



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월09일

(11) 등록번호 10-1527163

(24) 등록일자 2015년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 69/76 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
 C09K 19/10 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0077388  
 (22) 출원일자 2013년07월02일  
 심사청구일자 2013년07월02일  
 (65) 공개번호 10-2015-0004204  
 (43) 공개일자 2015년01월12일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020100129406 A  
 CN101671252 A  
 CN102786936 A  
 US20120092603 A1

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 이재원  
 서울 관악구 남부순환로249길 22, 202호 (봉천동, 동남빌라)  
 김진수  
 대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 용해도가 향상된 중합성 메조겐 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물

(57) 요약

본 발명은 용해도 향상을 위해 불소기를 도입하여 용해도가 향상된 중합성 메조겐 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 중합성 메조겐 화합물은 용해도 향상기로 불소기를 도입하여 수직 배향형 호스트 액정에 대한 용해도를 증가시키고 광반응성기로 메타아크릴레이트를 도입함으로써 광가교 후 선경사각의 안정성을 향상시키는 효과가 있으므로 중합성 액정 조성물 특히 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
실온				
가열후				
-30°C 3일 후				

(72) 발명자

**이미혜**

대전 유성구 엑스포로 448, 207동 304호 (전민동, 엑스포아파트)

**김윤호**

대전 유성구 궁동로 49, 1413호 (궁동, 자연아파트)

**장광석**

충북 청주시 상당구 우암로30번길 11, (우암동)

**김희주**

경북 상주시 외답5길 35, (외답동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 100400352\_15107

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 부품소재기술개발사업

연구과제명 고속응답(5ms) LCD용 VA형 광반응성 액정 및 광배향막 개발(2단계\_2차)

기여율 60/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1302-D0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 모바일산업용 고내열 핵심 화학소재 개발

기여율 40/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

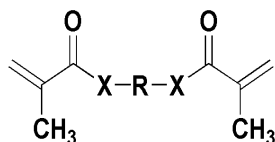
명세서

청구범위

청구항 1

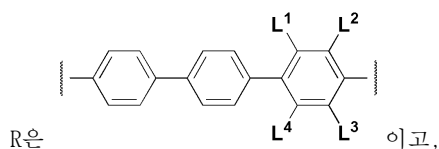
하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서,

X는 산소 원자(O), -NH- 또는 황 원자(S)이고;



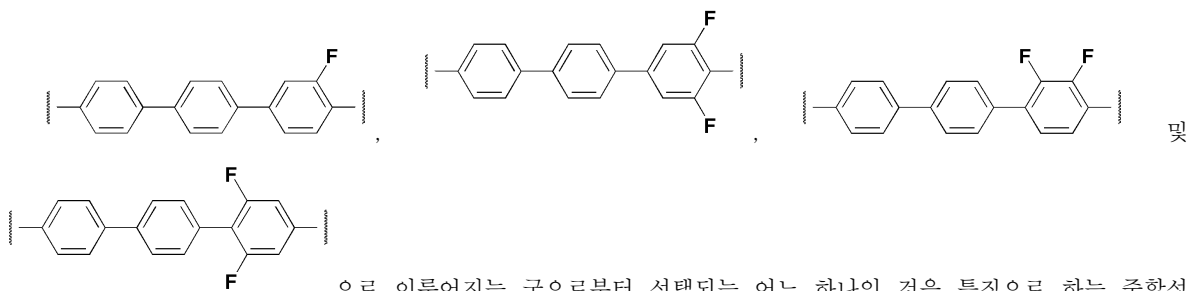
여기서, 상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 및 L<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 불소(F)이되, 이 중 적어도 하나는 불소이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

X는 산소 원자(O), -NH- 또는 황 원자(S)이고;

상기 R은



메조겐 화합물.

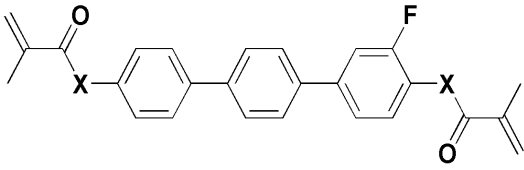
으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중합성

청구항 3

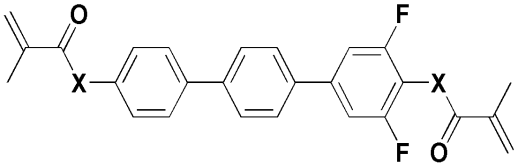
제1항에 있어서,

화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어지는 군 으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중합성 메조겐 화합물:

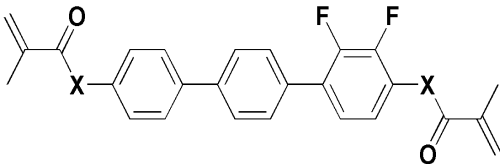
[화학식 2]



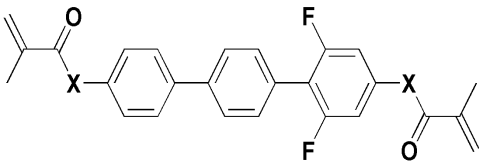
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



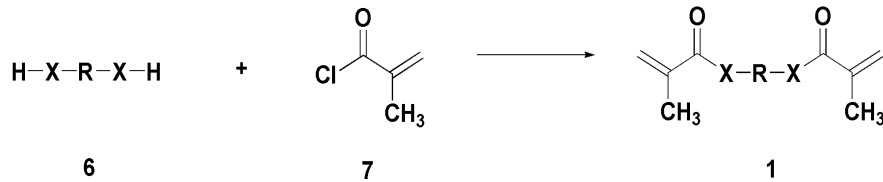
(상기 화학식 2 내지 화학식 5에 있어서, X는 산소 원자(O), -NH- 또는 황 원자(S)이다).

**청구항 4**

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

화학식 6으로 표시되는 화합물과 화학식 7로 표시되는 화합물을 유기용매에 용해시킨 후 염기 존재 하에서 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에 있어서, R 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같다).

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 유기용매는 다이클로로메탄(DCM), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세틸아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 테트라하이드로퓨란(THF)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 중합성 메조겐 화합물의 제조방법.

**청구항 6**

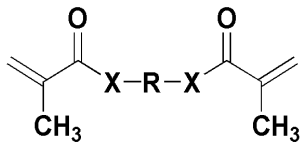
제4항에 있어서,

상기 염기는 피리딘(Pyridine), 트라이에틸아민(TEA), 디에틸아민(DEA), 다이이소프로필에틸아민(DIPEA) 및 디메틸아미노피리딘(DMAP)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 중합성 메조겐 화합물의 제조방법.

**청구항 7**

하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서,

X 및 R은 제1항에서 정의한 바와 같다).

**청구항 8**

제7항의 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비한 고분자 안정화 배향 액정디스플레이.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 액정 디스플레이는 수직 배향 유형(VA-MODE)의 액정 디스플레이인 것을 특징으로 하는 고분자 안정화 배향 액정 디스플레이.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 용해도 향상을 위해 불소기를 도입하여 용해도가 향상된 중합성 메조겐 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 고도의 디지털화, 정보화가 가속화되면서 많은 IT(Information Technology) 기기들이 생활 속에서 이용되고 있으며, 이를 위한 디스플레이 기술도 많은 발전을 하고 있다. 과거 사용되었던 전자 디스플레이 중 가장 대표적인 것은 TV나 컴퓨터 모니터 등에 사용되었던 CRT(Cathode Ray Tube) 모니터이다. 그러나, CRT 모니터는 부피가 크고 중량이 무겁기 때문에 대형화와 휴대화에 어려움이 있고 소비전력이 높으며, 높은 구동전압으로 점차 다른

평판 디스플레이가 그 자리를 대체하고 있다.

- [0003] CRT 모니터의 한계를 극복하기 위한 평판 디스플레이로는 액정 디스플레이(LCD, Liquid Crystal Display), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP, Plasma Display Panel), 유기 발광 다이오드(OLED, Organic Light Emitting Diodes) 등이 대표적이며, 이중 현재 가장 보편적인 것이 액정디스플레이(LCD)이다. 액정과 반도체 기술이 접목된 액정디스플레이(LCD)는 얇고 가벼우며 소비전력이 낮은 장점이 있어 현재 대형 TV(Television), PC(Personal Computer) 모니터, 각종 측정장치의 표시소자, PMP(Portable Multimedia Player) 또는 MP3(MPEG(Moving Picture Experts Group)-1 Audio Layer-3) 기기, 자동차의 내비게이션 장치, 휴대폰 등에 널리 응용되고 있다.
- [0004] 일반적으로 액정 디스플레이는 액정 셀 및 편광판을 포함한다. 편광판은 보호 필름 및 편광막으로 이루어지는데, 이는 폴리비닐알코올 필름으로 이루어지는 편광막을 요오드로 염색하고, 연신을 실시하여 양면을 보호 필름으로 적층하여 제조할 수 있다. 투과형 액정 디스플레이(LCD)의 경우 편광판을 액정 셀의 양측에 장착하거나 1 장 이상의 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 시트를 배치하여 제조할 수 있다. 또한, 반사형 액정디스플레이(LCD)의 경우 반사판, 액정 셀, 1 장 이상의 광학 보상 시트 및 편광판의 순서대로 배치하여 제조할 수 있다. 이때, 액정 셀은 액정 분자, 그것을 봉입하기 위한 2 장의 기판 및 액정 분자에 전압을 가하기 위한 전극층으로 이루어진다.
- [0005] 상기 액정 셀은 액정 분자의 배향 상태의 차이로 ON/OFF 표시가 가능하고, 투과형 및 반사형 모두에 적용이 가능하여 TN(Twisted nematic), IPS(in-Plane Switching), OCB(Optically Compensatory Bend), VA(Vertically Aligned), ECB(Electrically Controlled Birefringence), STN(Super Twisted Nematic) 등과 같은 다양한 유형의 액정디스플레이가 개발되고 있다. 또한, 이들 각각의 유형은 고유한 액정 배열을 하고 있으며, 고유한 광학 이방성을 갖고 있다. 따라서, 이들 액정 유형의 광학 이방성으로 인해 선형 편광된 빛의 광축의 변화를 보상하기 위해서는 다양한 광학 이방성의 보상 필름이 요구되고 있는 실정이다.
- [0006] 이러한 액정 양식의 광학 이방성을 보상하기 위하여 중합성기를 가지는 액정 화합물을 편광판이나 위상차판 등의 광학 소자에 응용할 수 있다. 이러한 광학 소자는 광학 이방성을 가지는 중합성 액정을 액정상태에서 중합하고 그 상태를 고정화함으로써 얻을 수 있으며, 이에 따라 제조되는 중합성 액정은 액정상태에서 적절한 배향 제어를 수행하여 배향상태를 유지하면서 중합시킬 수 있다. 따라서, 액정 골격의 배향 상태를 호모지니어스 배향, 하이브리드 배향, 경사 배향, 호메오트로픽 배향, 트위스트 배향 등의 상태로 고정화함으로써 다양한 광학 이방성을 가지는 중합체를 얻을 수 있다. 또한, 중합성기를 가지는 액정 화합물은 현재 고급 모니터와 대형 TV 등에 널리 사용되고 있는 VA 유형의 액정 디스플레이 중 고분자 안정화 배향(PSA: Polymer Stabilized Aligned) 또는 고분자 안정화 수직 배향(PS-VA: Polymer Stabilized-Vertical Aligned) 유형의 액정디스플레이에 이용할 수 있다.
- [0007] 종래에 VA 유형 중 하나인 액정 디스플레이 액정 셀은 2개의 투명전극 사이에 음의 유전율 이방성을 갖는 호스트 액정을 포함하고 있으며, 전압이 인가되지 않은 off 상태에서는 이러한 액정 분자들은 전극 표면에 수직으로 배향되고 전극에 전압을 인가한 on 상태에서 액정 분자는 전극 표면에 평행하게 배향된다. 이러한 전압 인가 유무에 따른 액정의 수직과 수평 배향 현상에 따라 편광판을 통과한 백라이트에서 나온 빛의 개폐를 조절할 수 있으나, 전극에 전압 인가 시 평행하게 배향되는 방향성을 미리 정해 주지 않으면 응답 속도가 매우 큰 단점이 있다.
- [0008] 한편, VA 유형 중 하나인 PSA 또는 PS-VA 유형은 액정 셀 내의 수직 배향형 액정의 경사를 제어하기 위한 방법으로, 액정 셀 내에 호스트 액정과 함께 자외선에 의해 중합 가능한 메조겐 화합물을 섞어 주는 방식이다. 이때, 사용하는 광 반응성 메조겐 화합물은 수직 배향형 액정과 상호작용을 통해 전극에 전압 인가 시 호스트 액정이 높은 방향으로 같이 움직여야 한다. 이렇게 경사를 유도한 후 광 조사를 통해 경화시키면 전압이 인가되지 않은 상태에서도 일정 경사를 유지하게 되고 다시 전압을 인가하게 되면 경사방향으로 호스트 액정이 빠르게 배

향되어 고속 응답을 구현할 수 있게 된다.

[0009]

PSA 또는 PS-VA 유형의 액정 디스플레이에 사용되는 중합성 메조겐 화합물은 광반응 효율이 높아야 할 뿐만 아니라 호스트 액정과 혼합을 통해 액정 셀을 제작하기 때문에 호스트 액정과 용해도 역시 높아야 한다. 나아가 호스트 액정이 눕는 방향으로 기울어진 메조겐 화합물의 선경사각에 안정성을 부여할 수 있도록 적절한 코어가 필요하다.

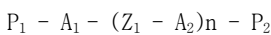
[0010]

이에 따라, PSA 또는 PS-VA 유형의 액정 디스플레이용 중합성 메조겐 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, 최근 그 결과들이 속속 발표되고 있다.

[0011]

먼저, 선경사를 갖도록 배향된 배향 기저 막과 하기 화학식으로 표시되는 중합된 메조겐을 갖는 배향 조절 막의 이중 층을 구비하는 배향막을 포함하는 액정 표시 장치가 개시된 바 있다(특허문헌 1):

[0012]



[0013]

(상기 식에서,

[0014]

$P_1$  및  $P_2$ 는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등에서 독립적으로 선택되고; 및

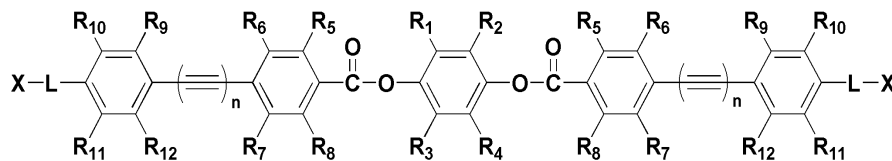
[0015]

$A_1$  및  $A_2$ 는 1,4-페닐렌 및 나프탈렌-2,6-다이일 중에서 독립적으로 선택된다).

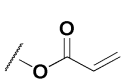
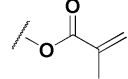
[0016]

다음으로, 하기 화학식으로 표시되는 신규 메조겐 화합물이 개시된 바 있다(특허문헌 2):

[0017]



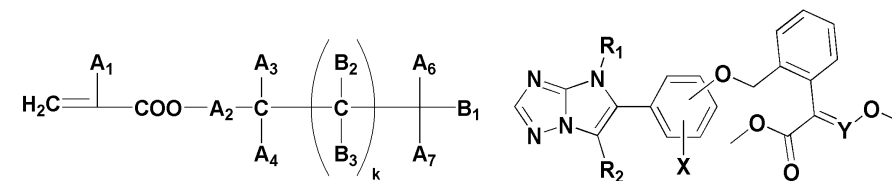
[0018]

(상기 식에서, X는 ,  등으로부터 선택된다).

[0019]

다음으로, 하기 화학식들로 표시되는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 안정화 액정 조성물이 개시된 바 있다(특허문헌 3 및 특허문헌 4):

[0020]



[0021]

그러나, 아직까지 불소기를 도입하여 용해도가 향상된 중합성 메조겐 화합물 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물에 관한 발명은 보고된 바 없다.

[0022]

PSA 또는 PS-VA 유형의 액정 디스플레이에 사용되는 중합성 메조겐 화합물은 광반응 효율이 높아야 할 뿐만 아니라 호스트 액정과 혼합을 통해 액정 셀을 제작하기 때문에 호스트 액정과 용해도 역시 높아야 한다. 나아가 호스트 액정이 눕는 방향으로 기울어진 메조겐 화합물의 선경사각에 안정성을 부여할 수 있도록 적절한 코어가 필요하다.

[0023] 이에, 본 발명자는 광반응 효율이 높은 메조겐 화합물에 대한 관심을 가지고 연구를 진행하던 중, 불소기를 도입한 중합성 메조겐 화합물이 호스트 액정에 대해 용해도가 우수하여, 광가교 후 선경사각의 안정성을 향상시키는 효과가 있으므로 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있음을 밝힘으로써 본 발명을 완성하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0024] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2011-0104416호;  
 (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2011-0094944호;  
 (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제2009-0014375호;  
 (특허문헌 0004) 대한민국 공개특허 제2010-0848116호.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0025] 본 발명의 목적은 호스트 액정에 대한 용해도가 향상된 중합성 메조겐 화합물을 제공하는 데 있다.

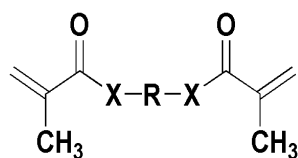
[0026] 또한, 본 발명의 목적은 상기 중합성 메조겐 화합물의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0027] 나아가, 본 발명의 목적은 상기 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공하는 데 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 목적은 상기 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비하는 고분자 안정화 배향 액정디스플레이를 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0029] 상기 목적을 달성하기 위하여,  
 [0030] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물을 제공한다:  
 [0031] [화학식 1]

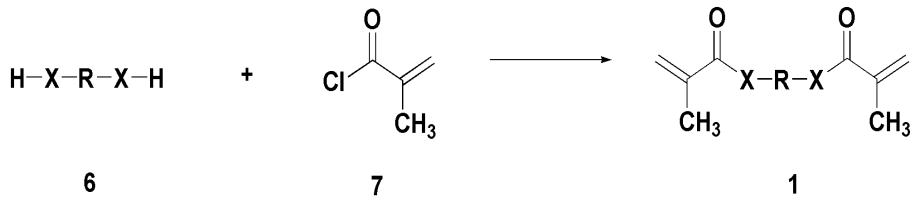


[0032]  
 [0033] (상기 화학식 1에 있어서, R 및 X는 본 명세서에서 기재한 바와 같다).

[0034] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,  
 [0035] 화학식 6으로 표시되는 화합물과 화학식 7로 표시되는 화합물을 유기용매에 용해시킨 후 염기 존재 하에서 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물의 제조방법을 제공한다:



[0036] [반응식 1]



[0037]

[0038] (상기 반응식 1에 있어서, R 및 X는 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0039] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공한다.

[0040] 또한, 본 발명의 상기 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비하는 고분자 안정화 배향 액정디스플레이를 제공한다.

**발명의 효과**

[0041] 본 발명의 중합성 메조겐 화합물은 용해도 향상기로 불소기를 도입하여 수직 배향형 호스트 액정에 대한 용해도를 증가시키고 광반응성기로 메타아크릴레이트를 도입함으로써 광가교 후 신경사각의 안정성을 향상시키는 효과가 있으므로 중합성 액정 조성물 특히 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

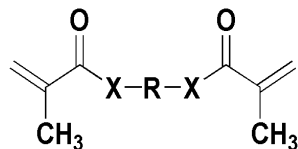
[0042] 도 1은 실시예 1 내지 4의 중합성 메조겐 화합물을 수직 배향형 호스트 액정인 MLC-6608(Merck사)에 용해시킨 후 촬영한 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0043] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0044] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물을 제공한다:

**화학식 1**

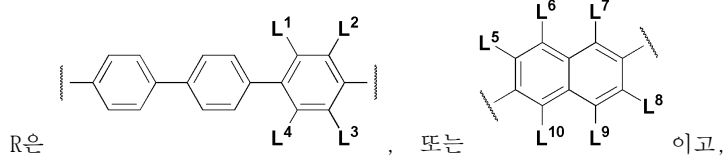


[0045]

[0046] 상기 화학식 1에 있어서,

[0047] X는 산소 원자(O), -NH- 또는 황 원자(S)이고;

[0048]



[0049]

여기서, 상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub> 및 L<sub>10</sub>은 서로 독립적으로 수소 또는 불소(F)이다.

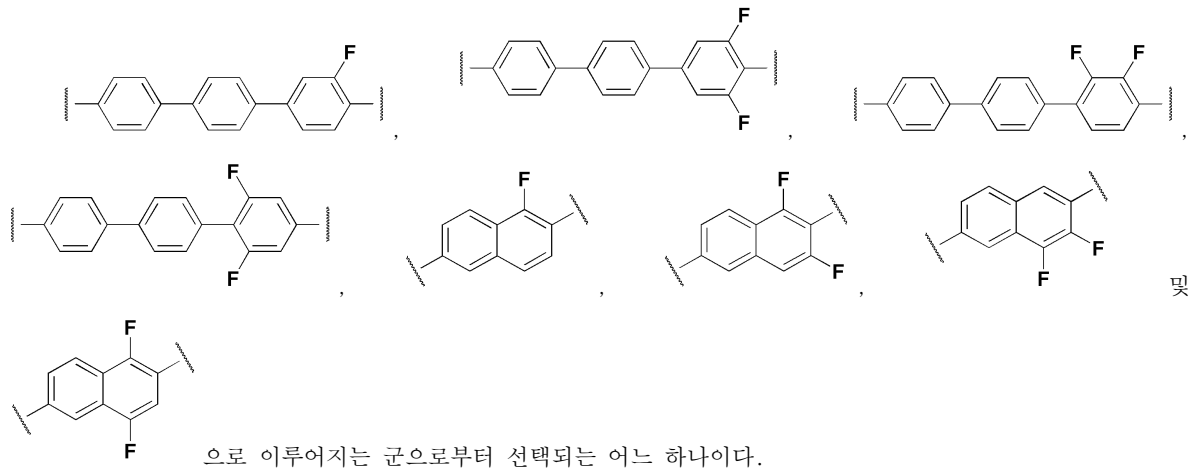
[0050]

바람직하게는, 상기 X는 산소 원자(O), -NH- 또는 황 원자(S)이고;

[0051]

상기 R은

[0052]

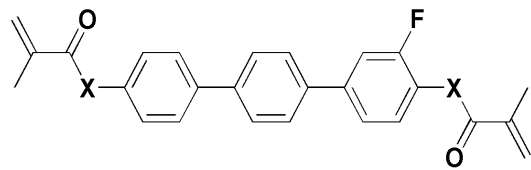


[0053]

보다 바람직하게는, 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다:

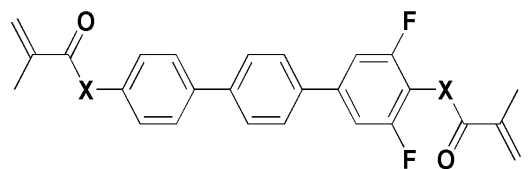
**화학식 2**

[0054]

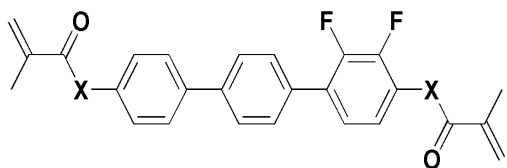


**화학식 3**

[0055]

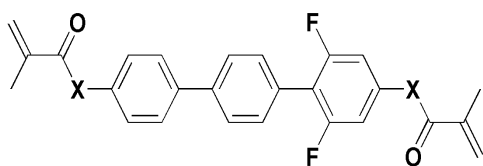


화학식 4



[0056]

화학식 5



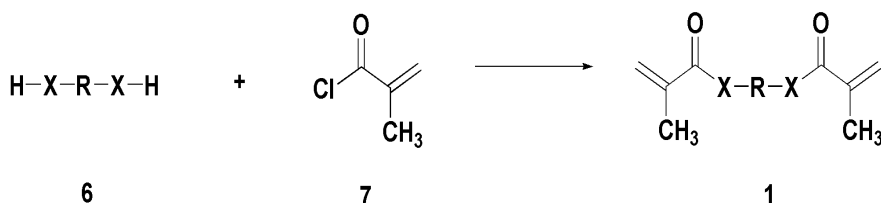
[0057]

[0058] (상기 화학식 2 내지 화학식 5에 있어서, X는 산소 원자(O), -NH- 또는 황 원자(S)이다.)

[0059] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0060] 화학식 6으로 표시되는 화합물과 화학식 7로 표시되는 화합물을 유기용매에 용해시킨 후 염기 존재 하에서 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물의 제조방법을 제공한다:

[0061] [반응식 1]



[0062]

[0063] (상기 반응식 1에 있어서, R 및 X는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[0064] 이하, 본 발명에 따른 중합성 메조겐 화합물의 제조방법을 구체적으로 상세히 설명한다.

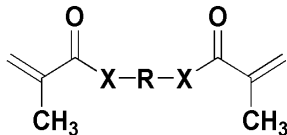
[0065] 구체적으로, 본 발명에 따른 중합성 메조겐 화합물의 제조방법은 화학식 6으로 표시되는 화합물과 화학식 7로 표시되는 화합물을 유기용매에 용해시킨 후 염기 존재 하에서 커플링반응을 수행하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

[0066] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 유기용매는 통상의 유기용매 하에서 수행될 수 있다. 각 반응물질을 잘 용해할 수 있는 유기용매라면 제한 없이 선택하여 이용할 수 있으며, 단독으로 또는 혼합하여 이용할 수 있다. 이때, 상기 유기용매로는 예를 들면, 다이클로로메탄(DCM), 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸아세틸아마이드(DMAc), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 다이클로로메탄(DEM)을 사용할 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 염기는 반응 활성 또는 반응 속도를 향상시킬 수 있는 염기라면 종래의 어떤 염기를 이용하여도 무방하며, 바람직하게는, 피리딘(Pyridine), 트라이에틸아민(TEA), 다이에틸아민(DEA), 다이이소프로필에틸아민(DIPEA), N,N-다이메틸아미노피리딘(DMAP) 등을 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 N,N-다이메틸아미노피리딘(Dimethylamino pyridine, DMAP)을 사용할 수 있다.

[0068] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공한다:

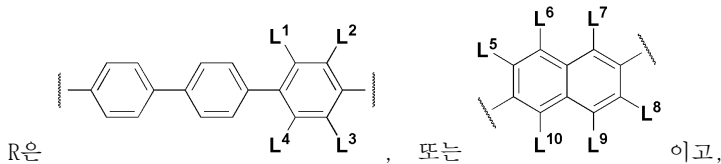
[0069] [화학식 1]



[0070]

[0071] (상기 화학식 1에 있어서,

[0072] X는 산소 원자(O), -NH- 또는 황 원자(S)이고;



[0073] R은

[0074] 여기서, 상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub> 및 L<sub>10</sub>은 서로 독립적으로 수소 및 불소(F)이다.

[0075] 또한, 본 발명은 상기 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비한 고분자 안정화 배향 액정디스플레이를 제공한다.

[0076] 이때, 본 발명에 따른 상기 고분자 안정화 배향 액정디스플레이는 수직 배향 유형(VA-MODE)의 액정 디스플레이인 것이 바람직하다.

[0077] 본 발명에 따른 불소기가 도입된 중합성 메조겐 화합물을 안정화 배향 액정디스플레이에 적용하기 위하여 호스트 액정과 용해도를 평가한 결과, 본 발명에 따른 불소기가 도입된 실시예 1 내지 4의 중합성 메조겐 화합물은 실온에서도 수직 배향형 호스트 액정에 대한 용해성이 현저히 향상된 것으로 확인되었다(실험예 1 참조).

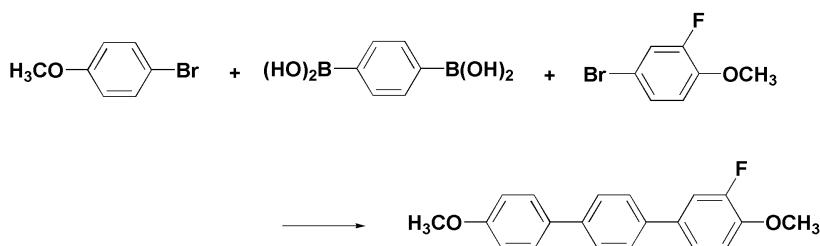
[0078] 따라서, 본 발명에 따른 불소기가 도입된 중합성 메조겐 화합물은 호스트 액정에 대한 용해성이 현저히 우수하므로, 호스트 액정의 경사를 제어하는 고분자 안정화 배향 유형의 액정 디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

[0079] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세하게 설명한다.

[0080] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] <실시예 1> 3-플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성

[0082] 단계 1: 3-플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐 합성

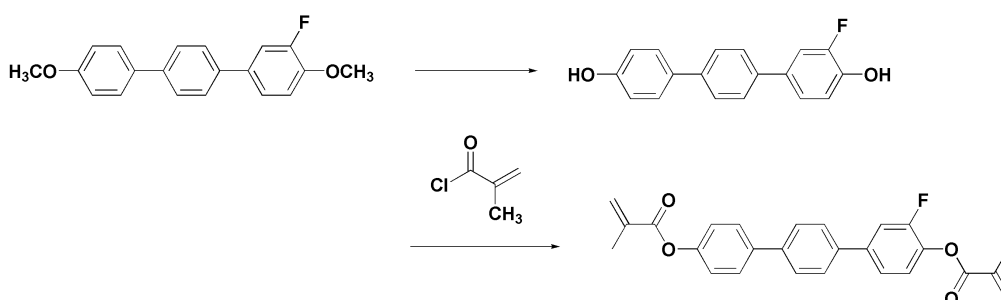


[0083]

[0084] 1,4-페닐렌다이보로닉 에시드(1.0 g, 6.03 mmol)를 1,2-다이메톡시에탄올(100 mL) 및 메탄올(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액에 4-브로모아니솔(1.24 g, 6.64 mmol) 및 2-플루오로-4-브로모아니솔(1.36 g, 6.64 mmol)을 적가한 다음, 2 M 탄산칼륨 수용액(20 mL)를 넣고 가스제거(degassing)하였다. 상기 혼합용액에 팔라듐 테트라키스(트라이페닐포스핀)(349 mg, 0.30 mmol)을 넣고 질소 분위기 하에서 12시간 동안 교반환류하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 가해 반응을 종료시키고, 다이클로로메탄을 이용하여 추출한 후 용매를 감압 농축시켰다. 상기에서 얻어진 혼합물은 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색의 목적화합물(744 mg, 40%)을 얻었다.

[0085]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  7.35-7.61 (m, 4H), 7.20-7.33 (m, 5H), 6.85 (d, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H); MS  $m/z$  308 ( $\text{M}^+$ ).

[0086] 단계 2: 3-플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성



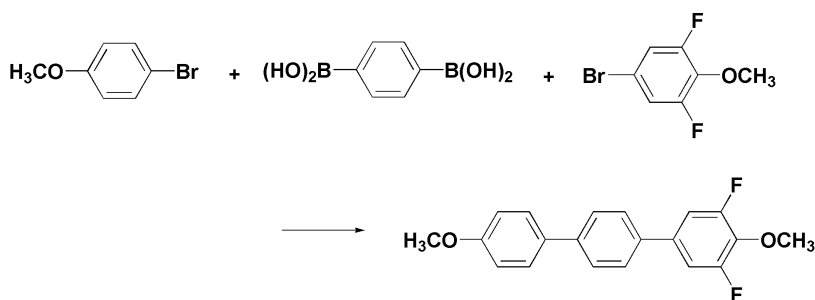
[0087]

[0088] 3-플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐(500 mg, 1.62 mmol)을 다이클로로메탄(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액을  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 다음, 다이클로로메탄(10 mL)에 희석한 트라이브로모보란(1.63 g, 6.49 mmol)을 천천히 적가했다. 동일한 온도에서, 20분 동안 교반한 후 실온으로 승온하여 4시간 동안 더 교반하였다. 상기 반응용액에 메탄올을 가해 과량의 트라이브로모보란을 분해하고, 과량의 증류수에 넣어준 후 생성되는 침전물을 필터하여 증류수로 세척하였다. 상기에서 얻어진 화합물을 진공오븐에서 건조시킨 후, 다이클로로메탄(30 mL)에 용해시키고, 트라이에틸아민(2 mL), N,N-다이메틸아미노피리딘(198 mg, 1.62 mmol) 및 메타아크릴로일 클로라이드(424 mg, 4.05 mmol)를 적가한 다음, 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료하고 3 N 염산으로 산성화(pH 2-3)하였다. 다음으로, 다이클로로메탄으로 추출하고 용매를 감압 농축시킨 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체의 목적화합물(540 mg, 80%)을 얻었다.

[0089]  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.65 (d, 2H), 7.34-7.50 (m, 7H), 7.07 (d, 2H), 6.45 (m, 2H), 6.15 (m, 2H), 2.08 (s, 6H); MS  $m/z$  416 ( $\text{M}^+$ ).

[0090] <실시예 2> 3,5-다이플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성

[0091] 단계 1: 3,5-다이플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐 합성

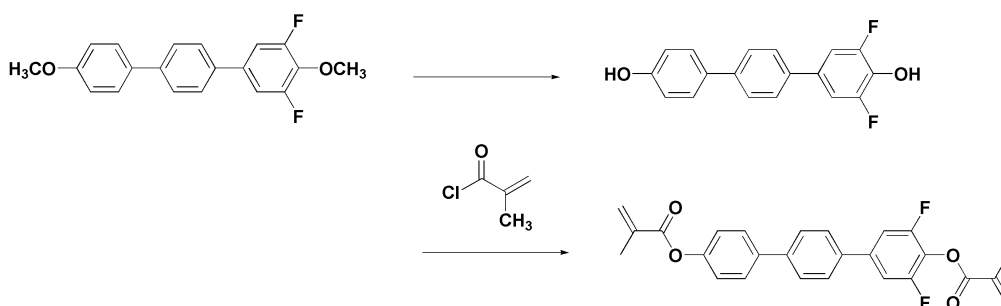


[0092]

[0093] 1,4-페닐렌다이보로닉 에시드(1.0 g, 6.03 mmol)를 1,2-다이메톡시에탄올(100 mL) 및 메탄올(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액에 4-브로모아니솔(1.24 g, 6.64 mmol)과 2,6-다이플루오로-4-브로모아니솔(1.48 g, 6.64 mmol)을 적가한 다음, 2 M 탄산칼륨 수용액(20 mL)를 넣고 가스제거(degassing)하였다. 상기 혼합용액에 팔라듐 테트라키스(트라이페닐포스핀)(349 mg, 0.30 mmol)을 넣고 질소 분위기 하에서 12시간 동안 교반환류하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 가해 반응을 종료시키고, 다이클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 용매를 감압 농축시켰다. 상기에서 얻어진 혼합물은 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색의 목적화합물(913 mg, 45%)을 얻었다.

[0094] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz): δ 7.60 (d, 2H), 7.20-7.35 (m, 6H), 7.00 (d, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H); MS m/z 326 (M<sup>+</sup>).

[0095] 단계 2: 3,5-다이플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성



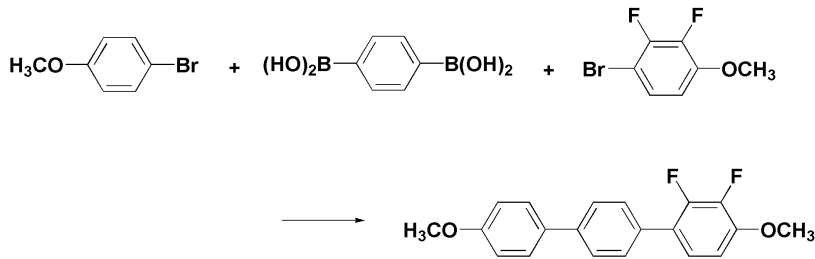
[0096]

[0097] 3,5-다이플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐(500 mg, 1.53 mmol)을 다이클로로메탄(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액을 -78 °C로 냉각시킨 다음, 다이클로로메탄(10 mL)에 희석한 트리브로모보란(1.54 g, 6.13 mmol)을 천천히 적가했다. 동일한 온도에서 20분 동안 교반한 후, 실온으로 승온하여 4시간 동안 더 교반하였다. 상기 반응용액에 메탄올을 가해 과량의 트리브로모보란을 분해하고, 과량의 증류수에 넣어준 후, 생성되는 침전물을 필터하고 증류수로 세척하였다. 상기에서 얻어진 화합물을 진공오븐에서 건조시킨 후 다이클로로메탄(50 mL)에 용해시키고, 트라이에틸아민(2 mL), N,N-다이메틸아미노피리딘(187 mg, 1.53 mmol) 및 메타아크릴로일 클로라이드(400 mg, 3.83 mmol)를 적가한 다음, 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료하고, 3 N 염산으로 산성화(pH 2-3)하였다. 다음으로, 다이클로로메탄으로 추출하고 용매를 감압 농축시킨 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체의 목적화합물(532 mg, 80%)을 얻었다.

[0098] <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.25 (s, 4H), 7.17 (d, 2H), 6.50 (m, 2H), 6.15 (m, 2H), 2.11 (s, 6H); MS m/z 434 (M<sup>+</sup>).

[0099] <실시예 3> 2,3-다이플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성

[0100] 단계 1: 2,3-다이플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐 합성

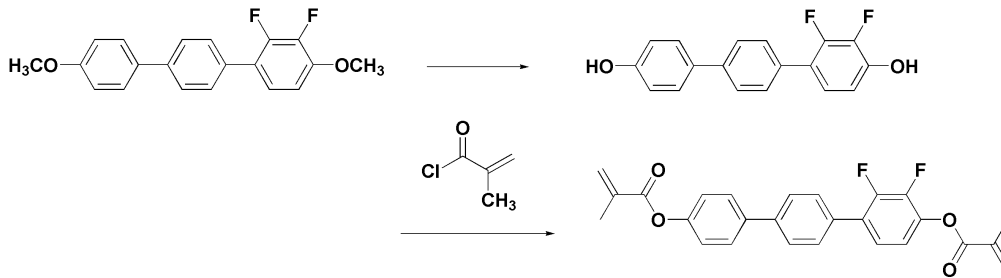


[0101]

[0102] 1,4-페닐렌다이보로닉 에시드(1.0 g, 6.03 mmol)를 1,2-다이메톡시에탄올(100 mL) 및 메탄올(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액에 4-브로모아니솔(1.24 g, 6.64 mmol) 및 2,3-다이플루오로-4-브로모아니솔(1.48 g, 6.64 mmol)을 적가한 다음, 2 M 탄산칼륨 수용액(20 mL)를 넣고 가스제거(degassing)하였다. 상기 혼합용액에 팔라듐 테트라키스(트라이페닐포스핀)(349 mg, 0.30 mmol)을 넣고 질소 분위기 하에서 12시간 동안 교반환류하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료시키고, 다이클로로메탄을 이용하여 추출하여 용매를 감압 농축시킨 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색의 목적화합물(827 mg, 42%)을 얻었다.

[0103]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  7.53-7.58 (m, 3H), 7.24 (m, 4H), 7.05 (m, 1H), 6.95 (d, 2H), 3.81 (m, 6H); MS m/z 326 ( $\text{M}^+$ ).

[0104] 단계 2: 2,3-다이플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성



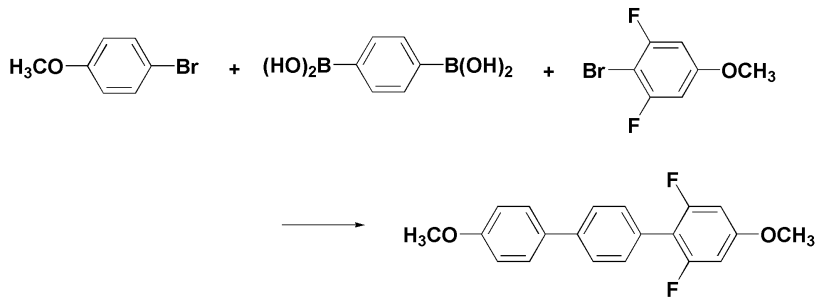
[0105]

[0106] 2,3-다이플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐(500 mg, 1.53 mmol)을 다이클로로메탄(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액을 -78 °C로 냉각시킨 다음, 다이클로로메탄(10 mL)에 희석한 트리브로모보란(1.54 g, 6.13 mmol)을 천천히 적가했다. 동일한 온도에서 20분 동안 교반한 후, 실온으로 승온시켜 4시간 동안 더 교반하였다. 상기 반응용액에 메탄올을 가해 과량의 트리브로모보란을 분해하고, 과량의 증류수를 넣어준 후 생성되는 침전물을 필터하여, 증류수로 세척하였다. 상기에서 얻어진 화합물을 진공오븐에서 건조시킨 후, 다이클로로메탄(50 mL)에 용해시키고, 트라이에틸아민(2 mL), N,N-다이메틸아미노피리딘(187 mg, 1.53 mmol) 및 메타아크릴로일 클로라이드(400 mg, 3.83 mmol)를 적가한 다음, 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료하고, 3 N 염산으로 산성화(pH 2-3)하였다. 다음으로, 다이클로로메탄으로 추출하고 용매를 감압 농축시킨 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체의 목적화합물(519 mg, 78%)을 얻었다.

[0107]  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.71 (d, 2H), 7.50 (m, 1H), 7.21-7.35 (m, 7H), 6.48 (m, 2H), 6.15 (m, 2H), 2.10 (s, 6H); MS m/z 434 ( $\text{M}^+$ ).

[0108] <실시예 4> 2,6-다이플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성

[0109] 단계 1: 2,6-다이플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐 합성

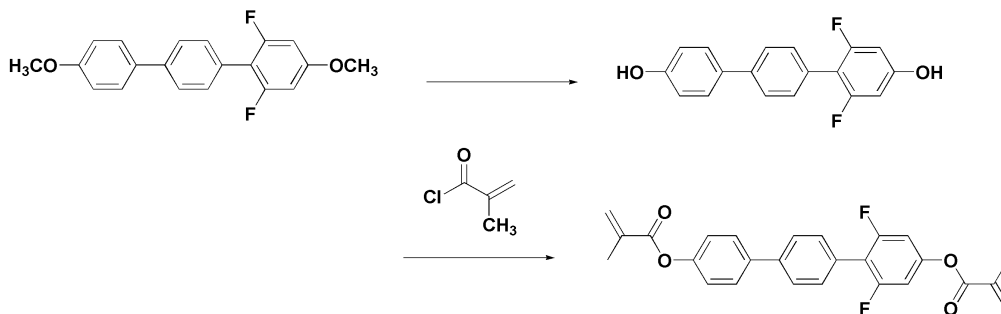


[0110]

[0111] 1,4-페닐렌다이보로닉 에시드(1.0 g, 6.03 mmol)를 1,2-다이메톡시에탄올(100 mL) 및 메탄올(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액에 4-브로모아니솔(1.24 g, 6.64 mmol) 및 3,5-다이플루오로-4-브로모아니솔(1.48 g, 6.64 mmol)을 적가한 다음, 2 M 탄산칼륨 수용액(20 mL)을 넣고 가스제거(degassing)하였다. 상기 혼합용액에 팔라듐 테트라키스(트라이페닐포스핀)(349 mg, 0.30 mmol)을 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 12시간 동안 교반 환류하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료시키고, 다이클로로메탄을 이용하여 추출한 다음, 용매를 감압 농축시킨 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색의 목적화합물(788 mg, 40%)을 얻었다.

[0112]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  7.53 (d, 2H), 7.26 (s, 4H), 7.01 (d, 2H), 6.62 (d, 2H), 3.80 (s, 6H); MS m/z 326 ( $\text{M}^+$ )

[0113] 단계 2: 2,6-다이플루오로-4,4"-비스(메타아크릴로일옥시)-1,1':4',1"-터어페닐 합성



[0114]

[0115] 2,6-다이플루오로-4,4"-비스메톡시-1,1':4',1"-터어페닐(500 mg, 1.53 mmol)을 다이클로로메탄(10 mL)에 용해시킨 후, 상기 혼합용액을 -78 °C로 냉각시킨 다음, 다이클로로메탄(10 mL)에 희석한 트리브로모보란(1.54 g, 6.13 mmol)을 천천히 적가했다. 동일한 온도에서 20분 동안 교반한 후, 실온으로 승온시키고 4시간 동안 더 교반하였다. 상기 반응용액에 메탄올을 가해 과량의 트리브로모보란을 분해하고, 과량의 증류수를 넣어 생성되는 침전물을 필터하고, 증류수로 세척하였다. 상기에서 얻어진 화합물을 진공오븐에서 건조시킨 후, 다이클로로메탄(50 mL)에 용해시키고, 트라이에틸아민(2 mL), N,N-다이메틸아미노피리딘(187 mg, 1.53 mmol) 및 메타아크릴로일 클로라이드(400 mg, 3.83 mmol)를 적가한 다음, 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응용액에 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료하고, 3 N 염산으로 산성화(pH 2-3)하였다. 다음으로, 다이클로로메탄으로 추출하고 용매를 감압 농축시킨 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체의 목적화합물(566 mg, 85%)을 얻었다.

[0116]  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.70 (d, 2H), 7.24-7.30 (m, 6H), 7.17 (d, 2H), 6.51 (m, 2H), 6.15 (m, 2H), 2.10 (s, 6H); MS m/z 434 ( $\text{M}^+$ ).

[0117] <실험예 1> 본 발명에 따른 중합성 메조겐 화합물의 호스트 액정과 의 용해성 평가

[0118] 본 발명의 불소기가 도입된 중합성 메조겐 화합물의 호스트 액정과 용해성을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험



을 수행하였다.

[0119] 구체적으로, 실온에서 용해성을 평가하기 위해 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 중합성 메조겐 화합물 각각 0.5 중량%를 수직 배향용 호스트 액정(MLC-6608, Merck사)에 섞어 교반한 후, 실온에서 1시간 동안 방치한 후 육안으로 관찰하였다. 또한, 저온에서 용해성을 평가하기 위해 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 중합성 메조겐 화합물 각각 0.5 중량%를 수직 배향용 액정(MLC-6608, Merck사)에 섞어 교반한 후, -30 ℃에서 3일 동안 방치 후 변화를 육안으로 관찰하였다. 상기 실시예 1 내지 4의 중합성 메조겐 화합물의 호스트 액정과 의 용해 여부를 촬영하여 도 1에 나타내고, 육안으로 관찰하여 매우 잘 녹을 경우-(◎), 약간 가열시 녹을 경우-(○) 및 녹지 않을 경우-(X)으로 표시하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0120] 도 1은 실시예 1 내지 4의 중합성 메조겐 화합물을 수직 배향형 호스트 액정인 MLC-6608(Merck사)에 용해시킨 후 촬영한 이미지이다.

표 1

구분	실온	저온
실시예 1	◎	◎
실시예 2	○	○
실시예 3	◎	◎
실시예 4	◎	◎



[0122] 상기 표 1 및 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 불소기가 도입된 중합성 메조겐 화합물은 실온 및 -30 ℃에서 호스트 액정에서 용해성이 현저하게 우수하다는 것을 알 수 있었다. 실시예 2의 중합성 메조겐 화합물은 다른 실시예의 중합성 메조겐 화합물보다는 용해성이 낮으나, 약간의 가열을 가하면 다른 실시예의 중합성 메조겐 화합물과 유사한 용해성을 갖는다.

[0123] 이로부터, 본 발명의 실시예 1 내지 4의 중합성 메조겐 화합물은 비대칭 불소기의 도입으로 인해 수직 배향형 호스트 액정에 우수한 용해성을 가짐을 알 수 있다.

[0124] 따라서, 본 발명의 불소기를 도입한 중합성 메조겐 화합물은 호스트 액정에 대해 용해도가 현저하게 우수하므로, 호스트 액정의 경사를 제어하는 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
실온				
가열후				
-30°C 3일 후	