



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월23일
(11) 등록번호 10-1308544
(24) 등록일자 2013년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/773 (2006.01) C07C 69/604 (2006.01)
C07D 309/12 (2006.01) C09K 19/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0059223
(22) 출원일자 2011년06월17일
심사청구일자 2011년06월17일
(65) 공개번호 10-2012-0139428
(43) 공개일자 2012년12월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2008050440 A
KR1020100003716 A
WO2008061606 A1

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김진수
대전광역시 유성구 오룡1길 39 (탑립동)
이미혜
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 엑스포A 207동 304호 (전민동)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

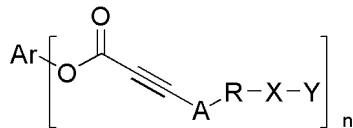
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 중합성 메조겐 또는 액정 화합물 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 상기 화합물은 복굴절 0.1 내지 0.15의 값을 가지고 투명하며 유기 용매에 대한 용해도가 우수하고 다른 중합성 물질과의 상용성 또한 우수하므로 중합성 액정 조성물 성분으로 유용하게 사용될 수 있고, 상기 액정 조성물을 사용하여 제조한 고분자 필름은 광학 이방 특성 및 좋은 내후성을 가지므로 액정 디스플레이용 광학 필름 부재로 유용하게 사용될 수 있다.

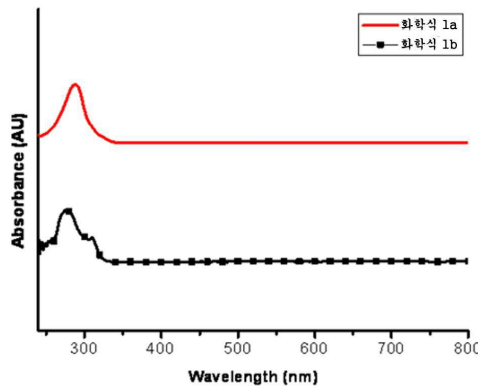
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

Ar, A, R, X, Y 및 n은 본 명세서에서 기재한 바와 같다.)

대표도 - 도1



(72) 발명자

김희주

경상북도 상주시 외답5길 35 (외답동)

가재원

대전광역시 유성구 대덕대로 549, 8동 103호 (도룡동, 공동관리아파트)

이계형

대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛A 119동 1104호 (어은동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K00013494_15107

부처명 지식경제부

연구사업명 부품소재기술개발사업

연구과제명 메조페이즈 화합물의 분자설계 및 필름 특성 제어 기술(4차)

주관기관 한국화학연구원

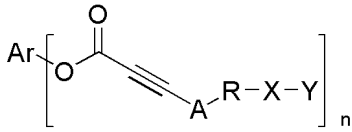
연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

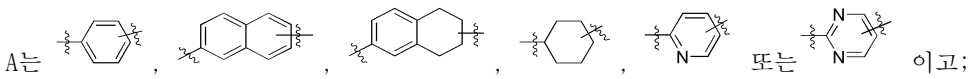
하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



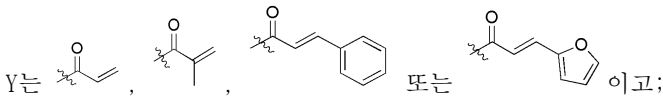
(상기 화학식 1에서,

Ar은 C₆-C₃₀의 방향족 또는 비방향족의 고리화합물이고, 이때 상기 방향족 또는 비방향족의 고리화합물은 비치환되거나 1 내지 5개의 할로겐 또는 C₁-C₈의 직쇄, 측쇄 또는 고리형 알킬로 치환되며;



R은 C₁-C₇의 알킬렌이고, 상기 알킬렌기 중 1 이상의 메틸렌기는 0로 치환될 수 있고, 이때 치환된 0가 2 이상인 경우, 0는 서로 인접하여 치환되지 않고;

X는 -O-이고;



n은 2 내지 6의 정수이다.)

청구항 2

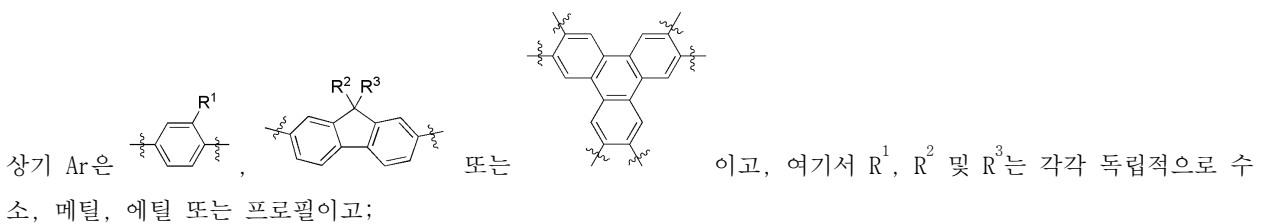
제1항에 있어서, Ar은 C₆-C₃₀의 방향족 또는 비방향족의 고리화합물이고, 이때 상기 방향족 또는 비방향족의 고리화합물은 비치환되거나 1 이상의 F, Cl, Br 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸로 치환되는 화합물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 Ar은 페닐렌, 플루오렌, 트리페닐렌, 코로넨인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,



의 화합물을 제조하는 단계(단계 ii);

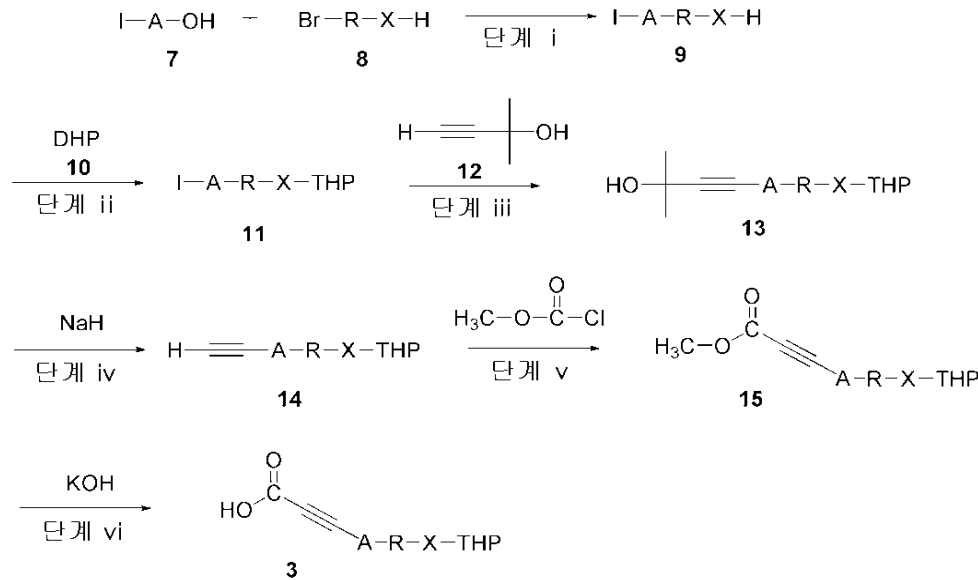
상기 단계 ii에서 제조된 화학식 11의 화합물을 화학식 12의 화합물과 반응시켜 화학식 13의 화합물을 제조하는 단계(단계 iii);

상기 단계 iii에서 제조된 화학식 13의 화합물을 NaH와 반응시켜 화학식 14의 화합물을 제조하는 단계(단계 iv);

상기 단계 iv에서 제조된 화학식 14의 화합물을 유기 용매 하에서 메틸클로로카보네이트와 반응시켜 화학식 15의 화합물을 제조하는 단계(단계 v); 및

상기 단계 v에서 제조된 화학식 15의 화합물을 KOH와 반응시켜 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계(단계 vi)를 포함하는 제1항의 화합물의 제조방법:

[반응식 2]



(상기 반응식 2에서,

A, R 및 X는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

상기 DHP는 디하이드로피라니이고, THP는 테트라하이드로피라니이다.).

청구항 7

제1항의 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물.

청구항 8

제1항의 화합물의 중합체를 포함하는 고분자 필름.

청구항 9

제8항의 고분자 필름을 이용한 광학 이방성 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중합성 메조겐 또는 액정 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 워드프로세서나 노트북, PC 용 모니터 등의 OA 기기, 휴대 단말, 텔레비전 등에 사용되는 표시 장치로서는, CRT(Cathode Ray Tube)가 지금까지 주로 사용되어 왔다. 그러나, 최근에 액정 표시 장치(LCD)가 CRT에 비하여 저소비 전력으로 인해 배터리로 수 시간 구동할 수 있고, 부피가 적어 차지하는 공간이 좁으며, 무게가 가벼워 휴대가 용이한 점 등의 이유로 빠른 속도로 보급이 확산되고 있다. 상기 액정 표시 장치(LCD)는 액정 셀 및 편광판을 가진다. 편광판은 보호 필름 및 편광막으로 이루어져있고, 이는 폴리비닐알코올 필름으로 이루어지는 편광막을 요오드로 염색하고, 연신을 실시하여 양면을 보호 필름으로 적층하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 투과형 LCD에서는, 상기 편광판을 액정 셀의 양측에 장착하고, 나아가서는 1 장 이상의 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 시트를 배치하는 경우도 있다. 한편, 반사형 LCD에서는 반사판, 액정 셀, 1 장 이상의 광학 보상 시트, 및 편광판의 순서대로 배치한다. 액정 셀은 액정 분자, 그것을 봉입하기 위한 2 장의 기판 및 액정 분자에 전압을 가하기 위한 전극층으로 이루어진다. 액정 셀은 액정 분자의 배향 상태의 차이로 ON, OFF 표시를 실시하고, 투과형 및 반사형 중 어느 것에도 적용할 수 있어, TN(Twisted Nematic), IPS(In-Plane Switching), OCB(Optically Compensatory Bend), VA(Vertically Aligned), ECB(Electrically Controlled Birefringence), STN(Super Twisted Nematic)과 같은 다양한 액정 모드의 디스플레이가 개발되고 있다. 이들 각각의 모드는 고유한 액정 배열을 하고 있으며, 고유한 광학 이방성을 갖고 있다. 따라서, 이들 액정 모드의 광학 이방성으로 인해 선형 편광된 빛의 광축의 변화를 보상하기 위해서는 다양한 광학 이방성의 보상 필름이 요구되고 있는 실정이다.

[0003] 액정 모드의 광학 이방성을 보상하기 위하여 중합성기를 가지는 액정을 편광판이나 위상차판 등의 광학 소자에 응용할 수 있다. 이러한 광학 소자는 광학 이방성을 가지는 중합성 액정을 액정상태에서 중합하고 그 상태를 고정화함으로써 얻을 수 있고 상기 중합성 액정은 액정상태에서 적절한 배향 제어를 행한 뒤 배향상태를 유지하며 중합시킬 수 있다. 따라서, 액정 골격의 배향 상태를 호모지니어스 배향, 하이브리드 배향, 경사배향, 호메�트로픽 배향 또는 트위스트 배향 등의 상태로 고정화하는 것에 의해 여러 가지의 광학 이방성을 가지는 중합체를 얻을 수 있다.

[0004] 상기 호모지니어스 배향을 가지는 중합체는 예를 들면 1/2 파장판, 1/4 파장판, 또는 다른 광학기능을 가지는 필름과 조합하여 사용할 수 있고, 하이브리드 배향을 가지는 중합체는 TN 모드용 시야각 보상판으로 응용할 수 있다. 또한, 호메�트로픽 배향을 가지는 중합체는 다른 광학기능을 가지는 필름과 조합하여 편광판의 시야각 특성을 개선할 수 있고, 광축의 방향이 nz 방향에 있고 광축 방향의 굴절율이 직교하는 방향의 굴절율보다 크면 굴절을 타원체에서는 포지티브 c-플레이트로 분류된다. 상기 포지티브 c-플레이트는 다른 광학기능을 가지는 필름과의 조합으로 수평 배향한 액정 디스플레이 모드인 IPS 모드(In-plane Switching mode)등의 광학 보상, 특히 편광판의 시야각 특성의 개선에 응용할 수 있다. 또한 호스트 액정, 중합성 액정, 또는 중합성 메조겐 또는 액정 화합물을 혼합한 후 액정 셀을 제작하고 전기장을 인가한 상태에서 자외선 중합하여 기존의 PVA 모드(Patterned Vertically Aligned mode) 또는 MVA 모드(Multi Domain Vertically Aligned Mode)의 빛샘 현상 및 응답속도 저하를 극복할 수 있는 신규 모드용 중합체로 PS-VA 모드(Polymer Sustainable Vertically Aligned mode)에 응용할 수 있다.

[0005] 상기와 같은 액정표시장치를 구성하는 액정 디스플레이 모드 및/또는 이에 필요한 광학 이방성을 갖는 중합성 필름은 요구 성능에 따라 원반형 구조 또는 막대형 구조의 중합성 액정 또는 중합성 메조겐 화합물로부터 선택이 가능하다.

[0006] 상기 중합성 액정 조성물은 네마틱 상을 가지고 배향성이 균일해야 하며 용도에 따른 배향 형태를 달리할 수 있어야 한다. 또한, 중합 후에는 기판과의 밀착성, 광학 이방성, 투명성 및 좋은 내후성을 가져야 광학 이방성을 가지는 필름을 제조할 수 있다.

[0007] 이에, 본 발명자는 복굴절 0.1 내지 0.15의 값을 가지고 투명하며 유기 용매에 대한 용해도가 우수하고 다른 중합성 물질과의 상용성 또한 우수한 화합물을 개발하고 이로부터 제조된 중합성 액정 조성물 및 고분자 필름은 광학 이방 특성 및 좋은 내후성을 가져 액정 디스플레이용 광학 필름 부재로 사용될 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

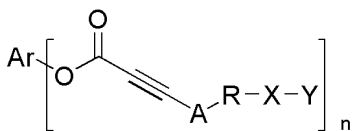
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 중합성 메조겐 또는 액정 화합물을 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 화합물의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 화합물의 중합체를 포함하는 고분자 필름을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[0013] [화학식 1]



[0014] (상기 Ar, A, R, X, Y 및 n은 본 명세서에서 기재한 바와 같다.)

- [0015] 또한, 본 발명은 상기 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 나아가, 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 화합물의 중합체를 포함하는 고분자 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 화학식 1의 아세틸렌기가 도입된 화합물은 복굴절 0.1 내지 0.15의 값을 가지고 투명하며 유기 용매에 대한 용해도가 우수하고 다른 중합성 물질과의 상용성 또한 우수하므로 중합성 액정 조성물 성분으로 유용하게 사용될 수 있고, 상기 액정 조성물을 사용하여 제조한 고분자 필름은 광학 이방 특성 및 좋은 내후성을 가지므로 액정 디스플레이용 광학 필름 부재로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 중합성 액정 화합물의 UV-vis 스펙트럼 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 중합성 액정 화합물의 네마틱 액상을 편광 현미경 사진(POM)이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 중합성 액정 화합물을 배향하고 필름화 한 후 편광 광학 현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 중합성 액정 화합물을 필름화 한 후 광탄성 변조기(PEM)로 빛의 투과도를 측

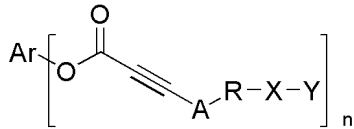
정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0022] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0024] 상기 화학식 1에서,

[0025] Ar은 C₆-C₃₀의 방향족 또는 비방향족의 고리화합물이고, 이때 상기 방향족 또는 비방향족의 고리화합물은 비치환되거나 1 내지 5개의 할로겐 또는 C₁-C₈의 직쇄, 측쇄 또는 고리형 알킬로 치환되며;

[0026] A는 이고;

[0027] R은 C₁-C₂₀의 알킬렌이고, 상기 알킬렌기 중 1 이상의 메틸렌기는 O, S 또는 CF₂로 치환될 수 있고, 이때 하나 이상의 O 또는 S는 서로 인접하지 않고;

[0028] X는 -CH₂-, -O-, -S-, -NH- 또는 -CO₂-이고;

[0029] Y는 이고;

[0030] n은 2 내지 6의 정수이다.

[0031] 바람직하게, 상기 Ar은 C₆-C₃₀의 방향족 또는 비방향족의 고리화합물로서, 예를 들면 페닐렌, 플루오렌, 트리페닐렌, 코로넨 등이 될 수 있고, 이때 상기 방향족 또는 비방향족의 고리화합물은 비치환되거나 1 이상의 F, Cl, Br 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸로 치환될 수 있다.

[0032] 더욱 바람직하게는,

[0033] 상기 Ar은 이고, 여기서 R¹, R² 및 R³는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸 또는 프로필이고;

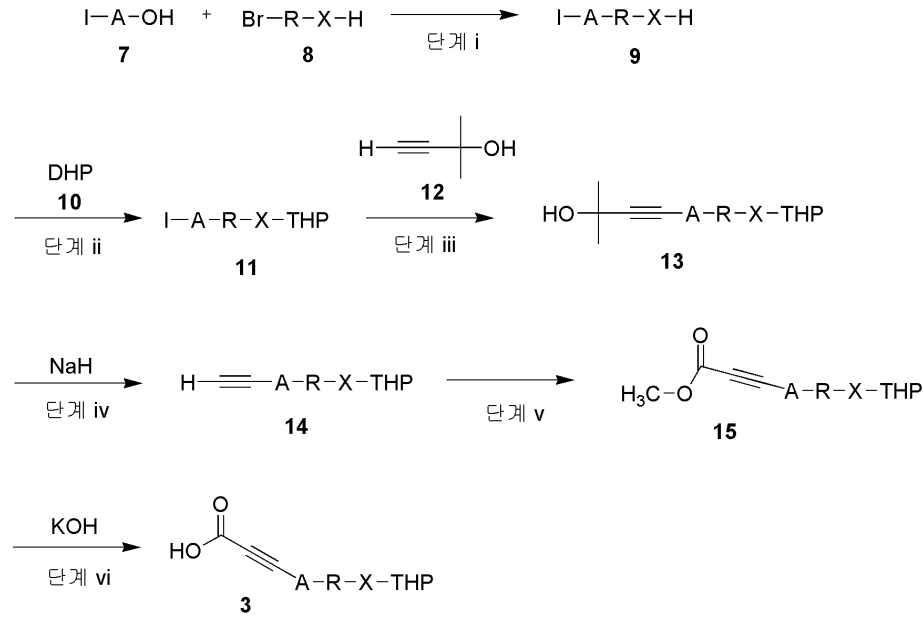
[0034] A는 이고;

[0035] R은 C₁-C₁₂의 알킬렌이고, 상기 알킬렌기 중 1 이상의 메틸렌기는 O 또는 S로 치환될 수 있고, 이때 1 이상의 O

계(단계 v); 및

[0054] 상기 단계 v에서 제조된 화학식 15의 화합물을 KOH와 반응시켜 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계(단계 vi)를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0055] [반응식 2]



[0056]
 [0057] (상기 반응식 2에서,
 [0058] A, R 및 X는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,
 [0059] 상기 DHP는 디하이드로피리란이고, THP는 테트라하이드로피리란이다.)

[0060] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공한다.

[0061] 본 발명에 따른 화합물은 복굴절 0.1 내지 0.15의 값을 가지고 투명하며 유기 용매에 대한 용해도가 우수하고 다른 중합성 물질과의 상용성 또한 우수하므로 중합성 액정 조성물 성분으로 유용하게 사용될 수 있다.

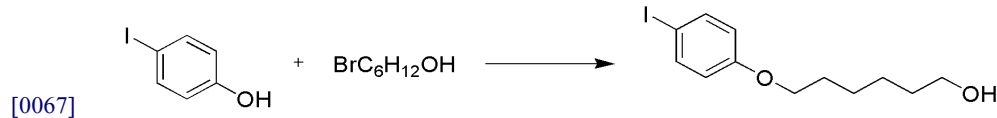
[0062] 또한, 본 발명은 화학식 1의 화합물을 포함하는 고분자 필름 및 상기 고분자 필름을 이용한 광학 이방성 필름을 제공한다.

[0063] 본 발명에 따른 상기 액정 조성물을 사용하여 제조한 고분자 필름은 광학 이방 특성 및 좋은 내후성을 가지므로 액정 디스플레이용 광학 필름 부재로 유용하게 사용할 수 있다.

[0064] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] <제조예 1> 3-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피리란-2-일옥시)헥실옥시)페닐)프로피올린산의 제조

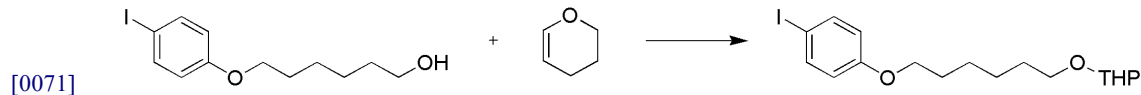
[0066] 단계 1: 6-(4-아이오도페녹시)헥산-1-올의 제조



[0068] N,N-디메틸포름아미드 500 ml에 4-아이오도페놀 15 g(68 mmol)과 6-클로로-1-헥사놀 11.6 ml(102 mmol), K₂CO₃ 18.8 g(136 mmol), KI 1.13 g(7 mmol)을 넣고 120 °C를 유지하면서 환류시켰다. 반응 종료 후 상온으로 냉각시키고 과량의 증류수에 퀀칭(quenching) 후 디클로로메탄으로 추출하여 MgSO₄로 건조시킨 다음 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(5:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=92%).

[0069] ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ 1.44(6H, m), δ 1.65(2H, quint), δ 3.37(2H, t), δ 3.91(2H, t), δ 4.37(1H, t), δ 6.78(2H, d), δ 7.55(2H, d).

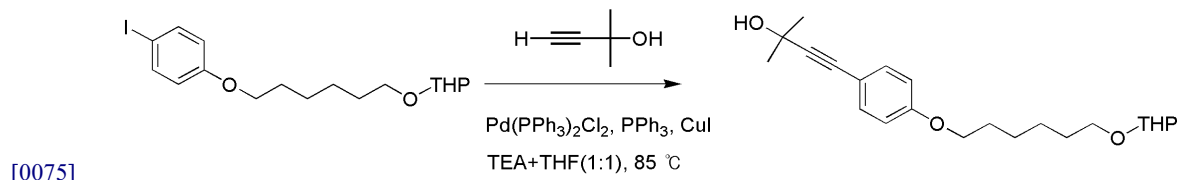
[0070] 단계 2: 2-(6-(4-아이오도페녹시)헥실옥시)-테트라하이드로-2H-피란의 제조



[0072] 디클로로메탄 500 ml에 상기 단계 1에서 제조한 6-(4-아이오도페녹시)헥산-1-올 20 g(63 mmol)과 피리디늄 p-톨루엔설포네이트(PPTS) 1.57 g(6 mmol)을 넣고 얼음배스하에서 1,2-디하이드로피란 8.5 ml(94 mmol)을 넣은 후 상온으로 온도를 올렸다. 반응 종료 후 증류수에 퀀칭하여 상기 MC층을 분리한 다음 MgSO₄로 건조시켜 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(3:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=87.5%).

[0073] ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 1.5~1.8(14H, m), δ 3.37(2H, m), δ 3.91(4H, m), δ 4.57(1H, m), δ 6.67(2H, d), δ 7.54(2H, d).

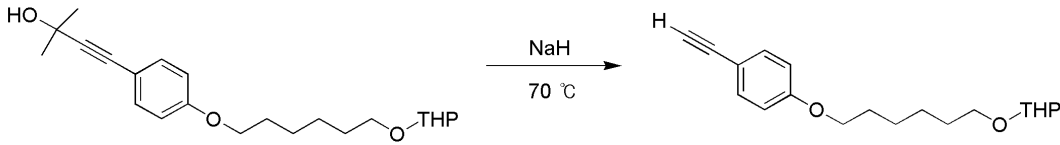
[0074] 단계 3: 2-메틸-4-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피란-2-일옥시)헥실옥시)페닐)부트-3-인-2-올의 제조



[0076] TEA:THF=1:1 용매 400 ml에 상기 단계 2에서 수득한 2-(6-(4-아이오도페녹시)헥실옥시)-테트라하이드로-2H-피란 16.5 g(41 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 1.4 g(2 mmol), PPh₃ 1.1 g(4 mmol)을 넣은 후 15분 동안 가스를 제거하였다. 반응물에 2-메틸부트-3-인-2-올 5.9 ml(61 mmol) 및 CuI 0.78 g(4 mmol)을 넣고 15분 동안 가스를 제거하는 작업을 진행한 후 85 °C를 유지하며 환류시켰다. 반응 종료 후 과량의 증류수에 퀀칭하고 디클로로메탄으로 추출하여 MgSO₄로 건조시킨 다음 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(3:1)의 용매로 컬럼 분리하였다(수율=89%).

[0077] ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 1.5~1.8(20H, m), δ 3.37(2H, m), δ 3.91(4H, m), δ 4.57(1H, m), δ 6.81(2H, d), δ 7.33(2H, d).

[0078] 단계 4: 2-(6-(4-에티닐페녹시)헥실옥시)-테트라하이드로-2H-피리란의 제조

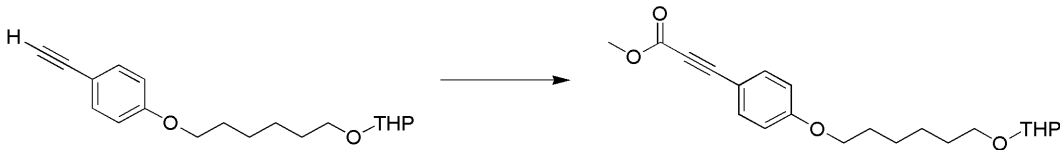


[0079]

[0080] 톨루엔 400 ml에 상기 단계 3에서 수득한 2-메틸-4-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피리란-2-일옥시)헥실옥시)페닐)부트-3-인-2-올 17.2 g(48 mmol)을 넣은 후 얼음배스하에서 NaH 11.5 g(477mmol)을 천천히 추가하였다. 온도를 70 °C로 유지하면서 환류시켰다. 반응 종료 후 메탄올로 쿼칭하고 증류수로 씻어내었다. 디클로로메탄으로 추출하여 MgSO₄로 건조시킨 다음 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(8:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=91%).

[0081] ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 1.4~1.8(14H, m), δ 2.98(1H, s), δ 3.37(2H, m), δ 3.91(4H, m), δ 4.57(1H, m), δ 6.84(2H, d), δ 7.41(2H, d).

[0082] 단계 5: 메틸 3-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피리란-2-일옥시)헥실옥시)페닐)프로피올레이트의 제조

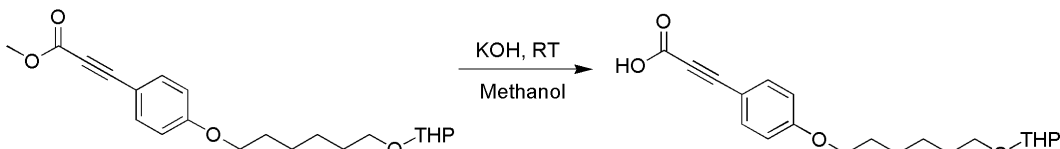


[0083]

[0084] THF 150 ml에 상기 단계 4에서 수득한 2-(6-(4-에티닐페녹시)헥실옥시)-테트라하이드로-2H-피리란 5 g(17 mmol)을 넣고 약 15분 동안 가스를 제거한 후 -78 °C로 온도를 내린 다음 n-BuLi(2.5M in HX) 9.9 ml을 천천히 가하였다. 첨가가 끝나면 0 °C에서 약 1시간 동안 반응을 시키고 다시 -78 °C로 온도를 내린 후 메틸 클로로카르보네이트 2.57 ml(33 mmol)을 천천히 추가하고 상온으로 온도를 상승시켰다. 반응 종료 후 얼음배스하에서 NaHCO₃:NH₄Cl(1:1) 용액에 반응물을 천천히 첨가하여 쿼칭한 다음 디클로로메탄으로 추출하여 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(6:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=99%).

[0085] ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 1.4~1.8(14H, m), δ 3.37(2H, m), δ 3.85(5H, m), δ 3.97(2H, t), δ 4.57(1H, m), δ 6.87(2H, d), δ 7.52(2H, d).

[0086] 단계 6: 3-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피리란-2-일옥시)헥실옥시)페닐)프로피올린산의 제조



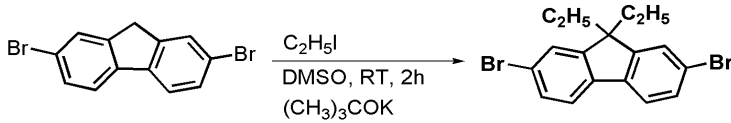
[0087]

[0088] 메탄올 150 ml에 상기 단계 5에서 수득한 메틸 3-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피리란-2-일옥시)헥실옥시)페닐)프로피올레이트 5.8 g(16 mmol) 및 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide) 1.8 g(32 mmol), 5 ml의 증류수를 넣고 상온에서 반응시켰다. 반응 종료 후 메탄올을 증발시키고 농축한 다음 증류수를 추가하여 녹인 후 3N HCl 수용액을 가해 pH 2로 적정하였다. 디클로로메탄으로 추출하여 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하였다. 디클로로메탄:메탄올(50:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=95%).

[0089] ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ 1.4~1.8(14H, m), δ 3.37(2H, m), δ 3.85(2H, m), δ 3.98(2H, t), δ 4.57(1H, m), δ 6.88(2H, d), δ 7.55(2H, d).

[0090] <제조예 2> 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디올의 제조

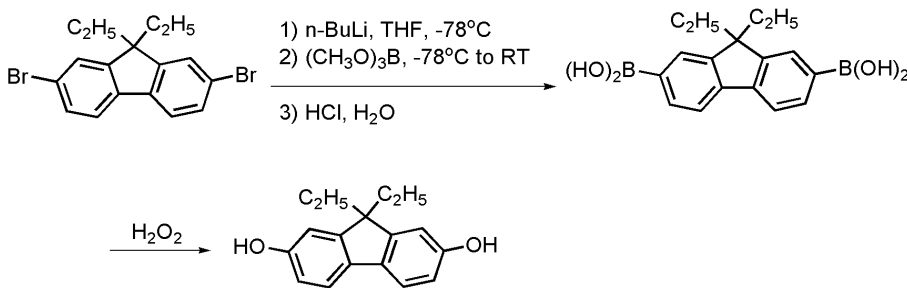
[0091] 단계 1: 2,7-디브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌의 제조



[0093] DMSO 200 ml에 2,7-디브로모-9H-플루오렌 15 g(46 mmol), 포타슘 t-부톡사이드(potassium t-butoxide) 13 g(115 mmol) 및 아이오도에탄(iodoethane) 11.2 ml (139 mmol)을 넣고 상온에서 반응시켰다. 반응 종료 후 과량의 증류수에 퀀칭하여 생성된 고체를 여과하고 헥산으로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=69.3%).

[0094] ^1H NMR(300 MHz, DMSO-d_6) δ 0.20(6H, t), δ 2.05(4H, quart), δ 7.52(2H, dd), δ 7.55(2H, d), δ 7.81(2H, d).

[0095] 단계 2: 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디올의 제조

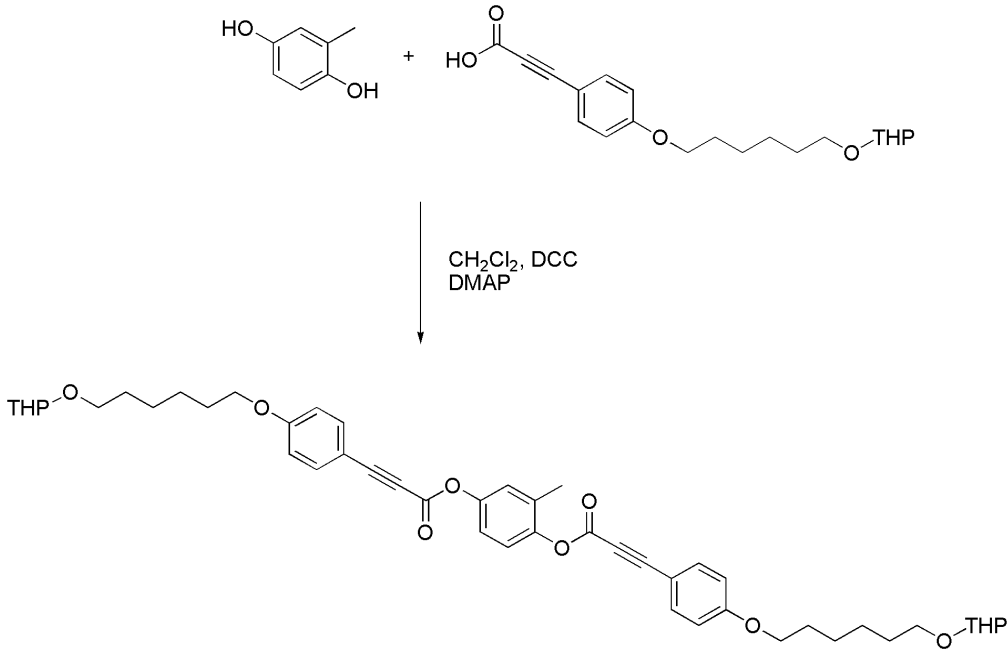


[0097] THF 200 ml에 상기 단계 1에서 수득한 화합물 2,7-디브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌 10 g(26.3 mmol)을 넣고 약 15분 동안 가스를 제거한 후 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 온도를 내리고 n-BuLi(헥산에 담긴 2.5M) 26 ml을 천천히 가하였다. 첨가가 끝나면 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 1시간 동안 반응을 시키고 다시 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 온도를 내린 후 트리메톡시 보레이트(trimethoxy borate) 7.5 ml(65.8 mmol)을 천천히 가한 다음 상온으로 온도를 올렸다. 반응 종료 후 용매인 THF를 제거하고 증류수에 넣은 후 적정하였다. 이를 디클로로메탄으로 추출하여 용매를 날리고 다시 THF 60 ml 및 1N NaOH 160 ml에 녹인 후 30% 과산화수소 60 ml를 천천히 가하였다. 30분 후 적정하고 디클로로메탄으로 추출하여 MgSO_4 로 건조시키고 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(5:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=34.2%).

[0098] ^1H NMR(300 MHz, DMSO-d_6) δ 0.23(6H, t), δ 1.84(4H, quart), δ 6.65(2H, dd), δ 6.70(2H, d), δ 7.40(2H, d), δ 9.21(2H, s).

[0099] <실시예 1> (((((2-페닐-1,4-페닐렌)비스(옥시))비스(3-옥소프로-1-핀-3,1-디일))비스(4,1-페닐렌)) 비스(옥시))비스(헥산-6,1-디일) 디아크릴레이트(1a)의 제조

[0100] 단계 1: 2-메틸-1,4-페닐렌 비스(3-(4-((6-((테트라하이드로-2H-피리란-2-일)옥시)헥실)옥시)페닐)프로피올레이트)의 제조

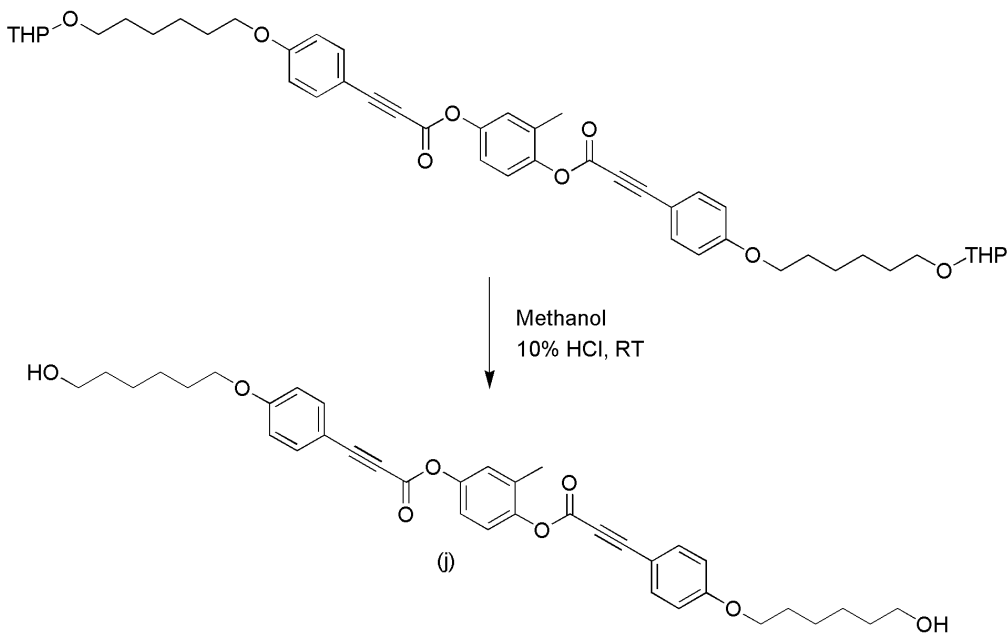


[0101]

[0102] 디클로로메탄 100 ml에 상기 제조예 1에서 제조한 화합물인 3-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피리란-2-일)옥시)헥실)옥시)페닐)프로피올린산 22.3 g(64.4 mmol), DPTS 19.0 g(64.4 mmol) 및 DCC 13.3 g(64.4 mmol)을 넣고 약 10 분 동안 반응시킨 후 디클로로메탄 10 ml에 녹인 메틸하이드로퀴논 1.0 g(8.1 mmol)을 적가하였다. 반응 종료 후 과량의 증류수에 퀀칭하고 추출하여 건조시켰다. 헥산:에틸아세테이트(8:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=41%).

[0103] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 1.4~1.8(28H, m), δ 2.27(3H, s), δ 3.35(4H, m), δ 3.78(4H, m), δ 3.98(4H, t), δ 4.55(2H, m), δ 6.80(1H, d), δ 7.39(2H, m), δ 7.66(4H, d), δ 8.19(4H, d).

[0104] 단계 2: 2-메틸-1,4-페닐렌 비스(3-(4-((6-하이드록시)헥실)옥시)페닐)프로피올레이트)의 제조

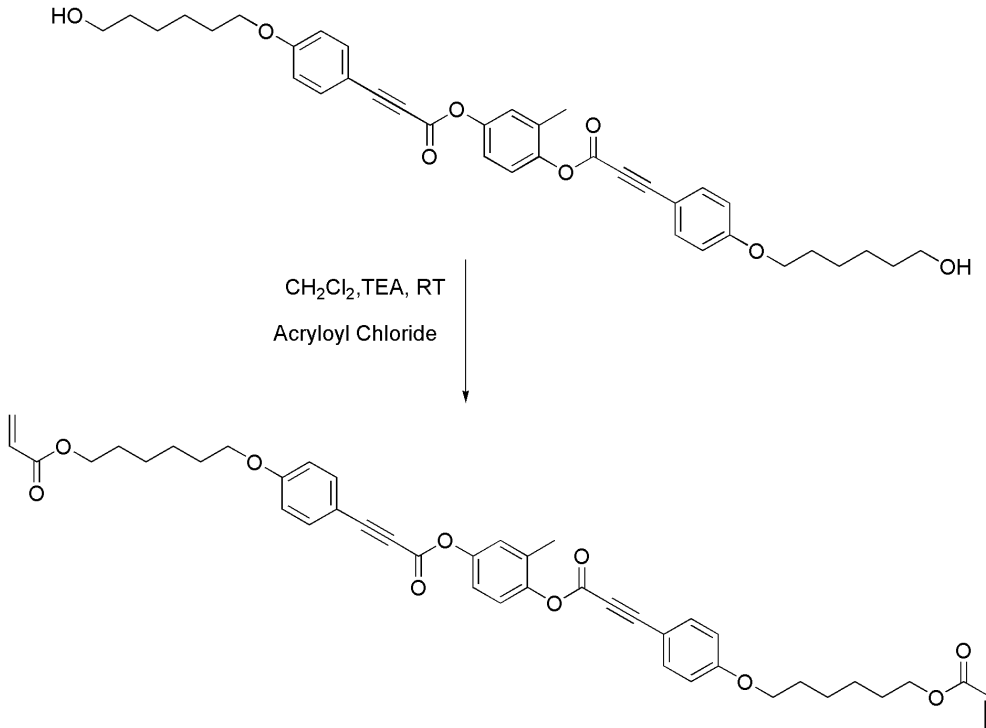


[0105]

[0106] 메탄올 50 ml에 상기 단계 1에서 수득한 화합물인 2-메틸-1,4-페닐렌 비스(3-(4-((6-((테트라하이드로-2H-피리딘-2-일)옥시)헥실)옥시) 페닐)프로피올레이트) 2.5(3.2mmol)을 녹인 후 10% HCl 10ml를 넣어 상온에서 반응시켰다. 반응 종료 후 용매를 제거하고 물에 킨칭하여 디클로로메탄으로 추출하여 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하고 헥산:에틸아세테이트(4:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=81%).

[0107] ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 1.4~1.8(16H, m), δ 2.27(3H, s), δ 3.72(4H, t), δ 3.98(4H, t), δ 4.55(2H, m), δ 6.82(1H, d), δ 7.41(2H, m), δ 7.63(4H, d), δ 8.16(4H, d).

[0108] 단계 3: (((((2-메틸-1,4-페닐렌)비스(옥시))비스(3-옥소프로-1-핀-3,1-디일))비스(4,1-페닐렌)) 비스(옥시))비스(헥산-6,1-디일) 디아크릴레이트의 제조



[0109]

[0110] 디클로로메탄 30 ml에 상기 단계 2에서 수득한 화합물인 2-메틸-1,4-페닐렌 비스(3-(4-((6-하이드록시헥실)옥시)페닐)프로피올레이트) 1.6 g(2.6 mmol), 트리에틸아민 3.8 ml(26.1 mmol) 및 아크로일 클로라이드 0.64 ml(7.8 mmol)을 넣고 상온에서 반응시켰다. 반응 종료 후 과량의 물로 킨칭하여 디클로로메탄으로 추출, 분리하였다. MgSO₄로 건조시킨 후 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(6:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=49%).

[0111] ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 1.4~1.8(16H, m), δ 2.27(3H, s), δ 3.72(4H, t), δ 3.98(4H, t), δ 5.82(2H, dd), δ 6.15(2H, dd), δ 6.41(2H, dd), δ 6.81(1H, d), δ 7.43(2H, m), δ 7.67(4H, d), δ 8.21(4H, d),

[0112] Fab MS m/z 720(M⁺) IR max(cm⁻¹) 1628(-C=C-), 1720(-COO-), 2216(-C≡C-), 2998(-CH-)

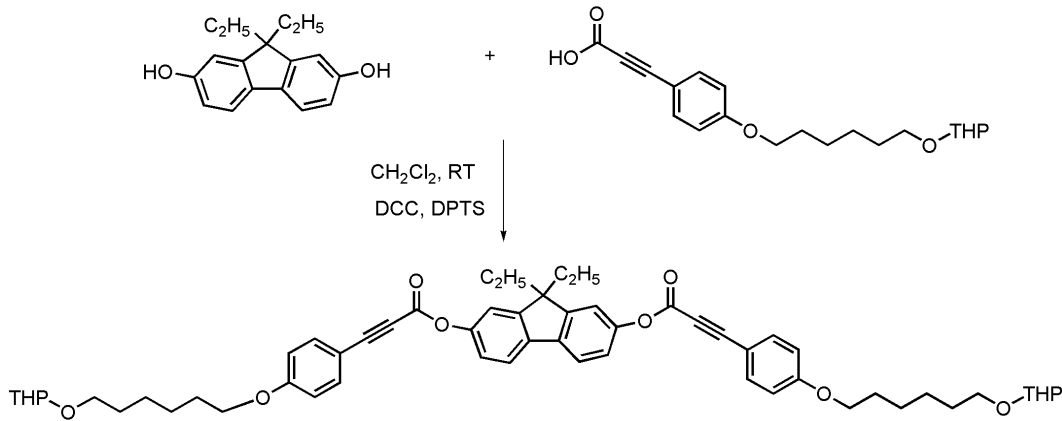
[0113] UV(nm) 287

[0114] Elemental analysis: calc. for C₄₃H₄₄O₁₀, C 71.65, H 6.15, O 22.20 ; found. C 71.68, H 6.14, O 21.91% DSC & POM: I 114 °C N

[0115] <실시예 2> (((((9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(옥시))비스(3-옥소프로-1-핀-3,1-디일))비스(4,1-페닐

렌))비스(옥시))비스(헥산-6,1-디일)디아크릴레이트(1b)의 제조

[0116] 단계 1: 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일 비스(3-(4-((6-((테트라하이드로-2H-피리란-2-일)옥시)헥실)옥시)페닐)프로피올레이트)의 제조

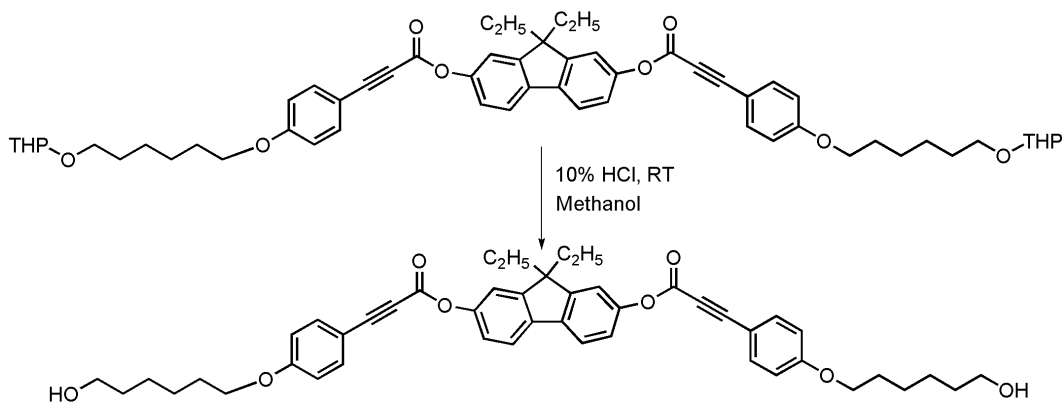


[0117]

[0118] 디클로로메탄 100 ml에 상기 제조에 1에서 수득한 화합물인 3-(4-(6-(테트라하이드로-2H-피리란-2-일)옥시)헥실)옥시)페닐)프로피올린산 11 g(31.7 mmol), DPTS 9.33 g(31.7 mmol) 및 DCC 6.54 g(31.7 mmol)을 넣고 약 10분 동안 반응시킨 후 디클로로메탄 10 ml에 녹인 제조에 2에서 수득한 화합물인 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디올 1.0 g(4.0 mmol)을 적가하였다. 반응 종료 후 과량의 증류수에 퀀칭하고 추출하여 건조시켰다. 헥산:에틸아세테이트(8:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=51.4%).

[0119] ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ 0.20(6H, t), δ 1.4-1.8(28H, m), δ 1.84(4H, quart), δ 3.37(4H, m), δ 3.85(4H, m), δ 3.98(4H, t), δ 4.57(2H, m), δ 7.13(4H, d), δ 7.24(2H, dd), δ 7.36(2H, d), δ 7.90(2H, d), δ 8.11(4H, d).

[0120] 단계 2: 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일 비스(3-(4-((6-하이드록시)헥실)옥시)페닐)프로피올레이트의 제조



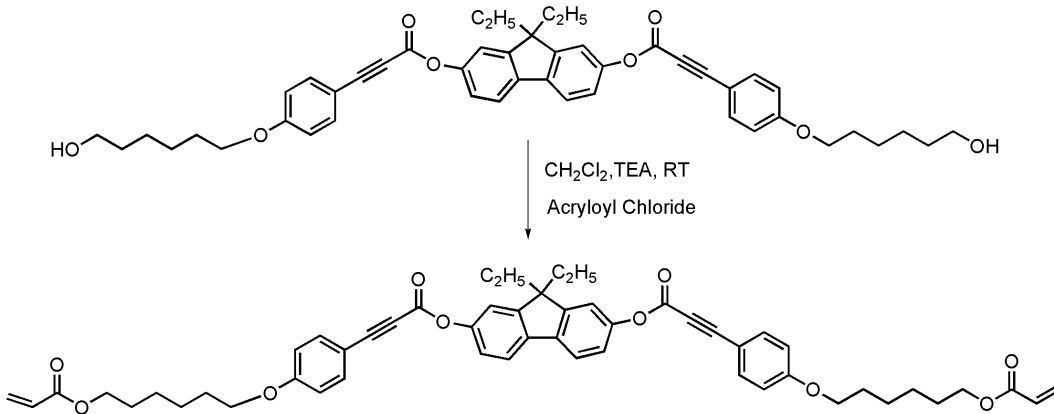
[0121]

[0122] 메탄올 50 ml에 상기 단계 1에서 수득한 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일 비스(3-(4-((6-((테트라하이드로-2H-피리란-2-일)옥시)헥실)옥시)페닐)프로피올레이트) 1.84 g(2.0 mmol)을 녹인 후 10% HCl 5 ml를 넣어 상온에서 반응시켰다. 반응 종료 후 용매를 제거한 후 물에 퀀칭하여 디클로로메탄으로 추출하고 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하였다. 헥산:에틸아세테이트(3:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다(수율=86.7%).

[0123] ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ 0.20(6H, t), δ 1.4-1.8(16H, m), δ 1.82(4H, quart), δ 4.12(8H, m), δ

4.42(2H, m), δ 7.10(4H, d), δ 7.23(2H, dd), δ 7.32(2H, d), δ 7.84(2H, d), δ 8.10(4H, d)

[0124] 단계 3: (((9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(옥시))비스(3-옥소프로-1-핀-3,1-디일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시))비스(헥산-6,1-디일)디아크릴레이트의 제조



[0125]

[0126] 디클로로메탄 20 ml에 상기 단계 2에서 수득한 화합물 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일 비스(3-(4-((6-하이드록시헥실)옥시)페닐)프로피올레이트 1.3 g(1.75 mmol), 트리에틸아민 2.5 ml(17.5 mmol) 및 아크릴로일 클로라이드 0.43 ml(5.2 mmol)을 넣고 상온에서 반응시켰다. 반응 종료 후 과량의 물에 킁칭하여 디클로로메탄으로 추출, 분리하고 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축시켰다. 헥산:에틸아세테이트(5:1)의 용매로 컬럼 분리하여 목적 화합물을 수득하였다.

[0127] ^1H NMR(300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 0.20(6H, t), δ 1.4-1.8(16H, m), δ 1.84(4H, quart), δ 4.12(8H, m), δ 5.91(2H, dd), δ 6.12(2H, dd), δ 6.29(2H, dd), δ 7.11(4H, d), δ 7.21(2H, dd), δ 7.36(2H, d), δ 7.87(2H, d), δ 8.08(4H, d)

[0128] Fab MS m/z 850(M^+)

[0129] IR $\text{max}(\text{cm}^{-1})$ 1638(-C=C-), 1724(-COO-), 2218(-C≡C-), 2912(-CH-)

[0130] UV(nm) 277

[0131] Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{O}_{10}$, C 74.80, H 6.40, O 18.80 ; found. C 74.80, H 6.40, O 18.80%

[0132] DSC & POM: I 40 °C N

[0133] <실험예 1> 실시예 1의 화합물의 필름 특성, 코팅, 배향 및 복굴절 측정

[0134] 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 제조한 화합물인 6,6'-(4,4'-(3,3'-(2-메틸-1,4-페닐렌)비스(옥시)비스(3-옥소프로-1-핀-3,1-디일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-디일)디아크릴레이트의 필름 특성, 코팅, 배향 및 복굴절을 측정하였다.

[0135] <1-1> 액정 조성물의 제조

[0136] 먼저 상기 6,6'-(4,4'-(3,3'-(2-메틸-1,4-페닐렌)비스(옥시)비스(3-옥소프로-1-핀-3,1-디일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-디일)디아크릴레이트 100 mg (30 wt%)과 광개시제로서 3-{4-[2.4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피온산 3 mg (반응성 액정의 3 wt%)을 사이클로헥사논(cyclohexanone) 용매에 완전히 녹여 액정 조성물을 제조하였다.

- [0137] <1-2> 코팅-배향-경화
- [0138] 유리기관 위에 폴리이미드 배향막을 코팅하고 1회 러빙 처리하여 제조한 배향막 위에 상기 <1-1>에서 제조한 반응성 액정 조성물 용액을 스핀 코팅하고 100 °C에서 배향한 후 100 °C에서 1 J/cm²의 자외선을 조사하여 경화하여 1 μm의 필름 (P-1) 을 제조하였다.
- [0139] <1-3> 배향 확인
- [0140] 편광 광학현미경을 이용하여 균일 배향을 가지는 것을 확인하였고 도 2에 나타난 바와 같이 필름이 편광자 사이에 0도와 45도로 위치할 때 각각 검정색과 흰색을 나타냈다.
- [0141] <1-4> 위상차 측정
- [0142] 위상차를 측정하기 위하여 도 3에 나타난 바와 같이 PEM 장비를 이용하였다. 90도 직교된 편광자와 분석자 사이에 액정의 배향 방향이 편광자와 분석자의 편광축에 각각 45도가 되도록 고정시킨 다음 평면상에서 360도 회전시켜 빛의 투과도를 전압 변화량으로 측정하였다. 상기 전압 변화량을 하기 수학적 1을 통해 위상차로 환산하고 액정의 두께로 나누어 복굴절을 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.

수학적 1

$$\text{복굴절}(\Delta n) = \frac{158.2 \times V(\text{샘플})}{\text{액정의두께} \times V(\text{표준})}$$

- [0143]
- [0144] (여기서, V는 전압변화량이다.)
- [0145] 이때, 비교예 1로 사용한 화합물은 상기 실시예 1과 동일한 모핵과 치환기를 가지되 아세틸렌기가 없는 2-메틸-1,4-페닐렌 비스(4-(6-(아크틸로일옥시)헥실옥시)벤조에이트) 화합물이고, 상기와 동일한 방법으로 필름을 제조하여 제조된 필름(P-2)을 이용하여 계산된 복굴절 또한 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

화합물	필름번호	박막 두께(μm)	복굴절(Δn)
실시예 1	P-1	1.0	0.13
비교예 1	P-2	1.1	0.11

- [0147] 표 1에 나타난 바와 같이, 아세틸렌이 도입된 실시예 1의 화합물로 제조된 필름의 경우 아세틸렌이 도입되지 않은 비교예 1의 화합물로 제조된 필름보다 복굴절 값이 더 큰 것을 확인할 수 있다.
- [0148] 따라서, 본 발명에 따른 아세틸렌이 도입된 화합물은 아세틸렌이 없는 비교예 1의 화합물에 비하여 복굴절의 편차가 더 크므로 광학 이방성이 더 우수한 것을 확인할 수 있다.

<실험예 2> 실시예 2의 화합물의 필름 특성, 코팅, 배향 및 복굴절 측정

- [0150] 본 발명에 따른 상기 실시예 2에서 제조한 화합물인 (6,6 ‘-(4,4’ -(3,3 ‘-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(옥시)비스(3-옥소프로-1-핀-3,1-디일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-디일)디아크릴레이트의 필름 특성, 코팅, 배향 및 복굴절을 측정하였다.
- [0151] <1-1> 액정 조성물의 제조
- [0152] 실시예 2의 화합물을 50 mg(15 wt%) 및 광개시제를 1.5 mg 사용한 것을 제외하고는 상기 실험예 1의 <1-1>과 동

일한 방법으로 액정 조성물을 제조하였다.

[0153] <1-2> 코팅-배향-경화

[0154] 스핀 코팅온도 75 °C, 5 J/cm²의 자외선을 조사하여 790 nm의 필름(P-3)을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실험에 2의 <1-2>와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0155] <1-3> 배향 확인

[0156] 상기 실시예 1의 <1-3>과 동일한 방법으로 확인하였다.

[0157] <1-4> 위상차 측정

[0158] 상기 실시예 1의 <1-4>와 동일한 방법으로 계산하여 하기 표 2에 나타내었고, 이때, 비교예 2로 사용한 화합물은 상기 실시예 2와 동일한 모핵과 치환기를 가지되 삼중결합이 없는 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일 비스(4-(6-(아크틸로일옥시)헥실옥시)벤조에이트) 화합물이고, 상기와 동일한 방법으로 필름을 제조하여 제조된 필름(P-4)을 이용하여 계산된 복굴절 또한 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0159]

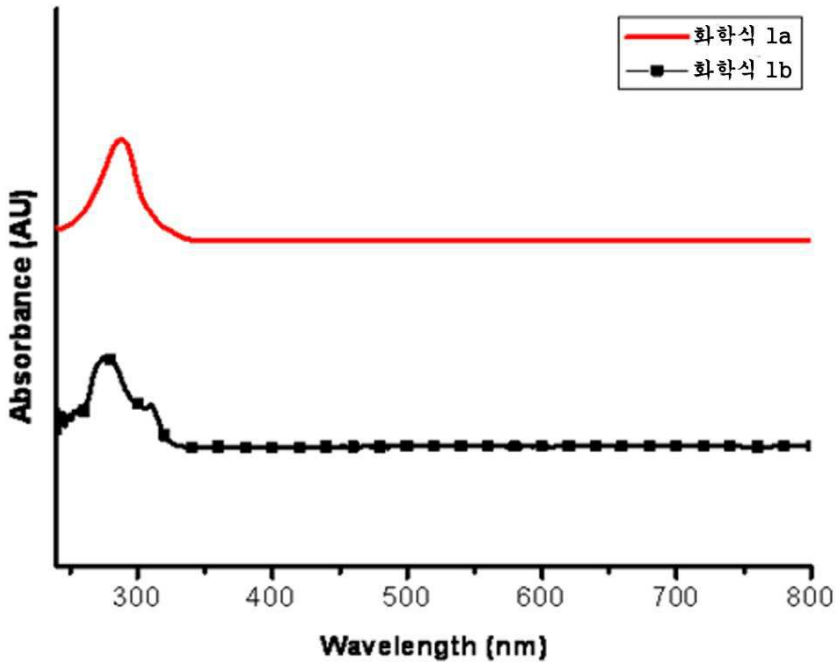
화합물	필름번호	박막 두께(μm)	복굴절(Δn)
실시예 2	P-3	0.79	0.12
비교예 2	P-4	1.1	0.10

[0160] 표 2에 나타난 바와 같이, 아세틸렌이 도입된 실시예 2의 화합물로 제조된 필름의 경우 아세틸렌이 도입되지 않은 비교예 2의 화합물로 제조된 필름보다 복굴절 값이 더 큰 것을 확인할 수 있다.

[0161] 따라서, 본 발명에 따른 아세틸기가 도입된 화합물은 삼중결합이 도입되지 않은 비교예 2의 화합물에 비하여 복굴절의 편차가 더 크므로 광학 이방성이 더 우수한 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

μ

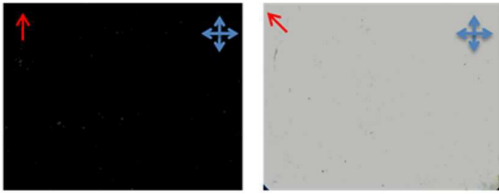


화학식 1a

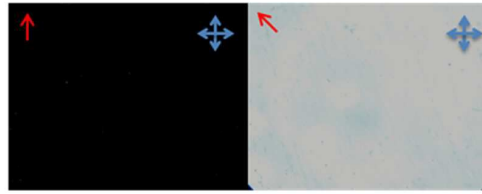


화학식 1b

도면3

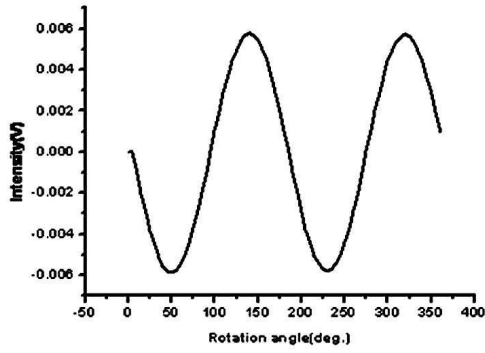


화학식 1a

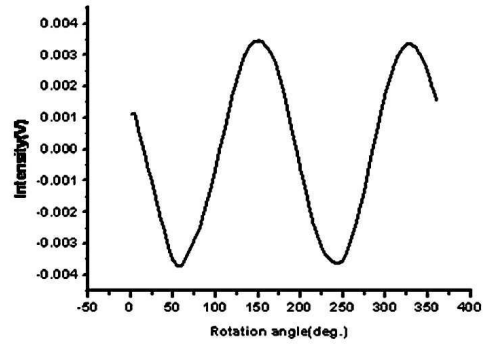


화학식 1b

도면4



화학식 1a



화학식 1b