



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0040692
(43) 공개일자 2011년04월20일

- (51) Int. Cl.
C09K 19/34 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-0098288
(22) 출원일자 2010년10월08일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
JP-P-2009-236113 2009년10월13일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인
잇쏘 가부시끼가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 3반 23고
잇쏘 세끼유 가가꾸 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
- (72) 발명자
오오츠키 다이스케
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노1 잇쏘 세끼유 가가꾸 가부시끼가이샤 고이켄큐쇼 나이
이나가키 준이치
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노1 잇쏘 세끼유 가가꾸 가부시끼가이샤 고이켄큐쇼 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

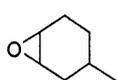
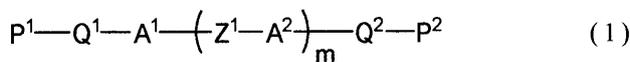
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 중합성 액정 화합물 그리고 그 중합체

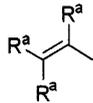
(57) 요약

(과제) 본 발명의 주목적은 광범위한 액정상을 갖고, 다른 중합성 액정 화합물과의 우수한 상용성을 나타내고, 유기 용매에 대한 용해도가 높고, 공기 중에 있어서도 열 및 광에 의해 중합할 수 있는 중합성 액정 화합물을 제공하는 것이다.

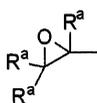
(해결 수단) 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물.



(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

A^1 및 A^2 는 고리형기이고, Z^1 은 결합기이고, m 은 0 ~ 5 의 정수이고, P^1 은 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이고, Q^1 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, P^2 는 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기, 수소, 불소, 염소, -CN, -CF₃, -OCF₃, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고, Q^2 는 P^2 가 중합성기일 때 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고, P^2 가 중합성기가 아닐 때에는 단결합이다. 그리고, 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 는 수소, 할로젠 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬이다.

(30) 우선권주장

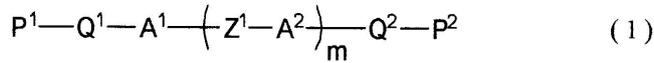
JP-P-2010-116178 2010년05월20일 일본(JP)

JP-P-2010-198817 2010년09월06일 일본(JP)

특허청구의 범위

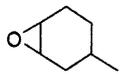
청구항 1

식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물 :

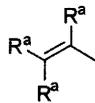


여기에, A¹ 및 A² 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고 ;

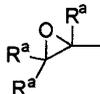
이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서, 임의의 수소는 불소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시, 하이드록시, 포르밀, 아세톡시, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고 ; Z¹ 은 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-COO-, -C≡C-COO-, -OCO-C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CONH-, -NHCO-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C- 이고 ; m 은 0 ~ 5 의 정수이고 ; m 이 2 이상일 때, 고리 A² 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고, Z¹ 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고 ; P¹ 은 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이고 ; Q¹ 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고 ; P² 는 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기, 수소, 불소, 염소, 시아노, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고 ; Q² 는 P² 가 중합성기일 때 Q¹ 과 동일하게 정의되는 기이고, P² 가 중합성기가 아닐 때에는 단결합이다.



(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(여기에, R^a 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

A¹ 및 A² 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되는 중합성 액정 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

A¹ 및 A² 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서 임의의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고 ; Z¹ 은 단결합, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -CH₂CH₂-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂- 또는 -C≡C- 이고 ; m 은 1 ~ 3 의 정수이고 ; P² 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고 ; Q¹ 이 -COO-, -OCO- 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고 ;

P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고;

식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸인 중합성 액정 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고;

P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고;

식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸인 중합성 액정 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이고; Q^1 및 Q^2 가 독립적으로 $-COO-$, $-OCO-$, 또는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌인 중합성 액정 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고; Q^2 가 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고; 식 (2-2) 에 있어서의 R^a 가 수소인 중합성 액정 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-3) 으로 나타내는 중합성기이고; Q^1 및 Q^2 가 독립적으로 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고; 식 (2-3) 에 있어서의 R^a

가 수소인 중합성 액정 화합물.

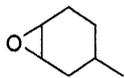
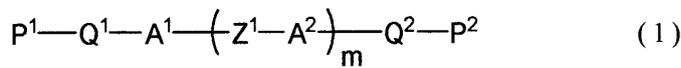
청구항 8

제 1 항에 있어서,

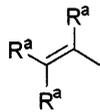
A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기이고; Q^1 및 Q^2 가 독립적으로 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌 이고, 이 알킬렌 중의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고; 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 메틸 또는 에틸인 중합성 액정 화합물.

청구항 9

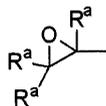
식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 적어도 하나와, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 중합성 액정 조성물 :



(2-1)



(2-2)

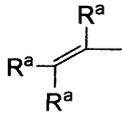
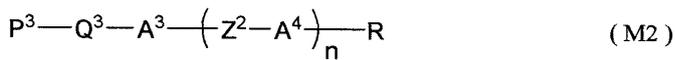
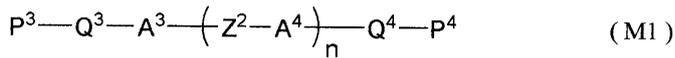


(2-3)

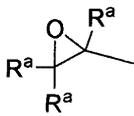


(2-4)

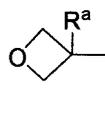
여기에, A^1 및 A^2 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고; 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서, 임의의 수소는 불소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시, 하이드록시, 포르밀, 아세톡시, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^1 은 단결합, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-OCO-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-COO-$, $-C\equiv C-COO-$, $-OCO-C\equiv C-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2CH_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=CH-$, $-CF=CF-$ 또는 $-C\equiv C-$ 이고; m 은 0 ~ 5 의 정수이고; m 이 2 이상일 때, 고리 A^2 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고, Z^1 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고; P^1 은 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이고; Q^1 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 되고; P^2 는 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기, 수소, 불소, 시아노, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고; Q^2 는 P^2 가 중합성기일 때 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고, P^2 가 중합성기가 아닐 때에는 단결합이고 :



(2-2)



(2-3)



(2-4)

여기에, A^3 및 A^4 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 플루오렌-2,7-디일 또는 1,3-디옥산-2,5-디일이고; 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서, 임의의 수소는 불소 또는 염소로 치환되어도 되고, 그리고 임의의 수소는 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시, 하이드록시, 포르밀, 아세톡시, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 디플루오로메틸, 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^2 는 독립적으로 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-COO-, -CH≡CH-COO-, -OCO-CH≡CH-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CONH-, -NHCO-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF-, 또는 -C≡C- 이고; n 은 0 ~ 5 의 정수이고; n 이 2 이상일 때, 고리 A^4 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고, Z^2 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고; Q^3 및 Q^4 는 독립적으로 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고; R 은 불소, 시아노, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고; P^3 및 P^4 는 독립적으로 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고, 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬이다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

식 (1) 에 있어서, A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 또는 플루오렌-2,7-디일이고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서 임의의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -CH₂CH₂-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂- 또는 -C≡C- 이고; m 이 1 ~ 3 의 정수이고; P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 -COO-, -OCO- 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 -CH₂- 가 -O- 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고;

식 (M1) 및 식 (M2) 에 있어서, A^3 및 A^4 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌 에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^2 가 독립적으로 단결합, -O-, -COO-, 또는 -OCO- 이고; n 이 1 ~ 3 의 정수이고; Q^3 및 Q^4 가 독립적으로 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는

-OCO- 로 치환되어도 되고 ; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고 :

그리고, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 비율이 5 ~ 95 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 5 ~ 95 중량% 인 중합성 액정 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

식 (1) 에 있어서, A¹ 및 A² 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고 ; Z¹ 이 단결합, -COO- 또는 -OCO- 이고 ; m 이 1 또는 2 이고 ; P² 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고 ; Q¹ 이 -COO-, -OCO- 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는 -OCO- 로 치환되어도 되고 ; P² 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q² 는 임의의 -CH₂- 가 -O- 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고 ; P² 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q² 는 Q¹ 과 동일하게 정의되는 기이고 ; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고 :

식 (M1) 및 식 (M2) 에 있어서, A³ 및 A⁴ 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고 ; Z² 가 독립적으로 단결합, -O-, -COO- 또는 -OCO- 이고 ; n 이 1 또는 2 이고 ; Q³ 및 Q⁴ 가 독립적으로 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는 -OCO- 로 치환되어도 되고 ; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고 :

그리고, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 비율이 10 ~ 90 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 10 ~ 90 중량% 인 중합성 액정 조성물.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 화합물의 비율이 30 ~ 80 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 20 ~ 70 중량% 인 중합성 액정 조성물.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 비율이 40 ~ 70 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 30 ~ 60 중량% 인 중합성 액정 조성물.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

다른 중합성 화합물을 추가로 함유하는 중합성 액정 조성물.

청구항 15

제 9 항에 있어서,
중합성 광학 활성 화합물을 추가로 함유하는 중합성 액정 조성물.

청구항 16

제 9 항에 있어서,
비중합성 액정성 화합물을 추가로 함유하는 중합성 액정 조성물.

청구항 17

제 9 항에 있어서,
비중합성 광학 활성 화합물을 추가로 함유하는 중합성 액정 조성물.

청구항 18

제 1 항에 기재된 화합물의 적어도 하나를 중합시켜 얻어지는 중합체를 함유하는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 19

제 9 항에 기재된 중합성 액정 조성물을 중합시켜 얻어지는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 20

제 18 항에 있어서,
A 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 21

제 19 항에 있어서,
A 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 22

제 18 항에 있어서,
C 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 23

제 19 항에 있어서,
C 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 24

제 18 항에 있어서,
네거티브 C 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 25

제 19 항에 있어서,
네거티브 C 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 26

제 18 항에 있어서,

0 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 27

제 19 항에 있어서,

0 플레이트의 광학 특성을 갖는 광학 이방성을 갖는 필름.

청구항 28

제 18 항에 기재된 광학 이방성을 갖는 필름을 함유하는 액정 표시 소자.

청구항 29

제 19 항에 기재된 광학 이방성을 갖는 필름을 함유하는 액정 표시 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 시클로헥센옥사이드 부위를 중합성기로서 갖는 액정 화합물, 그 중합체, 및 광학 이방성을 갖는 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 편광판, 위상차판 등의 광학 이방성체에 중합성 액정 화합물이 이용되고 있다. 이 화합물이 액정 상태에 있어서 광학 이방성을 나타내고, 중합에 의해 이 상태의 액정 분자가 고정화되기 때문이다. 광학 이방성을 갖는 중합체에 필요한 광학적 특성은 목적에 따라 상이하므로, 목적에 있던 특성을 갖는 화합물이 필요하다. 이와 같은 목적으로 사용되는 화합물은, 상기 광학 이방성에 추가로 중합체에 관한 특성도 중요하다. 이 중합성 액정 화합물 (조성물) 및 그 중합체에 필요한 특성은, 상용성, 용해도, 투명점, 도포성, 중합 속도, 투명성, 용점, 결정화도, 유리 전이점, 수축성, 투수도, 흡수도, 기계적 강도, 내약품성, 내열성 등이다.

[0003] 중합성 액정 화합물 중에서도, 중합성기로서 아크릴로일옥시기를 갖는 화합물은 이와 같은 목적으로 널리 사용된다 (특허문헌 1 및 2). 이들 아크릴레이트는 반응성이 높고, 또 얻어지는 중합체의 투명성이 높다. 그러나, 중합 양식이 라디칼 중합 반응이기 때문에, 불활성 가스 중에서 반응을 실시하는 것이나, 자외선 조사 에너지를 많이 하는 것 등이 필요하다. 그 때문에, 공기 중에서의 경화에 의한 작업성의 향상이나, 나아가서는 중합체의 내열성, 수축성, 접착성, 밀착성, 기계적 강도 등의 특성의 개량도 요구되고 있다. 또 중합성 액정 화합물 (조성물) 은, 도포성을 조절할 목적에서 유기 용제를 첨가한 잉크로서 사용할 수 있다. 광학 이방성을 갖는 필름을 제조하기 위해서는, 중합성 액정 화합물 (조성물), 광중합 개시제, 계면 활성제 등을 유기 용제에 용해시켜 점도, 레벨링성 등을 조정한 잉크를 조제한다. 이 잉크를 배향 처리한 투명 기관 필름에 도포하고, 용제를 건조시켜, 중합성 액정 화합물 (조성물) 을 배향시킨다. 다음으로 자외선 조사 또는 열에 의해 중합시켜, 배향 상태를 고정화시킨다. 이 공정에서 사용하는 유기 용제에는, 환경에 대한 부하나, 안전성 (변이원성, 독성) 의 관점에서 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등이 바람직하다. 그러나, 비특허문헌 1 및 2 에 개시된 화합물은, 적절한 농도의 잉크를 조제하는 데에, 이와 같은 용제에 대한 용해도가 높지 않다. 또한, 특허문헌 3 ~ 6 의 청구항에는 본 발명의 화합물과 유사한 화합물이 개시되어 있지만, 이들 문헌의 어느 것에도 본 발명의 화합물과 그 효과를 구체적으로 나타내는 기술은 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평7-17910호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평9-316032호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2008-239567호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2008-110948호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2008-239569호

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2010-083781호

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Polymer Chemistry, 1993, 31(9), 2249-60.

(비특허문헌 0002) Polymer, 1994, 35(3), 622-9.

발명의 내용

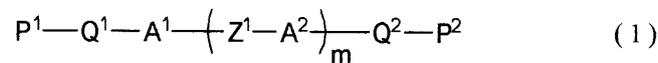
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 제 1 목적은 실온을 중심으로 한 넓은 온도 범위의 액정상을 갖고, 다른 중합성 액정 화합물과의 우수한 상용성을 나타내고, 유기 용매에 대한 용해도가 높고, 공기 중에 있어서도 열 및 광에 의해 중합할 수 있는 중합성 액정 화합물을 제공하는 것이다. 제 2 목적은 투명성, 기계적 강도, 수축성, 투수도, 흡수도, 융점, 유리 전이점, 투명점, 내약품성, 내열성 등 중, 복수의 우수한 특성을 갖는 광학 이방성을 나타내는 중합체를 제공하는 것이다. 제 3 목적은 이 광학 이방성을 나타내는 중합체를 함유하는 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 중합성 액정 화합물은 다음의 [1] 항에 나타난다.

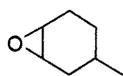
[0008] [1] 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물 :



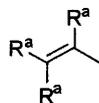
[0009]

[0010] 여기에, A¹ 및 A² 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고 ;

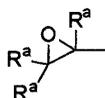
[0011] 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서, 임의의 수소는 불소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시, 하이드록시, 포르밀, 아세톡시, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고 ; Z¹ 은 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-COO-, -C≡C-COO-, -OCO-C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CONH-, -NHCO-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C- 이고 ; m 은 0 ~ 5 의 정수이고 ; m 이 2 이상일 때, 고리 A² 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고, Z¹ 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고 ; P¹ 은 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이고 ; Q¹ 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고 ; P² 는 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기, 수소, 불소, 염소, 시아노, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고 ; Q² 는 P² 가 중합성기일 때 Q¹ 과 동일하게 정의되는 기이고, P² 가 중합성기가 아닐 때에는 단결합이다.



(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

[0012]

[0013] (여기에, R^a 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬이다.)

발명의 효과

[0014] 본 발명의 중합성 액정 화합물은, 실온을 중심으로 한 광범위한 액정상을 갖고, 다른 중합성 액정 화합물과의 우수한 상용성을 나타내고, 유기 용매에 대한 용해도가 높고, 실온에서 중합하고, 공기 중에서도 중합하고, 열에 의해 중합하고, 중합하기 쉽고, 화학적으로 안정적이며, 무색인 것 등의 특성에 있어서 복수의 특성을 충족시킨다. 특히 잉크로서 사용할 때에 안전성이 높은 용제에 대한 용해도가 우수한 점을 들 수 있다. 또, 이 중합성 액정 화합물을 원료로서 사용하여 얻어지는 중합체는, 적절한 광학 이방성을 갖고, 지지 기판으로부터 잘 박리되지 않고, 충분한 경도를 갖고, 무색 투명하고, 내열성이 높고, 내후성이 우수하며, 광 탄성이 작은 것 등의 특성에 있어서 복수의 특성을 충족시킨다. 따라서, 본 발명의 중합체는, 예를 들어 액정 표시 소자의 구성 요소인 위상차판, 편광 소자, 반사 방지막, 선택 반사막, 휘도 향상 필름, 시야각 보상막에 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 먼저 본 발명에서 사용하는 용어에 대해 설명한다. 용어 「액정성」의 의미는, 액정상을 갖는 것 만에 한정되지 않는다. 그 자체는 액정상을 갖지 않아도, 다른 액정 화합물과 혼합했을 때에, 액정 조성물의 성분으로서 사용할 수 있는 특성도, 액정성의 의미에 포함된다. 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물을 화합물 (1) 로 표기하는 경우가 있다. 다른 식으로 나타내는 화합물에 대해서도 동일하게 약칭하는 경우가 있다.

화학식의 기호에 대해 설명할 때에 사용하는 용어 「임의의」는, 「원소 (또는 관능기) 의 위치뿐만 아니라 그 수에 있어서도 자유롭게 선택할 수 있는 것」을 의미한다. 그리고 예를 들어, 「임의의 A 가 B, C, D 또는 E 로 치환되어도 된다」라는 표현은, 1 개의 A 는 B, C 및 D 의 어느 하나로 치환되어도 되고, A 의 임의의 2 개는, B, C 또는 D 의 2 개로 치환되어도 되고, 그리고 A 의 임의의 2 개는, B 와 C, B 와 D, 또는 C 와 D 로 치환되어도 된다. 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 된다고 할 때, 결과적으로 결합기 $-O-O-$ 가 발생하는 치환은 포함되지 않는다. 또한, 실시예에 있어서는, 전자 천칭의 표시 데이터를 질량 단위인 g (그램) 을 사용하여 나타내었다. 중량% 나 중량부는 이와 같은 수치에 기초하는 데이터이다.

[0016] 본 발명은 상기 [1] 항과 하기의 [2] ~ [29] 항으로 구성된다.

[0017] [2] A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로 메틸로 치환되어도 되는, [1] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.

[0018] [3] Z^1 이 단결합, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-COO-$, $-CH_2CH_2-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-OCO-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 이고; 그리고, m 이 1 ~ 3 의 정수인, [1] 항 또는 [2] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.

[0019] [4] Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 인, [1] 항 또는 [2] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.

[0020] [5] P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 되고;

[0021] P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기인, [1] ~ [4] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 화합물.

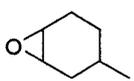
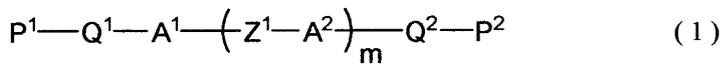
[0022] [6] P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고;

- [0023] P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기인, [1] ~ [4] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 화합물.
- [0024] [7] 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸인, [1] ~ [6] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 화합물.
- [0025] [8] A^1 및 A^2 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서 임의의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^1 은 단결합, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-COO-$, $-CH_2CH_2-COO-$, $-OCO-CH=CH-$, $-OCO-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 또는 $-C \equiv C-$ 이고; m 은 1 ~ 3 의 정수이고; P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C \equiv C-$ 로 치환되어도 되고;
- [0026] P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸인, [1] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.
- [0027] [9] A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고;
- [0028] P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고;
- [0029] 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸인, [1] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.
- [0030] [10] A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이고; Q^1 및 Q^2 가 독립적으로 $-COO-$, $-OCO-$, 또는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌인, [1] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.
- [0031] [11] A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되고; Q^2 가 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고; 식 (2-2) 에 있어서의 R^a 가 수소인, [1] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.
- [0032] [12] A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 이고; m 이 1 또는 2

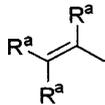
이고; P² 가 식 (2-3) 으로 나타내는 중합성기이고; Q¹ 및 Q² 가 독립적으로 -COO-, -OCO- 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는 -OCO- 로 치환되어도 되고; 식 (2-3) 에 있어서의 R^a 가 수소인, [1] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.

[0033] [13] A¹ 및 A² 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z¹ 이 단결합, -COO- 또는 -OCO- 이고; m 이 1 또는 2 이고; P² 가 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기이고; Q¹ 및 Q² 가 독립적으로 -COO-, -OCO- 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는 -OCO- 로 치환되어도 되고; 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 메틸 또는 에틸인, [1] 항에 기재된 중합성 액정 화합물.

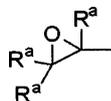
[0034] [14] 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 적어도 하나와, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유하는 중합성 액정 조성물:



(2-1)



(2-2)



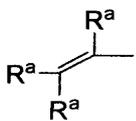
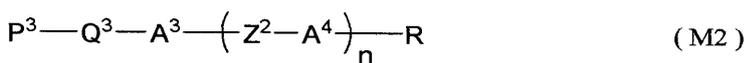
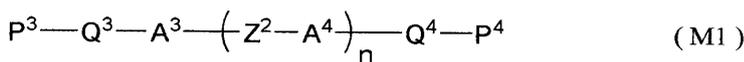
(2-3)



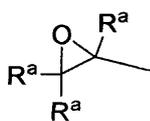
(2-4)

[0035]

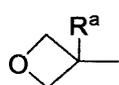
[0036] 여기에, A¹ 및 A² 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이고; 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서, 임의의 수소는 불소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시, 하이드록시, 포르밀, 아세톡시, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z¹ 은 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-COO-, -C≡C-COO-, -OCO-C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CONH-, -NHCO-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C- 이고; m 은 0 ~ 5 의 정수이고; m 이 2 이상일 때, 고리 A² 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고, Z¹ 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고; P¹ 은 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이고; Q¹ 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고; P² 는 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기, 수소, 불소, 시아노, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고; Q² 는, P² 가 중합성기일 때 Q¹ 과 동일하게 정의되는 기이고, P² 가 중합성기가 아닐 때에는 단결합이고:



(2-2)



(2-3)



(2-4)

[0037]

[0038] 여기에, A^3 및 A^4 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 플루오렌-2,7-디일 또는 1,3-디옥산-2,5-디일이고; 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서, 임의의 수소는 불소 또는 염소로 치환되어도 되고, 그리고 임의의 수소는 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시, 하이드록시, 포르밀, 아세톡시, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 디플루오로메틸, 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^2 는 독립적으로 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-COO-, -C≡C-COO-, -OCO-C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CONH-, -NHCO-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF-, 또는 -C≡C- 이고; n 은 0 ~ 5 의 정수이고; n 이 2 이상일 때, 고리 A^4 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고, Z^2 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고; Q^3 및 Q^4 는 독립적으로 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고; R 은 불소, 시아노, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고; P^3 및 P^4 는 독립적으로 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고, 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬이다.

[0039] [15] 식 (1) 에 있어서, A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 또는 플루오렌-2,7-디일이고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서 임의의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -CH₂CH₂-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂- 또는 -C≡C- 이고; m 이 1 ~ 3 의 정수이고; P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 -COO-, -OCO- 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 -CH₂- 가 -O- 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고:

[0040] 식 (M1) 및 식 (M2) 에 있어서, A^3 및 A^4 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고; Z^2 가 독립적으로 단결합, -O-, -COO-, 또는 -OCO- 이고; n 이 1 ~ 3 의 정수이고; Q^3 및 Q^4 가 독립적으로 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는 -OCO- 로 치환되어도 되고; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고:

[0041] 그리고, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 비율이 5 ~ 95 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 5 ~ 95 중량% 인, [14] 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0042] [16] 식 (1) 에 있어서, A^1 및 A^2 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 되고; Z^1 이 단결합, -COO- 또는 -OCO- 이고; m 이 1 또는 2 이고; P^2 가 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이고; Q^1 이 -COO-, -OCO- 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는 -OCO- 로 치환되어도 되고; P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 임의의 -CH₂- 가 -O- 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고; P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 Q^1 과 동일

하게 정의되는 기이고 ; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고 :

[0043] 식 (M1) 및 식 (M2) 에 있어서, A^3 및 A^4 가 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌이고, 이 1,4-페닐렌 에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 되고 ; Z^2 가 독립 적으로 단결합, -O-, -COO- 또는 -OCO- 이고 ; n 이 1 또는 2 이고 ; Q^3 및 Q^4 가 독립적으로 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 는 -O-, -COO- 또는 -OCO- 로 치환되어도 되고 ; 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 가 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고 :

[0044] 그리고, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군 에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 비율이 10 ~ 90 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 10 ~ 90 중량 % 인, [14] 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0045] [17] 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 비율이 30 ~ 80 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 20 ~ 70 중량 % 인, [15] ~ [16] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0046] [18] 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물과, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 합계량을 기준으로, 식 (1) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 비율이 40 ~ 70 중량% 이고, 식 (M1) 및 식 (M2) 로 나타내는 중합성 액정 화합물의 군에서 선택되는 화합물의 비율이 30 ~ 60 중량 % 인, [14] ~ [16] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0047] [19] 다른 중합성 액정 화합물을 추가로 함유하는 [14] ~ [18] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0048] [20] 중합성 광학 활성 화합물을 추가로 함유하는 [14] ~ [19] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0049] [21] 비중합성 액정성 화합물을 추가로 함유하는 [14] ~ [20] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0050] [22] 비중합성 광학 활성 화합물을 추가로 함유하는 [14] ~ [21] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 조성물.

[0051] [23] [1] ~ [13] 의 어느 한 항에 기재된 화합물의 적어도 하나를 중합시켜 얻어지는 중합체를 함유하는 광학 이방성을 갖는 필름.

[0052] [24] [14] ~ [22] 의 어느 한 항에 기재된 중합성 액정 조성물을 중합시켜 얻어지는 광학 이방성을 갖는 필름.

[0053] [25] A 플레이트의 광학 특성을 갖는, [23] 항 또는 [24] 항에 기재된 광학 이방성을 갖는 필름.

[0054] [26] C 플레이트의 광학 특성을 갖는, [23] 항 또는 [24] 항에 기재된 광학 이방성을 갖는 필름.

[0055] [27] 네거티브 C 플레이트의 광학 특성을 갖는, [23] 항 또는 [24] 항에 기재된 광학 이방성을 갖는 필름.

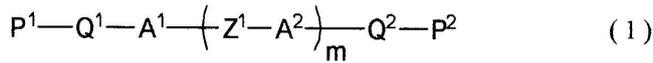
[0056] [28] O 플레이트의 광학 특성을 갖는, [23] 항 또는 [24] 항에 기재된 광학 이방성을 갖는 필름.

[0057] [29] [23] ~ [28] 의 어느 한 항에 기재된 광학 이방성을 갖는 필름을 함유하는 액정 표시 소자.

[0058] 본 발명의 화합물 (1) 은, 통상 사용되는 조건 하에 있어서 물리적 및 화학적으로 매우 안정적이고, 극성 용제 에 대한 용해도가 높은 것을 특징으로 한다. 본 발명의 화합물을 구성하는 고리, 결합기, 측사슬을 적절히 선택하는 것에 의해, 광학 이방성 (Δn) 이나 점도의 높낮이 등의 조정을 적절하게 할 수 있다. 본 발명의 화합물을 구성하는 원자가 그 동위체이어도 동일한 특성을 나타내므로 바람직하게 사용할 수 있다.

[0059] 화합물 (1) 은 중합 양식이 카티온 중합 반응이기 때문에 공기 중 경화가 용이하다. 단관능성 화합물은 치 환기의 선택 자유도가 높으므로, 조성물의 광학 특성 및 용제에 대한 용해도를 제어할 수 있다. 또, 2 관능 성 화합물은 단관능성 화합물에 비해 그 중합체는, 강고한 크로스링크 구조가 얻어지므로, 내열성이 보다 높고, 흡수성, 투수성 및 가스 투과성이 보다 낮고, 기계적 강도 (특히 경도) 가 보다 높다. 또한 시클로헥센옥사 이드 부위를 중합성기에 갖는 화합물은 에폭시 화합물에 비해 안전성 용매에 대한 용해도가 높다는 특징을 갖는 다. 안전성 용매에 대해서는, 예를 들어 PGMEA (폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트) 가 있지만, 이 것에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 본 발명의 중합성 액정 화합물은 식 (1) 로 나타낸다.



[0061]

[0062] A^1 및 A^2 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일 또는 플루오렌-2,7-디일이다. 그리고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서, 임의의 수소는 불소, 염소, 시아노, 메틸, 에틸, 메톡시, 하이드록시, 포르밀, 아세톡시, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 디플루오로메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 된다.

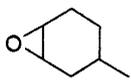
바람직한 A^1 및 A^2 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 또는 플루오렌-2,7-디일이고, 이 1,4-페닐렌 및 플루오렌-2,7-디일에 있어서 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸로 치환되어도 된다. 또한 A^1 및 A^2 는 독립적으로 1,4-시클로헥실렌 또는 1,4-페닐렌인 것이 보다 바람직하고, 이 1,4-페닐렌에 있어서의 임의의 1 개 또는 2 개의 수소는 불소 또는 메틸로 치환되어도 된다. A^1 및 A^2 의 바람직한 예는, 1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,5-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6-디플루오로-1,4-페닐렌, 2-메틸-1,4-페닐렌, 3-메틸-1,4-페닐렌, 및 2,3-디메틸-1,4-페닐렌이다.

[0063] A^1 및 A^2 가 모두 1,4-페닐렌인 경우, 융점이 높고, 투명점이 높아져 액정상의 온도 영역이 넓어지는 경향이 있고, A^1 및 A^2 의 적어도 일방이 1,4-시클로헥실렌인 경우, 액정상의 온도 영역은 좁아지는 경향이 있지만, 광학 이방성이 작아지는 경향이 있다.

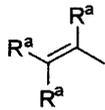
[0064] 결합기 Z^1 은 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -OCO-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-COO-, -C≡C-COO-, -OCO-C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CONH-, -NHCO-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C- 이다. Z^1 이 단결합, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -(CH₂)₄- 인 경우, 화합물 (1) 의 점도가 작아지는 경향이 있다. Z^1 이 -CH=CH- 또는 -CF=CF- 인 경우, 화합물 (1) 의 액정상의 온도 범위가 넓고, 탄성 상수비가 커지는 경향이 있다. 그리고, Z^1 이 -C≡C- 인 경우, 화합물 (1) 을 중합시켜 얻어지는 필름의 광학 이방성이 커지는 경향이 있다.

[0065] m 은 0 ~ 5 의 정수이고, 바람직하게는 1 ~ 3 의 정수이다. 그리고, 특히 바람직한 m 은 1 또는 2 이다. m 이 2 이상일 때, 고리 A^2 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 되고, Z^1 의 임의의 2 개는 동일해도 되고, 또는 상이해도 된다.

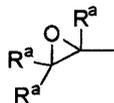
[0066] P^1 은 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기이다. P^2 는 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기, 수소, 불소, 시아노, 트리플루오로메틸, 트리플루오로메톡시, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시이고, 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기인 것이 바람직하다.



(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

[0067]

[0068] 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 에 있어서의 R^a 는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬이고, 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸인 것이 바람직하다. P^1 및 P^2 가 모두 식 (2-1) 로 나타내는 중합성기일 때, 화합물 (1) 의 유기 용제에 대한 용해도가 높아져, 화합물 (1) 을 중합시키는 경우의 중합 속도가 우수한 경향이 있다.

P^2 가 식 (2-3) 일 때 화합물 (1) 을 중합시켜 얻어지는 필름의 경도가 우수한 경향이 있다. P^2 가 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, 화합물 (1) 은 유기 용제에 대한 용해도가 우수하고, 융점이나 투명점이 낮아지는 경향이 있다.

[0069] Q^1 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 된다. Q^1 은 $-COO-$, $-OCO-$ 또는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌인 것이 바람직하고, 이 때, 이 알킬렌 중의 임의의 수소는 불소로 치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 된다. 그리고, Q^1 은 $-COO-$, $-OCO-$, 또는 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 2 ~ 14 의 알킬렌인 것이 보다 바람직하다. 또한, Q^1 이 알킬렌일 때, 분기의 알킬렌보다 직사슬의 알킬렌이 바람직하다.

[0070] Q^2 는 P^2 가 중합성기일 때 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이고, P^2 가 중합성기가 아닐 때에는 단결합이다. Q^2 는 P^2 가 식 (2-2) 로 나타내는 중합성기일 때, 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되고, 임의의 수소가 불소로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌인 것이 바람직하고, 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 14 의 알킬렌인 것이 보다 바람직하다. P^2 가 식 (2-1), 식 (2-3) 또는 식 (2-4) 로 나타내는 중합성기일 때, Q^2 는 상기와 같이 Q^1 과 동일하게 정의되는 기이다. Q^1 및 Q^2 의 알킬렌의 사슬 길이가 길면 화합물 (1) 은 넓은 액정 온도 영역을 나타내는 경향이 있고, 알킬렌 중에 산소를 도입하면, 극성 용체에 대한 용해도가 좋아지는 경향이 있다. Q^1 이 $-COO-$ 일 때, 화합물 (1) 은 높은 액정 온도 영역을 나타내는 경향이 있다.

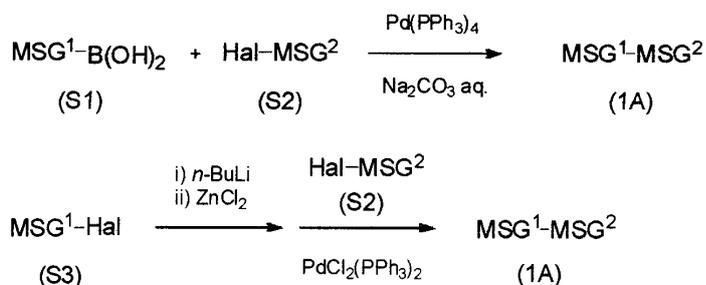
[0071] 이상과 같이, 중합성기, 고리 및 결합기의 종류나, 고리의 수를 적절히 선택 함으로써 목적하는 물성을 갖는 화합물 (1) 을 얻을 수 있다. 화합물 (1) 은, 유기 합성 화학의 수법을 조합함으로써 합성할 수 있다. 출발 물질에 목적하는 말단기, 고리 및 결합기를 도입하는 방법은, 호벤-와일 (Houben-Wyle, Methods of Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart), 오가닉·신세시스 (Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.), 오가닉·리액션즈 (Organic Reactions, John Wiley & Sons Inc.), 컴프리헨시브·오가닉·신세시스 (Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press), 신실험 화학 강좌 (마루젠) 등의 성서에 기재되어 있다. 이하에 나타내는 스킴에 있어서, 특별히 설명하지 않은 기호의 의미는 상기와 같다.

[0072] 결합기 Z^1 의 합성에 대해, 스킴 1 ~ 13 으로 설명한다. 이 스킴에 있어서, MSG^1 및 MSG^2 는 적어도 하나의 고리를 갖는 1 개의 유기기이다. 복수의 MSG^1 (또는 MSG^2) 는 동일하거나 상이해도 된다. 화합물 (1A) ~ (1L) 은 본 발명의 화합물 (1) 에 상당한다.

[0073] <스킴 1> 결합기 Z^1 이 단결합인 화합물

[0074] 하기에 나타내는 바와 같이, 아릴붕산 (S1) 과 공지된 방법으로 합성되는 화합물 (S2) 를, 탄산염 수용액 중, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 등의 촉매의 존재 하에서 반응시킴으로써 화합물 (1A) 를 합성할 수 있다.

이 화합물 (1A) 는, 공지된 방법으로 합성되는 화합물 (S3) 에 *n*-부틸리튬을, 이어서 염화아연을 반응시킨 후, 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐 등의 촉매의 존재 하에서 화합물 (S2) 와 추가로 반응시킴으로써도 합성할 수 있다.

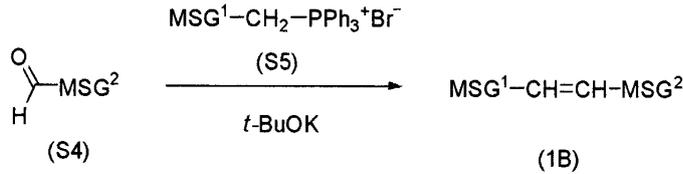


[0075]

[0076] <스킴 2> 결합기 Z^1 이 $-CH=CH-$ 인 화합물

[0077] 하기에 나타내는 바와 같이, 공지된 방법으로 합성되는 포스포늄염 (S5) 에 칼륨-*t*-부톡사이드 등의 염기를 첨가 하여 발생시킨 인일리드, 알데히드 (S4) 에 반응시킴으로써 화합물 (1B) 를 합성할 수 있다. 반응 조건이

나 기질에 따라서는 시스체가 생성되므로, 필요에 따라 공지된 방법에 따라 시스체를 트랜스체로 이성화한다.



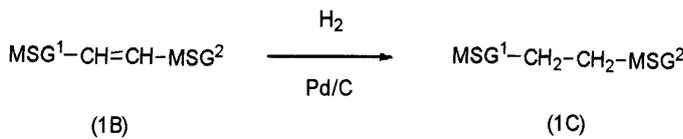
[0078]

[0079]

<스킴 3> 결합기 Z¹ 이 -CH₂CH₂- 인 화합물

[0080]

하기에 나타내는 바와 같이, 화합물 (1B) 를 팔라듐탄소 등의 촉매의 존재 하에서 수소화함으로써, 화합물 (1C) 를 합성할 수 있다.



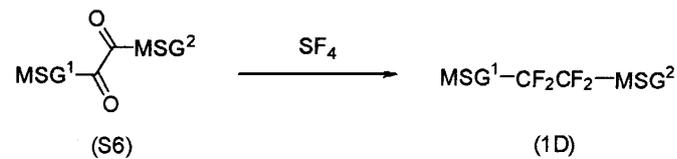
[0081]

[0082]

<스킴 4> 결합기 Z¹ 이 -CF₂CF₂- 인 화합물

[0083]

하기에 나타내는 바와 같이, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414 에 기재된 방법에 따라, 불화 수소 촉매의 존재 하, 디케톤 (S6) 을 4불화황으로 불소화함으로써, -(CF₂)₂- 를 갖는 화합물 (1D) 를 합성할 수 있다.



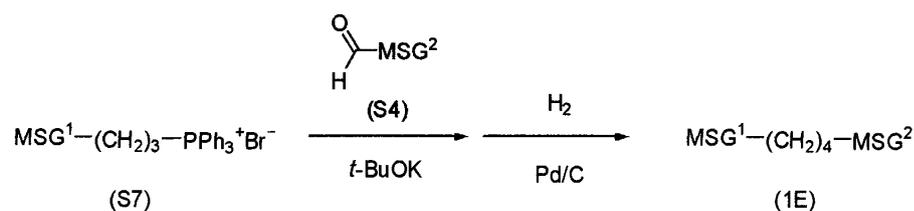
[0084]

[0085]

<스킴 5> 결합기 Z¹ 이 -(CH₂)₄- 인 화합물

[0086]

하기에 나타내는 바와 같이, 스킴 2 의 방법에 따라, 포스포늄염 (S5) 대신에 포스포늄염 (S7) 을 이용하여 -CH₂CH₂-CH=CH- 를 갖는 화합물을 합성하고, 이것을 접촉 수소화함으로써 화합물 (1E) 를 합성할 수 있다.



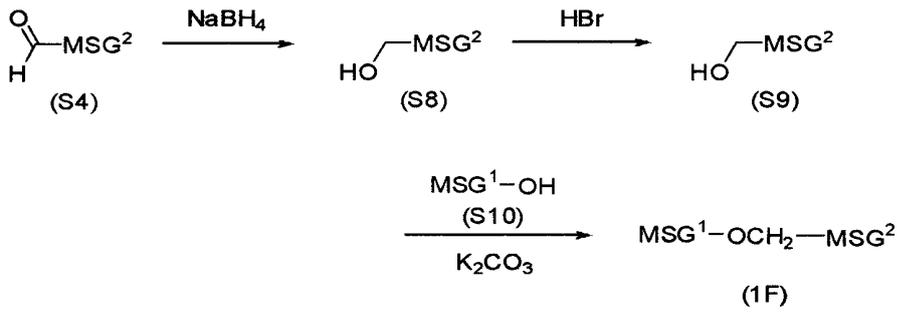
[0087]

[0088]

<스킴 6> 결합기 Z¹ 이 -CH₂O- 또는 -OCH₂- 인 화합물

[0089]

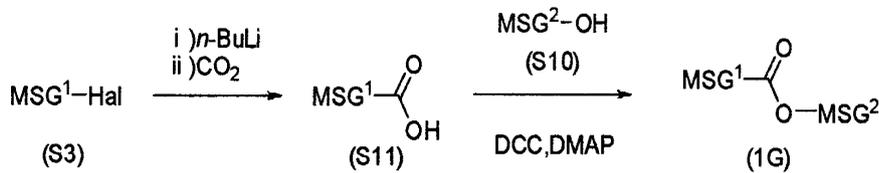
하기에 나타내는 바와 같이, 먼저 화합물 (S4) 를 수소화붕소나트륨 등의 환원제로 환원하여 화합물 (S8) 을 얻는다. 이것을 브롬화수소산 등으로 할로겐화하여 화합물 (S9) 를 얻는다. 이어서, 탄산칼륨 등의 존재 하에서, 화합물 (S9) 를 화합물 (S10) 과 반응시킴으로써 화합물 (1F) 를 합성할 수 있다. 이 방법에 따라 -CH₂O- 를 갖는 화합물도 합성할 수 있다.



[0090]

[0091] <스킴 7> 결합기 Z¹ 이 -COO- 또는 -OCO- 인 화합물

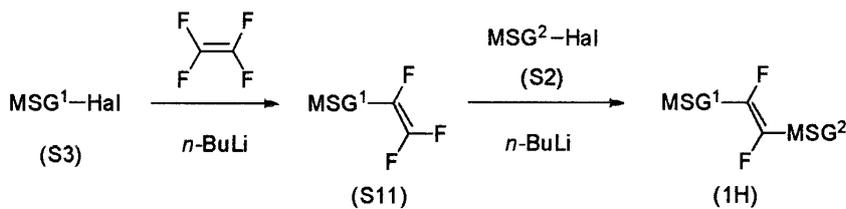
[0092] 하기에 나타내는 바와 같이, 화합물 (S3) 에 n-부틸리튬을, 이어서 이산화탄소를 반응시켜 카르복실산 (S11) 을 얻는다. 화합물 (S11) 과 페놀 (S10) 을 DCC (1,3-디시클로헥실카르보디이미드) 및 DMAP (4-디메틸아미노피리딘) 의 존재 하에서 탈수시킴으로써, -COO- 를 갖는 화합물 (1G) 를 합성할 수 있다. 이 방법에 따라 -OCO- 를 갖는 화합물도 합성할 수 있다. 또, (S11) 에 염화티오닐 또는 옥살릴클로라이드 등을 작용시켜, 산클로라이드 화합물로 유도하고, 피리딘 또는 트리에틸아민 등의 염기 존재 하, (S10) 을 작용시킴으로써 (1G) 를 합성할 수도 있다.



[0093]

[0094] <스킴 8> 결합기 Z¹ 이 -CF=CF- 인 화합물

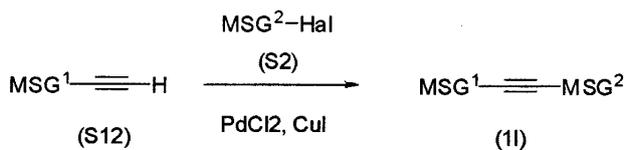
[0095] 하기에 나타내는 바와 같이, 먼저 화합물 (S3) 을 n-부틸리튬으로 처리한 후, 테트라플루오로에틸렌을 반응시켜 화합물 (S11) 을 얻는다. 이어서, 화합물 (S11) 을 n-부틸리튬으로 처리한 후, 화합물 (S11) 과 반응시킴으로써 화합물 (1H) 를 합성할 수 있다. 반응 조건을 선택함으로써, 시스체의 화합물 (1H) 를 제조할 수도 있다.



[0096]

[0097] <스킴 9> 결합기 Z¹ 이 -C≡C- 인 화합물

[0098] 하기에 나타내는 바와 같이, 디클로로팔라듐 및 할로젠화구리의 촉매 존재 하, 화합물 (S12) 를 화합물 (S2) 와 반응시킴으로써, 화합물 (1I) 를 합성할 수 있다.

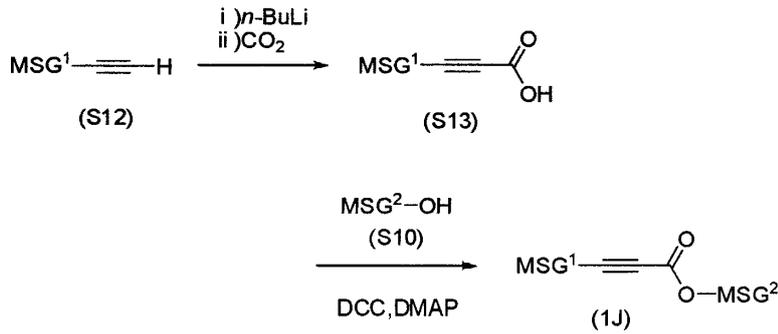


[0099]

[0100] <스킴 10> 결합기 Z¹ 이 -C≡C-COO- 인 화합물

[0101] 하기에 나타내는 바와 같이, 먼저 화합물 (S12) 를 n-부틸리튬으로 리튬화한 후, 이산화탄소를 작용시켜 카르복실산 (S13) 을 얻는다. 이어서, 카르복실산 (S13) 과 페놀 (S10) 을, DCC 및 DMAP 의 존재 하에서 탈수시킴으로써, -C≡C-COO- 를 갖는 화합물 (J) 를 합성할 수 있다. 이 방법에 따라 -OCO-C≡C- 를 갖는 화합물

도 합성할 수 있다. 또, 스킴 7 에 있어서 (S11) 에서 (1G) 로 유도한 바와 같이, 산클로라이드 화합물 경유로 (1J) 를 합성할 수도 있다.



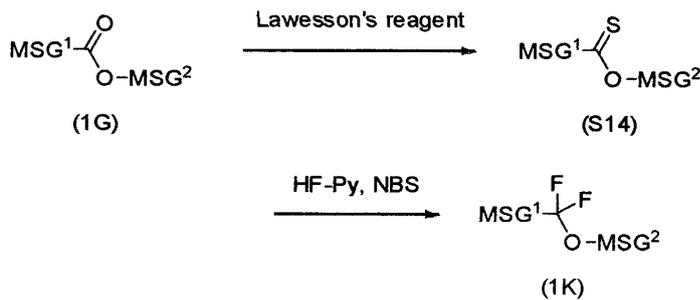
[0102]

[0103]

<스킴 11> 결합기 Z¹ 이 -CF₂O- 또는 -OCF₂- 인 화합물

[0104]

하기에 나타내는 바와 같이, 먼저 화합물 (1G) 를 로손 시약 등의 황화제로 처리하여 화합물 (S14) 를 얻는다. 이어서, 불화수소피리딘 착물 및 NBS (N-브로모숙신이미드) 를 사용하여 화합물 (S14) 를 불소화함으로써, -CF₂O- 를 갖는 화합물 (1K) 를 합성할 수 있다. 또, 화합물 (S14) 를 (디에틸아미노)술포트리플루오리드 (DAST) 로 불소화함으로써도 화합물 (1K) 를 합성할 수 있다. 이 방법에 따라 -OCF₂- 를 갖는 화합물도 합성할 수 있다. P. Kirsch et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480. 에 기재된 방법에 따라, 이들의 결합기를 생성시킬 수도 있다.



[0105]

[0106]

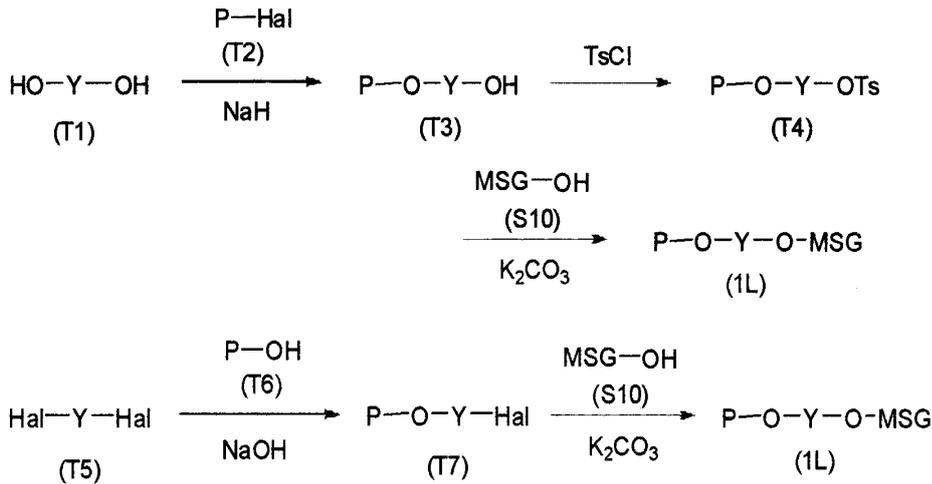
중합성기의 도입 방법에 있어서, 스킴 12 및 13 으로 설명한다. 이들 스킴에 있어서, MSG 는 적어도 하나의 고리를 갖는 1 개의 유기기이다. 복수의 MSG 는 동일하거나 상이해도 된다. Y 는 탄소수 1 ~ 21 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 가 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 된다. 그리고, P 는 상기 식 (2-1) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 중합성기이다. 화합물 (1L) 은, 본 발명의 화합물 (1) 에 상당한다.

[0107]

<스킴 12> 중합성기로부터 도입하는 경우

[0108]

하기에 나타내는 바와 같이, 디올 (T1) 과 공지된 방법으로 합성되는 화합물 (T2) 를 수소화나트륨 등의 염기를 사용하여 반응시킴으로써 모노에테르체 (T3) 을 합성한다. 이것을 p-톨루엔술포산클로라이드 등으로 토실화하여 (T4) 를 얻는다. 이어서 탄산칼륨 등의 염기를 사용하여 토실레이트 (T4) 와 (S10) 을 반응시킴으로써 화합물 (1L) 을 합성할 수 있다. 이 화합물은, 공지된 방법으로 합성되는 화합물 (T5) 와 중합성기의 알코올체 (T6) 을 수산화나트륨 등의 염기를 사용하여 반응시킴으로써 모노에테르체 (T7) 을 얻고, 이어서 탄산칼륨 등의 염기를 사용하여 모노에테르 유도체 (T7) 과 (S10) 을 반응시킴으로써도 합성할 수 있다.



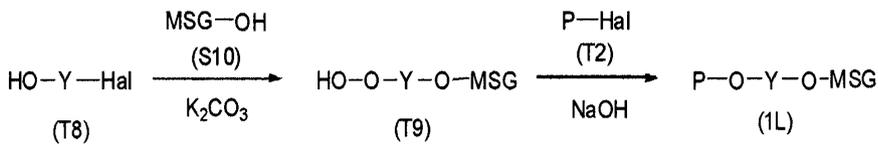
[0109]

[0110]

<스킴 13> 중합성기를 나중에 도입하는 경우

[0111]

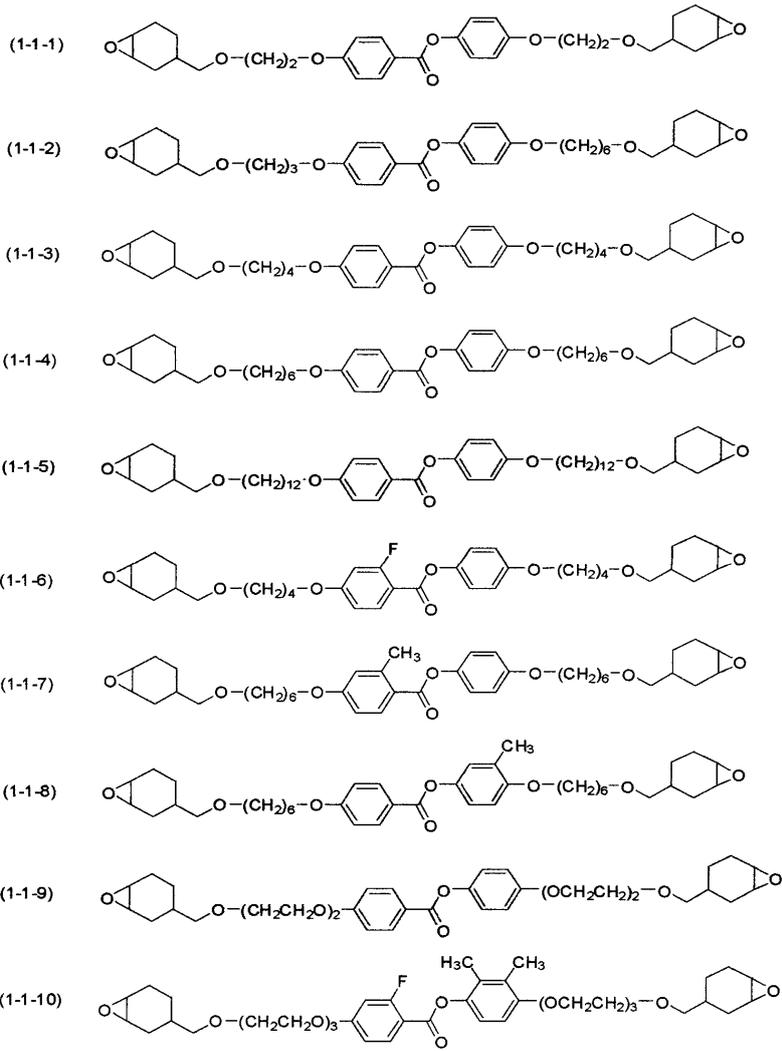
하기에 나타내는 바와 같이, (S10) 과 공지된 방법으로 합성되는 화합물 (T8) 을 탄산칼륨 등의 염기를 사용하여 반응시킴으로써, 모노에테르체 (T9) 를 합성할 수 있다. 이어서 모노에테르체 (T9) 와 (T2) 를 수산화나트륨 등의 염기를 사용하여 반응시킴으로써 화합물 (1L) 을 합성할 수 있다.



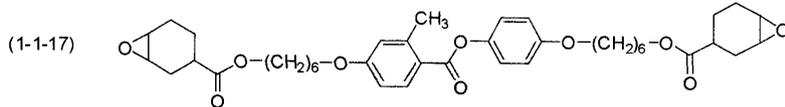
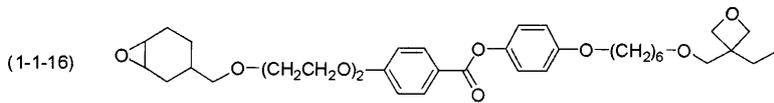
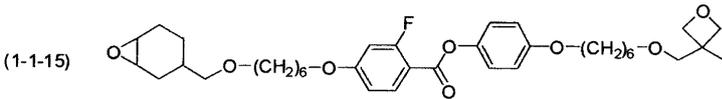
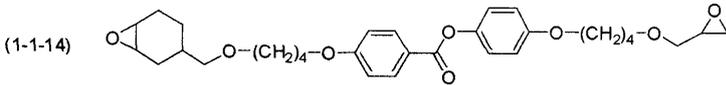
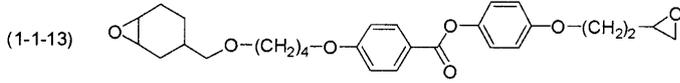
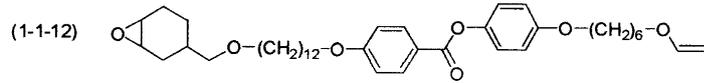
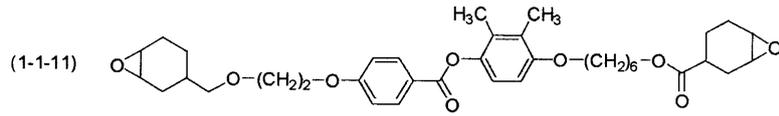
[0112]

[0113]

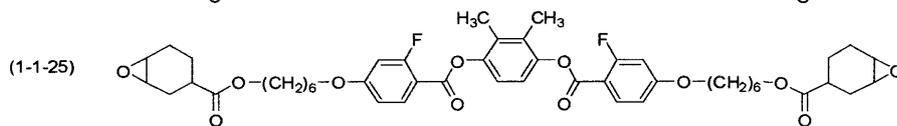
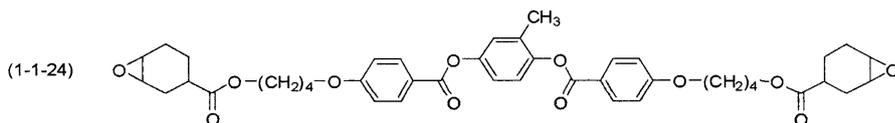
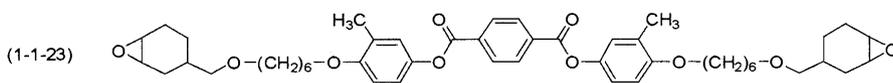
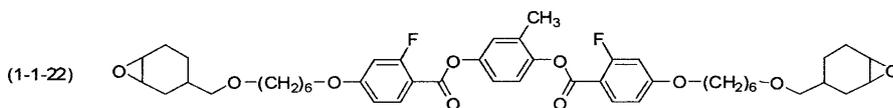
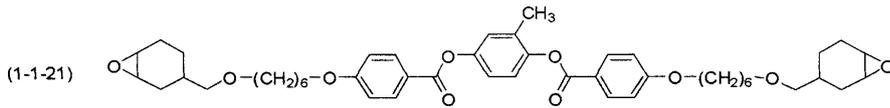
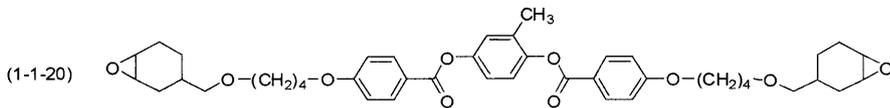
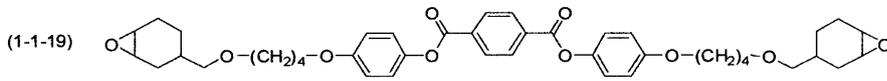
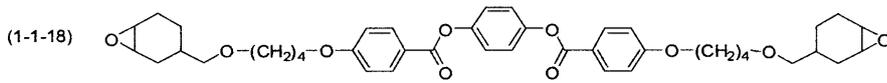
화합물 (1) 은 상기 방법을 적절히 조합함으로써 합성할 수 있는데, 상기 방법에 반드시 제한되지 않는다. 상기와 같은 방법으로 합성되는 화합물의 예를 이하에 나타낸다. 또한, 상기와 같이 하여 합성된 화합물의 구조는, 예를 들어 프로톤 NMR 스펙트럼에 의해 확인할 수 있다.



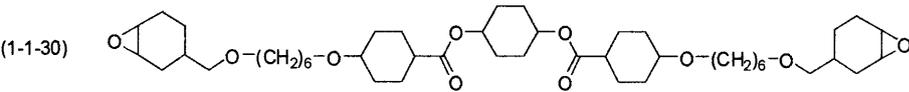
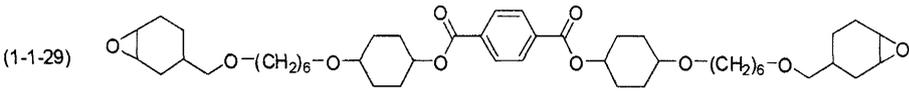
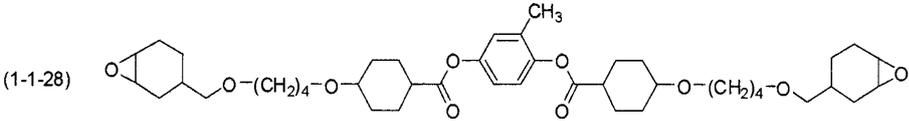
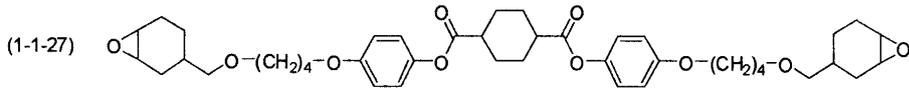
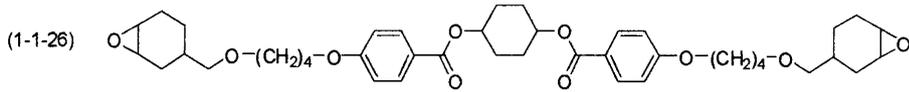
[0114]



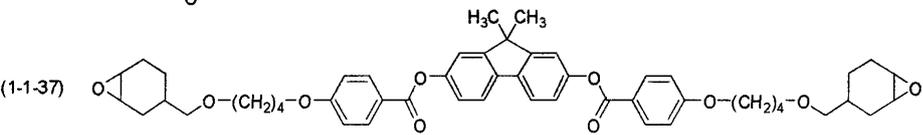
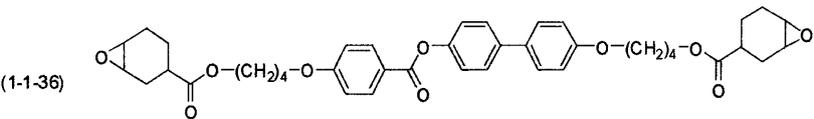
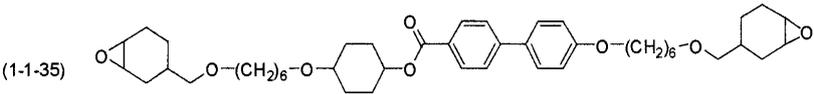
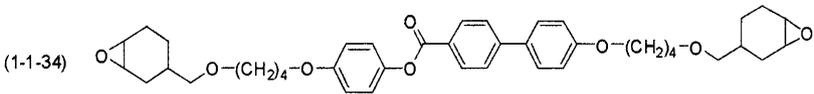
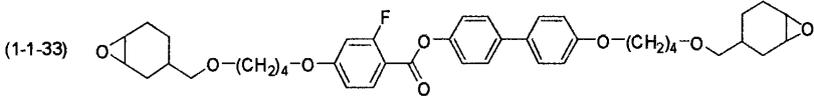
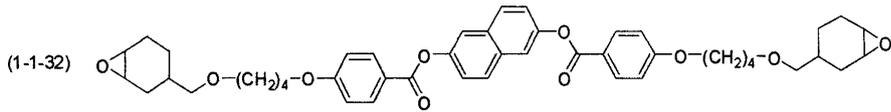
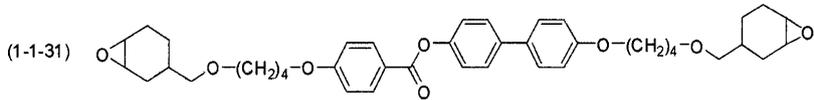
[0115]



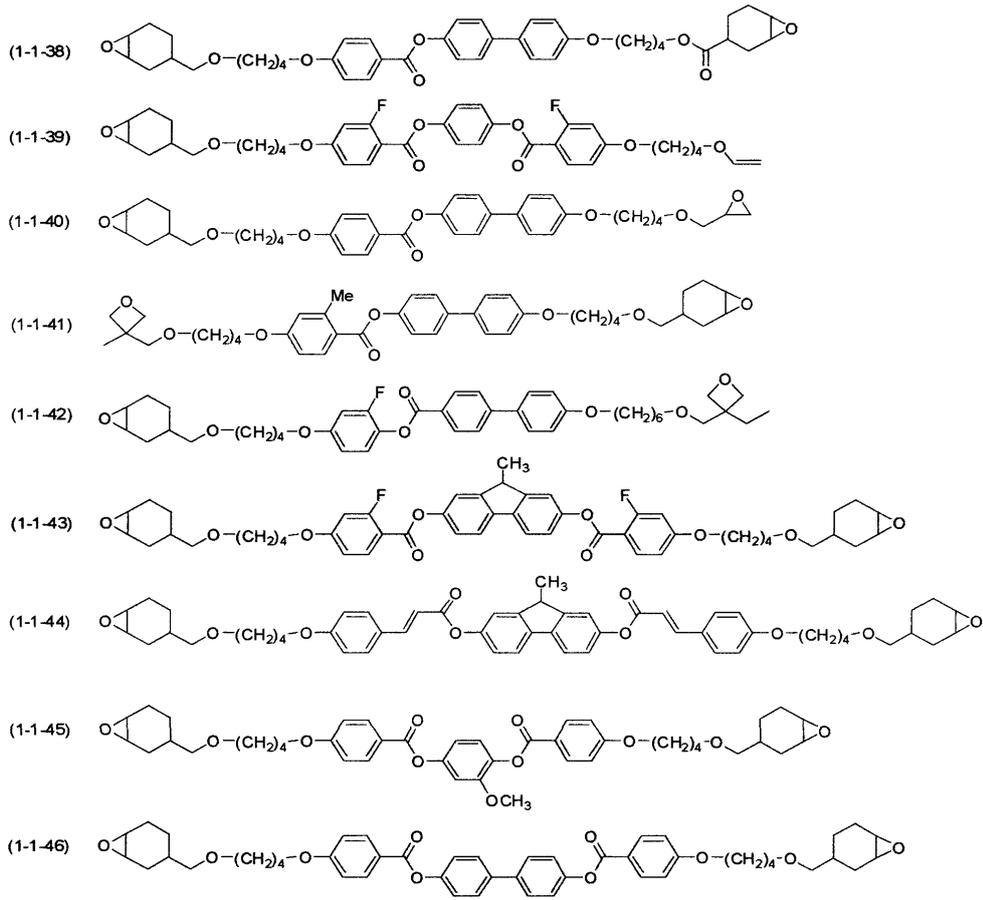
[0116]



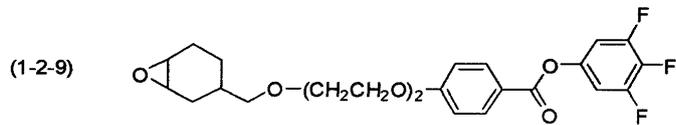
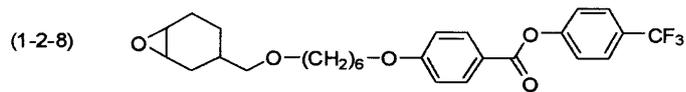
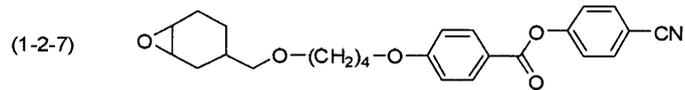
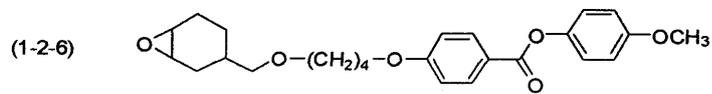
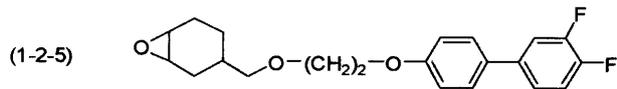
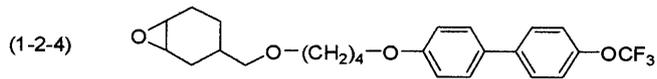
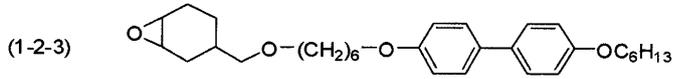
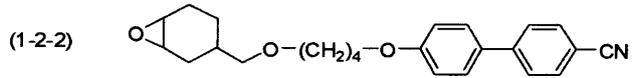
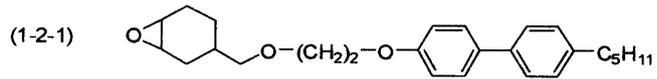
[0117]



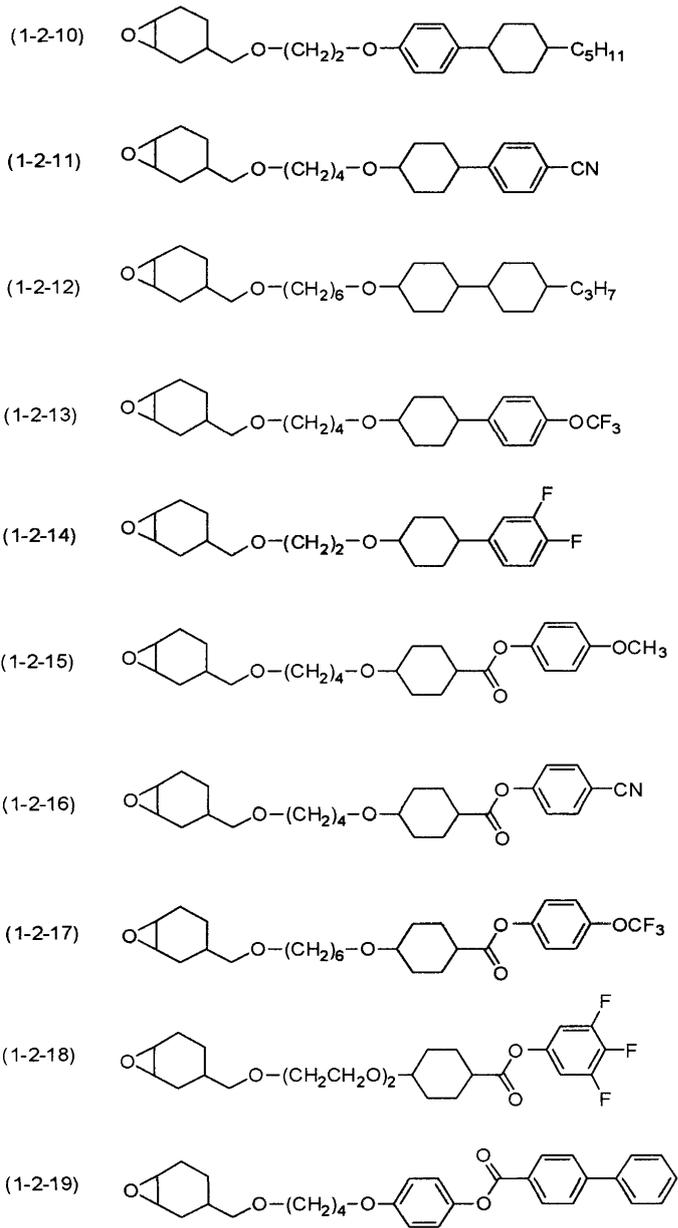
[0118]



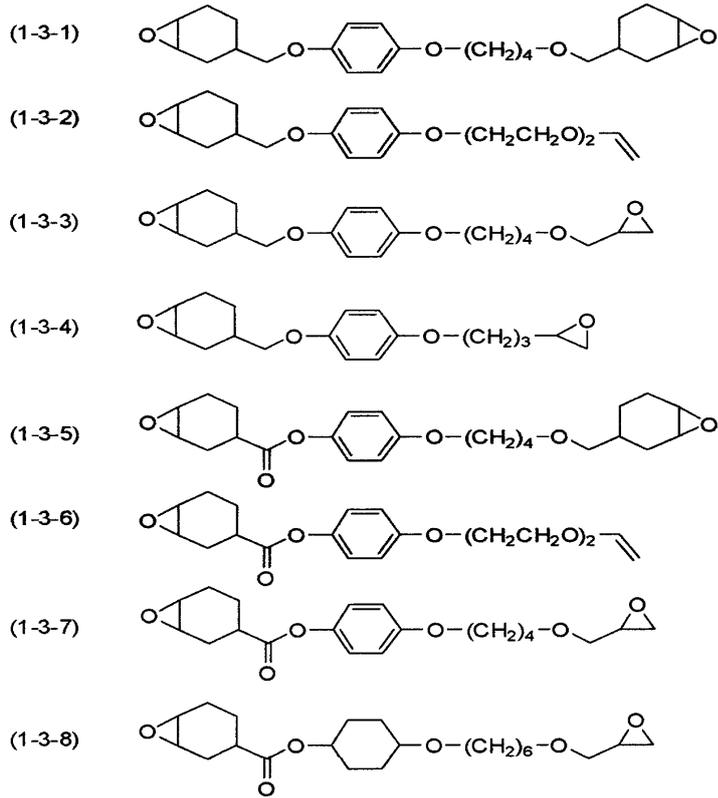
[0119]



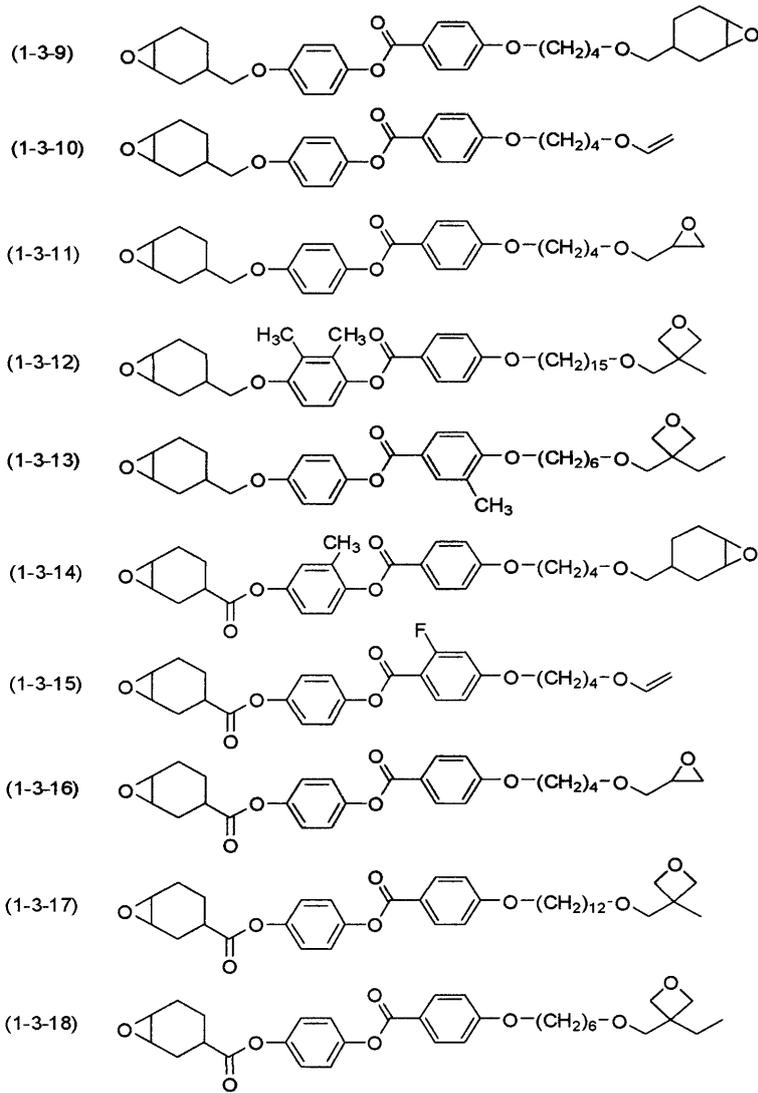
[0120]



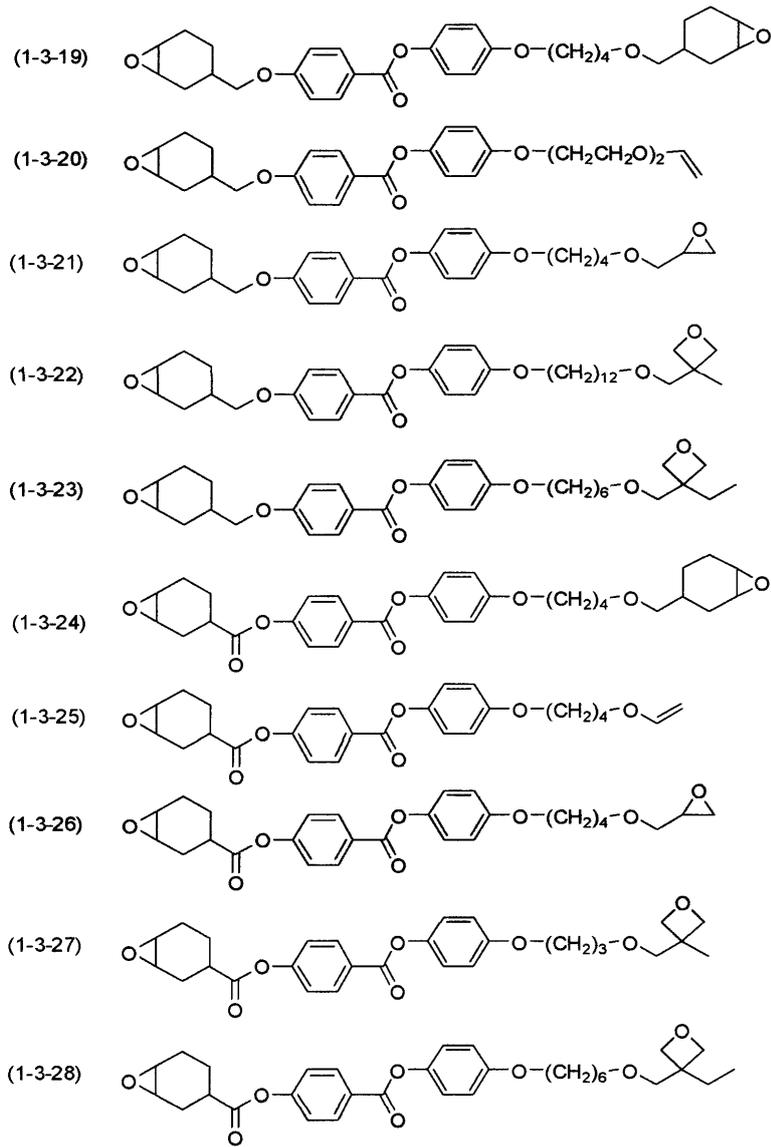
[0121]



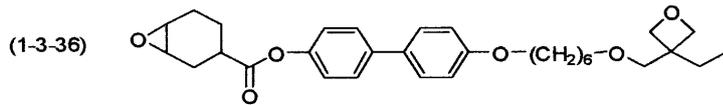
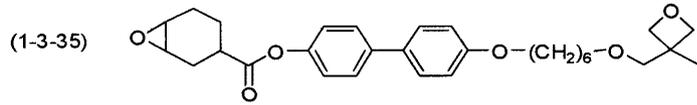
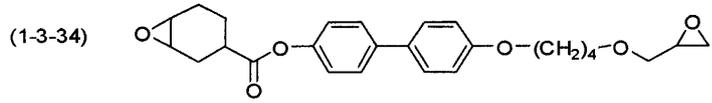
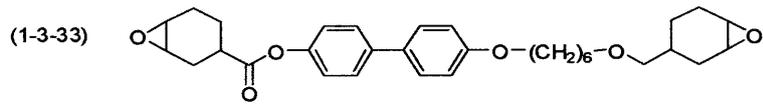
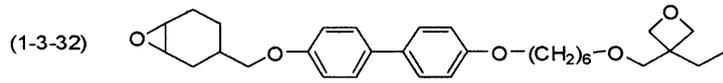
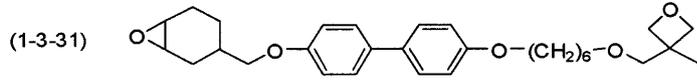
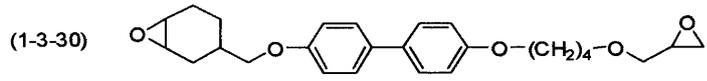
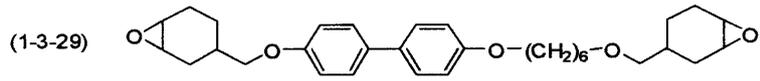
[0122]



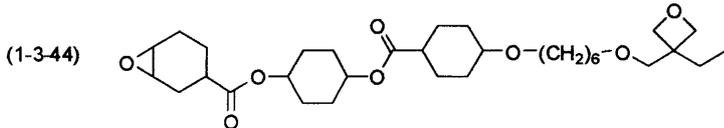
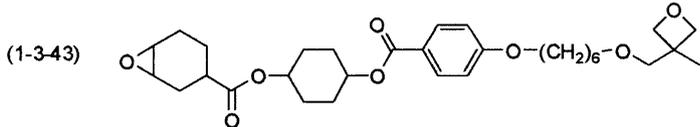
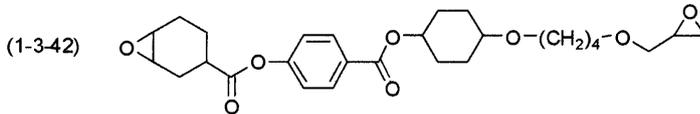
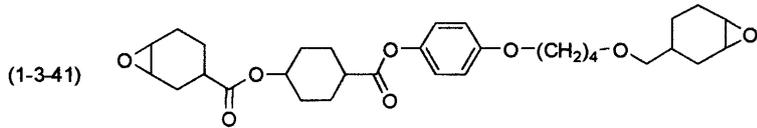
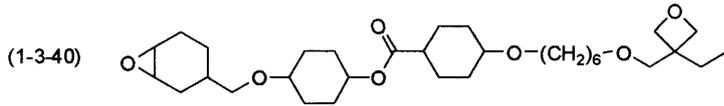
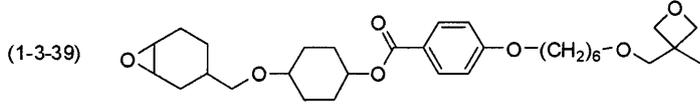
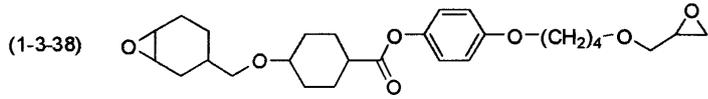
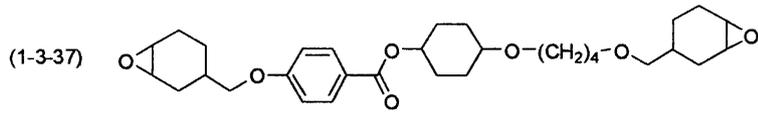
[0123]



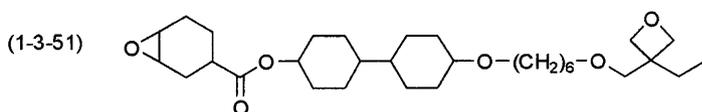
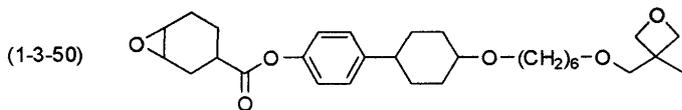
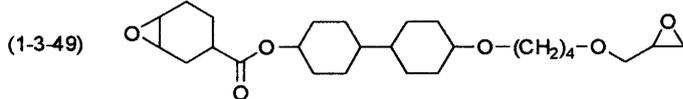
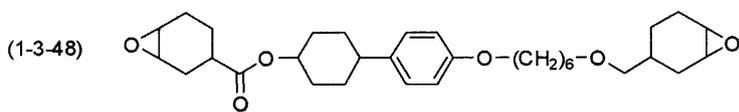
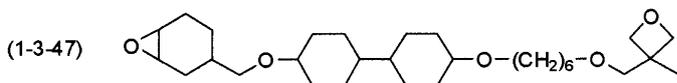
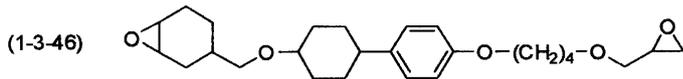
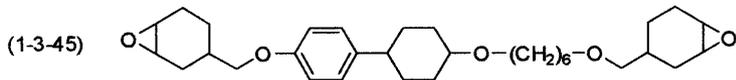
[0124]



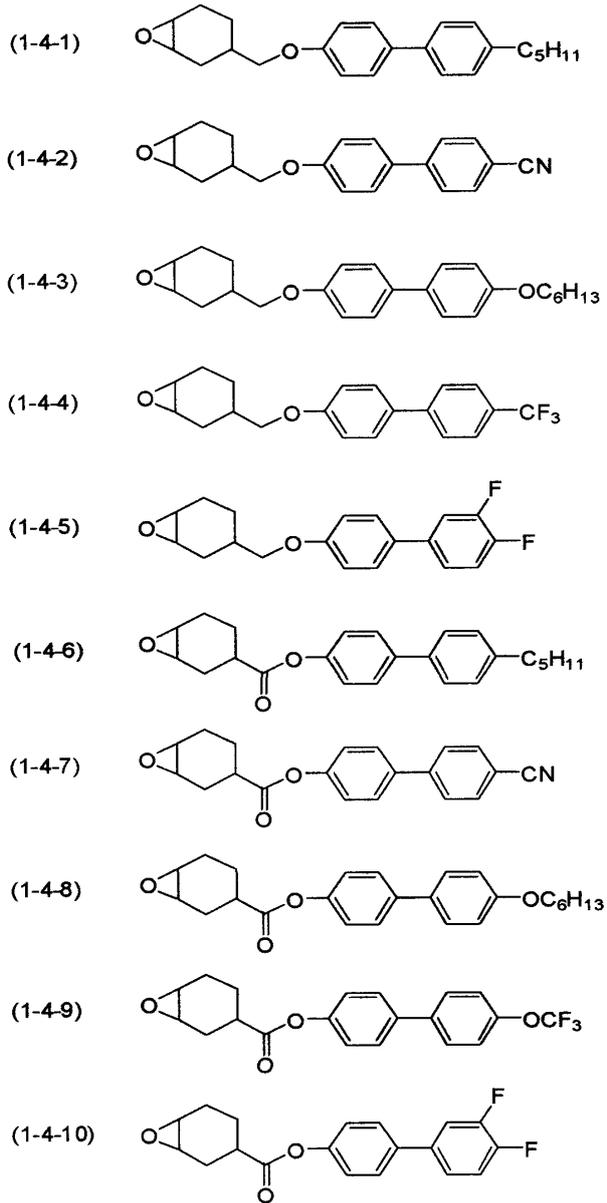
[0125]



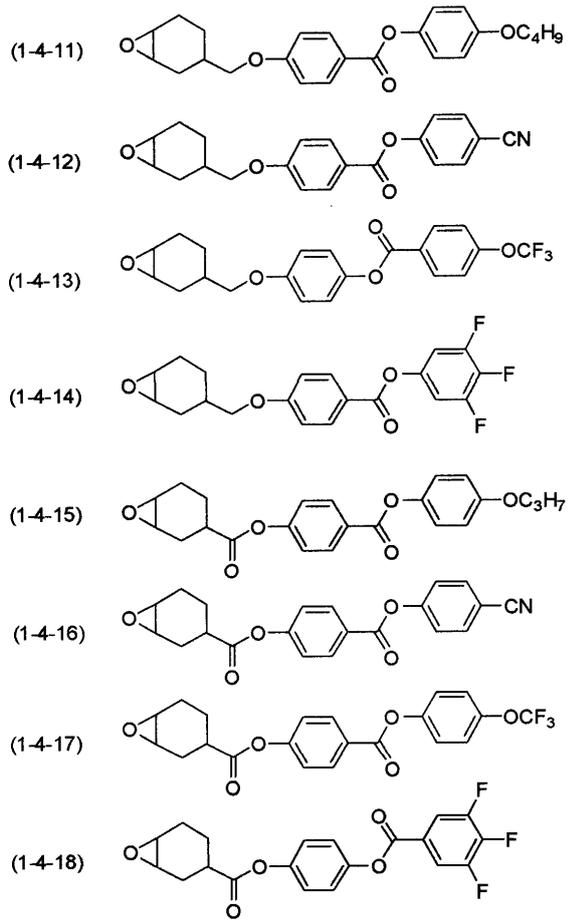
[0126]



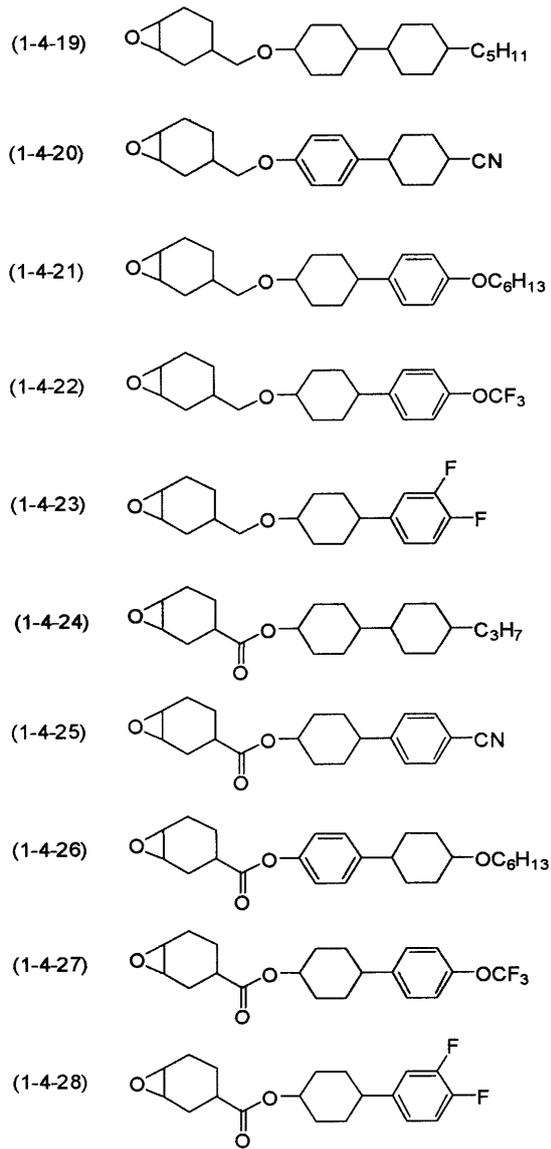
[0127]



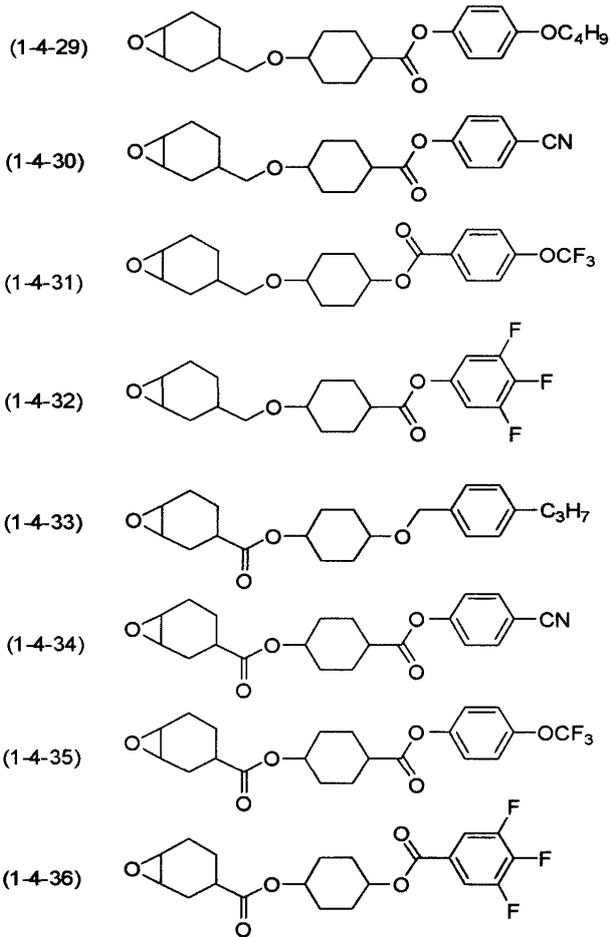
[0128]



[0129]



[0130]



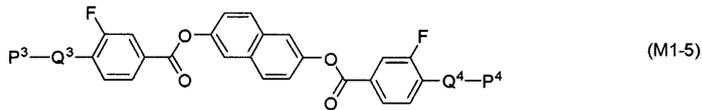
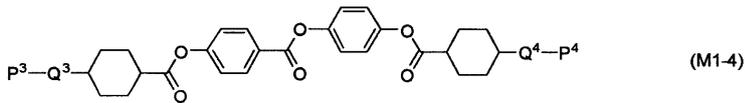
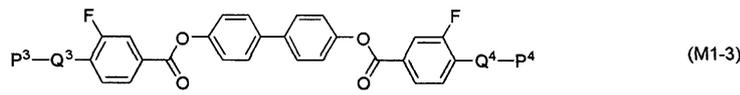
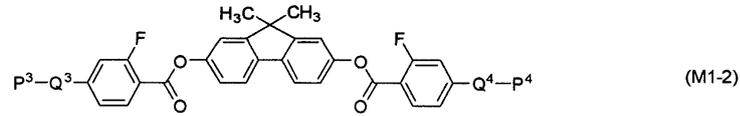
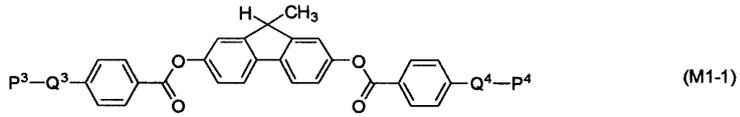
[0131]

[0132]

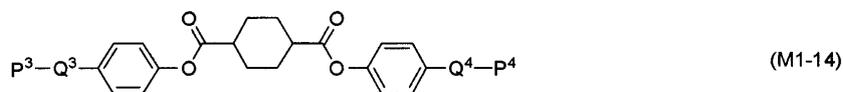
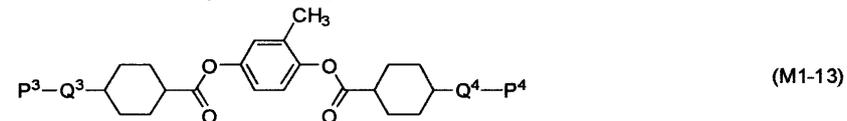
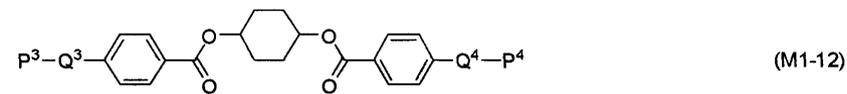
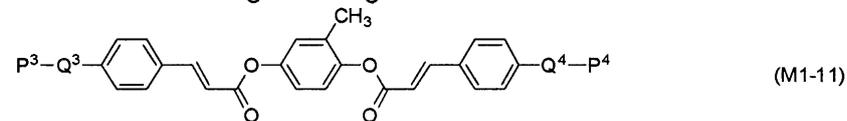
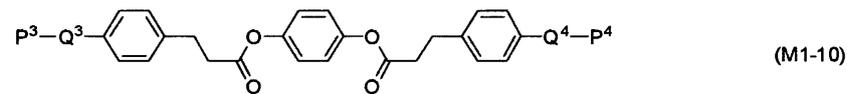
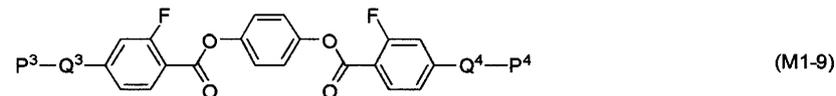
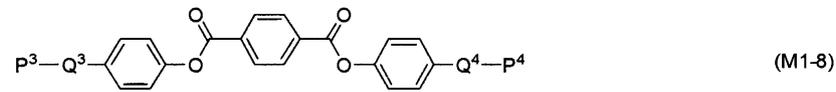
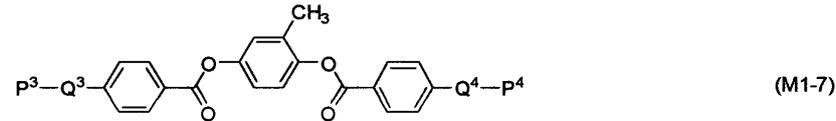
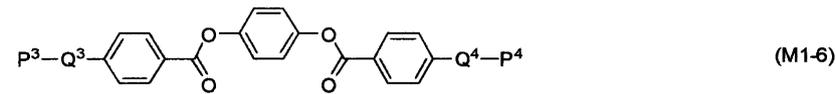
다음으로, 본 발명의 중합성 액정 조성물에 대해 설명한다. 본 발명의 조성물은 화합물 (1) 의 적어도 하나를 함유한다. 또, 본 발명의 조성물은 화합물 (1) 의 적어도 하나와 화합물 (M1) 및 화합물 (M2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유해도 된다. 화합물 (M1) 은, 넓은 액정상 발현성을 나타냄과 함께, 구조 중에 2 개의 중합성기를 갖기 때문에, 3 차원 그물 구조를 형성할 수 있어, 높은 기계적 강도를 갖는 중합체의 형성이 가능해진다. 화합물 (M2) 는 1 개의 중합성기를 갖고, 분자 장축 방향에 있어서, 이 중합성기의 반대측에 극성기 등의 치환기를 가지므로, 액정 상태에서의 배향 제어의 조정이 가능해진다.

화합물 (M1) 및 화합물 (M2) 의 어느 것에 있어서도, 고리 A³ 이 1,4-페닐렌인 경우에는 높은 광학 이방성 (Δn) 을 갖는 조성물을, 나프탈렌-2,6-디일, 또는 플루오렌-2,7-디일인 경우에는 더욱 높은 광학 이방성 (Δn) 을 갖는 조성물을, 1,4-시클로헥실렌인 경우에는 낮은 광학 이방성 (Δn) 을 갖는 조성물을 조제할 수 있다.

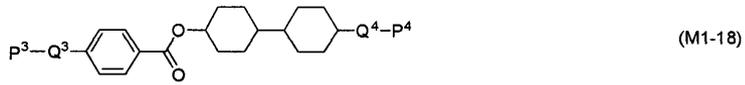
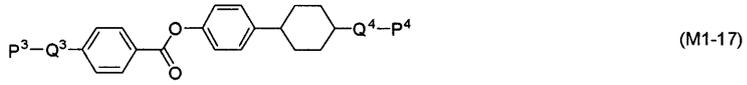
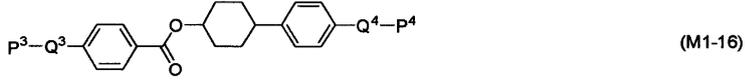
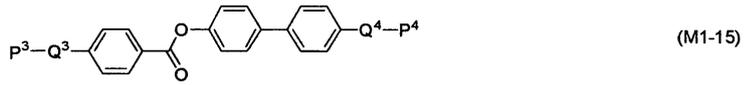
[0133] 화합물 (M1) 및 (M2) 의 바람직한 예로서, 각각 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다.



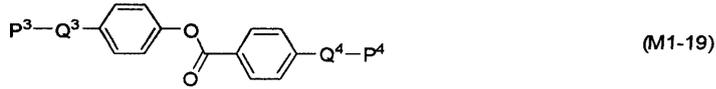
[0134]



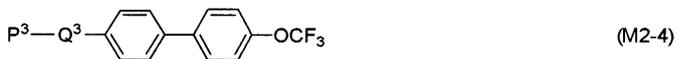
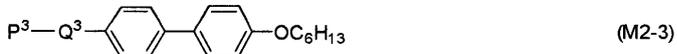
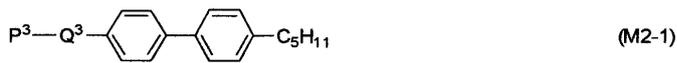
[0135]



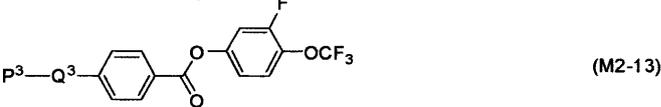
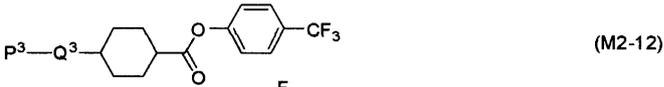
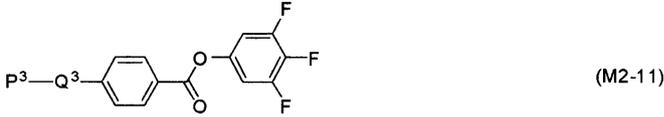
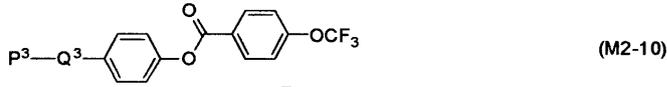
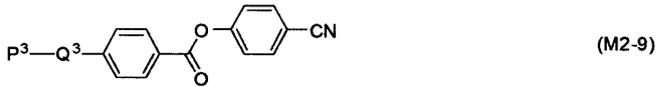
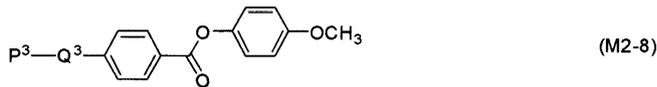
[0136]



[0137]



[0138]



[0139]

[0140]

이들 화합물에 있어서, Q³ 및 Q⁴ 는 상기 식 (M1) 및 식 (M2) 중의 Q³ 및 Q⁴ 와 동일한 의미이고, P³ 및 P⁴ 는 독립적으로 상기 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 기이다.

[0141]

이하의 설명에 있어서는, 화합물 (M1) 및 화합물 (M2) 를 총칭하여 화합물 (M) 으로 표기한다. 본 발명의 중합성 액정 조성물은, 화합물 (1) 의 적어도 하나를 함유한다. 또, 본 발명의 중합성 액정 조성물은, 화합물 (1) 의 적어도 하나와 화합물 (M) 의 적어도 하나를 함유해도 된다. 본 발명의 중합성 액정 조성물에 있어서의 화합물 (1) 의 바람직한 함유 비율은, 화합물 (1) 과 화합물 (M) 의 합계량을 기준으로 5 ~ 95 중량% 이다. 보다 바람직한 비율은 10 ~ 90 중량% 이고, 더욱 바람직한 비율은 30 ~ 80 중량% 이고, 특히 바람직한 비율은 40 ~ 70 중량% 이다. 화합물 (M) 의 바람직한 함유 비율은, 화합물 (1) 과 화합물 (M) 의 합계량을 기준으로 5 ~ 95 중량% 이다. 보다 바람직한 비율은 10 ~ 90 중량% 이고, 더욱 바람직한 비율은 20 ~ 70 중량% 이고, 특히 바람직한 비율은 30 ~ 60 중량% 이다. 본 발명의 중합성 액정 조성물은, 중합성 화합물로서 화합물 (1) 과 화합물 (M) 을 함유하는데, 그 밖의 중합성 화합물을 추가로 함유해도 된다.

이 중합성 액정 조성물은, 비중합성 화합물, 첨가물, 용제 등을 함유해도 된다. 비중합성 화합물의 예는, 액정성 화합물의 데이터베이스인 리크리스트 (LiqCryst, LCI Publisher GmbH, Hamburg, Germany) 에 기재되어 있는 화합물이다. 첨가물의 예는, 비이온성 계면 활성제, 광 카티온 중합 개시제, 광 라디칼 중합 개시제, 열 경화제, 광 증감제 등이다.

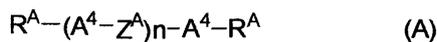
[0142]

본 발명의 중합성 액정 조성물은 중합성기를 갖지 않는 비중합성 액정성 화합물을 함유해도 된다. 이와 같은 비중합성 액정성 화합물의 예는, 액정성 화합물의 데이터베이스인 리크리스트 (LiqCryst, LCI Publisher GmbH, Hamburg, Germany) 에 기재되어 있다. 이와 같은 중합성 액정 조성물은, 2 색성 색소 등의 첨가물을 추가로 함유해도 된다. 광학 이방성의 제어가 용이하고, 양호한 도포성을 갖는 중합성 액정 조성물을 얻고, 또한, 본 발명의 중합체의 효과를 현저하게 발현시키기 위해서, 중합성 액정 조성물 중의 비중합성 액정성 화합물의 함유량은, 화합물 (1) 과 그 밖의 중합성 화합물의 합계량 100 중량% 에 대해, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 30 중량% 이하이다.

[0143]

비중합성 액정 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (A) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

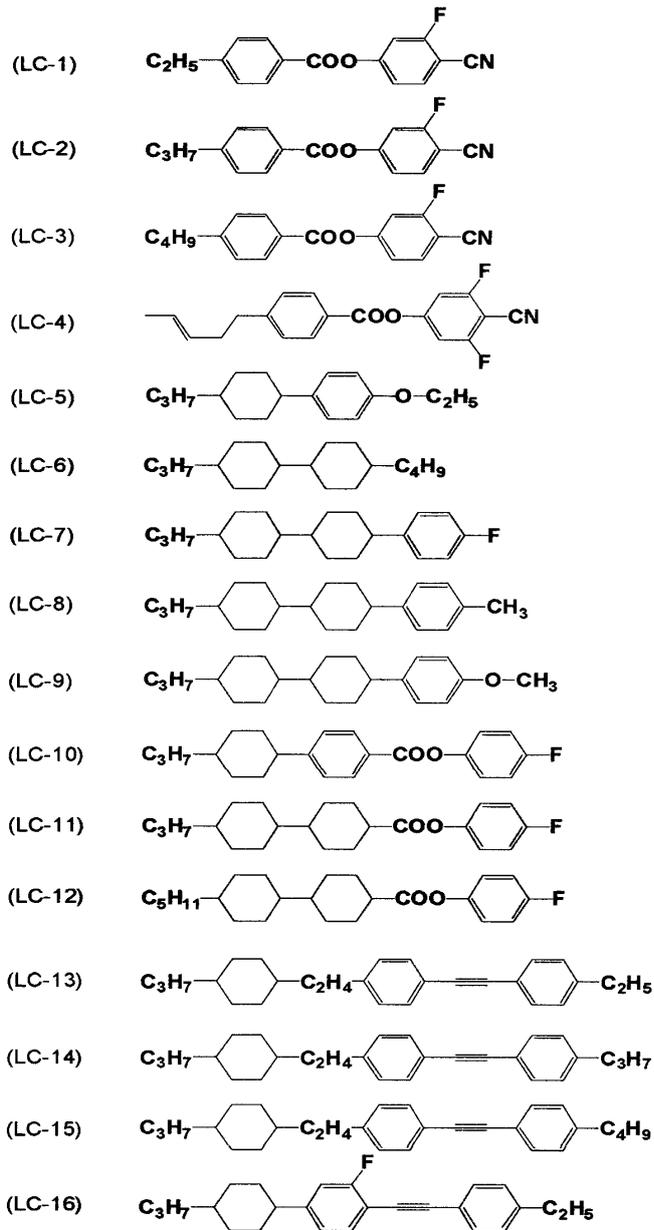
[0144]



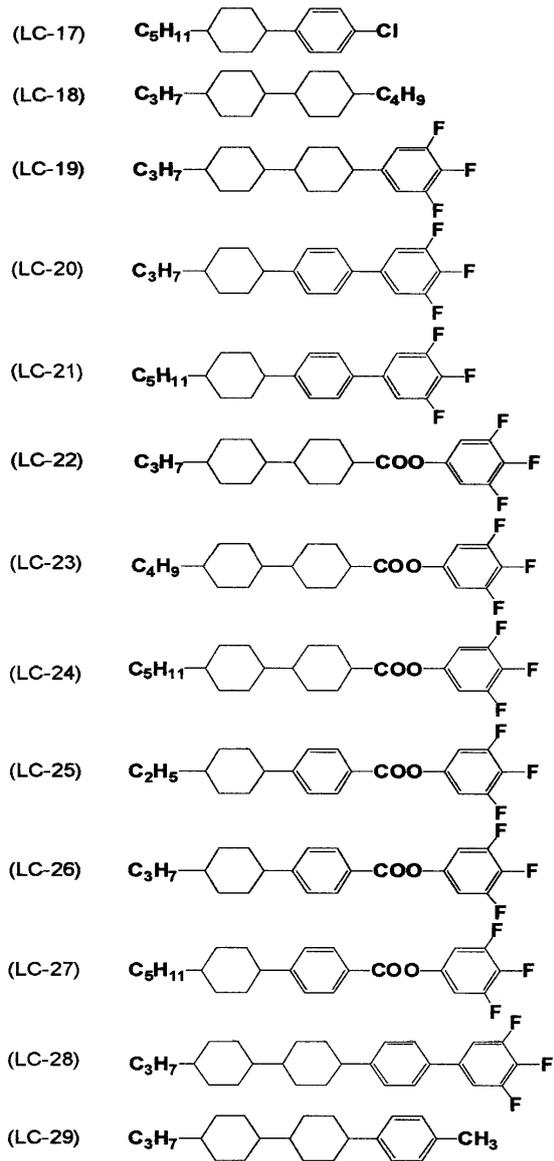
[0145]

[식 (A) 중, A⁴ 및 n 은 각각 상기 식 (M1) 중의 A⁴ 및 n 과 동일한 의미이고, Z^A 는 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌이고, 이 알킬렌에 있어서의 임의의 -CH₂- 는 -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고, 임의의 수소는 할로젠으로 치환되어도 되고, R^A 는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시, 수소, 염소, 불소, -CN, -CF₃ 또는 -OCF₃ 이다.]

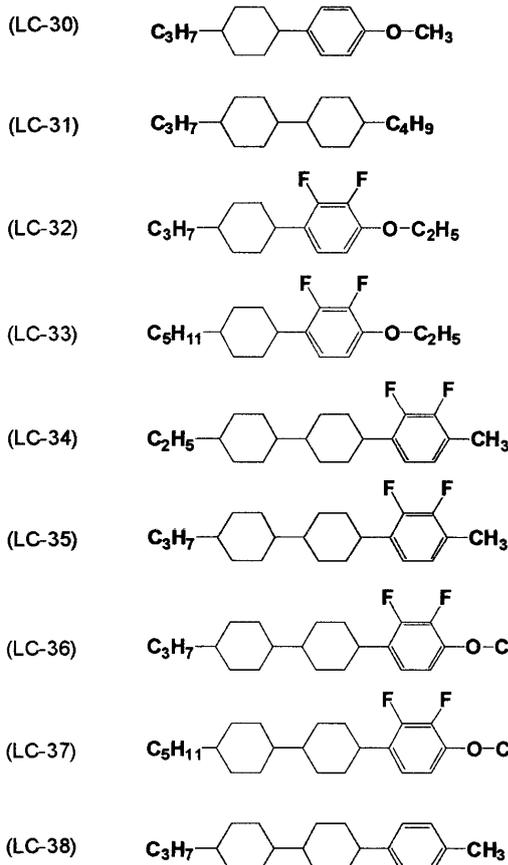
[0146] 이하에, 구체예를 나타낸다.



[0147]



[0148]



[0149]

[0150]

피막 형성성, 기계적 강도 등을 조정할 목적에서 비액정성의 중합성 화합물을 첨가할 수 있다. 바람직한 비액정성의 중합성 화합물의 예는, (메트)아크릴레이트 화합물, 비닐 화합물, 스티렌 화합물, 비닐에테르 화합물, 알릴에테르 화합물, 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물이다.

[0151]

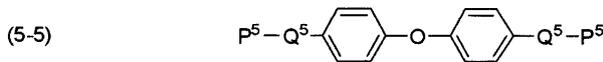
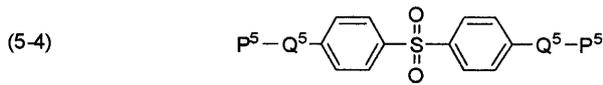
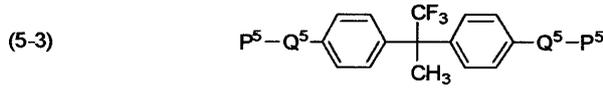
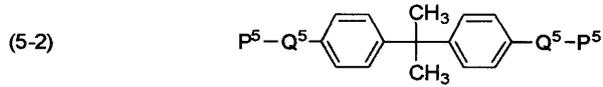
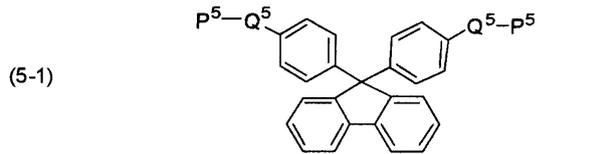
비액정성의 중합성 화합물의 바람직한 예는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 염화비닐, 불화비닐, 아세트산비닐, 피발산비닐, 2,2-디메틸부탄산비닐, 2,2-디메틸펜탄산비닐, 2-메틸-2-부탄산비닐, 프로피온산비닐, 스테아르산비닐, 2-에틸-2-메틸부탄산비닐, N-비닐아세트아미드, p-t-부틸벤조산비닐, N,N-디메틸아미노벤조산비닐, 벤조산비닐, 스티렌, o-, m- 또는 p-클로로메틸스티렌, α-메틸스티렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 헥사플루오로프로펜이고, 또한 에틸비닐에테르, 하이드록시부틸모노비닐에테르, t-아밀비닐에테르, 시클로헥산디메탄올메틸비닐에테르, 하이드록시부틸알릴에테르, 글리세린모노알릴에테르, 및 알릴글리시딜에테르이다. 조성물의 점도 조정 혹은 경화 수축을 작게 할 목적에서 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 3-메틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 디(1-에틸(3-옥세타닐))메틸에테르, 3-에틸-3-(2-에틸헥실록시메틸)옥세탄 등을 첨가해도 된다.

[0152]

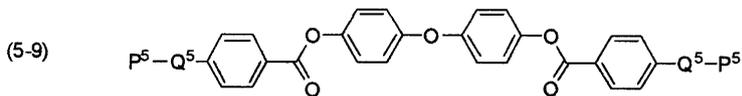
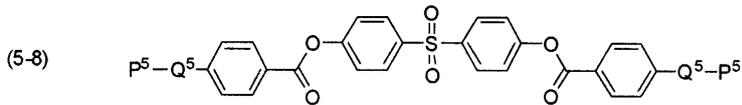
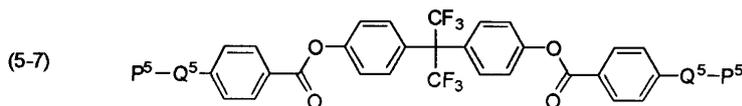
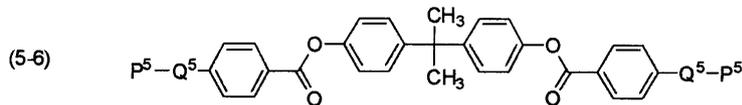
중합체의 피막 형성능을 보다 높이기 위해서, 다관능 아크릴레이트를 조성물에 첨가할 수 있다. 바람직한 다관능 아크릴레이트는, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,9-노난디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 EO 부가 트리아크릴레이트, 펜타에트리톨트리아크릴레이트, 트리스아크릴록시에틸포스페이트, 비스페놀 A EO 부가 디아크릴레이트, 비스페놀 A 글리시딜디아크릴레이트 (오사카 유기 화학 주식회사 제조, 상품명 : 비스코트 700), 및 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트이다.

[0153]

중합체의 피막 형성능을 보다 높이기 위해서, 다관능 카티온 중합기를 갖는 화합물을 조성물에 첨가할 수도 있다. 바람직한 화합물의 예로서 하기의 화합물 (5-1) ~ (5-9) 도 들 수 있다. 이들 화합물은 본 발명의 중합성 액정 조성물에 첨가하여 점도의 조정, 배향의 조정, 또는 중합체의 경도를 보다 크게 하기 위해서 사용되는 경우가 있다.



[0154]



[0155]

[0156] 이들 화합물에 있어서, Q⁵ 는 독립적으로 탄소수 2 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소가 불소 또는 염소로 치환되어도 되고, 임의의 -CH₂- 가 -O-, -COO-, -OCO-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환되어도 되고, P⁵ 는 독립적으로 상기 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 기이다.

[0157] 중합성 화합물의 그 밖의 예로는, 중합성기를 1 개 갖는 에폭시계 화합물, 및 중합성기를 2 개 이상 갖는 에폭시계 화합물도 있다. 조성물에 첨가하면 되는 에폭시계 화합물로서, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 비스페놀 AD 형 에폭시 수지, 레조르신형 에폭시 수지, 하이드로퀴논형 에폭시 수지, 카테콜형 에폭시 수지, 디하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 2 개의 페놀류로부터 유도되는 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 변성형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨-페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨-크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 비페닐 변성 노볼락형 에폭시 수지 등의 3 개 이상의 페놀류로부터 유도되는 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 형 에폭시 수지, 브롬화페놀노볼락형 에폭시 수지, 폴리카르복실산폴리글리시딜에스테르, 폴리올리폴리글리시딜에테르, 지방산계 에폭시 수지, 지환식계 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 디하이드록시벤젠형 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또 이들의 에폭시계 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합해도 된다.

- [0158] 에폭시계 화합물의 구체적인 예는, 탄소수 2 ~ 25 의 알킬모노글리시딜에테르 (예를 들어, 부틸글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 데실글리시딜에테르, 스테아릴글리시딜에테르), 부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 네오헵틸글리콜디글리시딜에테르, 도데칸디올디글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, p-sec-부틸페닐글리시딜에테르, p-tert-부틸페닐글리시딜에테르, 레조르신글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 테트라플루오로프로필글리시딜에테르, 옥타플루오로프로필글리시딜에테르, 도데카플루오로펜틸글리시딜에테르, 스티렌옥사이드, 1,7-옥타디엔디에폭사이드, 리모넨디에폭사이드, 리모넨모노옥사이드, α-피넨에폭사이드, β-피넨에폭사이드, 시클로헥센에폭사이드시클로옥텐에폭사이드, 비닐시클로헥센옥사이드, 부톡시폴리에틸렌글리콜글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥세닐에틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 비닐시클로헥센디옥사이드, 알릴시클로헥센디옥사이드, 1-에폭시에틸-3,4-에폭시시클로헥산, 3,4-에폭시-4-메틸시클로헥실-2-프로필렌옥사이드, 비스(3,4-에폭시시클로헥실)에테르, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 프탈산디글리시딜에스테르, 테레프탈산디글리시딜에스테르, 헥사하이드로프탈산디글리시딜에스테르, 테트라하이드로프탈산디글리시딜에스테르, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-(페녹시메틸)옥세탄, 디(1-에틸(3-옥세타닐))메틸에테르, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 3-메틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 3-에틸-3-(2-에틸헥실록시메틸)옥세탄이다. 또한, 상기 에폭시계 화합물 이외에, 에틸비닐에테르, 하이드록시부틸모노비닐에테르, t-아밀비닐에테르, 시클로헥산디메탄올메틸비닐에테르 등의 비닐계 화합물도 들 수 있다.
- [0159] 비이온성 계면 활성제의 바람직한 예는 불소계의 비이온성 계면 활성제, 실리콘계의 비이온성 계면 활성제 및 탄화수소계의 비이온성 계면 활성제이다. 불소계의 비이온성 계면 활성제의 예는, BYK-340, 프타젠트 251, 프타젠트 221MH, 프타젠트 250, FTX-215M, FTX-218M, FTX-233M, FTX-245M, FTX-290M, FTX-209F, FTX-213F, 프타젠트 222F, FTX-233F, FTX-245F, FTX-208G, FTX-218G, FTX-240G, FTX-206D, 프타젠트 212D, FTX-218, FTX-220D, FTX-230D, FTX-240D, FTX-720C, FTX-740C, FTX-207S, FTX-211S, FTX-220S, FTX-230S, KB-L82, KB-L85, KB-L97, KB-L109, KB-L110, KB-F2L, KB-F2M, KB-F2S, KB-F3M, 및 KB-FaM 이다.
- [0160] 실리콘계의 비이온성 계면 활성제의 예는, 폴리플로우 ATF-2, 그라놀 100, 그라놀 115, 그라놀 400, 그라놀 410, 그라놀 435, 그라놀 440, 그라놀 450, 그라놀 B-1484, 폴리플로우 KL-250, 폴리플로우 KL-260, 폴리플로우 KL-270, 폴리플로우 KL-280, BYK-300, BYK-302, BYK-306, BYK-307, BYK-310, BYK-315, BYK-320, BYK-322, BYK-323, BYK-325, BYK-330, BYK-331, BYK-333, BYK-337, BYK-341, BYK-344, BYK-345, BYK-346, BYK-347, BYK-348, BYK-370, BYK-375, BYK-377, BYK-378, BYK-3500, BYK-3510, 및 BYK-3570 이다. 탄화수소계의 비이온성 계면 활성제의 예는, 아크릴계 폴리머를 주성분으로 한 폴리플로우 No.3, 폴리플로우 No.50EHF, 폴리플로우 No.54N, 폴리플로우 No.75, 폴리플로우 No.77, 폴리플로우 No.85HF, 폴리플로우 No.90, 폴리플로우 No.95, BYK-350, BYK-352, BYK-354, BYK-355, BYK-358N, BYK-361N, BYK-380N, BYK-381, BYK-392, 및 BYK-Silclean3700 이다.
- [0161] 또한, 상기 폴리플로우 및 그라놀은 모두 큐에이사 화학 (주) 에서 판매되고 있는 상품의 명칭이다. BYK 는 빅케미 · 재팬 (주) 에서 판매되고 있는 상품의 명칭이다. 프타젠트, FTX 및 KB 는 (주) 네오스에서 판매되고 있는 상품의 명칭이다.
- [0162] 계면 활성제는 상기 이외의 타입의 계면 활성제를 필요에 따라 사용해도 된다. 구체적으로는, 폴리에테르계 화합물, 아크릴산 공중합물계 화합물, 티타나이트계 화합물, 이미다졸린, 4 급 암모늄염, 알킬아민옥사이드, 폴리아민 유도체, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 축합물, 폴리에틸렌글리콜 및 그 에스테르, 라우릴황산나트륨, 라우릴황산암모늄, 라우릴황산아민류, 알킬 치환 방향족 술폰산염, 알킬인산염, 지방족 또는 방향족 술폰산포르말린 축합물, 라우릴아미드프로필베타인, 라우릴아미노아세트산베타인, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 퍼플루오로알킬술폰산염, 퍼플루오로알킬카르복실산염 등의 여러 가지의 화합물을 사용할 수 있다. 이들 계면 활성제는, 조성물을 지지 기관 등에 도포하는 것을 용이하게 하는 등의 효과를 갖는다.
- [0163] 본 발명의 조성물에는 광 카티온 중합 개시제를 첨가해도 된다. 광 카티온 중합 개시제로는, 디아릴요오드늄염 (이하 DAS 로 약기한다), 트리아릴술포늄염 (이하 TAS 로 약기한다) 등을 들 수 있다. DAS 로는, 디페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 디페닐요오드늄헥사플루오로포스포네이트, 디페닐요오드늄헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오드늄트리플루오로아세테이트, 디페닐요오드늄-p-톨루엔술포네이트, 디페닐요오드늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄테트라플루오

로보레이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄헥사플루오로포스포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄-p-톨루엔술포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄디페닐요오드늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄디페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄디페닐요오드늄헥사플루오로아르세네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄디페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄트리플루오로아세테이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄p-톨루엔술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄디페닐요오드늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트를 들 수 있다.

[0164] DAS 에는, 티오크산톤, 페노티아진, 클로로티오크산톤, 크산톤, 안트라센, 디페닐안트라센, 루브렌 등의 광 증감제를 첨가함으로써 고감도화할 수도 있다.

[0165] TAS 로는, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스포네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로아세테이트, 트리페닐술포늄-p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄헥사플루오로포스포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄-p-톨루엔술포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄트리페닐술포늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄테트라플루오로보레이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄헥사플루오로포스포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄-p-톨루엔술포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

[0166] 광 카티온 중합 개시제의 구체적인 상품명으로서, UCC 제품의 사이라큐어 UVI-6990, 사이라큐어 UVI-6974 및 사이라큐어 UVI-6992, 아사히 카세이 공업 (주) 제품의 아데카옵토머 SP-150, SP-152, SP-170 및 SP-172, 로디아 (주) 제품의 PHOTOINITIATOR2074, 치바·스페셜리티·케미컬즈 (주) 제품의 이르가큐어 250, GE 실리콘즈 제품의 UV-9380C, 산아프로 (주) 제품의 HS 시리즈, CPI 시리즈 이외에, 미도리 화학 (주) 의 TPS 시리즈, TAZ 시리즈, DPI 시리즈, BPI 시리즈, MDS 시리즈, DTS 시리즈, SI 시리즈, PI 시리즈, NDI 시리즈, PAI 시리즈, NAI 시리즈, NI 시리즈, DAM 시리즈, MBZ 시리즈, PYR 시리즈, DNB 시리즈, NB 시리즈 등을 들 수 있다.

[0167] 본 발명의 조성물은 광 카티온 중합 개시제와 조합하고, 광 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 하이브리드 경화할 수도 있다. 광 라디칼 중합 개시제의 예는, 치바·스페셜리티·케미컬 (주) 의 제품 중에서, 다로큐어 1173 (2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온), 이르가큐어 184 (1-하이드록시시클로헥실페닐케톤), 이르가큐어 651 (2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온), 이르가큐어 500, 이르가큐어 2959, 이르가큐어 907, 이르가큐어 369, 이르가큐어 1300, 이르가큐어 819, 이르가큐어 1700, 이르가큐어 1800, 이르가큐어 1850, 다로큐어 4265, 이르가큐어 784 이다.

[0168] 광 라디칼 중합 개시제의 그 밖의 예는, p-메톡시페닐-2,4-비스(트리클로로메틸)트리아진, 2-(p-부톡시스티릴)-5-트리클로로메틸-1,3,4-옥사디아졸, 9-페닐아크리딘, 9,10-벤즈페나진, 벤조페논/미힐러케톤 혼합물, 헥사알릴 비이미다졸/메르캅토벤즈이미다졸 혼합물, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 벤질디메틸 케탈, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2,4-디에틸크산톤/p-디메틸아미노벤조산메틸 혼합물, 벤조페논/메틸트리에탄올아민 혼합물이다.

[0169] 본 발명에서는, 열중합 개시제를 첨가해도 된다. 구체적인 상품명의 예는, 산신 화학 공업 (주) 제품의 산에이드 (주제) SI-60, SI-80, SI-100, SI-110, SI-145, SI-150, SI-160, SI-180, 및 산에이드 (보조제) SI 이다. 이들은 광 라디칼 개시제 및 광 카티온 중합 개시제와 함께 사용해도 되고, 혹은 광 라디칼 개시제와 함께 사용해도 된다.

[0170] 본 발명의 중합성 액정 조성물은, 열 경화제를 함유해도 된다. 열 경화제로는 아미노기, 카르복실기, 메르캅토기 등을 갖는 산성 혹은 염기성의 화합물, 페놀 부위를 갖는 화합물 또는 산무수물 부위를 갖는 화합물 등이다. 보다 바람직하게는, 아미노기를 갖는 염기성의 화합물, 페놀을 갖는 화합물 및 산무수물을 갖는 화합물이다. 이들은, 광 카티온 중합 개시제 또는 광 라디칼 개시제와 함께 사용해도 된다.

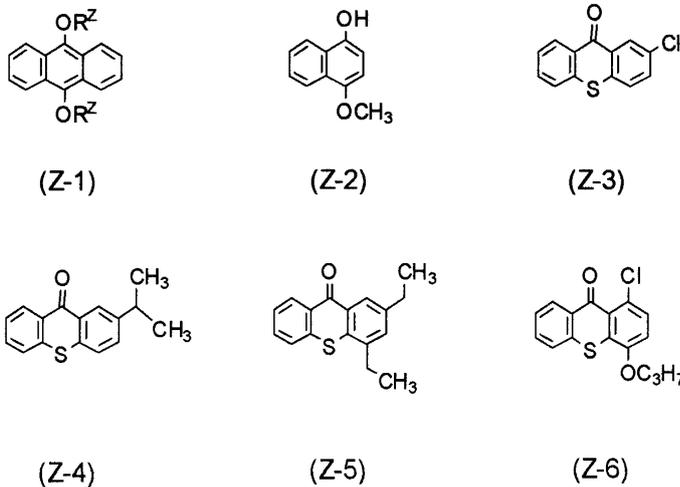
[0171] 아미노기를 갖는 열 경화제의 예는, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, m-자일렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸아미노프로필아민, 이소포론디아민, 1,3-비스아

미노메틸시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 노르보르넨디아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 라로민, 디아미노디페닐메탄, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐술폰, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시프로필렌트리아민, 폴리시클로헥실폴리아민 혼합물, N-아미노에틸피페라진이다.

[0172] 페놀기를 갖는 열 경화제의 예는, 페놀노볼락, 자일릴렌노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 트리페닐메탄노볼락, 비페닐노볼락, 디시클로펜타디엔페놀노볼락, 테르펜페놀노볼락이다.

[0173] 산무수물을 갖는 열 경화제의 예는, 테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸나지크 산무수물, 수소화 메틸나지크 산무수물, 트리알킬테트라하이드로 무수 프탈산, 메틸시클로헥센테트라카르복실산 2 무수물, 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 에틸렌글리콜비스안하이드로트리멜리테이트, 글리세린비스(안하이드로트리멜리테이트)모노아세테이트, 도데세닐 무수 숙신산, 지방족 2 염기산 폴리 무수물, 크로렌드 산무수물이다.

[0174] 본 발명의 중합성 액정 조성물은, 광 증감제를 함유해도 된다. 광 증감제의 예는 티오크산톤 유도체, 안트라퀴논 유도체 및 나프토크이논 유도체이고, 바람직한 예는 다음으로 나타내는 화합물 (Z-1) ~ 화합물 (Z-6) 이다. 특히 바람직한 광 증감제는 화합물 (Z-1) 및 화합물 (Z-2) 이다. 광 증감제는 1 종류로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.



[0175] 여기에, R^Z 는 독립적으로 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형의 알킬이다.

[0177] 화합물 (Z-1) 에 있어서 R^Z 가 n-부틸인 화합물은, 가와사키 화성 공업 (주) 의 ANTHRACURE UVS-1331 로서 입수할 수 있다. 화합물 (Z-2) 는 가와사키 화성 공업 (주) 의 ANTHRACURE ET-2111 로서 입수할 수 있다. 화합물 (Z-3) 은 Lambson 의 Speedcure CTX 로서 입수할 수 있다. 화합물 (Z-4) 은 쉘 화학 (주) 의 Quantacure ITX 로서 입수할 수 있다. 화합물 (Z-5) 는 닛폰 화약 (주) 의 KAYACURE DETX-S 로서 입수할 수 있다. 화합물 (Z-6) 은 Lambson 의 Speedcure CPTX 로서 입수할 수 있다.

[0178] DAS 와 광 증감제를 조합하여 사용함으로써, 광에 대한 감도가 향상된다. DAS 와 광 증감제의 바람직한 혼합비는, DAS 100 중량부에 대해 광 증감제 10 ~ 200 중량부이다. 더욱 바람직한 혼합비는 DAS 100 중량부에 대해 광 증감제 20 ~ 100 중량부이다. 중합성 액정 조성물의 내후성을 더욱 향상시키기 위해서, 자외선 흡수제, 광 안정제 (라디칼 포착제) 및 산화 방지제 등을 첨가해도 된다. 자외선 흡수제의 예는, 치누빈 PS, 치누빈 P, 치누빈 99-2, 치누빈 109, 치누빈 213, 치누빈 234, 치누빈 326, 치누빈 328, 치누빈 329, 치누빈 384-2, 치누빈 571, 치누빈 900, 치누빈 928, 치누빈 1130, 치누빈 400, 치누빈 405, 치누빈 460, 치누빈 479, 치누빈 5236, 아데카스타브 LA-32, 아데카스타브 LA-34, 아데카스타브 LA-36, 아데카스타브 LA-31, 아데카스타브 1413, 및 아데카스타브 LA-51 이다. 「치누빈」은 치바·스페셜티티·케미컬즈사의 상품명이고, 「아데카스타브」는 아사히 카세이 (주) 의 상품명이다.

[0179] 광 안정제의 예는, 치누빈 111FDL, 치누빈 123, 치누빈 144, 치누빈 152, 치누빈 292, 치누빈 622, 치누빈 770, 치누빈 765, 치누빈 780, 치누빈 905, 치누빈 5100, 치누빈 5050, 5060, 치누빈 5151, 키마소브 119FL, 키마소브 944FL, 키마소브 944LD, 아데카스타브 LA-52, 아데카스타브 LA-57, 아데카스타브 LA-62, 아데카스타브

LA-67, 아데카스타브 LA-63P, 아데카스타브 LA-68LD, 아데카스타브 LA-77, 아데카스타브 LA-82, 아데카스타브 LA-87, 사이텍사 제조의 사이아소브 UV-3346, 및 굿리치사의 굿라이트 UV-3034 이다. 「키마소브」는 치바·스페셜리티·케미컬즈사의 상품명이다.

- [0180] 산화 방지제의 예는, 아사히 카세이사 제조의 아데카스타브 A0-20, A0-30, A0-40, A0-50, A0-60, A0-80, 스미토모 화학 (주) 에서 판매되고 있는 스미라이자 BHT, 스미라이자 BBM-S, 및 스미라이자 GA-80, 그리고 치바·스페셜리티·케미컬즈 (주) 에서 판매되고 있는 Irganox1076, Irganox1010, Irganox3114, 및 Irganox245 이다. 이들의 시판품을 사용해도 된다.
- [0181] 본 발명의 조성물은 광에 의한 염기 증식 반응을 이용하여 경화시킬 수도 있다 (K. Arimitsu, M. Miyamoto, K. Ichimura, Angew. Chem. Int. Ed, 2000, 39, 3425).
- [0182] 본 발명의 중합성 액정 조성물은, 상기와 같이 용제를 함유해도 된다. 통상은, 상기에서 설명한 각 성분을 용제에 용해시켜 중합성 액정 조성물을 조제한다. 도포를 용이하게 하기 위해서, 이 중합성 액정 조성물을 다시 용제로 희석시켜, 중합성 액정 조성물의 점도를 조정해도 된다. 용제는 단독으로도 사용할 수 있고, 2개 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 용제의 예는 에스테르계 용제, 아미드계 용제, 알코올계 용제, 에테르계 용제, 글리콜모노알킬에테르계 용제, 방향족 탄화수소계 용제, 할로겐화 방향족 탄화수소계 용제, 지방족 탄화수소계 용제, 할로겐화 지방족 탄화수소계 용제 및 지환식 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 및 아세테이트계 용제이다.
- [0183] 에스테르계 용제의 바람직한 예는, 아세트산알킬 (예 : 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산3-메톡시부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸 및 아세트산이소펜틸), 트리플루오로아세트산에틸, 프로피온산알킬 (예 : 프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필 및 프로피온산부틸), 부티르산알킬 (예 : 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸 및 부티르산프로필), 말론산디알킬 (예 : 말론산디에틸), 글리콜산알킬 (예 : 글리콜산메틸 및 글리콜산에틸), 락트산알킬 (예 : 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산이소프로필, 락트산n-프로필, 락트산부틸 및 락트산에틸헥실), 모노아세틴, γ -부티로락톤 및 γ -발레로락톤이다.
- [0184] 아미드계 용제의 바람직한 예는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드디메틸아세탈, N-메틸카프로락탐 및 디메틸이미다졸리딘논이다.
- [0185] 알코올계 용제의 바람직한 예는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, t-부틸알코올, sec-부틸알코올, 부탄올, 2-에틸부탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, 1-도데칸올, 에틸헥산올, 3,5,5-트리메틸헥산올, n-아밀알코올, 헥사플루오로-2-프로판올, 글리세린, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 시클로헥산올 및 메틸시클로헥산올이다.
- [0186] 에테르계 용제의 바람직한 예는, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 비스(2-프로필)에테르, 1,4-디옥산 및 테트라하이드로푸란 (THF) 이다.
- [0187] 글리콜모노알킬에테르계 용제의 바람직한 예는, 에틸렌글리콜모노알킬에테르 (예 : 에틸렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노부틸에테르), 디에틸렌글리콜모노알킬에테르 (예 : 디에틸렌글리콜모노에틸에테르), 트리에틸렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르 (예 : 프로필렌글리콜모노부틸에테르), 디프로필렌글리콜모노알킬에테르 (예 : 디프로필렌글리콜모노메틸에테르), 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트 (예 : 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트), 디에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트 (예 : 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트), 트리에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트 (예 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 및 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트), 디프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트 (예 : 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트), 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르이다.
- [0188] 방향족 탄화수소계 용제의 바람직한 예는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, i-프로필벤젠, n-프로필벤젠, t-부틸벤젠, s-부틸벤젠, n-부틸벤젠, 및 테트라린이다. 할로겐화 방향족 탄화수소계 용제의 바람직한 예는 클로로벤젠이다. 지방족 탄화수소계 용제의 바람직한 예는, 헥산 및 헵탄이다. 할로겐화 지방족 탄화수소계 용제의 바람직한 예는, 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 디클로로에탄, 트리

클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌이다. 지환식 탄화수소계 용제의 바람직한 예는, 시클로헥산 및 데카린이다.

[0189] 케톤계 용제의 바람직한 예는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 및 메틸프로필케톤이다.

[0190] 아세테이트계 용제의 바람직한 예는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 아세트아세트산메틸, 및 1-메톡시-2-프로필아세테이트이다. 이와 같은 용제 중에서도, 안전성이 높은 유기 용제에 대한 용해도가 높은 것은 매우 중요하다. 이 용제의 예는, 락트산에틸, 피루브산에틸, 2-헵타논, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 및 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트이다.

[0191] 중합성 액정 화합물의 용해도의 관점에서는, 아마이드계 용제, 방향족 탄화수소계, 케톤계 용제의 사용이 바람직하고, 용제의 비점을 고려하면, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 에테르계 용제, 글리콜모노알킬에테르계 용제가 바람직하다. 용제의 선택에 관해서 특별히 제한은 없지만, 지지 기재로서 플라스틱 기판을 사용하는 경우에는, 기판의 변형을 방지하기 위해서, 건조 온도를 낮게 할 것, 및 용제가 기판을 침식하지 않게 할 필요가 있다. 이와 같은 경우에 바람직하게 사용되는 용제의 예는, 방향족 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 에테르계 용제, 알코올계 용제, 아세테이트계 용제, 및 글리콜모노알킬에테르계 용제이다. 또, 이들 용제 중에서도, 안전성이 높은 유기 용제에 대한 용해도가 높은 것은 매우 중요하다. 안전성이 높은 유기 용제의 예는, 락트산에틸, 피루브산에틸, 2-헵타논, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 및 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트이다.

[0192] 본 발명의 중합성 액정 조성물에 있어서의 용제의 비율은 0 ~ 95 중량% 이지만, 중합성 액정 화합물의 상용성 및 이 용액을 도포할 때의 그 최적 점도를 고려하고, 또한 용제 비용 및 용제를 증발시킬 때의 시간이나 열량과 같은 경제적 관점을 고려하면, 40 ~ 95 중량% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 비율은 45 ~ 90 % 이고, 더욱 바람직한 비율은 50 ~ 85 % 이다.

[0193] 본 발명의 중합성 액정 조성물에 있어서, 액정 분자의 배향을 결정하는 인자는, 1) 조성물에 함유되는 화합물의 종류, 2) 지지 기판의 종류, 3) 배향 처리의 방법 등이다. 바람직한 배향 처리의 방법은 산화 규소를 사방(斜方) 증착시키는 것, 슬릿 형상으로 에칭 가공하는 것 등의 방법이다. 특히 바람직한 배향 처리의 방법은 레이온 천 등으로 일방향으로 문지르는(러빙) 것이다. 러빙 처리에 있어서는, 지지 기판을 직접적으로 러빙해도 된다. 지지 기판을 폴리이미드, 폴리비닐알코올 등의 박막으로 코팅하고, 이 박막을 러빙해도 된다. 러빙 처리를 하지 않아도, 양호한 배향을 주는 특수한 박막도 알려져 있다. 혹은 측사슬형의 액정 폴리머를 지지 기판에 코팅해도 된다.

[0194] 액정 분자에 있어서의 배향의 분류는, 호모지니어스(homogeneous; 평행), 호메오토프릭(homeotropic; 수직), 하이브리드(hybrid) 등이다. 호모지니어스는, 배향 벡터가 기판과 평행하고, 또한 일방향에 있는 상태를 말한다. 호메오토프릭은, 배향 벡터가 기판과 수직인 상태를 말한다. 하이브리드는, 배향 벡터가 기판으로부터 멀어짐에 따라, 평행으로부터 수직으로 솟아올라 있는 상태를 말한다. 이들 배향은, 네마틱상을 갖는 조성물에서 관찰된다.

[0195] 액정 분자의 배향 상태를 고정화시킴으로써, 다양한 광학 특성을 갖는 필름이 얻어진다. 이 필름은 두께 방향으로 z 축, 필름면 상에서 직교 방향으로 x 축과 y 축을 취하고, x 축 방향, y 축 방향, z 축 방향의 굴절률을 각각 n_x , n_y , n_z 로 한 3 차원의 굴절률을 나타내는 굴절률 타원체로서 광학 이방성을 표현할 수 있다. 호모지니어스 배향을 갖는 중합체는, 광축의 방향이 n_x 방향에 있어, 광축 방향의 굴절률이 그 직교하는 방향의 굴절률보다 크기 때문에, 3 차원 굴절률의 관계를 $n_x > n_y = n_z$ 로 나타낼 수 있는 A 플레이트로 분류된다. 호메오토프릭 배향을 갖는 중합체는, 광축의 방향이 n_z 방향에 있어, 광축 방향의 굴절률이 그 직교하는 방향의 굴절률보다 크기 때문에, 3 차원 굴절률의 관계를 $n_x = n_y < n_z$ 로 나타낼 수 있는 C 플레이트로 분류된다. 하이브리드 배향을 갖는 중합체는, 0 플레이트의 광학 특성을 갖는다. 예를 들어, TN (Twisted Nematic) 모드의 소자에 있어서의 시야각 보상판에 응용할 수 있다.

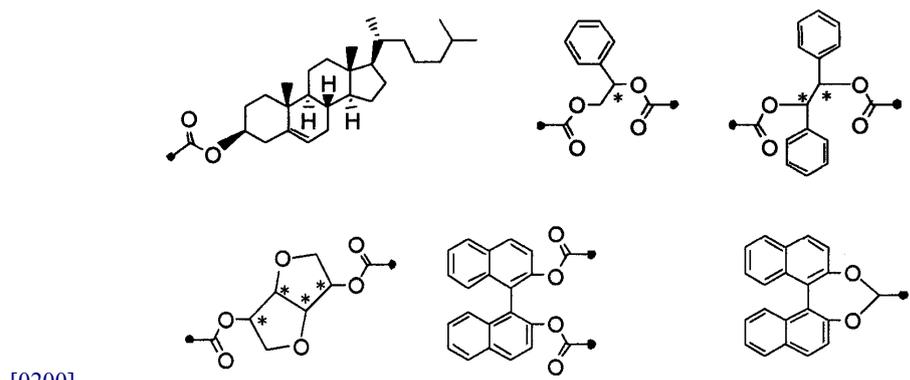
[0196] 본 발명의 중합성 액정 조성물은 광학 활성 화합물을 함유해도 된다. 광학 활성 화합물을 적당량 첨가하여 얻어진 조성물을, 배향 처리한 기판 상에 도포하여 중합함으로써, 나선 구조(트위스트 구조)를 나타내는 위상 차판이 얻어진다. 화합물 (1) 의 중합에 의해, 이 나선 구조가 고정된다. 얻어진 광학 이방성을 갖는 성형

체의 특성은, 나선 구조의 나선 피치에 의존한다. 이 나선 피치 길이는, 광학 활성 화합물의 종류 및 첨가량에 따라 조정할 수 있다. 첨가하는 광학 활성 화합물은 1 개이어도 되는데, 나선 피치의 온도 의존성을 상쇄시킬 목적에서 복수의 광학 활성 화합물을 사용해도 된다.

[0197] 상기와 같은 광학 이방성을 갖는 성형체의 특성인 가시광의 선택 반사는, 나선 구조가 입사 광에 작용하여, 원편광이나 타원 편광을 반사시키는 것이다. 선택 반사 특성은 $\lambda = n \cdot \text{Pitch}$ (λ 는 선택 반사 중심 파장, n 은 광학 이방성을 갖는 성형체의 평균 굴절률, Pitch 는 나선 피치) 로 나타내기 때문에, n 또는 Pitch 에 의해 λ 및 그 대역 ($\Delta \lambda$) 을 적절히 조정할 수 있다. 나선의 피치가 광의 파장의 $1/n$ 이면, 그 파장을 갖는 광 가운데, 나선의 방향에 따라 좌우 어느 것의 원 편광을 브래그의 법칙에 따라 선택적으로 반사할 수 있다. 이것은, 예를 들어 원 편광 분리 기능 소자로서 사용할 수 있다. 나선의 방향은 광학 활성 화합물의 입체 배치에 의존한다. 광학적 화합물의 입체 배치를 적시 선택함으로써 원하는 나선 방향을 야기할 수 있다. 예를 들어 일본 공개특허공보 평6-281814호 에 개시된 방법에 따르면, 나선 피치가 광학 이방성을 갖는 성형체의 두께 방향으로 연속적으로 변화하는 성형체가 얻어져, 피치에 따른 파장 영역의 광을 반사할 수 있다. 그리고, 색 순도를 좋게 하기 위해서는 $\Delta \lambda$ 를 작게 하면 되고, 광대역의 반사를 원할 때에는 $\Delta \lambda$ 를 크게 하면 된다. 그리고, 이 선택 반사는 셀 두께의 영향도 크게 받는다. 색 순도를 유지하기 위해서는, 셀 두께가 지나치게 작아지지 않게 해야 한다. 배향의 균일성을 유지하기 위해서는, 셀 두께가 지나치게 커지지 않게 해야 한다. 따라서, 적당한 셀 두께의 조정이 필요하고, $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.

[0198] 나선 피치를 가시광보다 더 짧게 함으로써, W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach, New York (1980) 에 기재된 네거티브형 C 플레이트 (C-plate) 를 조제할 수 있다. 나선 피치를 짧게 하기 위해서는, 비틀림력 (HTP : 헬리컬 · 트위스팅 · 파워) 이 큰 광학 활성 화합물을 사용하고, 그 첨가량을 더욱 늘림으로써 달성할 수 있다. 구체적으로는 λ 를 350 nm 이하, 바람직하게는 200 nm 이하로 함으로써, 네거티브형 C 플레이트를 조제할 수 있다. 이 네거티브형 C 플레이트는 액정 표시 소자 중 VAN 형, VAC 형, OCB 형 등의 표시 소자에 적절한 광학 보상막이 된다.

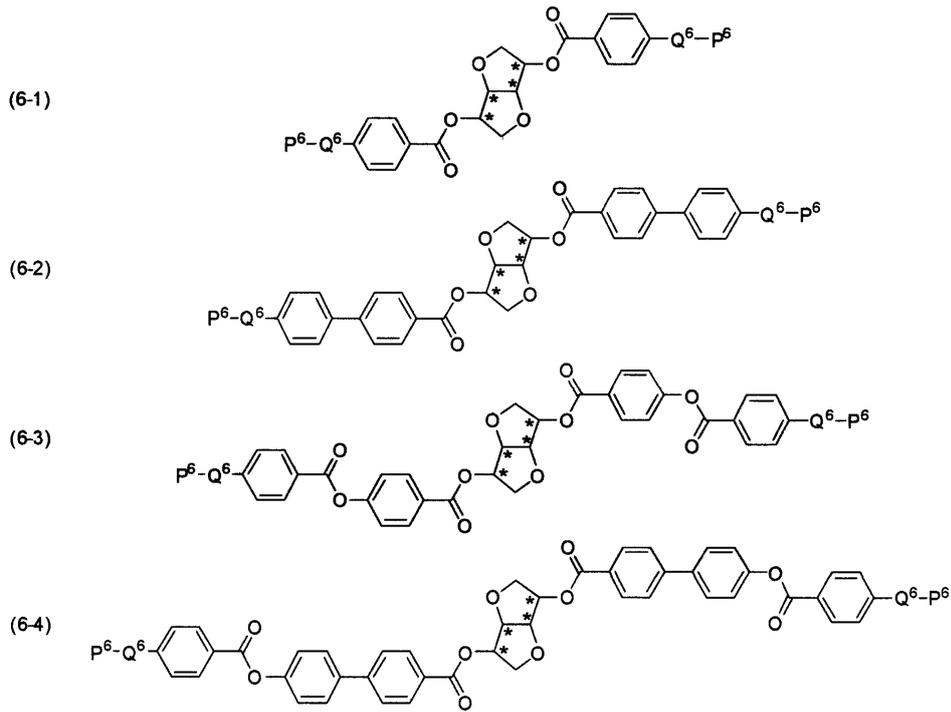
[0199] 상기 광학 활성 화합물은, 나선 구조를 야기하고, 베이스가 되는 중합성 액정 조성물과 적절히 혼합할 수 있으면, 어느 광학 활성 화합물을 사용해도 된다. 또, 중합성 화합물이어도 비중합성 화합물의 어느 것이어도 되고, 목적에 따라 최적인 화합물을 첨가할 수 있다. 내열성 및 내용매성을 고려한 경우, 중합성 화합물이 바람직하다. 광학 활성을 발현하는 골격으로서 부제 탄소를 하나 혹은 복수 갖는 알킬렌, 알케닐렌 또는, 이하의 부분 구조를 갖는 것 등이 있다.



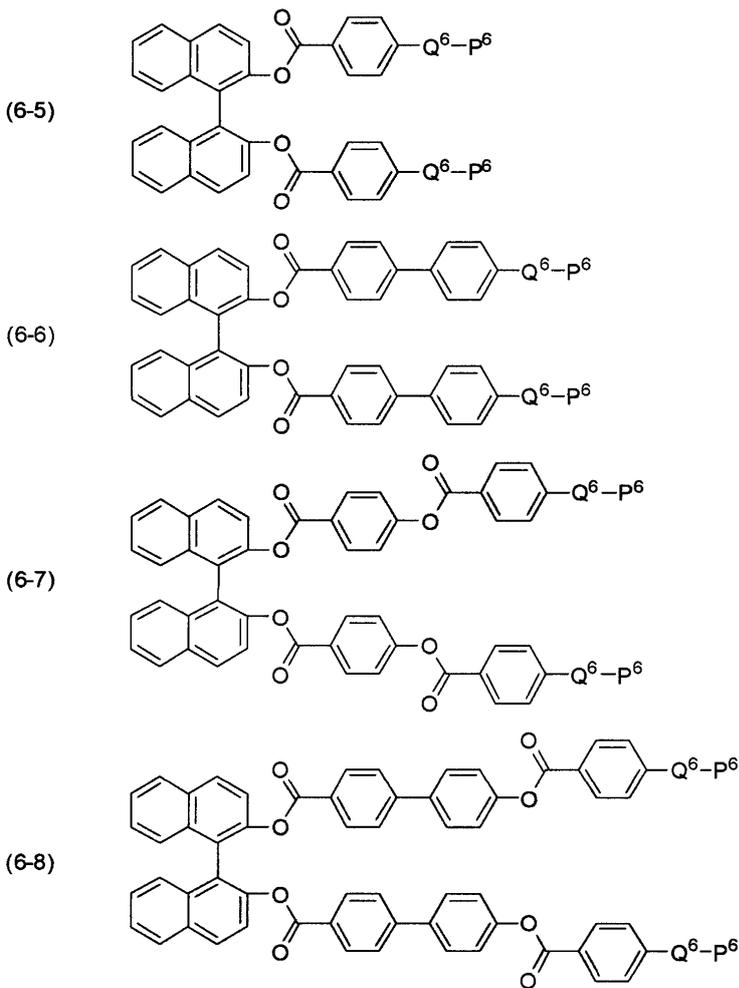
[0200]

[0201] 또한, 상기 광학 활성 화합물 중에서도, 비틀림력 (HTP : 헬리컬 · 트위스팅 · 파워) 이 큰 것은, 나선 피치를 짧게 하는 데 있어서는 바람직하다. 비틀림력이 큰 화합물의 대표예가, GB2298202 호 공보, DE10221751 호 공보에서 개시되어 있다.

[0202] 하기에 광학 활성을 갖는 중합성 화합물의 보다 바람직한 예를 든다. 그러나, 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0203]



[0204]

[0205] 이들 화합물에 있어서, Q⁶ 은 독립적으로 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌이고, 이 알킬렌 중의 임의의 수소가 불소로

치환되어도 되고, 임의의 $-CH_2-$ 가 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환되어도 되고, P^6 은 독립적으로 상기 식 (2-2) ~ 식 (2-4) 의 어느 하나로 나타내는 기이다.

[0206] 다음으로, 본 발명의 조성물의 중합 조건에 대해 설명한다. 본 발명의 중합성 액정 조성물을 중합시킴으로써 중합체가 얻어진다. 우수한 배향의 중합체를 얻을 때에는, 열중합보다 광중합 촉매를 사용한 중합이 바람직하다. 조성물이 액정인 조건 하에서, 중합을 실시하게 하는 것이 용이하기 때문이다.

[0207] 광중합에 사용되는 바람직한 광의 종류는, 자외선, 가시광선, 적외선 등이다. 전자선, X 선 등의 전자파를 사용해도 된다. 통상은, 자외선 또는 가시광선이 바람직하다. 바람직한 파장의 범위는 150 ~ 500 nm 이다. 더욱 바람직한 범위는 250 ~ 450 nm 이고, 가장 바람직한 범위는 300 ~ 400 nm 이다. 광원은, 저압 수은 램프 (살균 램프, 형광 케미컬 램프, 블랙 라이트), 고압 방전 램프 (고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프), 쇼트 아크 방전 램프 (초고압 수은 램프, 크세논 램프, 수은 크세논 램프) 등이다. 바람직한 광원은 초고압 수은 램프이다. 광원으로부터의 광은 그대로 조성물에 조사해도 된다. 필터에 따라 선택한 특정한 파장 (또는 특정한 파장 영역) 을 조성물에 조사해도 된다. 바람직한 조사 에너지 밀도는 2 ~ 5000 mJ/cm² 이다. 더욱 바람직한 범위는 10 ~ 3000 mJ/cm² 이다. 특히 바람직한 범위는 100 ~ 2000 mJ/cm² 이다. 바람직한 조도는 0.1 ~ 5000 mW/cm² 이다. 더욱 바람직한 조도는 1 ~ 2000 mW/cm² 이다. 조성물이 액정상을 갖도록, 광을 조사할 때의 온도를 설정한다. 바람직한 조사 온도는 100 °C 이하이다. 100 °C 이상의 온도에서는 열에 의한 중합이 일어날 수 있으므로, 양호한 배향이 얻어지지 않을 때가 있다.

[0208] 다음으로, 본 발명의 중합체에 대해 설명한다.

[0209] 화합물 (1) 을 중합시킴으로써 중합체가 얻어진다. 화합물 (1) 의 하나만을 중합시키면, 단독 중합체가 얻어진다. 이 중합체는 1 개의 구성 단위로 이루어진다. 적어도 2 개의 화합물 (1) 을 함유하는 조성물을 중합시키면, 공중합체가 얻어진다. 이 공중합체는 적어도 2 개의 구성 단위를 갖는다. 본 발명의 목적으로 하는 광학 이방성을 갖는 필름의 제조에는, 배향한 액정 상태에서의 중합이 바람직하기 때문에, 광 카티온 중합법이 특히 바람직한 중합법이다. 화합물 (1) 을 중합시킴으로써 얻어지는 중합체는, 무색 투명하고, 광탄성 (photoelasticity) 이 작고, 지지 기판으로부터 잘 박리되지 않고, 충분한 경도를 갖고, 내열성이 크고, 내후성이 큰 것 등의 특성에 있어서, 복수의 특성을 충족시킨다.

[0210] 이 중합체의 용도는 다음과 같다. 이 중합체는 광학 이방성을 갖는 성형체로서 사용할 수 있다. 이 중합체의 용도의 예는, 위상차판 (1/2 파장판, 1/4 파장판 등), 반사 방지막, 선택 반사막, 시야각 보상막 등의 광학 필름이다. 호모지니어스, 하이브리드, 호메오토ropic, 트위스트 등의 배향을 갖는 중합체는, 위상차판, 편광 소자, 액정 배향막, 반사 방지막, 선택 반사막, 시야각 보상막 등에 이용할 수 있다. 이와 같은 중합체는, 액정 표시 소자의 위상차판이나 시야각 보상막 등에, 광학 보상을 목적으로 하여 사용된다. 산업상의 중요한 용도의 예는, VA 모드, IPS 모드, TN 모드, MVA 모드 등의 액정 표시 소자에 있어서의 시야각 보상이다.

[0211] 이 중합체의 응용 용도에는 이하와 같은 것이 있다.

[0212] 이 중합체는 고열 전도성 에폭시 수지, 접착제, 강도, 탄성률, 신장률 등의 기계적 성질의 이방성을 갖는 합성 고분자, 화장품, 장식품, 비선형 광학 재료 및 정보 기억 재료 등에도 이용할 수 있다. 이들 용도에서는 열가소성 수지를 이용할 수 있다. 이 열가소성 수지는 분기로 진행되지 않은 선형상의 고분자이고, 단관능성 화합물을 주체로 하는 본 발명의 액정 조성물을 중합함으로써 얻어진다. 이들 중량 평균 분자량은 500 ~ 1,000,000 이고, 바람직하게는 1,000 ~ 500,000, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 100,000 이다.

[0213] 중합체의 용도의 일례인 위상차판은 편광 상태를 변환하는 기능을 갖는다. 1/2 파장 기능판은 직선 편광의 진동 방향을 90 도 회전시키는 기능을 갖는다. $d = \lambda/2 \times \Delta n$ 의 식을 만족시키도록 조성물을 지지 기판 상에 도포한다. 여기서, d 는 조성물의 두께, λ 는 파장, Δn 은 광학 이방성이다. 이 조성물을 배향시킨 후, 광중합시킴으로써 1/2 파장 기능판이 얻어진다. 한편, 1/4 파장 기능판은, 직선 편광을 원편광으로, 또는 원 편광을 직선 편광으로 변환하는 기능을 갖는다. 이 경우에는, $d = \lambda/4 \times \Delta n$ 의 조건을 만족시키도록 조성물의 도포막을 조제하면 된다. 중합체의 두께 (d) 는 다음과 같이 조정된다. 조성물을 용제로 희석시킨 후, 지지 기판 상에 도포하는 방법으로는, 조성물의 농도, 도포하는 방법, 도포하는 조건 등을 적절히 선택함으로써, 목적으로 하는 두께의 도포막을 얻을 수 있다. 액정 셀을 이용하는 방법도 바람직하다. 액정 셀은 폴리이미드 등의 배향막을 갖고 있으므로 상태가 좋다. 이 액정 셀에 조성물을 주입하는 경우에는, 액정 셀의 간격에 따라 도포막의 두께를 조정할 수 있다.

- [0214] 광중합과 열중합을 조합함으로써, 패턴화된 위상차판을 제공할 수도 있다. 중합성 액정 조성물을 지지 기판 상에 도포하고, 배향시킨 후, 포토마스크를 개재하여 광을 조사함으로써, 조사 부분만을 광중합시킨다. 이어서, 이 중합체를 가열함으로써, 미경화 부분은 배향성의 혼란이나 등방상에 대한 전이에 따른 광학 이방성의 저하나 결여를 일으킨다. 미경화 부분은 열중합시킴으로써 패턴화된 위상차판을 조제할 수 있다.
- [0215] 중합체의 형상은 필름, 판, 입자, 분말 등이다. 중합체는 성형되어도 된다. 필름의 중합체를 얻기 위해서는, 지지 기판이 일반적으로 사용된다. 지지 기판 상에 조성물을 도포하고, 액정상을 갖고 있는 도포막 (paint film) 을 중합시키면 필름이 얻어진다. 바람직한 중합체의 두께는, 중합체의 광학 이방성의 값 및 용도에 의존한다. 중합체의 바람직한 두께는 0.05 ~ 50 μm 의 범위이다. 더욱 바람직한 두께는 0.1 ~ 20 μm 의 범위이다. 특히 바람직한 두께는 0.5 ~ 10 μm 의 범위이다. 이들 중합체의 헤이즈값 (haze value ; 흐림도) 은 대체로 1.5 % 이하이다. 이들 중합체의 투과율은, 가시광 영역에 있어서 일반적으로 80 % 이상이다. 이와 같은 중합체는 액정 표시 소자에 사용하는 광학 이방성의 박막으로서 적합하다.
- [0216] 지지 기판의 예는, 트리아세틸셀룰로오스 (TAC 로 표기하는 경우가 있다), 폴리비닐알코올, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트이다. 상품명 예는, JSR (주) 의 「아톤」, 니혼 제온 (주) 의 「제오넥스」 및 「제오노아」, 미즈이 화학 (주) 의 「아켈」 이다. 지지 기판은 1 축 연신 필름, 2 축 연신 필름 등이다. 바람직한 지지 기판은 트리아세틸셀룰로오스 필름이다. 이 필름을 전처리하지 않고 그대로 사용해도 된다. 이 필름은, 필요에 따라, 비누화 처리, 코로나 방전 처리, UV-오존 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다. 그 밖의 예는, 알루미늄, 철, 구리 등의 금속제의 지지 기판, 알칼리 유리, 붕규산 유리, 플린트 유리 등의 유리제의 지지 기판 등이다.
- [0217] 지지 기판상의 도포막은, 조성물을 그대로 도포함으로써 조제된다. 도포막은, 조성물을 적절한 용제에 용해시켜 도포한 후, 용제를 제거함으로써도 조제된다. 도포의 방법은, 스핀 코트, 롤 코트, 커튼 코트, 플로우 코트, 프린트, 마이크로 그라비아 코트, 그라비아 코트, 와이어 바 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 메니스커스 코트, 유연 막형성법 등이다.
- [0218] 실시예
- [0219] 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 제한되지 않는다. 화합물의 구조는 핵자기 공명 스펙트럼, 적외 흡수 스펙트럼, 질량 스펙트럼 등으로 확인하였다. 상전이 온도의 단위는 $^{\circ}\text{C}$ 이고, C 는 결정, I 는 등방성 액체상을 나타낸다. 괄호 내는 모노트로픽의 액정상을 나타낸다. 또한, 실시예에 있어서는, 용량의 단위인 리터를 기호 l 로 표기하였다. 이하에, 물성값의 측정 방법을 나타낸다.
- [0220] <화합물의 구조 확인>
- [0221] 500 MHz 의 프로톤 NMR (브루커 : DRX-500) 의 측정에 의해 합성한 화합물의 구조를 확인하였다. 기재한 수치는 ppm 을 나타내고, s 는 싱글렛, d 는 더블렛, t 는 트리플렛, m 은 멀티플렛을 나타낸다.
- [0222] <상전이 온도>
- [0223] 편광 현미경을 구비한 용점 측정 장치의 핫 플레이트에 시료를 두고, 3 $^{\circ}\text{C}$ / 분의 속도로 승온시켰다. 액정상이 다른 액정상으로 전이되는 온도를 측정하였다. C 는 결정, N 은 네마틱상, I 는 등방성 액체를 의미한다. 투명점 (NI 점) 은, 네마틱상의 상한 온도 또는 네마틱상으로부터 등방성 액체에 대한 전이 온도이다. 「C 50 N 63 I」 는, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 결정에서 네마틱상으로 전이되고, 63 $^{\circ}\text{C}$ 에서 네마틱상에서 등방성 액체로 전이된 것을 나타낸다.
- [0224] <액정 분자의 배향>
- [0225] 중합체 필름 (액정 배향 필름) 은, 러빙 처리한 폴리이미드 배향막 부착 유리 기판 상에 조제하였다. 중합체의 배향은, 투과광 강도의 각도 의존성에 기초하여, 다음으로 나타내는 방법에 따라 육안으로 결정하였다.
- [0226] (1) 육안에 의한 관찰 방법
- [0227] 크로스니콜에 배치한 2 장의 편광판 사이에 중합체 필름을 협지하고, 필름면과 수직 방향 (기울기각은 0 도) 으로부터 광을 조사하였다. 조사의 기울기각을 0 도로부터 예를 들어 50 도로 증대시키면서 투과광의 변화를 관찰하였다. 조사를 기울이는 방향은, 러빙 방향 (액정 분자의 장축 방향) 과 일치시켰다. 수직 방향으

로부터의 투과광이 최대일 때, 배향은 호모지니어스인 것으로 판단하였다. 호모지니어스 배향에서는, 액정 분자의 배향 벡터가 유리 기판과 평행이기 때문으로, 이 중합체 필름은 A-플레이트로서 기능한다. 한편, 수직 방향으로부터의 투과광이 최소이고, 기울기각을 증대시킴에 따라 투과광이 증대될 때, 배향은 호메오트로픽인 것으로 판단하였다. 호메오트로픽 배향에서는 액정 분자의 배향 벡터가 유리 기판과 수직이기 때문으로, 이 중합체 필름은 C-플레이트로서 기능한다.

[0228] (2) 편광 해석 장치에 의한 측정

[0229] 신테크 (주) 제조의 OPTIPRO 편광 해석 장치를 사용하였다. 중합체 필름에 파장이 550 nm 인 광을 조사하였다. 이 광의 입사 각도를 필름면에 대해 90 도부터 감소시키면서 리타레이션 ($\Delta n \times d$) 를 측정하였다.

[0230] < 광 카티온 중합 >

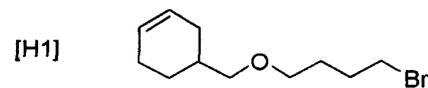
[0231] 광 카티온 중합에 의한 중합열은 광화학 반응열 열량계 PDC121 (Seiko Instruments Inc.) 를 사용하여, 알루미늄팬 상의 샘플에 자외선을 조사하고, 건조 공기류 하, 25 °C 에서 측정하였다.

[0232] [실시에 1]

[0233] < 화합물 (1-1-20) 의 합성 >

[0234] (제 1 단계)

[0235] 질소 분위기 하, 톨루엔 (30 ml), 물 (30 ml) 의 혼합물에 수산화나트륨 (11.1 g) 을 첨가하여 실온에서 교반한다. 시클로헥센메탄올 (6.2 g), 1,4-디브로모부탄 (18.0 g), 및 테트라부틸암모늄브로마이드 (1.8 g) 을 첨가하여 3 시간 가열 환류 하 교반하였다. 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 포화 중조수 및 10 % 식염수를 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔) 에 의해 정제하여, 무색의 액체 [H1] (5.9 g) 을 얻었다.



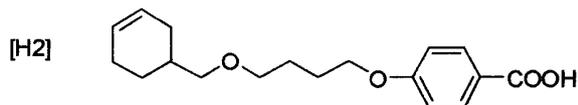
[0236] 화합물 [H1] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ ppm) : 5.67 (s, 2H), 3.47-3.42 (m, 4H), 3.33-3.25 (m, 2H), 2.15-2.02 (m, 3H), 2.00-1.68 (m, 7H), 1.32-1.22 (m, 1H).

[0238] (제 2 단계)

[0239] 질소 분위기 하, 화합물 [H1] (5.9 g), 4-하이드록시벤조산메틸에스테르 (4.0 g), 수산화칼륨 (1.5 g), DMF (60 ml) 의 혼합물을 80 °C 에서 6 시간 가열 하 교반하였다. 석출된 염을 감압 여과에 의해 제거하였다.

[0240] 여과액에 톨루엔 (100 ml), 물 (100 ml) 를 첨가하여 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 포화 중조수 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 용제를 감압 증류 제거하였다. 이어서 잔사에 메탄올 (20 ml), 물 (20 ml) 및 수산화칼륨 (1.5 g) 을 첨가하여 3 시간 가열 환류 하 교반하였다. 용제를 감압 증류 제거하고, 3 N 염산수 (100 ml), 톨루엔 (100 ml) 를 첨가하여 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 용제를 감압 증류 제거하였다. 재결정 (에탄올) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H2] (2.6 g) 을 얻었다.



[0242] 화합물 [H2] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ ppm) : 8.05 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.35-3.27 (m, 2H), 2.15-2.03 (m, 3H), 1.95-1.68 (m, 7H), 1.33-1.23 (m, 1H).

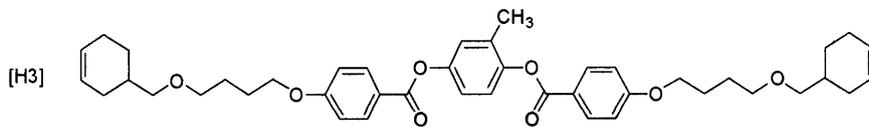
[0243]

[0244] (제 5 단계)

[0245]

질소 분위기 하, 화합물 [H2] (2.6 g), 메틸하이드로퀴논 (0.5 g), DMAP (4-디메틸아미노피리딘) (0.2 g), 디클로로메탄 (30 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (1,3-디시클로헥실카르보디이미드) (1.9 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다.

용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액: 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비: 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)), 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비: 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H3] (2.3 g) 을 얻었다.



[0246]

[0247] 화합물 [H3] 의 상전이 온도 및 NMR 분석값을 나타낸다.

C 72 N 98 I.

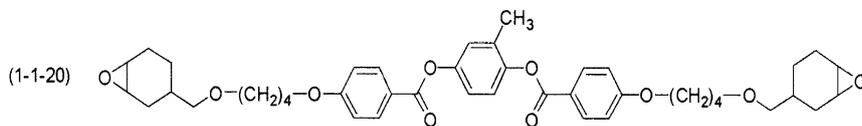
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ ppm) : 8.16 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 7.17 (d, 1H), 7.13 (d, 1H), 7.10-7.06 (m, 1H), 6.99 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.12-4.07 (m, 4H), 3.51 (t, 4H), 3.36-3.29 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 2.15-2.02 (m, 6H), 1.96-1.70 (m, 16H), 1.34-1.24 (m, 2H).

[0248]

[0249] (최종 단계: 화합물 (1-1-20) 의 합성)

[0250]

질소 분위기 하, 화합물 [H3] (2.3 g), 디클로로메탄 (25 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (1.9 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액: 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비: 톨루엔/아세트산에틸 = 4/1)), 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비: 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 (1-1-20) (0.9 g) 을 얻었다.



[0251]

[0252] 화합물 (1-1-20) 의 상전이 온도 및 NMR 분석값을 나타낸다.

C 62 N 85 I.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ ppm) : 8.18 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 7.18 (d, 1H), 7.13 (d, 1H), 7.10-7.06 (m, 1H), 6.99 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 3.47 (t, 4H), 3.28-3.13 (m, 8H), 2.25 (s, 3H), 2.20-1.97 (m, 4H), 1.94-1.70 (m, 10H), 1.62-1.40 (m, 10H), 1.20-1.10 (m, 1H), 1.06-0.96 (m, 1H).

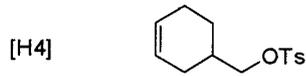
[0253]

[0254] [실시에 2]

[0255] <화합물 (1-3-21) 의 합성>

[0256] (제 1 단계)

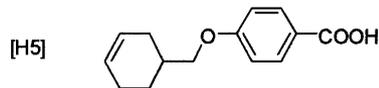
[0257] 시클로헥센메탄올 (20.0 g), 피리딘 (20 ml), 톨루엔 (60 ml) 의 혼합물에 실온에서 p-톨루엔술폰산클로라이드 (37.4 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물 (40 ml) 를 첨가하여 40 °C 에서 3 시간 가열 교반하였다. 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 1 N 염산, 포화 중조수 용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여, 무색의 액체 [H4] (45.2 g) 을 얻었다.



[0258]

[0259] (제 2 단계)

[0260] 질소 분위기 하, 화합물 [H4] (30.0 g), 4-하이드록시벤조산메틸에스테르 (18.9 g), 수산화칼륨 (7.0 g), 메탄올 (300 ml) 의 혼합물을 20 시간 가열 환류 하 교반하였다. 석출된 염을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압 하, 용제를 증류 제거하였다. 톨루엔 (100 ml), 물 (100 ml) 를 첨가하여 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 포화 중조수 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 용제를 감압 증류 제거하였다. 이어서 잔사에 메탄올 (60 ml), 물 (60 ml) 및 수산화칼륨 (7.6 g) 을 첨가하여 3 시간 가열 환류 하 교반하였다. 용제를 감압 증류 제거하여, 잔사를 3 N 염산수 (300 ml) 에 넣고 석출된 화합물 [H5] 를 감압 여과에 의해 여과 분리하고, 재결정 (에탄올) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H5] (18.5 g) 을 얻었다.



[0261]

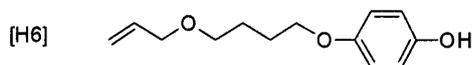
[0262] 화합물 [H5] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

¹ H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.06 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 5.70 (s, 2H), 3.92 (d, 2H), 2.24-2.08 (m, 4H), 1.97-1.84 (m, 2H), 1.59-1.50 (m, 1H).

[0263]

[0264] (제 3 단계)

[0265] 질소 분위기 하, 알릴알코올 (100.0 g), THF (248.3 g) 의 혼합물에 냉각시키면서 염화티오닐 (245.6 g) 을 첨가하여 60 °C 에서 4시간 가열 교반하였다. 용제를 감압 증류 제거하여, 무색의 액체를 얻었다. 이 액체에 하이드로퀴논 (10.0 g), 수산화칼륨 (5.1 g), 요오드화칼륨 (1.0 g), 솔믹스 (100 ml) 를 첨가하여 8 시간 가열 환류 하 교반하였다. 용제를 감압 증류 제거하고, 잔사에 톨루엔 (200 ml), 10 % 염산 (200 ml) 를 첨가하여 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 포화 중조수 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 용제를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 4/1)) 에 의해 정제하여, 무색의 액체 [H6] (5.1 g) 을 얻었다.



[0266]

[0267] 화합물 [H6] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

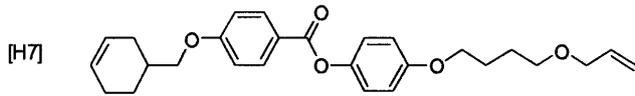
¹ H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 6.73 (s, 4H), 5.97-5.87 (m, 1H), 5.27 (d, 1H), 5.18 (d, 1H), 4.00 (d, 2H), 3.89 (t, 2H), 1.88-1.72 (m, 4H).

[0268]

[0269] (제 4 단계)

[0270] 질소 분위기 하, 화합물 [H5] (5.0 g), 화합물 [H6] (4.8 g), DMAP (0.5 g), 디클로로메탄 (50 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (4.7 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)), 및 재결정 (톨루

엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H7] (6.0 g) 을 얻었다.



[0271]

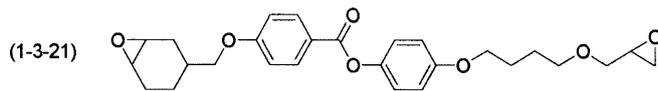
[0272] 화합물 [H7] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

¹ H-NMR (CDCl₃ ; δ ppm) : 8.13 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 6.92 (d, 2H), 5.97-5.87 (m, 1H), 5.72 (s, 2H), 5.29 (d, 1H), 5.19 (d, 1H), 4.02-3.97 (m, 4H), 3.93 (d, 2H), 2.30-2.10 (m, 5H), 1.98-1.84 (m, 5H), 1.82-1.74 (m, 2H), 1.50-1.40 (m, 1H).

[0273]

[0274] (최종 단계 : 화합물 (1-3-21) 의 합성)

[0275] 질소 분위기 하, 화합물 [H7] (6.0 g), 디클로로메탄 (60 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (8.0 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 4/1)), 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 (1-3-11) (3.1 g) 을 얻었다.



[0276]

[0277] 화합물 (1-3-21) 의 상전이 온도 및 NMR 분석값을 나타낸다.

C 86 (S m A 22 N 70) 1.
¹ H-NMR (CDCl₃ ; δ ppm) : 8.12 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 6.92 (d, 2H), 3.99 (t, 2H), 3.90-3.79 (m, 2H), 3.77-3.73 (m, 1H), 3.63-3.52 (m, 2H), 3.43-3.37 (m, 1H), 3.28-3.24 (m, 1H), 3.23-3.14 (m, 3H), 2.81 (t, 1H), 2.64-2.61 (m, 1H), 2.33-2.18 (m, 2H), 2.12-2.03 (m, 1H), 1.98-1.75 (m, 6H), 1.72-1.52 (m, 3H), 1.37-1.27 (m, 1H), 1.22-1.13 (m, 1H).

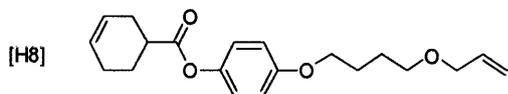
[0278]

[0279] [실시예 3]

[0280] < 화합물 (1-3-7) 의 합성 >

[0281] (제 1 단계)

[0282] 질소 분위기 하, 3-시클로헥센-1-카르복실산 (5.0 g), 화합물 [H6] (8.8 g), DMAP (1.0 g), 디클로로메탄 (50 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (8.9 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)) 에 의해 정제하여, 무색의 액체 [H8] (11.5 g) 을 얻었다.



[0283]

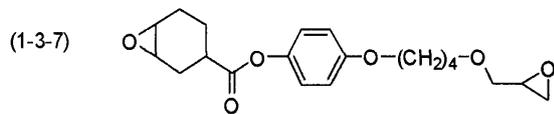
[0284] 화합물 [H8] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ ppm) : 6.97 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 5.93-5.87 (m, 1H), 5.73 (s, 2H), 5.28 (d, 1H), 5.18 (d, 1H), 4.01-3.94 (m, 4H), 3.50 (t, 2H), 2.84-2.76 (m, 1H), 2.39 (d, 2H), 2.23-2.11 (m, 3H), 1.91-1.74 (m, 5H).

[0285]

[0286] (최종 단계 : 화합물 (1-3-7) 의 합성)

[0287] 질소 분위기 하, 화합물 [H8] (11.0 g), 디클로로메탄 (110 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (19.4 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 4/1)) 에 의해 정제하여, 무색의 액체 (1-3-7) (3.5 g) 을 얻었다.



[0288]

[0289] 화합물 (1-3-7) 의 NMR 분석값을 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ ppm) : 6.95 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 3.96 (t, 2H), 3.74 (d, 2H), 3.62-3.50 (m, 2H), 3.41-3.36 (m, 1H), 3.32-3.13 (m, 3H), 2.83-2.72 (m, 2H), 2.63-2.60 (m, 1H), 2.54-2.24 (m, 2H), 2.15-1.53 (m, 8H).

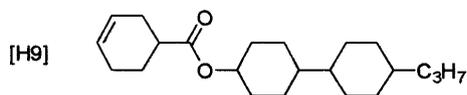
[0290]

[0291] [실시예 4]

[0292] < 화합물 (1-4-24) 의 합성 >

[0293] (제 1 단계)

[0294] 질소 분위기 하, 3-시클로헥센-1-카르복실산 (10.0 g), 1-하이드록시-4-프로필디시클로헥산 (12.6 g), DMAP (1.9 g), 디클로로메탄 (100 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (17.2 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔) 에 의해 정제, 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/5)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H9] (14.3 g) 을 얻었다.



[0295]

[0296] 화합물 [H9] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

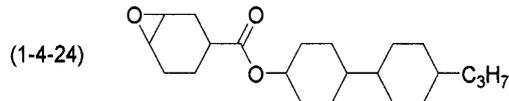
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ ppm) : 5.67 (s, 2H), 4.69-4.61 (m, 1H), 2.55-2.47 (m, 1H), 2.23 (d, 2H), 2.12-2.06 (m, 2H), 2.02-1.94 (m, 3H), 1.80-1.63 (m, 7H), 1.35-1.25 (m, 4H), 1.17-0.79 (m, 14H).

[0297]

[0298] (최종 단계 : 화합물 (1-4-24) 의 합성)

[0299] 질소 분위기 하, 화합물 [H9] (14.0 g), 디클로로메탄 (140 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (12.3 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액

을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)) 에 의해 정제하고, 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/5)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 (1-4-24) (11.0 g) 을 얻었다.



[0300]

[0301]

화합물 (1-4-24) 의 상전이 온도 및 NMR 분석값을 나타낸다.

C 127 I.

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 4.67-4.58 (m, 1H), 3.25-3.22 (m, 1H), 3.18-3.13 (m, 1H), 2.50-2.43 (m, 1H), 2.27-2.10 (m, 2H), 2.02-1.88 (m, 3H), 1.81-1.52 (m, 8H), 1.48-1.38 (m, 1H), 1.34-1.23 (m, 4H), 1.19-0.79 (m, 14H).

[0302]

[0303]

[실시예 5]

[0304]

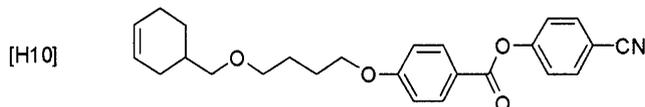
<화합물 (1-2-7) 의 합성>

[0305]

(제 1 단계)

[0306]

질소 분위기 하, 화합물 [H2] (5.0 g), 4-시아노페놀 (2.0 g), DMAP (0.4 g), 디클로로메탄 (100 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (3.6 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)) 에 의해 정제, 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H10] (5.2 g) 을 얻었다.



[0307]

[0308]

화합물 [H10] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.12 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.09 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.36-3.29 (m, 2H), 2.15-2.03 (m, 3H), 1.97-1.70 (m, 7H), 1.33-1.24 (m, 1H).

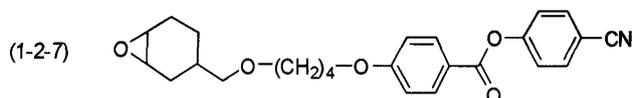
[0309]

[0310]

(최종 단계 : 화합물 (1-2-7) 의 합성>

[0311]

질소 분위기 하, 화합물 [H10] (5.0 g), 디클로로메탄 (50 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (3.6 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)) 에 의해 정제하고, 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/5)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 (1-2-7) (3.7 g) 을 얻었다.



[0312]

[0313] 화합물 (1-2-7) 의 상전이 온도 및 NMR 분석값을 나타낸다.

C 6 1 1.

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.13 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.46 (t, 2H), 3.29-3.14 (m, 4H), 2.19-2.12 (m, 1H), 2.10-1.97 (m, 1H), 1.95-1.70 (m, 6H), 1.60-1.4 (m, 2H), 1.20-0.95 (m, 1H).

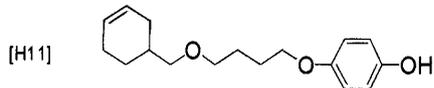
[0314]

[실시에 6]

[0316] <화합물 (1-1-3) 의 합성>

[0317] (제 1 단계)

[0318] 질소 분위기 하, 하이드로퀴논 (52.9 g), 화합물 [H1] (59.3 g), 수산화나트륨 (19.2 g), DMF (300 ml) 의 혼합물을 80 °C 에서 6 시간 가열 하 교반하였다. 석출된 염을 감압 여과에 의해 제거하였다. 여과액에 톨루엔 (500 ml), 물 (500 ml) 를 첨가하여 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층을 포화 중조수 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하고, 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액: 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비: 톨루엔/아세트산에틸 = 4/1)) 에 의해 정제하여, 무색의 액체 [H11] (39.9 g) 을 얻었다.



[0319]

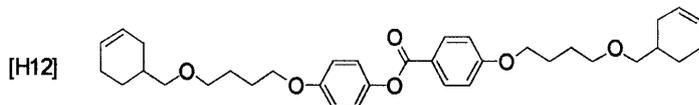
[0320] 화합물 [H11] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 6.80-6.72 (m, 4H), 5.66 (s, 2H), 5.27 (s, 1H), 3.91 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.38-3.29 (m, 2H), 2.16-2.02 (m, 3H), 1.97-1.68 (m, 7H), 1.32-1.21 (m, 1H).

[0321]

[0322] (제 2 단계)

[0323] 질소 분위기 하, 화합물 [H2] (25.0 g), 화합물 [H11] (20.2 g), DMAP (2.0 g), 디클로로메탄 (250 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (17.8 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액: 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비: 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)), 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비: 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H12] (35.4 g) 을 얻었다.



[0324]

[0325] 화합물 [H12] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

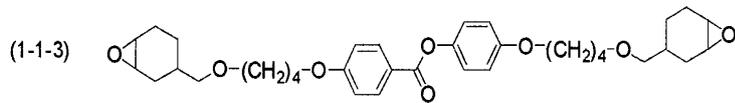
¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.12 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.99 (t, 2H), 3.53-3.47 (m, 4H), 3.36-3.27 (m, 4H), 2.17-2.02 (m, 6H), 1.97-1.70 (m, 14H), 1.34-1.23 (m, 2H).

[0326]

[0327] (최종 단계: 화합물 (1-1-3) 의 합성)

[0328] 질소 분위기 하, 화합물 [H12] (30.0 g), 디클로로메탄 (300 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (31.1 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액

을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 4/1)), 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 (1-1-3) (18.7 g) 을 얻었다.



[0329]

[0330]

화합물 (1-1-3) 의 상전이 온도 및 NMR 분석값을 나타낸다.

C 46 (N -6) I.

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.13 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 3.49-3.43 (m, 4H), 3.28-3.13 (m, 8H), 2.20-1.70 (m, 15H), 1.62-1.40 (m, 5H), 1.20-0.97 (m, 2H).

[0331]

[0332]

[실시에 7]

[0333]

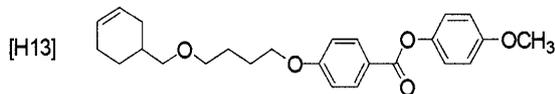
<화합물 (1-2-6) 의 합성>

[0334]

(제 1 단계)

[0335]

질소 분위기 하, 화합물 [H2] (20.0 g), 4-메톡시페놀 (8.2 g), DMAP (1.6 g), 디클로로메탄 (200 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (14.2 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)) 에 의해 정제, 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H13] (23.1 g) 을 얻었다.



[0336]

[0337]

화합물 [H13] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.13 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.50 (t, 2H), 3.36-3.29 (m, 2H), 2.18-2.07 (m, 3H), 1.96-1.71 (m, 7H), 1.34-1.25 (m, 1H).

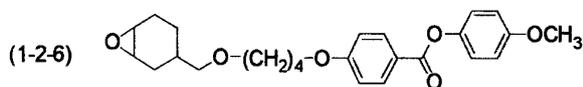
[0338]

[0339]

(최종 단계 : 화합물 (1-2-6) 의 합성>

[0340]

질소 분위기 하, 화합물 [H13] (22.7 g), 디클로로메탄 (230 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (16.2 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액 : 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비 : 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)) 에 의해 정제하고, 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비 : 톨루엔/메탄올 = 1/5)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 (1-2-6) (17.9 g) 을 얻었다.



[0341]

[0342] 화합물 (1-2-6) 의 상전이 온도 및 NMR 분석값을 나타낸다.

C 61 I.

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.13 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.82 (s, 2H), 3.45 (t, 2H), 3.28-3.14 (m, 4H), 2.18-1.97 (m, 2H), 1.92-1.72 (m, 6H), 1.58-1.42 (m, 3H), 1.22-0.94 (m, 1H).

[0343]

[실시에 8]

[0344]

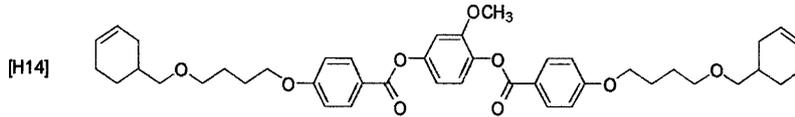
<화합물 (1-1-45) 의 합성>

[0345]

(제 1 단계)

[0346]

질소 분위기 하, 화합물 [H2] (10.0 g), 메톡시하이드로퀴논 (2.3 g), DMAP (0.8 g), 디클로로메탄 (100 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 DCC (7.1 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액에 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 2 N 염산 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액: 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비: 톨루엔/아세트산에틸 = 8/1)) 에 의해 정제, 및 재결정 (톨루엔-메탄올 혼합물 (용량비: 톨루엔/메탄올 = 1/10)) 에 의해 정제하여, 무색 결정의 화합물 [H14] (7.8 g) 을 얻었다.



[0347]

[0348]

화합물 [H14] 의 NMR 분석값을 나타낸다.

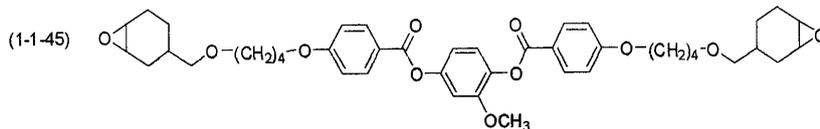
¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) : 8.15 (t, 4H), 7.17 (d, 1H), 7.01-6.96 (m, 4H), 6.88 (d, 1H), 6.86-6.82 (m, 1H), 5.68 (s, 4H), 4.12-4.07 (m, 4H), 3.81 (s, 3H), 3.51 (t, 4H), 3.37-3.29 (m, 4H), 2.16-2.03 (m, 6H), 1.96-1.86 (m, 6H), 1.86-1.70 (m, 8H), 1.34-1.24 (m, 2H).

[0349]

(최종 단계: 화합물 (1-1-45) 의 합성>

[0350]

질소 분위기 하, 화합물 [H14] (7.8 g), 디클로로메탄 (80 ml) 의 혼합물에 냉각시키면서 m-클로로과벤조산 (6.4 g) 을 첨가하여 실온에서 16 시간 교반하였다. 석출된 불용물을 감압 여과에 의해 제거하고, 여과액을 10 % 아황산수소나트륨 수용액, 3 % 수산화나트륨 수용액 및 물을 순차 사용하여 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용제를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 칼럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 용출액: 톨루엔-아세트산에틸 혼합물 (용량비: 톨루엔/아세트산에틸 = 4/1)) 에 의해 정제하여, 감압 건조시킴으로써, 유상물 (1-1-45) (5.2 g) 을 얻었다. 이 화합물은 실온에서 액정 상태였다.



[0351]

[0352]

[0353]

- [0371] [실시에 10]
- [0372] 화합물 (1-1-20)/중합 개시제 CPI-110P (산아프로 제조) 를 중량비 100/0.02 로 혼합하고, 이것을 시클로펜타논에 용해시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 용액을 조제하였다. 이 용액을 알루미늄판에 담고, 80 °C 로 가열한 핫 플레이트 상에 30 분간 두고, 용제를 증발시켰다.
- [0373] 다음으로 광화학 반응열 열량계 PDC121 (Seiko Instruments Inc.) 을 사용하여, 건조 공기류 하, 25 °C 에서 알루미늄판 상의 샘플에 자외선 (365 nm, 15 mW/cm²) 을 조사한 결과, 큰 발열 피크와 신속한 피크탑에 대한 도달이 관찰되었다.
- [0374] [비교예 1]
- [0375] 화합물 (1-1-20) 을 화합물 (M1-7-2) 로 치환한 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 측정된 결과, 피크탑에 대한 도달이 완전한 발열 피크를 확인하였다.
- [0376] [실시에 11]
- [0377] 화합물 (1-2-14) 와 화합물 (M1-19-1) 을 중량비 70/30 으로 혼합하고, 이것을 PGMEA/MMP = 9/1 (중량비) 의 혼합 용제에 상용시켜, 화합물 농도가 30 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물을 실온에서 방치한 결과, 3 일 이상 결정의 석출 등은 보이지 않았다. 또한, PGMEA 는, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트의 약호이고, MMP 는, 3-메톡시프로피온산메틸의 약호이다.
- [0378] [비교예 2]
- [0379] 화합물 (1-2-14) 를 화합물 (M1-7-2) 로 치환한 것 이외에는, 실시예 11 에 기재된 방법으로 조성물의 조제를 실시하였다. 이 조성물을 실온에서 방치한 결과, 1 시간에서 결정의 석출이 보였다.
- [0380] [실시에 12]
- [0381] 화합물 (1-1-20)/화합물 (1-2-7) 을 중량비 80/20 으로 혼합하고, 이것을 아세트산_n-부틸에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.001 의 실리콘계의 비이온성 계면활성제 BYK-333 (빅케미·재팬 (주) 제조), 중량비 0.02 의 중합 개시제 CPI-110P 를 첨가하였다. 이 용액을 러빙 처리한 폴리이미드 배향막을 갖는 유리 기판에 스핀 코터로 도포하였다. 이 유리 기판을 70 °C 로 가열한 핫 플레이트 상에 120 초간 두고, 용제를 증발시켰다.
- [0382] 다음으로, 대기 하, 실온에서 250 W 의 초고압 수은등을 사용하여, 30 mW/cm² (중심 파장 365 nm) 강도의 광을 30 초간 조사하여 중합시켰다. 얻어진 박막은 호모지니어스 배향이 고정화되어 있고, A 플레이트 광학 특성을 나타내었다.
- [0383] [실시에 13]
- [0384] 화합물 (1-1-20)/화합물 (M1-19-1)/화합물 (M1-1-3) 을 중량비 60/30/10 으로 혼합하고, 이것을 PGMEA/시클로펜타논 = 1/1 (용량비) 의 혼합 용제에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.002 의 불소계의 비이온성 계면활성제 FTX-218 ((주) 네오스 제조), 중량비 0.02 의 중합 개시제 CPI-110P 를 첨가하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 12 에 준하여 박막을 제조한 결과, A 플레이트 광학 특성을 나타내었다.
- [0385] [실시에 14]
- [0386] 화합물 (1-3-21)/화합물 (M1-19-2) 를 중량비 70/30 으로 혼합하고, 이것을 PGMEA/MMP = 1/1 (용량비) 에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.002 의 탄화수소계의 비이온성 계면활성제 폴리플로우 No.75 (쿄에이사 화학 (주) 제조), 중량비 0.02 의 중합 개시제 CPI-110P 를 첨가하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 12 에 준하여 박막을 제조한 결과, A 플레이트 광학 특성을 나타내었다.
- [0387] [실시에 15]
- [0388] 화합물 (1-1-20)/화합물 (M1-7-1)/화합물 (M1-1-3) 을 중량비 80/10/10 으로 혼합하고, 이것을 시클로펜타논에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.002 의 불소계의 비이온성 계면활성제 FTX-218, 중량비 0.02 의 중합 개시제 DTS-102 (미도리 화학 제조) 를 첨가하였다.

이 용액을 사용하여, 실시예 12 에 준하여 박막을 제조한 결과, A 플레이트 광학 특성을 나타내었다.

[0389] [실시예 16]

[0390] 화합물 (1-3-21)/화합물 (M1-19-1)/화합물 (M2-13-1) 을 중량비 35/30/35 로 혼합하고, 이것을 PGMEA/MMP = 9/1 (용량비) 의 혼합 용제에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.02 의 중합 개시제 CPI-110P 를 첨가한 용액을 유리 기판에 스핀 코터로 도포하여 박막을 제조하였다. 이 유리 기판을 70 °C 로 가열한 핫 플레이트 상에 120 초간 두고, 용제를 증발시켰다.

[0391] 다음으로, 대기 하, 실온에서 250 W 의 초고압 수은등을 사용하여, 30 mW/cm² (중심 파장 365 nm) 의 강도의 광을 30 초간 조사하여 중합시켰다. 얻어진 박막은 호모지니어스 배향이 고정화되어 있고, C 플레이트 광학 특성을 나타내었다.

[0392] [실시예 17]

[0393] 화합물 (1-1-20)/화합물 (1-3-21)/화합물 (M1-1-1)/화합물 (6-8-1) 을 중량비 60/15/15/10 으로 혼합하고, 이것을 PGMEA/시클로펜타논 = 3/7 (용량비) 의 혼합 용제에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.002 의 불소계의 비이온성 계면 활성제 FTX-218, 중량비 0.02 의 중합 개시제 CPI-110P 를 첨가하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 12 에 준하여 박막을 제조한 결과, 네거티브 C 플레이트 광학 특성을 나타내었다.

[0394] [실시예 18]

[0395] 화합물 (1-1-20)/화합물 (M1-19-1)/화합물 (M1-1-2) 을 중량비 30/40/30 으로 혼합하고, 이것을 메틸에틸케톤에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.002 의 불소계의 비이온성 계면 활성제 FTX-218, 중량비 0.02 의 중합 개시제 CPI-110P 를 첨가하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 12 에 준하여 박막을 제조한 결과, 가시광 선택 반사를 나타내었다.

[0396] [실시예 19]

[0397] 화합물 (1-4-24)/화합물 (M1-1-1)/화합물 (M2-13-1) 을 중량비 10/75/15 로 혼합하고, 이것을 톨루엔에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.02 의 중합 개시제 DTS-102 를 첨가하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 12 에 준하여 박막을 제조한 결과, 0 플레이트 광학 특성을 나타내었다.

[0398] [실시예 20]

[0399] 화합물 (1-1-46)/화합물 (1-1-3)/화합물 (M1-7-3)/화합물 (6-8-1) 을 중량비 40/20/30/10 으로 혼합하고, 이것을 PGMEA/시클로펜타논 = 3/7 (용량비) 의 혼합 용제에 상용시켜, 화합물 농도가 20 중량% 인 조성물을 조제하였다. 이 조성물에 대해 중량비 0.02 의 중합 개시제 이르가큐어 250, 중량비 0.02 의 중합 개시제 이르가큐어 184, 중량비 0.01 의 광 증감제 Z-4 를 첨가하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 12 에 준하여 박막을 제조한 결과, 네거티브 C 플레이트 광학 특성을 나타내었다.

산업상 이용가능성

[0400] 본 발명의 화합물은 중합성 액정성 화합물로서 사용할 수 있고, 중합성 액정 조성물의 성분으로서 사용할 수 있다. 본 발명의 중합체는 예를 들어, 액정 표시 소자의 구성 요소인 위상차판, 편광 소자, 선택 반사막, 휘도 향상 필름 및 시야각 보상막 등에 이용할 수 있다.