(재료(6)층의 두께는 역시 12μm임).

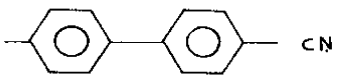
꺼진 상태(전압을 걸지 않았을 때)에서 셀(3)은 이 경우에 프리데릭쯔 효과 장

치에서와 같이 짙은 색으로 나타난다. 이 상태의 액정재료(6)는 불규칙한 분자나선상 배열로 된 촛점 원추형 조직상태이다. 염료 분자는 게스트-호우스트 효과에 의하여 동일한 배열을 취한다. 슬라이드(4)를 거쳐서 재료(6)에 입사하는 주변의 백색광이 그 광선의 진행방향에 대하여 직각 또는 비스듬히 존재하는 염료분자에 의해서 부분적으로 흡수되기 때문에 짙은 색(흑색 또는 짙은 회색)이 나타난다.

켜진 상태에서 전극(7,8) 사이에 호메오트로픽 조직상태, 즉 전극(7,8)사이의 액정분자가 근본적으로 슬라이드(4,5)에 대하여 직각 방향으로 재배열되기에 충분한 전압(대표적으로 10 내지 15볼트)을 적용한다. 전극(7,8)사이의 염료분자는 게스트-호우스트 효과에 의해서 이러한 배열상태로 재배열된다. 전극(7,8)사이의 영역은 이 상태에서 밝은 또는 옅은 색으로 나타나는데(프리데릭쯔 효과 장치에서 처럼), 그 이유는 염료분자들이 근본적으로 셀(3)에 대하여 직각인, 즉 슬라이드 (4,5)(슬라이드(4)를 거쳐서)에 직각인 방향으로 진행하는 주변 광선에 대하여 "앤드-온(end-on)"되기 때문이다.

이 경우에 적합한 주재료는 상기 E43 또는 주재료 1 (96 중량%)+CB15(4중 량%)이다. 상기 정의된 염료 혼합물 1은 부 염료로서 사용할 수 있다.

CB15는 BDH Chemicals Ltd.에 의해 제공된 화합물(+)-$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2$-

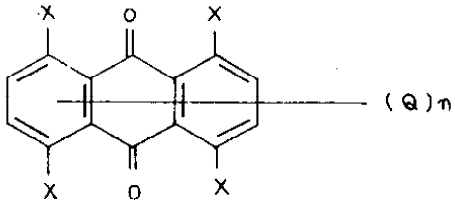


이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수-가용화 이온성 치환체를 함유하지 않는 하기 일반식(1)의 하나 이상의 안트라퀴논 화합물을 포함하는 다색(pleochroic)염료의 네마틱, 콜레스테릭 또는 스멕틱 액정물질중의 용액으로 이루어짐을 특징으로 하는, 게스트-호우스트(guest-host) 액정 장치에 적합한 액정 조성물.



(I)

상기식에서, n은 0또는 1 내지 4의 정수이고, Q는 각각 독립적으로 NH_2, OH, C_1-C_{20} 알킬, 아릴 및 NO_2

로부터 선택되고, X는 각각 독립적으로 H, -SR, 및 Q로부터 선택되고, R은 각각 독립적으로 C_1-C_{20} 알킬, 아릴 및 사이클로알킬로부터 선택되고, Z는 각각 독립적으로 H, C_1-C_{20} 알킬, 아릴 및 사이클로알킬로부터 선택되며, 단, 그룹 X중의 두개 이상은 상이한 -SR그룹이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 알킬 그룹인 일반식(1)중의 그룹 Q, X, R 또는 Z가 알킬 그룹중의 치환체로서 산소, 알콕시, 할로게노 및 모노사이클릭 아릴로부터 선택된 그룹을 갖는 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 알킬 그룹인 일반식(1)중의 그룹 Q, X, R 또는 Z가 10개 이하의 탄소원자를 갖는 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 알킬 그룹인 일반식(1)중의 그룹 Q, X, R 또는 Z가 1개 내지 4개의 탄소원자를 갖는 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 아릴 그룹인 그룹 Q, X, R 또는 Z가 15개 이하의 탄소원자를 갖는 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, 아릴 그룹인 그룹 Q, X, R 또는 Z가 페닐 그룹인 조성물.

청구항 7

제 5항에 있어서, 아릴 그룹인 그룹 Q, X, R 또는 Z가 C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시, 할로게노, 사이클로헥실 및 페닐로부터 선택된 그룹에 의해 치환된 페닐 그룹인 조성물.

청구항 8

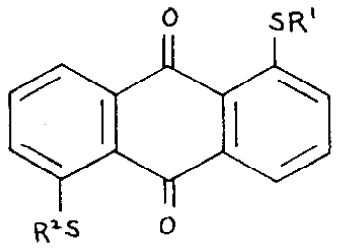
제 1항에 있어서, 사이클로알킬 그룹인 그룹 R 또는 Z가 사이클로헥실 그룹인 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서, 사이클로알킬 그룹인 그룹 R 또는 Z가 사이클로헥실 그룹중의 치환체로서 저급 알킬, 저급 알콕시, 할로게노 및 모노사이클릭 아릴로부터 선택된 그룹을 갖는 조성물.

청구항 10

제 1항, 제 2항 및 제 3항 내지 제 9항중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식 (V)의 안트라퀴논 화합물을 포함하는 조성물.



(V)

상기식에서, R^1은 아릴이고, R^2는 알킬, 아릴 또는 사이클로알킬이며, R^1과 R^2는 다르다.

청구항 11

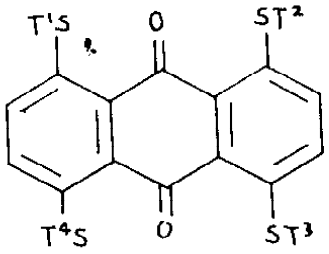
제 10항에 있어서, R^1 및 R^2가 모두, 이들의 치환체의 종류 또는 위치면에서 상이한 페닐 그룹인 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, R^1이 페닐이고, R^2가 4-3급-부틸페닐인 조성물.

청구항 13

제 1항, 제 2항 및 제 3항 내지 제 9항중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식 (XI)의 안트라퀴논 화합물을 포함하는 조성물.

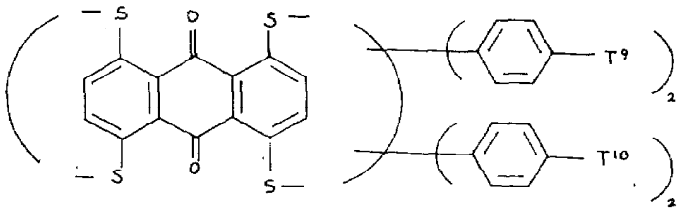


(XI)

상기식에서, T^1, T^2, T^3 및 T^4는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 사이클로알킬이며, T^1내지 T^4중 3개 이하는 서로 동일하다.

청구항 14

제 1항, 제 2항 및 제 3항 내지 제 9항중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식 (XIII)의 염료 화합물을 포함하는 조성물.

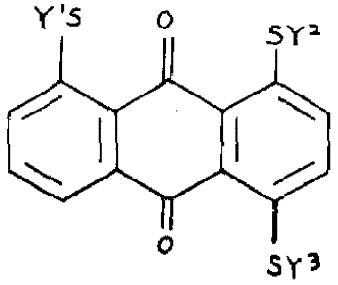


(XIII)

상기식에서, T^9는 H이고, T^{10}은 t-부틸이다.

청구항 15

제 1항, 제 2항 및 제 3항 내지 제 9항중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식 (XIV)의 염료 화합물을 포함하는 조성물.



(XIV)

상기식에서, Y^1, Y^2, 및 Y^3는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 사이클로알킬이다.

청구항 16

제 1항에 있어서, n이 1 또는 2이고, X로 표시된 그룹들중의 두개의 그룹은 -SR이고 나머지는 OH또는 NH_2이며, Q는 각각 알킬인 조성물.

청구항 17

제 16항에 있어서, n이 2이고, 두개의 X그룹은 서로 다르게 치환된 페닐티오이고, 나머지 두개의 X그룹은 OH이며, Q는 각각 알킬인 조성물.

청구항 18

제 17항에 있어서, OH그룹이 안트라퀴논 핵상의 1 및 5 또는 1 및 8위치에 있으며, Q로 나타낸 알킬그룹은 OH그룹에 인접하여 존재하는 조성물.

청구항 19

염료가 제 1항, 제 2항 및 제 3항 내지 제 9항중 어느 한 항에 따르는 하나 또는 그 이상의 비대칭 폴리(치환된 티오) 안트라퀴논 염료(여기에는 두개 이상의 서로 다른 치환된 티오그룹이 존재한다),

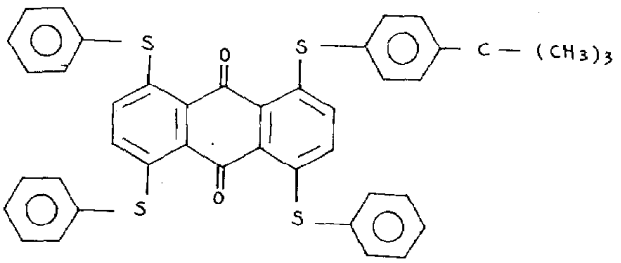
및 하나 또는 그 이상의 대칭 폴리(치환된 티오) 안트라퀴논 염료(여기에서는 치환된 티오그룹은 모두 동일하다)의 혼합물을 포함하는 다색 염료의 액정 물질중의 용액으로 이루어짐을 특징으로 하는, 게스트-호우스트 액정 장치에 사용하기에 적합한 액정 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 염료가 50중량% 이상의 비대칭 폴리(치환된 티오) 안트라퀴논 염료 또는 염료들을 함유하는 조성물.

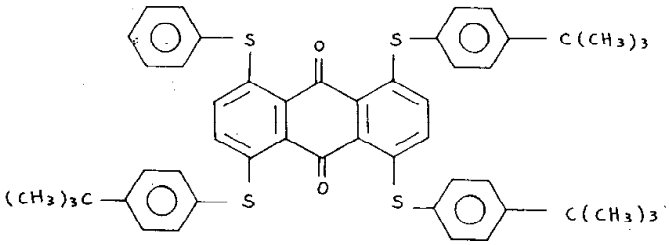
청구항 21

제 1항에 있어서, 염료가 하기 구조식의 화합물을 포함하는 조성물.



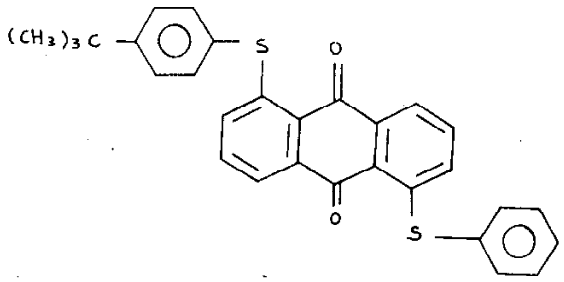
청구항 22

제 1항에 있어서, 염료가 하기 구조식의 화합물을 포함하는 조성물.



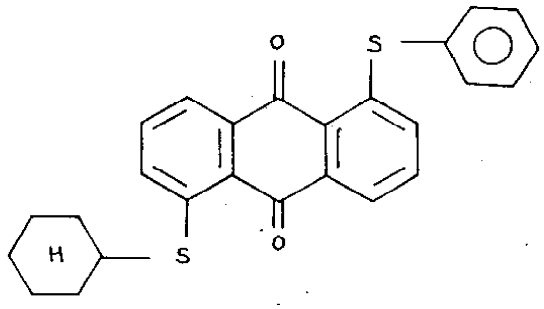
청구항 23

제 1항에 있어서, 염료가 하기 구조식의 화합물을 포함하는 조성물.



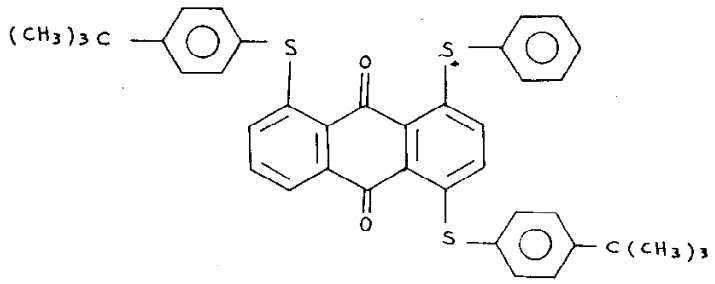
청구항 24

제 1항에 있어서, 염료가 하기 구조식의 화합물을 포함하는 조성물.



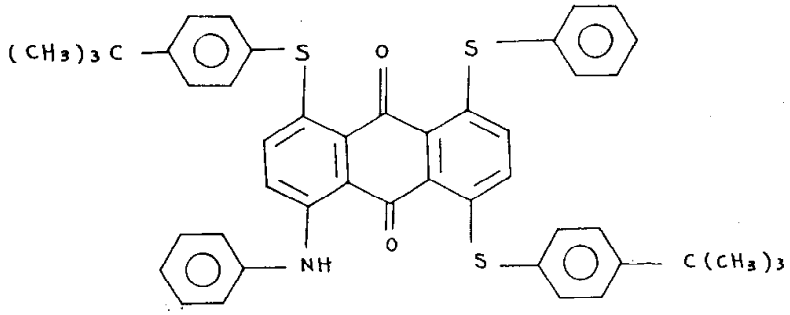
청구항 25

제 1항에 있어서, 염료가 하기 구조식의 화합물을 포함하는 조성물.



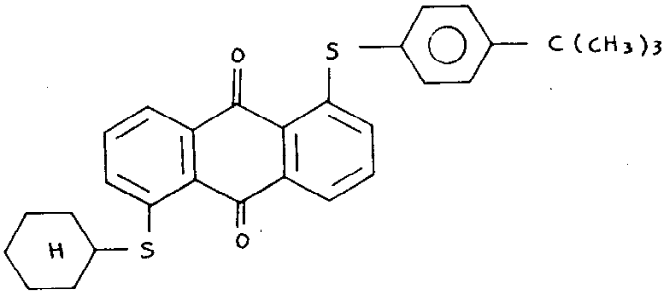
청구항 26

제 1항에 있어서, 염료가 하기 구조식의 화합물을 포함하는 조성물.



청구항 27

제 1항에 있어서, 염료가 하기 구조식의 화합물을 포함하는 조성물.



청구항 28

제 1항에 있어서, 다색 염료가 조성물의 0.75 내지 10중량%을 형성하는 조성물.

청구항 29

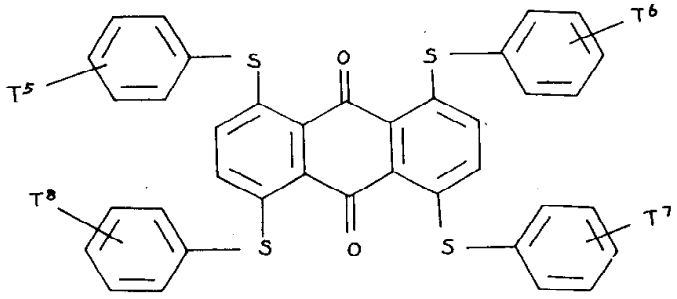
제 1항, 제 2항 및 제 3항 내지 제 9항 또는 제 21항 내지 제27항중 어느 한 항에 있어서, 다색 염료가 염료의 혼합물을 포함하여 이들 염료중 하나 이상의 염료는 제 1항에 정의한 일반식(Ⅰ)의 화합물인 조성물.

청구항 30

제29항에 있어서, 다색 염료가 제 1항에서 청구한 일반식(Ⅰ)의 황색 염료, 적색 염료 및 청색 염료의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 31

제13항에 있어서, 하기 일반식(XII)의 안트라퀴논 화합물을 포함하는 조성물.

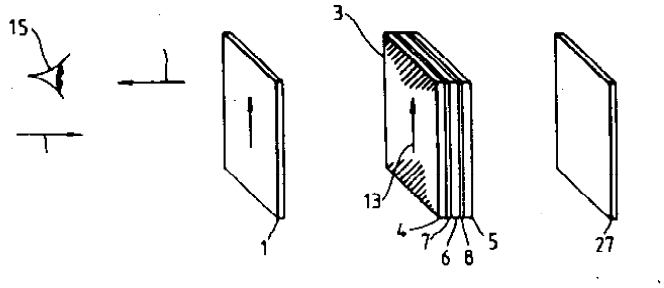


(XII)

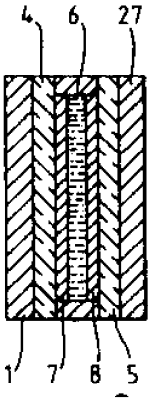
상기식에서, T^5, T^6, T^7, 및 T^8은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{10}알킬 또는 알콕시를 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3