



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0014882
(43) 공개일자 2010년02월11일

(51) Int. Cl.
C09K 19/38 (2006.01) C09K 19/54 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7018141
(22) 출원일자 2008년02월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/053670
(87) 국제공개번호 WO 2008/105538
국제공개일자 2008년09월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-051440 2007년03월01일 일본(JP)

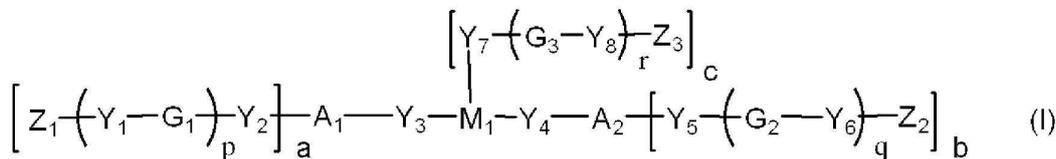
(71) 출원인
제온 코포레이션
일본 도요코도 지요다쿠 마루노우찌 1쵸메 6방 2고
(72) 발명자
사카모토 게이
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 6방 2고
제온 코포레이션 나이
야치 요시히데
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 6방 2고
제온 코포레이션 나이
고고시 나오토
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 6방 2고
제온 코포레이션 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 중합성 액정 화합물, 중합성 액정 조성물, 액정 중합체 및 광학 이방체

(57) 요약

하기 식 (I) 의 중합성 액정 화합물; 상기 화합물 및 중합성 키랄 화합물 중 임의의 것을 함유하는 중합성 액정 조성물; 및 상기 화합물 또는 조성물의 중합에 의해 수득한 액정 중합체 등. 매우 높은 광학 이방성 및 유기 용매에서 우수한 용해성을 나타내고, 다양한 첨가제와의 상용성이 탁월한 액정 중합체를 형성할 수 있는 중합성 액정 화합물 및 중합성 액정 조성물을 제공하고; 상기 화합물 또는 조성물의 중합에 의해 수득한 액정 중합체 등을 제공한다. 식 (I) 에서,



[식 중,

M₁ 은 세 개 또는 네 개의 결합을 가지는 C₆-C₂₄ 방향족 탄화수소기임;

각 Y₁ 내지 Y₈ 은 -C(=O)-O-CH₂CH₂-O-, -C(=O)-O-CH₂CH₂- 등임;

각 G₁ 내지 G₃ 는 C₁-C₂₀ 2 개의 지방족기 등임;

각 Z₁ 내지 Z₃ 는 C₂-C₁₀ 알케닐기임;

각 A₁ 및 A₂ 는 C₄-C₂₄ 2 개 또는 3 개의 방향환함유기 등임;

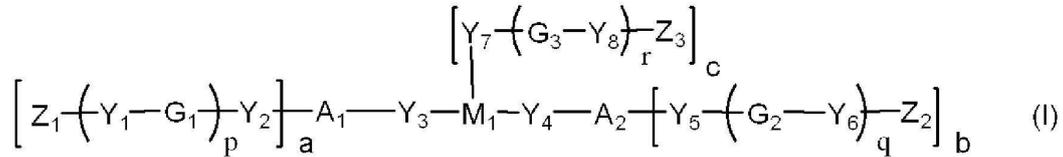
각 a 및 b 는 0, 1 또는 2 임, c 는 1 또는 2 임; 및

각 p, q 및 r 은 0 또는 1 임].

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 (I) 로 나타낸 중합성 액정 화합물;



[식 중,

M₁ 은 치환된 또는 비치환된 6 내지 24 개의 탄소 원자를 가지는 3 가 또는 4 개의 방향족 탄화수소기를 나타냄;

Y₁ 내지 Y₈ 은 개별적으로 화학적 단일결합, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-, -C(=O)-NR¹-, -O-C(=O)-NR¹-, -NR¹-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-NR¹-, -O-NR¹- 또는 -NR¹-O- 를 나타내고, 여기서 R¹ 은 수소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기를 나타냄;

G₁ 내지 G₃ 는 개별적으로 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20 의 2 개의 지방족기를 나타내고, 이는 -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR²-C(=O)-, -C(=O)-NR²-, -NR²- 또는 -C(=O)- 를 포함할 수 있고 (단, 2 이상 -O- 및 2 이상 -S- 가 근접부위에 나타나는 경우를 제외함), 여기서 R² 는 수소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기를 나타냄;

Z₁ 내지 Z₃ 는 개별적으로 할로젠 원자로 치환될 수 있는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기를 나타냄;

A₁ 및 A₂ 는 개별적으로 4 내지 24 개의 탄소 원자의 치환된 또는 비치환된 2 가 또는 3 개의 방향환함유기를 나타냄;

a, b 및 c 는 개별적으로 1 또는 2 임; 및

p, q 및 r 은 개별적으로 0 또는 1 임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, M₁ 으로 나타난 방향족 탄화수소기가 벤젠환, 비페닐환, 나프탈렌환, 터페닐환 또는 안트라센환인 중합성 액정 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, A₁ 및 A₂ 가 개별적으로 벤젠환, 비페닐환, 나프탈렌환 또는 안트라센환인 중합성 액정 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, Z₁ 내지 Z₃ 로 표시된 알케닐기가 개별적으로 CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-, CH₂=C(Cl)-, CH₂=CH-CH₂-, CH₂=C(CH₃)-CH₂-, CH₂=C(CH₃)-CH₂CH₂-, (CH₃)₂C=CH-CH₂-, CH₃-CH=CH- 또는 CH₃-CH=CH-CH₂- 인 중합성 액정 화합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 중합성 액정 화합물 및 중합성 키랄 화합물을 함유하는 중합성 액

정 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 중합성 액정 화합물 또는 제 5 항에 따른 중합성 액정 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 2H 이상의 연필 경도를 가지는 액정 중합체.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 따른 액정 중합체를 함유하는 광학 이방체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중합성 액정 화합물, 중합성 액정 화합물 및 중합성 키랄 화합물을 함유하는 중합성 액정 조성물, 액정 화합물 또는 액정 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체 및 성분으로 액정 중합체를 포함하는 광학 이방체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 물질은 그 가역적 연동을 사용하는 각종 표시 매체에 넓게 이용되어 왔다. 더욱 최근에, 표시 매체에 대한 응용 이외에도, 위상차 필름, 편광판, 광편광 프리즘 및 각종 광 필터 같은 광학 이방체에 대한 응용은 배향성, 굴절률, 유전율 및 자화율 같은 이들의 물리적 성질을 이용하는 것으로 연구되어 왔다.

[0003] 안정하고 균일한 광학 이방체를 얻기 위해서는, 액정 상태에서 액정 분자의 균일 배향 상태를 유지하고, 안정적인 기계적 및 열적 특성을 가지고, 높은 유리 전이 온도를 가지고, 우수한 배향성을 나타내는 것이 가능한 액정 중합체의 사용이 바람직하다.

[0004] 상기 액정 중합체의 형성 재료로서, 하나의 중합성기를 가지는 일관능의 중합성 액정 화합물, 두 개의 중합성기를 가지는 이관능의 중합성 액정 화합물 및 세 개의 중합성기를 가지는 삼관능의 중합성 액정 화합물이 공지되어 있다. 상기 중합성 액정 화합물은 보통 사슬형 구조를 하고 있고, 사슬의 중심에는 메소겐 기로 불리는 액정 배향성을 제공하는 공액성의 선형 원자단을 가진다.

[0005] 액정 중합체는, 예를 들어, 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물을 액정 상태에서 균일하게 배향하고, 액정 상태를 유지하는 동안 자외선 같은 활성 에너지선의 조사에 의해 광중합하여 수득할 수 있다.

[0006] 일관능의 액정 화합물의 예로서, 특허 문헌 1 및 2 에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 중합성 액정 화합물은 높은 광학 이방성(Δn) 을 가지는 것임이 기재되어 있다.

[0007] 한편, 이관능 및 삼관능의 중합성 액정 화합물은 수득한 중합체의 필름 경도, 내열성 및 내용매성을 개선하는데 유효하다고 공지되어 있다. 이관능의 액정 화합물의 예로서 특허 문헌 3 내지 5 에 기재된 화합물을 들 수 있고, 삼관능의 액정 화합물의 예로서 특허 문헌 6 및 7 에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0008] 특허 문헌 1 : JP-A-2002-265421

[0009] 특허 문헌 2 : JP-A-2002-308832

[0010] 특허 문헌 3 : JP-T-2002-533742

[0011] 특허 문헌 4 : JP-A-2005-263789

[0012] 특허 문헌 5 : JP-A-2005-309255

[0013] 특허 문헌 6 : JP-A-8-104870

[0014] 특허 문헌 7 : JP-A-11-130729

발명의 상세한 설명

[0015] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0016] 상기 일반적으로 공지된 중합성 액정 화합물에 대해 조사한 결과로서, 특허 문헌 1 및 2 에 기재된 화합물은 일관능에 기인하여 낮은 가교 밀도를 가지고, 이에 따라 낮은 필름 경도의 액정 중합체가 제조되는 것을 발견했다. 또한, 분자의 높은 강직성에 기인하여, 유기 용매에 대한 낮은 용해성 및 배향제 같은 각종 첨가제와의 낮은 상용성의 문제도 밝혀졌다. 특허 문헌 3 내지 5에 기재된 중합성 액정 화합물은 분자의 양단부에 중합성기를 가진다. 중합 반응 (가교 반응을 포함) 은 오직 분자의 말단으로 진행된다. 일관능의 화합물로 제조된 중합성 액정 화합물과 비교해 개선되었지만, 여전히 생성한 액정 중합체의 필름 경도는 불충분하다. 특허 문헌 6 내지 7 에 기재된 중합성 액정 화합물은 유기 용매에 대한 낮은 용해성 및 각종 첨가제와 낮은 상용성을 가진다. 또한, 수득할 수 있는 액정 및 액정 중합체는 단지 매우 낮은 광학 이방성(Δn) 을 가진다.

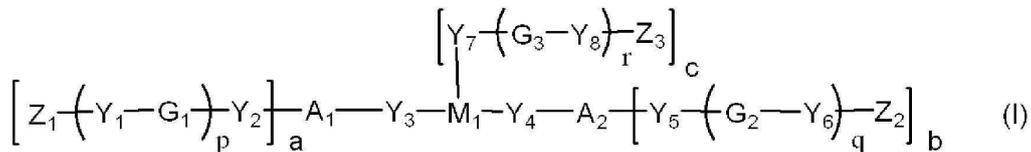
[0017] 본 발명은 이와 같은 일반적 기술의 상기 언급된 문제를 감안하여 달성된 것이고, 유기 용매에 대한 우수한 용해성 및 각종 첨가제와의 우수한 상용성, 높은 광학 이방성(Δn), 우수한 배향성, 및 높은 필름 경도를 가지는 액정 화합물, 및 높은 광학 이방성(Δn) 을 가지는 액정 중합체, 상기 중합성 액정 화합물 및 중합성 키랄 화합물을 함유하는 중합성 액정 조성물, 액정 화합물 또는 액정 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체 및 상기 액정 중합체를 함유하는 광학 이방체를 제조하는 것이 가능한 액정 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 과제 해결의 수단

[0019] 집중적 연구 결과, 본 발명자들은 세 개 이상의 지방족의 중합성기를 가지는 특정 구조의 중합성 액정 화합물에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아냈다. 상기 발견은 본 발명을 완성하도록 이끌어 왔다.

[0020] 본 발명의 첫 번째 측면에 따라, 하기 (1) 내지 (4) 에 기재된 중합성 액정 화합물이 제공된다.

[0021] (1) 하기 식 (I) 에 나타난 중합성 액정 화합물;



[0022]

[0023] [식 중,

[0024] M₁ 은 치환된 또는 비치환된 6 내지 24 개의 탄소 원자를 가지는 3 가 또는 4 개의 방향족 탄화수소기를 나타냄;

[0025] Y₁ 내지 Y₈ 은 개별적으로 화학적 단일결합, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-, -C(=O)-NR¹-, -O-C(=O)-NR¹-, -NR¹-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-NR¹-, -O-NR¹- 또는 -NR¹-O- 를 나타내고, 여기서 R¹ 은 수소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기를 나타냄;

[0026] G₁ 내지 G₃ 는 개별적으로 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20 의 2 개의 지방족기를 나타내고, 이는 -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR²-C(=O)-, -C(=O)-NR²-, -NR²- 또는 -C(=O)- 를 포함할 수 있고 (단, 2 이상 -O- 및 2 이상 -S- 가 근접부위에 나타나는 경우를 제외함), 여기서 R² 는 수소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기를 나타냄;

[0027] Z₁ 내지 Z₃ 는 개별적으로 할로겐 원자로 치환될 수 있는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기를 나타냄;

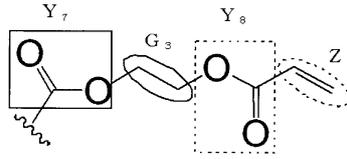
[0028] A₁ 및 A₂ 는 개별적으로 4 내지 24 개의 탄소 원자의 치환된 또는 비치환된 2 가 또는 3 개의 방향환함유기를 나타냄;

[0029] a, b 및 c 는 개별적으로 1 또는 2 임; 및

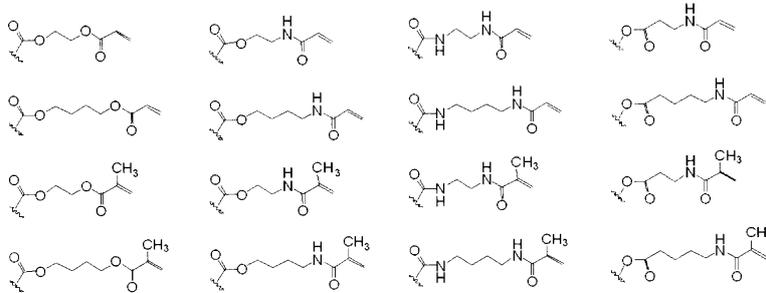
- [0030] p, q 및 r 은 개별적으로 0 또는 1 임].
- [0031] (2) (1) 에 있어서, M₁ 으로 나타난 방향족 탄화수소기가 벤젠환, 비페닐환 (biphenyl ring), 나프탈렌환, 테페닐환 또는 안트라센환인 중합성 액정 화합물.
- [0032] (3) (1) 또는 (2) 에 있어서 A₁ 및 A₂ 가 개별적으로 벤젠환, 비페닐환, 나프탈렌환 또는 안트라센환인 중합성 액정 화합물.
- [0033] (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, Z₁ 내지 Z₃ 로 표시된 알케닐기가 개별적으로 CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-, CH₂=C(Cl)-, CH₂=CH-CH₂-, CH₂=C(CH₃)-CH₂-, CH₂=C(CH₃)-CH₂CH₂-, (CH₃)₂C=CH-CH₂-, CH₃-CH=CH- 또는 CH₃-CH=CH-CH₂- 인 중합성 액정 화합물.
- [0034] 본 발명의 두 번째 측면에 따라, 하기 (5) 에 기재된 중합성 액정 조성물이 제공된다.
- [0035] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 정의된 중합성 액정 화합물 및 중합성 키랄 화합물을 함유하는 중합성 액정 조성물.
- [0036] 본 발명의 세 번째 측면에 따라, 하기 (6) 및 (7) 의 액정 중합체가 제공된다.
- [0037] (6) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 중합성 액정 화합물 또는 상기 (5) 에 기재된 중합성 액정 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체.
- [0038] (7) 2H 이상의 연필 경도를 가지는 (6) 에 기재된 액정 중합체.
- [0039] 본 발명의 네 번째 측면에 따라, 하기 (8) 의 광학 이방체가 제공된다.
- [0040] (8) 상기 (6) 또는 (7) 에 기재된 액정 중합체를 함유하는 광학 이방체.
- [0041] 발명의 효과
- [0042] 우수한 배향성, 높은 필름 경도 및 높은 광학 이방성(Δn) 을 가지는 액정 중합체를 본 발명의 중합성 액정 화합물을 이용하여 수득할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 조성물을 중합함으로써, 상기 특성을 가지는 액정 중합체를 용이하게 제조할 수 있고, 고품질인 콜레스테릭 (cholesteric) 액정 상을 형성할 수 있다.
- [0044] 우수한 배향성, 높은 필름 경도 및 높은 광학 이방성(Δn) 에 기인하여, 본 발명의 액정 중합체는 위상차 필름, 액정 표시 소자용 배향 필름, 편광판, 시야각 확대판, 칼라 필터, 로우 패스 필터 (low pass filter), 광 편광 프리즘 및 각종 광 필터 같은 광학 이방체의 제조용 원료로서 유용하다.
- [0045] 본 발명의 광학 이방체는 본 발명의 중합성 액정 화합물을 이용하여 제조된 것이므로, 상기 광학 이방체는 균일하고 고품질인 액정 배향성을 가진다.
- [0046]
- [0047] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0048] 본 발명을 1) 중합성 액정 화합물, 2) 중합성 액정 조성물, 3) 액정 중합체 및 4) 광학 이방체의 항목으로 각각 상세하게 설명할 것이다.
- [0049] 1) 중합성 액정 화합물
- [0050] 본 발명의 중합성 액정 화합물은 상기 식 (I) 에서 나타나는 화합물이다.
- [0051] 상기 식 (I) 에서, M₁ 은 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24 를 가지는 3 가 또는 4 가의 방향족 탄화수소기이다. 원료의 입수 용이성의 관점으로부터, M₁ 으로 표시된 방향족 탄화수소기로서 3 가의 방향족 탄화수소기가 바람직하다. 방향족 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 6 내지 18 이다.
- [0052] 비록 M₁ 으로 나타난 방향족 탄화수소기에 특별한 한정 은 없지만, 원료의 입수 용이성의 관점으로부터, 벤젠환, 비페닐환, 나프탈렌환, 테페닐환 또는 안트라센환이 바람직하고, 벤젠환, 비페닐환 또는 나프탈렌환이 더욱 바람직하다.

- [0053] 방향족 탄화수소기의 치환기의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자 같은 할로젠 원자; 시아노기; 히드록실기; 메틸기 및 에틸기 같은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기; 메톡시기 및 에톡시기 같은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알콕시기; 및 니트로기를 들 수 있다.
- [0054] Y^1 내지 Y^8 은 개별적으로 화학적 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NR^1-C(=O)-$, $-C(=O)-NR^1-$, $-O-C(=O)-NR^1-$, $-NR^1-C(=O)-O-$, $-NR^1-C(=O)-NR^1-$, $-O-NR^1-$ 또는 $-NR^1-O-$ 를 표시한다.
- [0055] R^1 은 수소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기를 표시한다. R^1 으로 표시된 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기의 예로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기를 들 수 있다. R^1 으로서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.
- [0056] G_1 내지 G_3 는 개별적으로 탄소수 1 내지 20 을 가지는 치환된 또는 비치환된 2 개의 지방족기를 나타낸다. 상기 지방족기에 탄소수는 바람직하게는 1 내지 12 이다.
- [0057] G_1 내지 G_3 으로 표시된 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 2 개의 지방족기로서, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 및 옥틸렌기 같은 탄소수 1 내지 20 을 가지는 알킬렌기, 에테닐렌기, 부테닐렌기, 헥세닐렌기 및 옥테닐렌기 같은 2 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 알케닐렌기 등과 같은 사슬형의 지방족기가 본 발명의 목적인 효과를 나타내는 본 발명의 조성물을 지니기 위해서 바람직하다.
- [0058] G_1 내지 G_3 로 표시된 지방족기의 치환기의 예로서, 불소 원자 또는 염소 원자 같은 할로젠 원자; 메톡시기 또는 에톡시기 같은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알콕시기; 메틸기 또는 에틸기 같은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기; 등을 들 수 있다.
- [0059] 상기 지방족기는 $-O-$, $-S-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NR^2-C(=O)-$, $-C(=O)-NR^2-$, $-NR^2-$ 또는 $-C(=O)-$ 를 포함할 수 있고 (단, 2 이상 $-O-$ 및 2 이상 $-S-$ 가 근접부위에 나타나는 경우를 제외함), R^2 는 수소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기를 표시한다. R^2 로 표시된 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 및 부틸기를 들 수 있다. R^2 으로서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.
- [0060] Z_1 내지 Z_3 는 개별적으로, 할로젠 원자로 치환될 수 있는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기를 표시한다. 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6 이 바람직하다.
- [0061] Z_1 내지 Z_3 로 표시된 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가지는 알케닐기의 구체적 예로서, $CH_2=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-CH_2-$, $CH_3CH=CH-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)CH_2-$, $CH_3CH=CH-CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2-$, $(CH_3)_2C=CHCH_2-$ 및 $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2-$ 을 들 수 있다.
- [0062] Z_1 내지 Z_3 로 표시된 알케닐기에 치환될 수 있는 할로젠 원자의 예로서, 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자를 들 수 있다.
- [0063] 본 발명의 목적인 효과를 나타내는 화합물이기 위해서, Z_1 내지 Z_3 는 바람직하게는 $CH_2=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=C(Cl)-$, $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=C(CH_3)CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2-$, $(CH_3)_2C=CHCH_2-$, $CH_3CH=CH-$ 또는 $CH_3-CH=CH-CH_2-$ 이고, 더욱 바람직하게는 $CH_2=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=C(Cl)-$, $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ 또는 $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2-$ 이다.
- [0064] a, b 및 c 는 개별적으로 1 또는 2; p, q 및 r 은 개별적으로 0 또는 1 이다.
- [0065] 상기 식 (I) 의 M_1 에 결합하는 식: $-Y_7-(G_3-Y_8)_r-Z_3$ 로 나타나는 기의 구체적인 예로서, 하기의 기를 들 수 있다. 상기 식 (I) 에서, c 는 상기 식: $-Y_7-(G_3-Y_8)_r-Z_3$ 의 M_1 에 대한 결합수를 나타내고, r 은 (G_3-Y_8) 로 나타나는 반복단위의 수를 나타낸다.
- [0066] (r=1 인 경우의 $-Y_7-(G_3-Y_8)_r-Z_3$ 의 예)

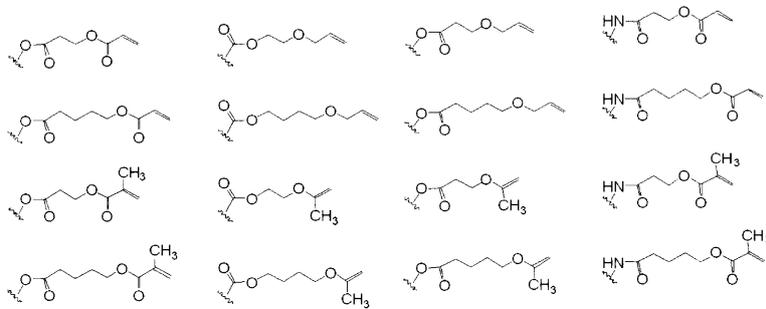
[0067] 하기 일반 식은 식: $-Y_7-(G_3-Y_8)_r-Z_3$ 와 하기 구체적 기 사이의 구조적인 관계에 대해 적용한다. 하기 일반식에서, $Y_7 = -C(=O)-O-$, $G_3 =$ 에틸렌기, $Y_8 = -O-C(=O)-$ 및 $Z_3 =$ 에테닐기이다.



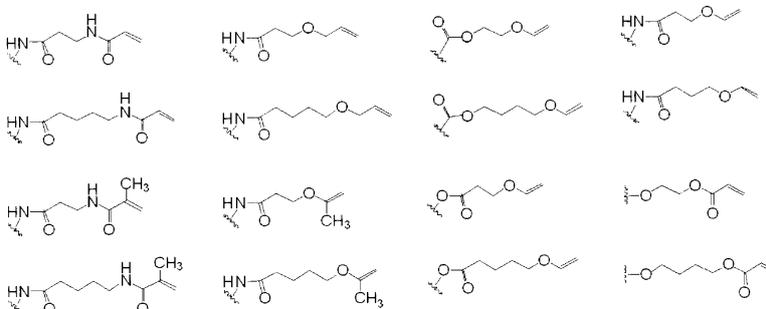
[0068]



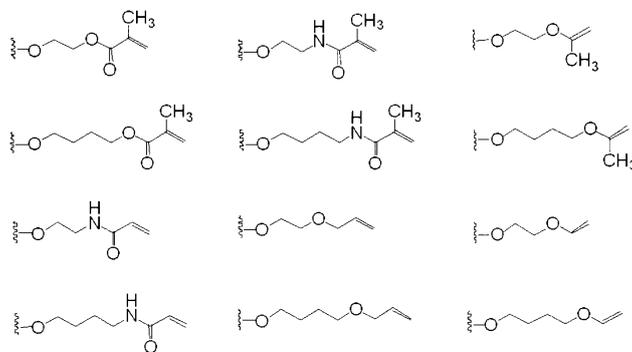
[0069]



[0070]



[0071]

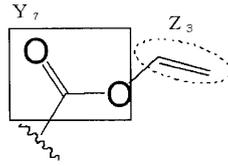


[0072]

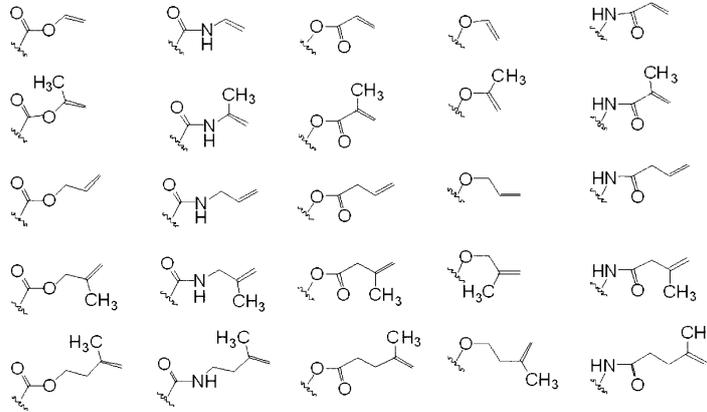
[0073] ($r=0$ 인 경우의 $-Y_7-(G_3-Y_8)_r-Z_3$ 의 예)

[0074] 하기 일반 식은 식: $-Y_7-Z_3$ 와 하기 구체적 기 사이의 구조적인 관계에 대해 적용한다. 하기 일반식에서, Y_7

= -C(=O)-O- 및 Z₃ = 에테닐기이다.



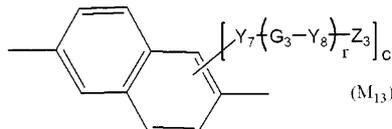
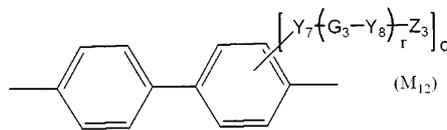
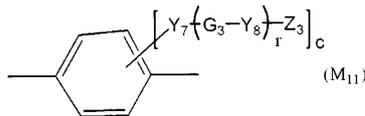
[0075]



[0076]

[0077]

식 M₁-Y₇-(G₃-Y₈)_r-Z₃ 으로 나타나는 기로서, 하기 기 (M₁₁) 내지 (M₁₃) 중 어느 하나가 바람직하다.



[0078]

[0079]

식 중, Y₇, G₃, Y₈, r, Z₃ 및 c 는 상기 정의된 것과 같은 의미를 가진다. 상기 (M₁₁), (M₁₂) 및 (M₁₃) 에 있어서, 식: -Y₇-(G₃-Y₈)_r-Z₃ 는 방향족 환의 치환 가능한 임의의 위치에 결합할 수 있다.

[0080]

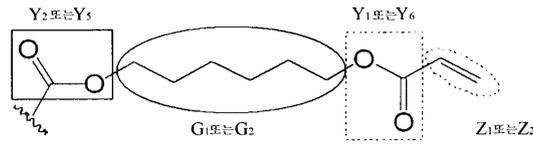
상기 식 (I) 에 있어서, A₁ 및 A₂ 에 각각 결합하는 식: -Y₂-(G₁-Y₁)_p-Z₁ 및 식: -Y₅-(G₂-Y₆)_q-Z₂ 로 나타나는 기의 구체적인 예로서, 이하의 기를 들 수 있다. 상기 식 (I) 에 있어서 a 및 b는 A₁ 및 A₂ 에 각각 결합하는 -Y₂-(G₁-Y₁)_p-Z₁ 기 및 식: -Y₅-(G₂-Y₆)_q-Z₂ 기의 수를 나타낸다. 한편, 상기 식 (I) 의 p 및 q는 (G₁-Y₁) 단위 및 (G₂-Y₆) 단위의 반복수를 나타낸다.

[0081]

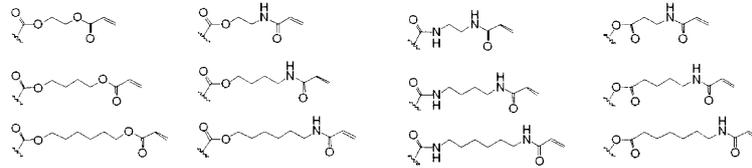
(p 또는 q=1 인 경우의 식: -Y₂-(G₁-Y₁)_p-Z₁ 및 식: -Y₅-(G₂-Y₆)_q-Z₂ 의 예)

[0082]

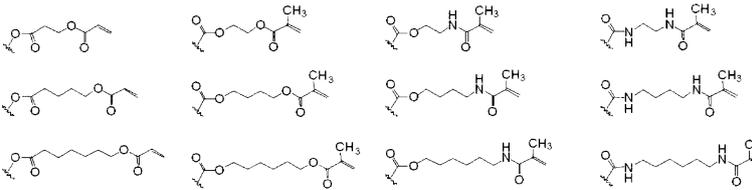
하기 일반 식은 식: -Y₂-(G₁-Y₁)_p-Z₁ 또는 식: -Y₅-(G₂-Y₆)_q-Z₂ 및 하기 구체적 기 사이의 구조적인 관계에 대해 적용한다. 하기 일반식에서, Y₂ 또는 Y₅ = -C(=O)-O-, G₁ 또는 G₂ = 헥실렌기, Y₁ 또는 Y₆ = -O-C(=O)-, 및 Z₁ 또는 Z₂ = 에테닐기이다.



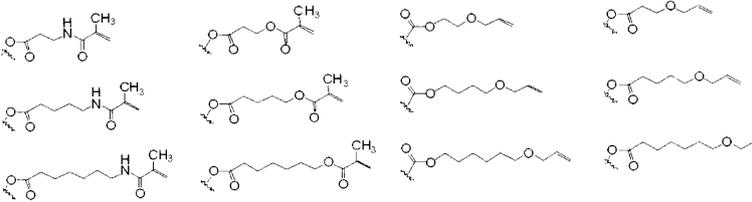
[0083]



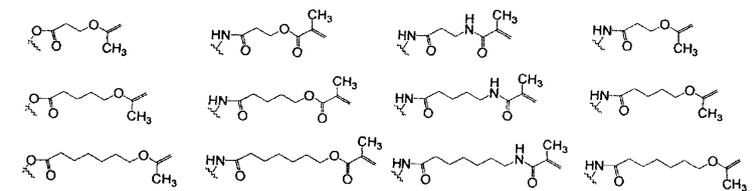
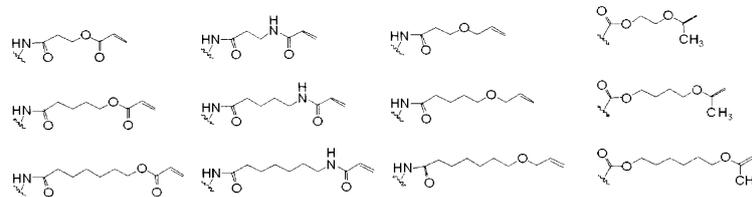
[0084]



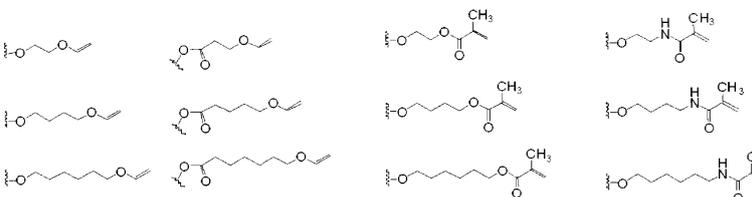
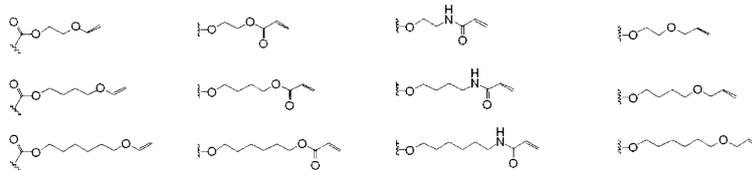
[0085]



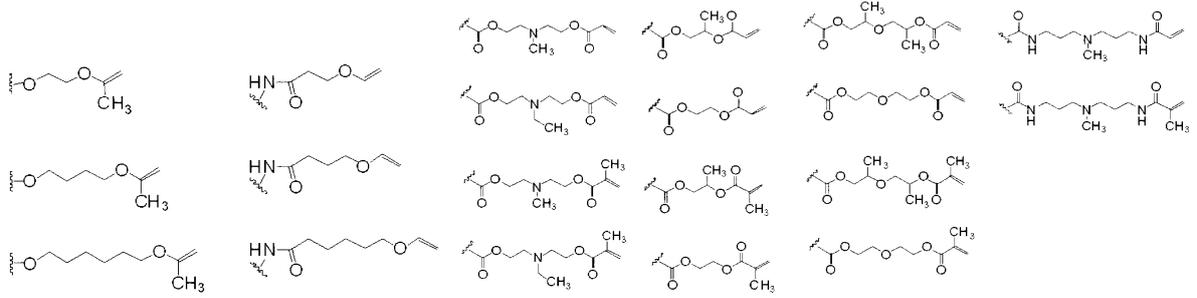
[0086]



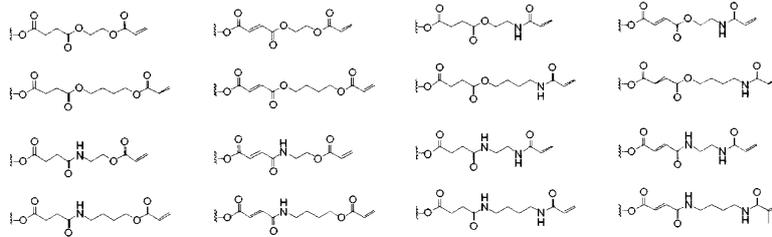
[0087]



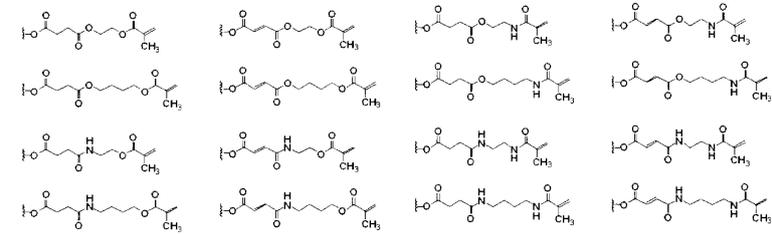
[0088]



[0089]



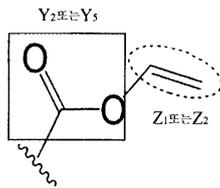
[0090]



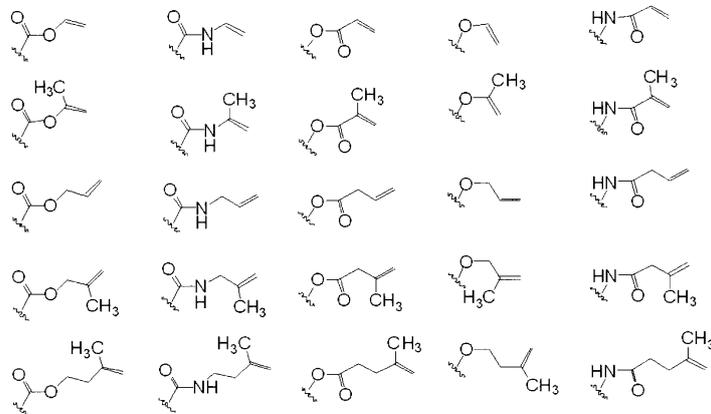
[0091]

[0092] (p 또는 q=0 인 경우의 식: $-Y_2-(G_1-Y_1)_p-Z_1$ 및 식: $-Y_5-(G_2-Y_6)_q-Z_2$ 의 예)

[0093] 하기 일반 식은 식: $-Y_2-Z_1$ 또는 식: $-Y_5-Z_2$ 및 하기 구체적 기 사이의 구조적인 관계에 대해 적용한다. 하기 일반식에서, Y_2 또는 $Y_5 = -C(=O)-O-$ 및 Z_1 또는 $Z_2 =$ 에테닐기이다.

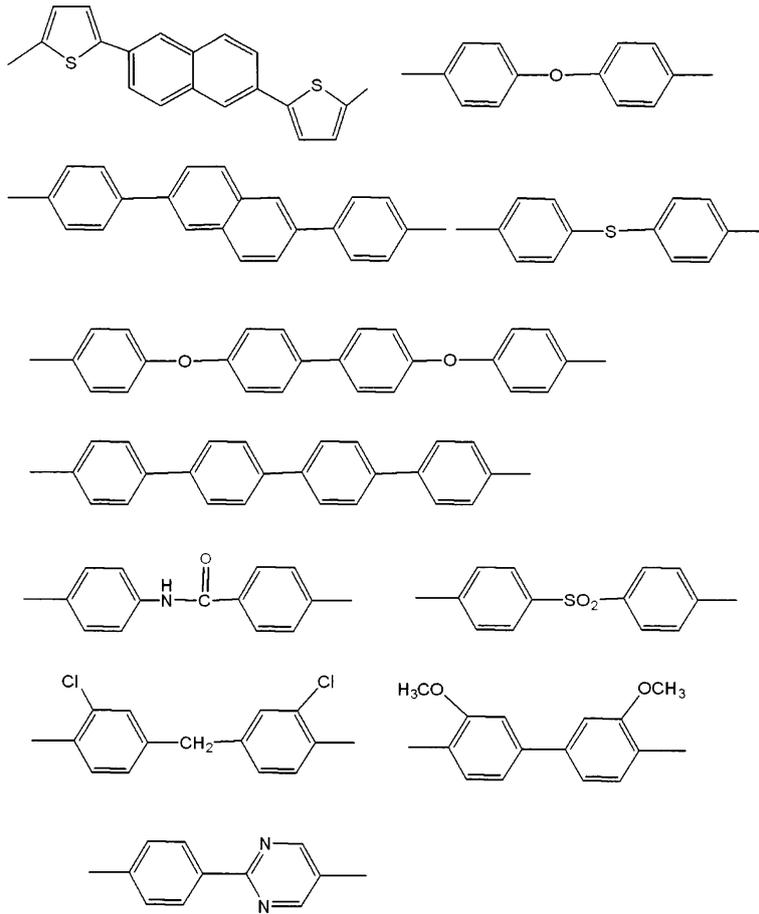


[0094]



[0095]

[0096] A₁ 및 A₂ 는 개별적으로 치환된 또는 비치환된 2 가 또는 3 가의 방향환 함유기를 나타낸다. 방향환함유기는 방향환을 가지는 유기기이고, 바람직하게는 Y₂ 및 Y₃ 기 및 Y₄ 및 Y₅ 기를 방향환을 통하여 결합시킨다. 방향환함유기의 탄소수는 4 내지 24, 바람직하게는 6 내지 20 이다.



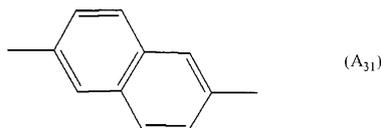
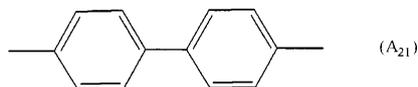
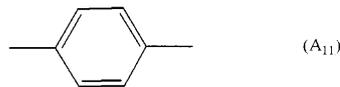
[0101]

[0102]

A₁ 및 A₂ 로 표시된 방향환함유기의 치환기의 예로서, 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자 같은 할로겐 원자; 시아노기; 히드록실기; 메틸기 및 에틸기 같은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 메톡시기 및 에톡시기 같은 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알콕시기; 및 니트로기를 들 수 있다.

[0103]

본 발명의 목적한 효과를 나타내기 위해서, A₁ 및 A₂ 로서 벤젠환, 비페닐환, 나프탈렌환 또는 안트라센환이 바람직하고, 하기의 (A₁₁), (A₂₁) 및 (A₃₁) 기인 것이 더욱 바람직하다. 하기의 (A₁₁), (A₂₁) 및 (A₃₁) 기는 임의의 위치에 치환기를 가질 수 있다.

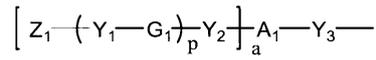


[0104]

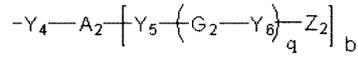
[0105]

상기 식 (I) 에서 나타나는 본 발명의 중합성 액정 화합물의 구체적인 예는 하기에 나타난 화합물을 포함하지만, 하기의 화합물로 한정되는 것은 아니다. 상기 식 (I) 에서 나타나는 중합성 액정 화합물에 있어서, 하기 식에서 나타나는 M₁ 에 결합하는 두개의 기:

[0106]



[0107]

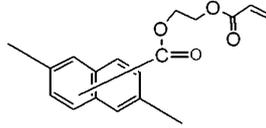


[0108]

는 같거나 또는 다를 수 있다.

[0109]

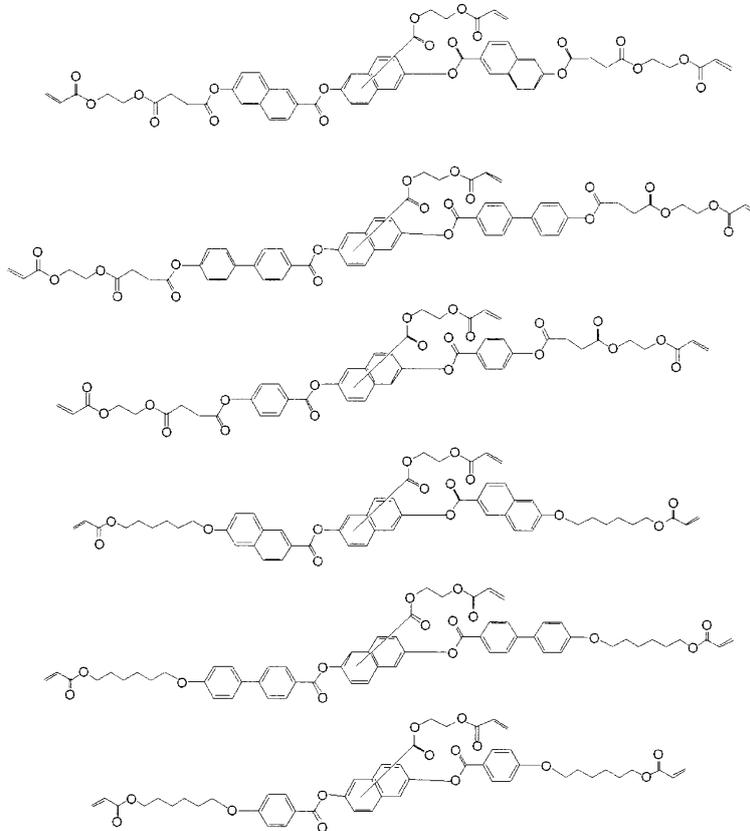
하기 각 화학식에 있어서, 식:



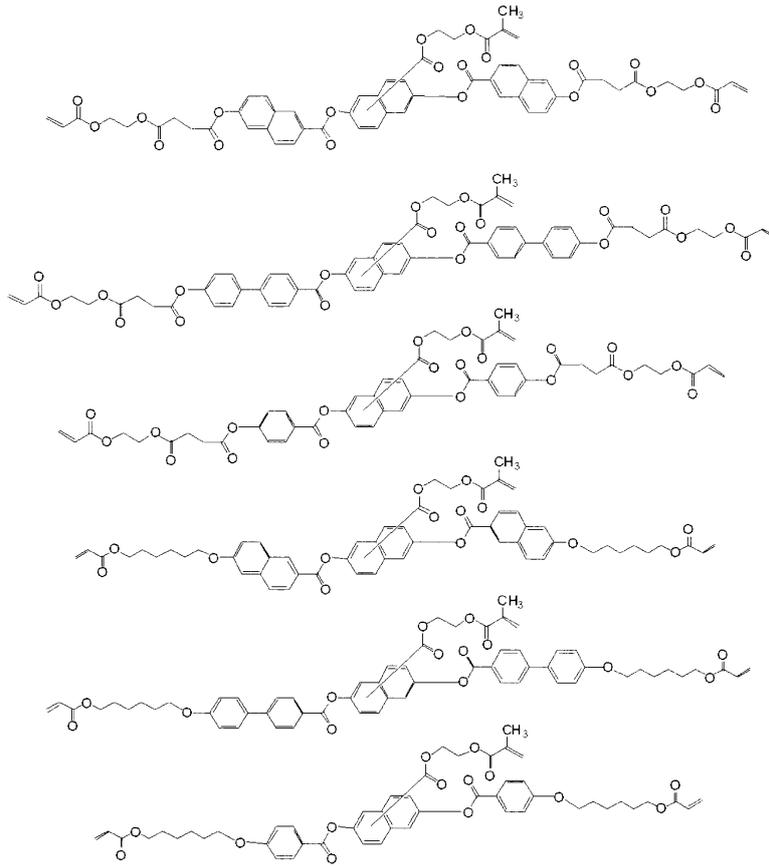
[0110]

[0111]

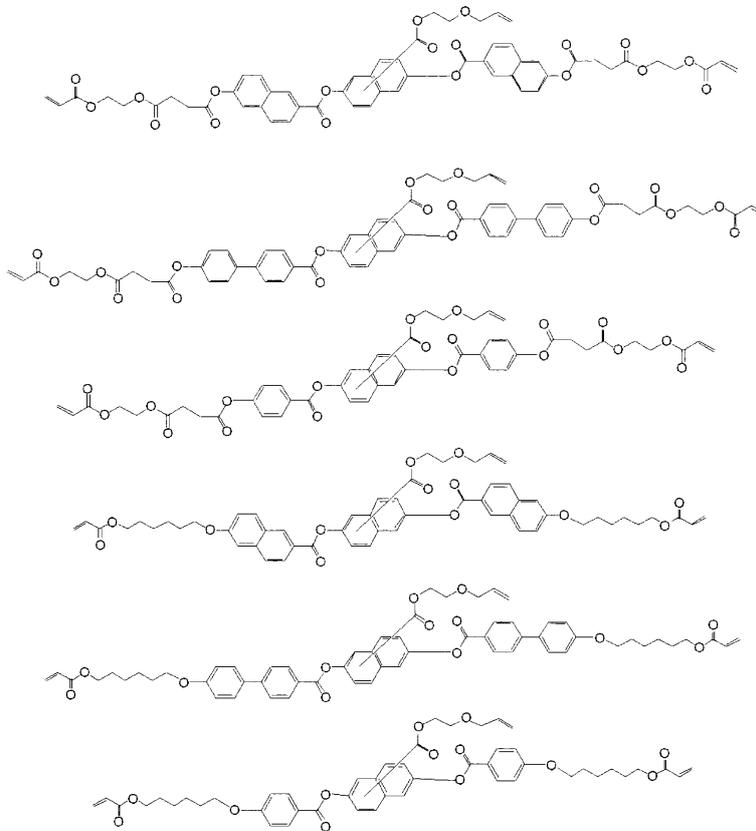
은 식 $-C(=O)-O-CH_2CH_2O-C(=O)-CH=CH_2$ 로 나타나는 기가 나프탈렌환의 임의의 치환 가능한 위치에 결합하는 것을 나타낸다 (동일한 것이 벤젠환, 비페닐환 및 터페닐환에 대해 적용됨).



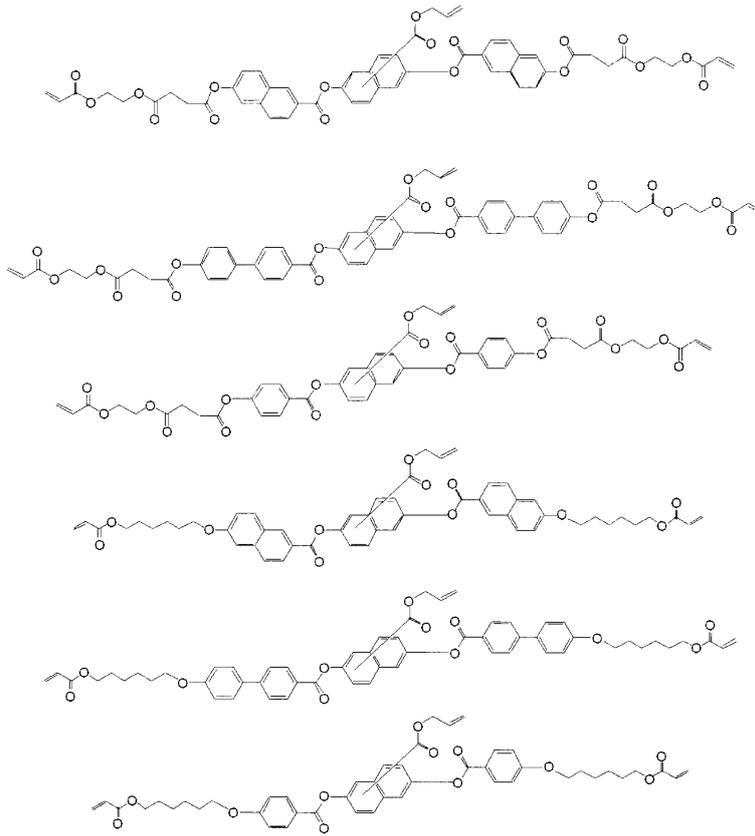
[0112]



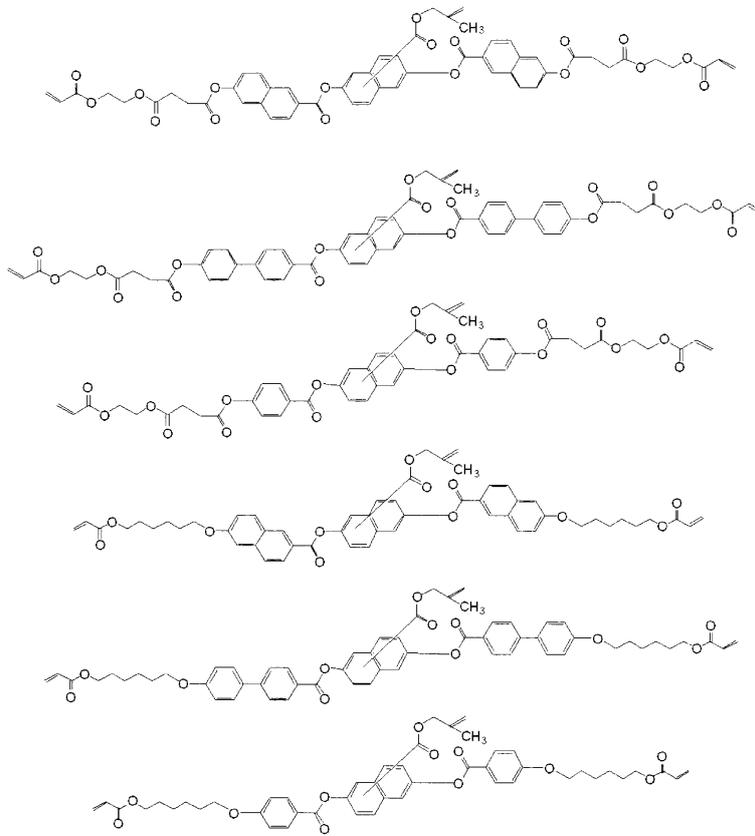
[0113]



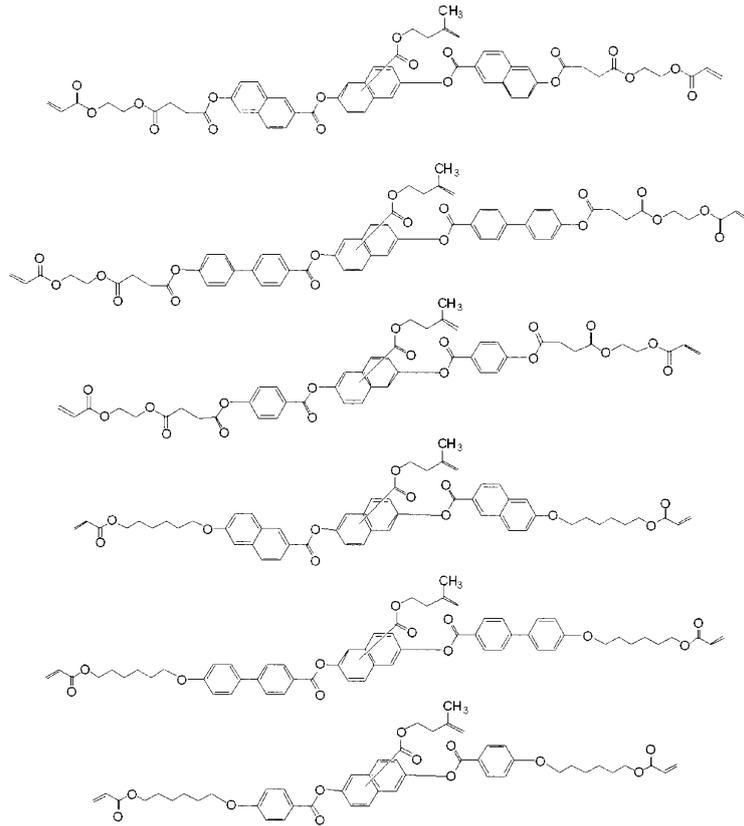
[0114]



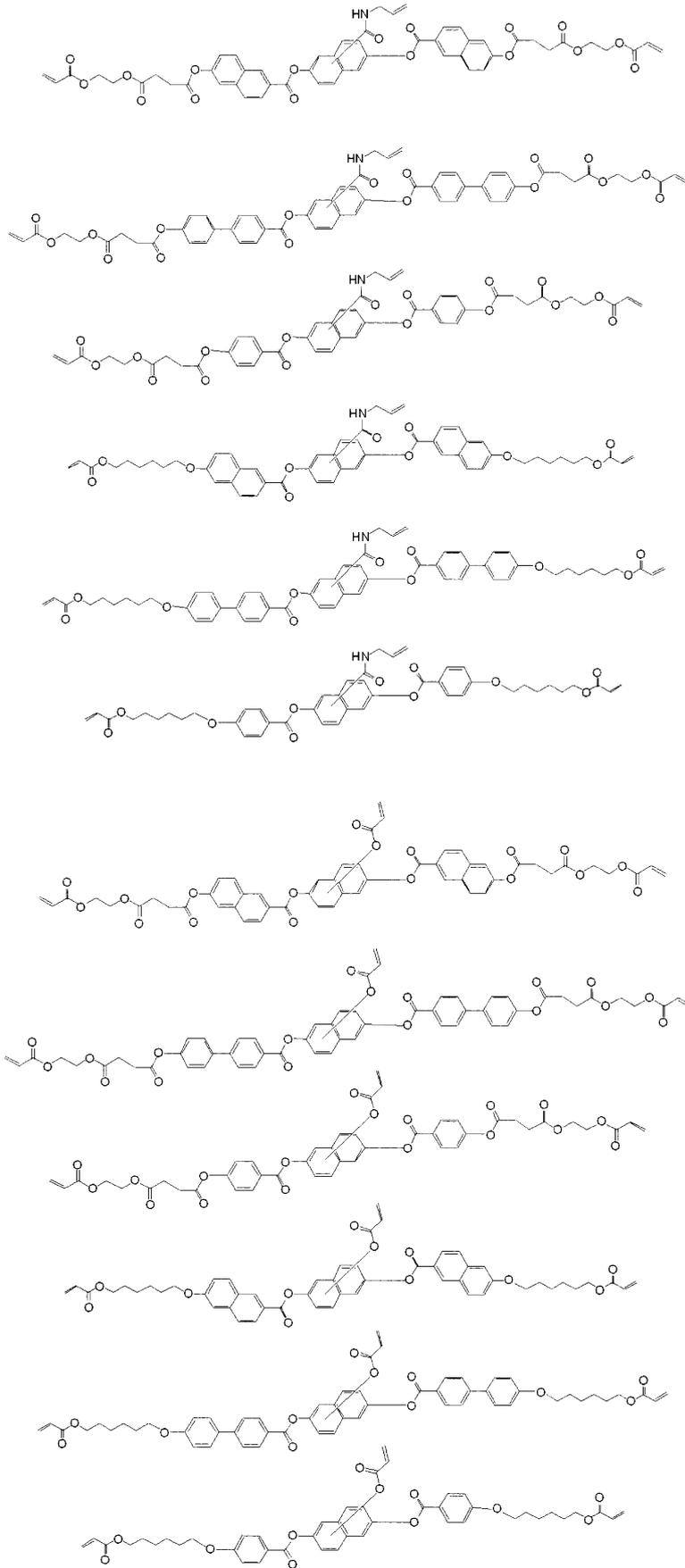
[0115]



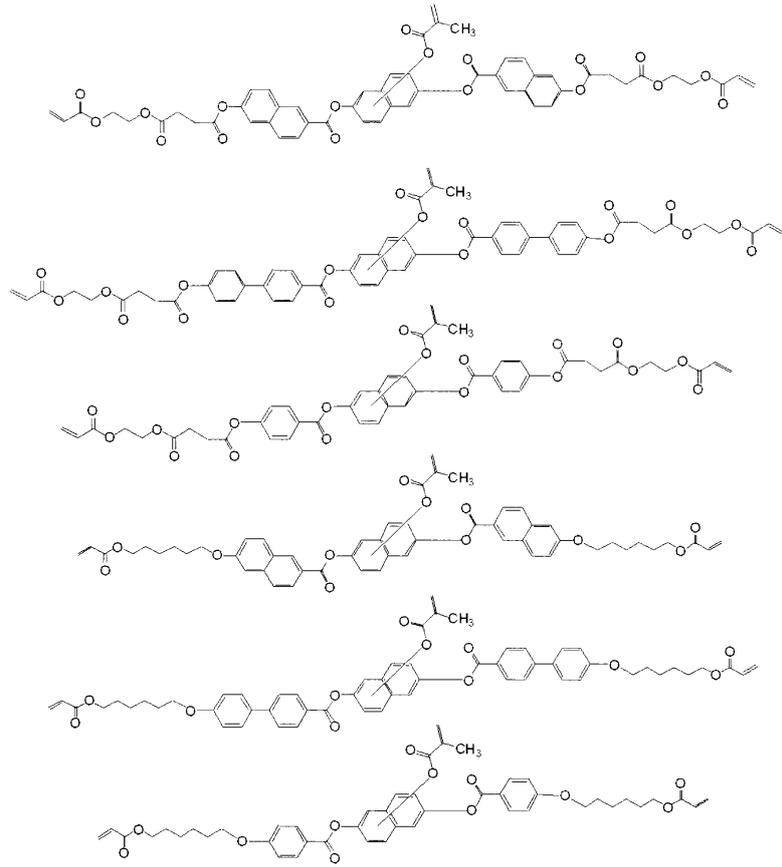
[0116]



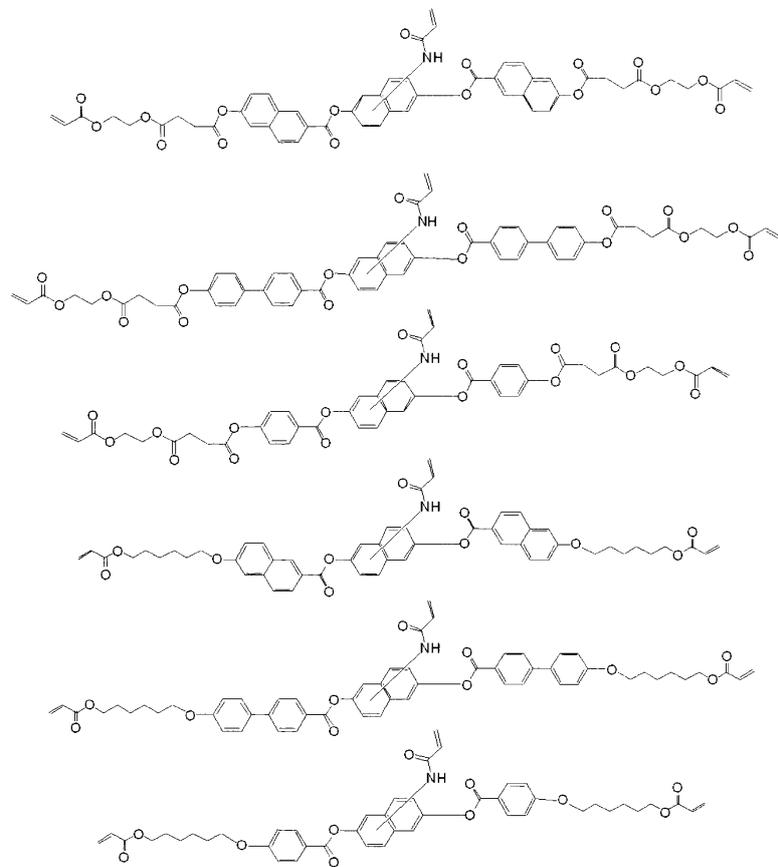
[0117]



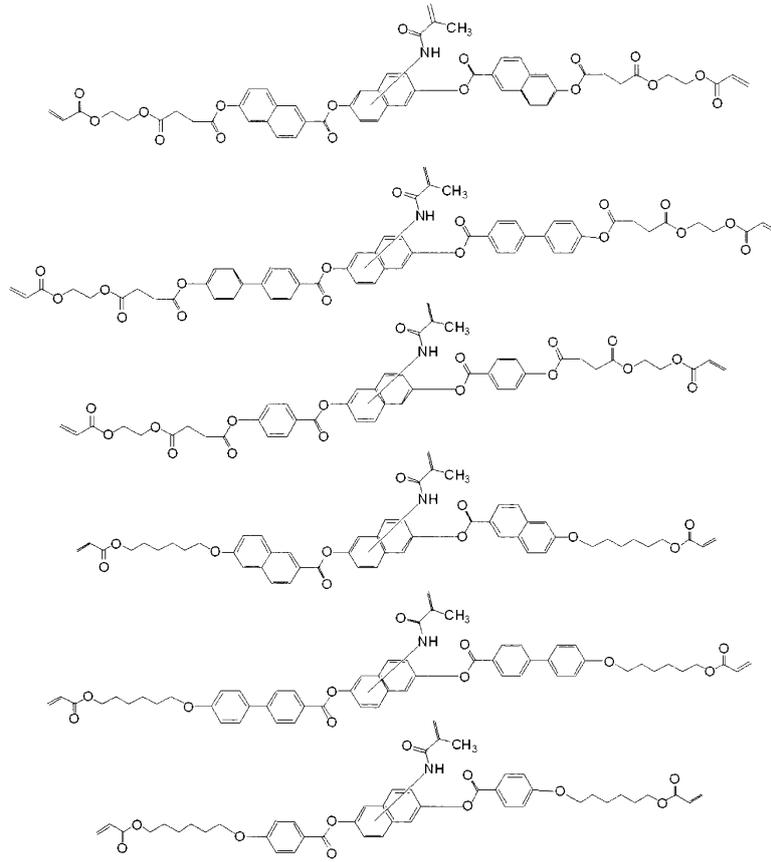
[0118]



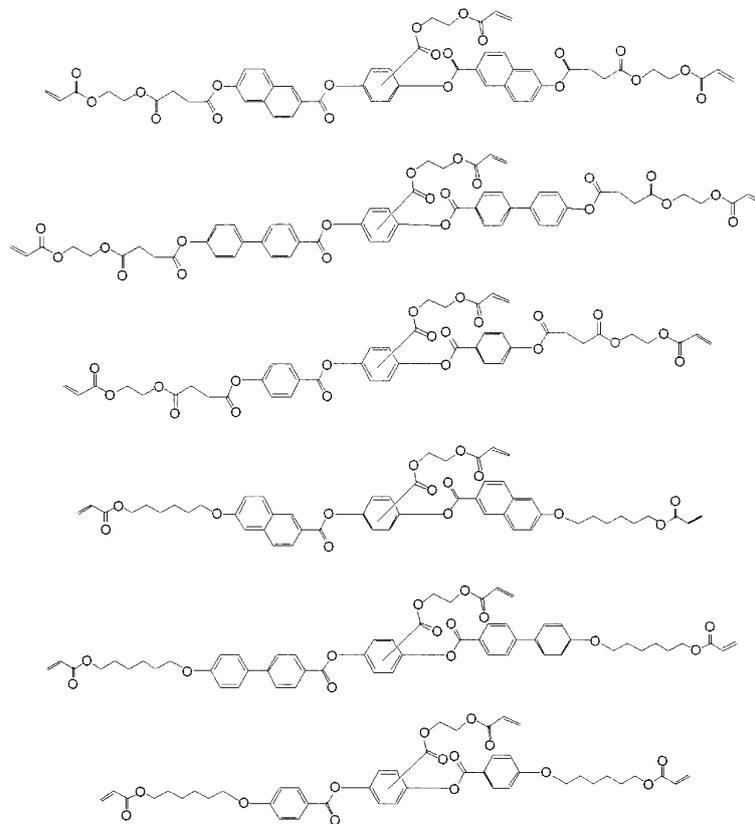
[0119]



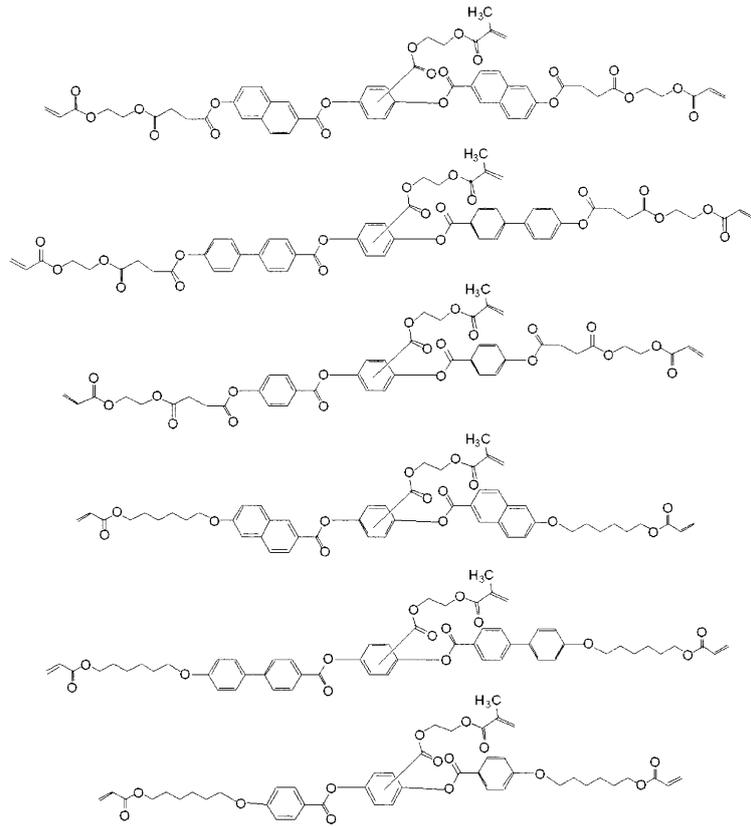
[0120]



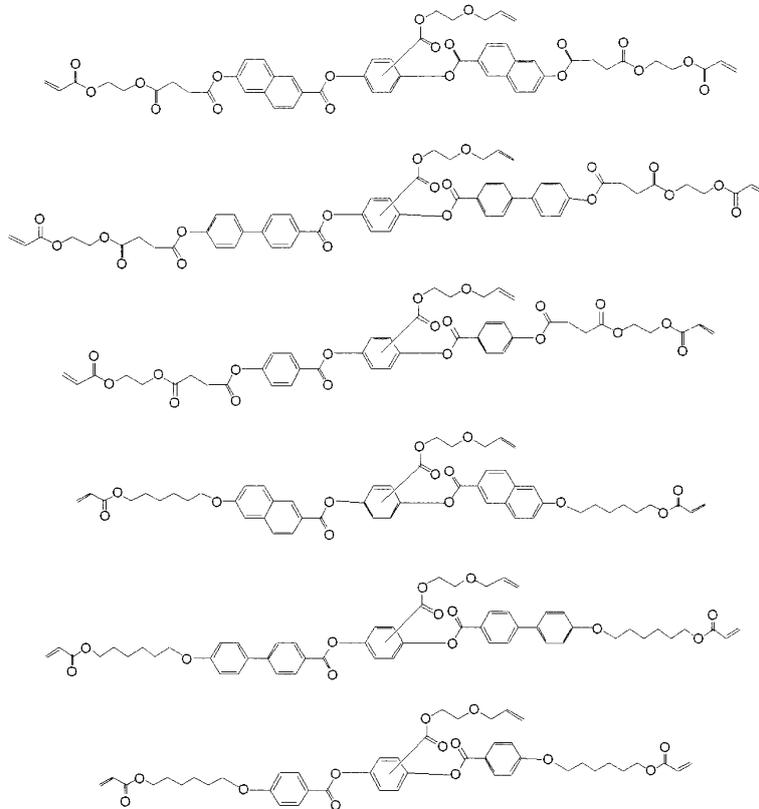
[0121]



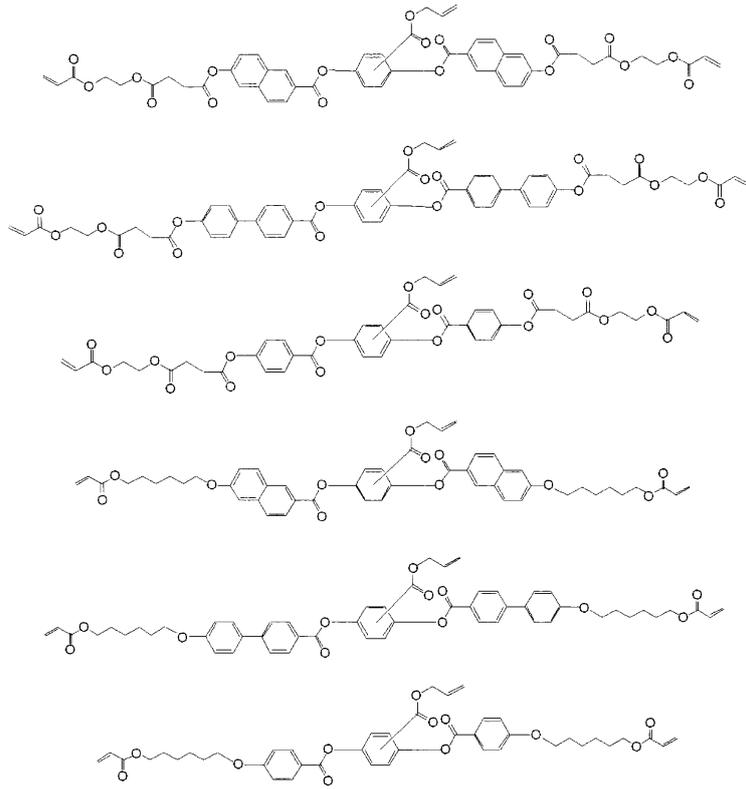
[0122]



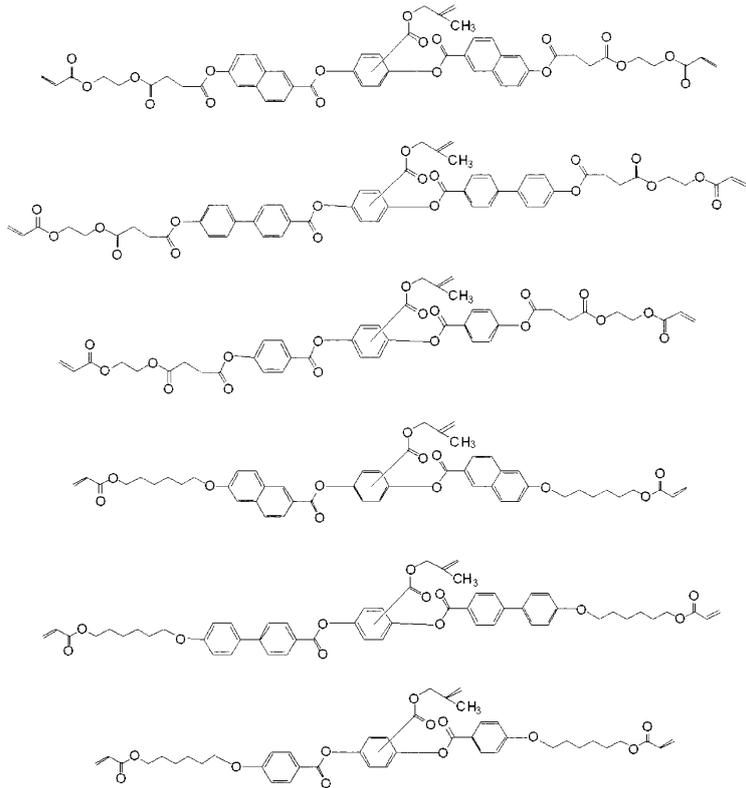
[0123]



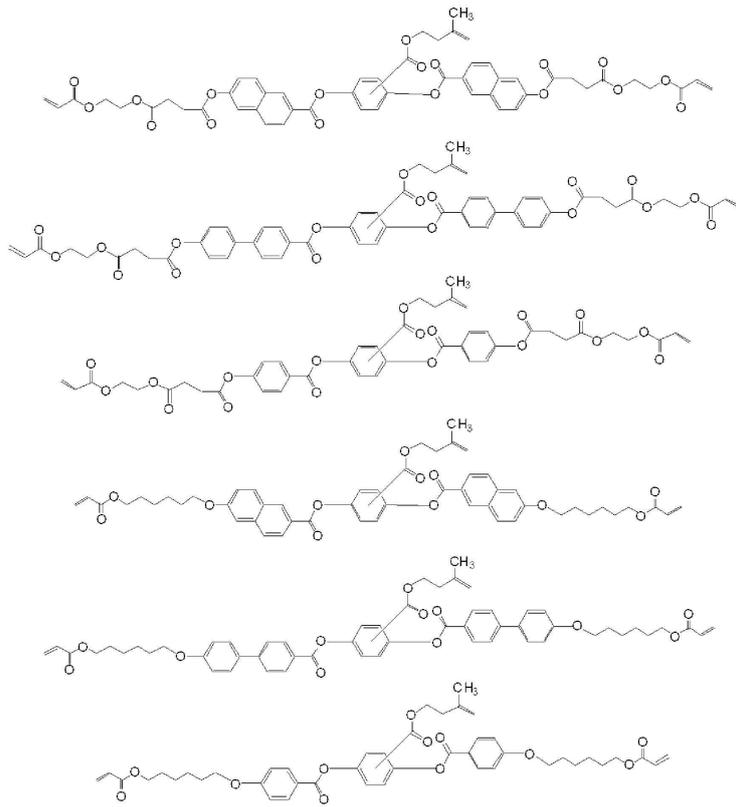
[0124]



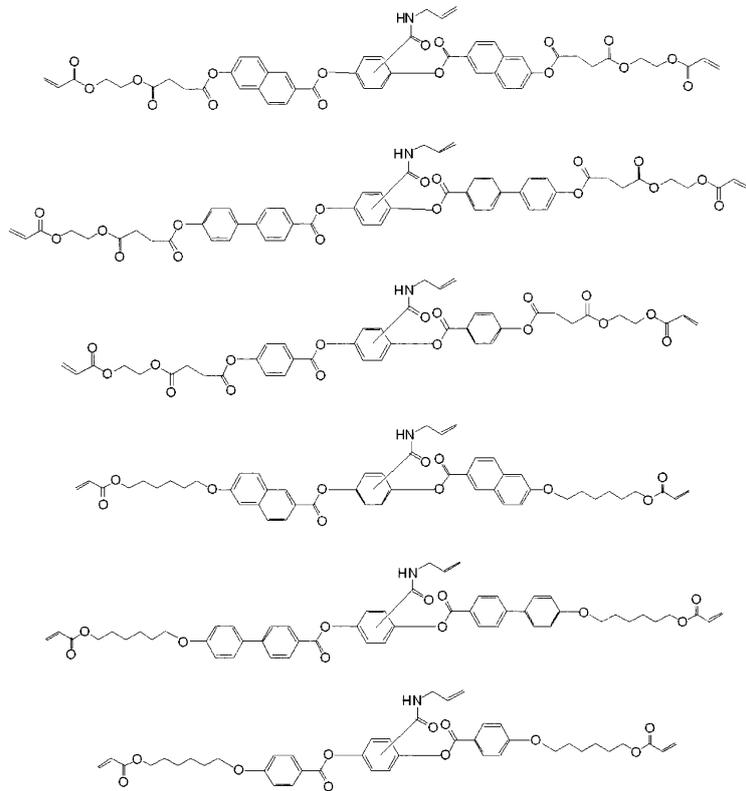
[0125]



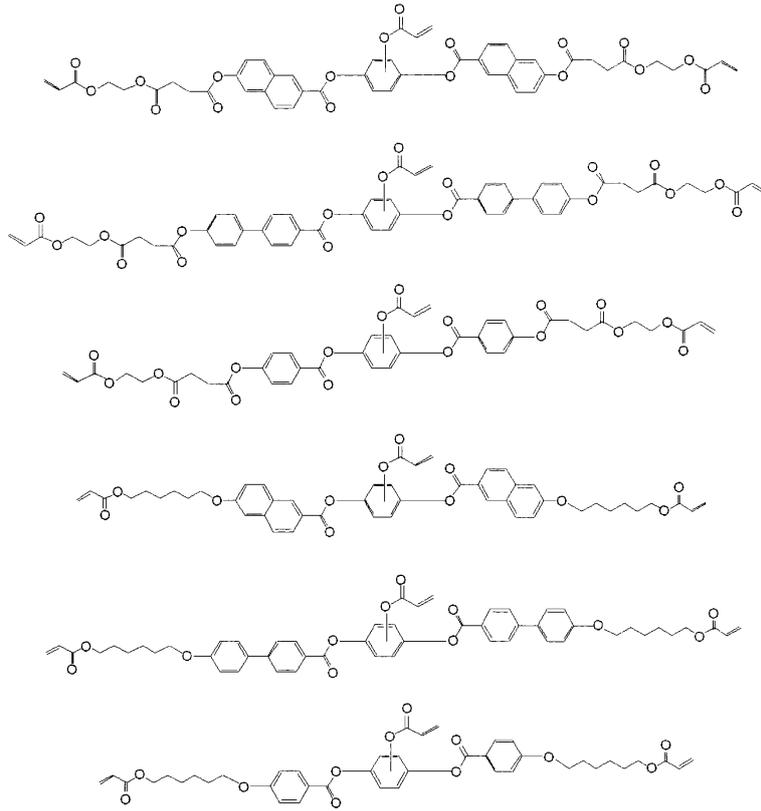
[0126]



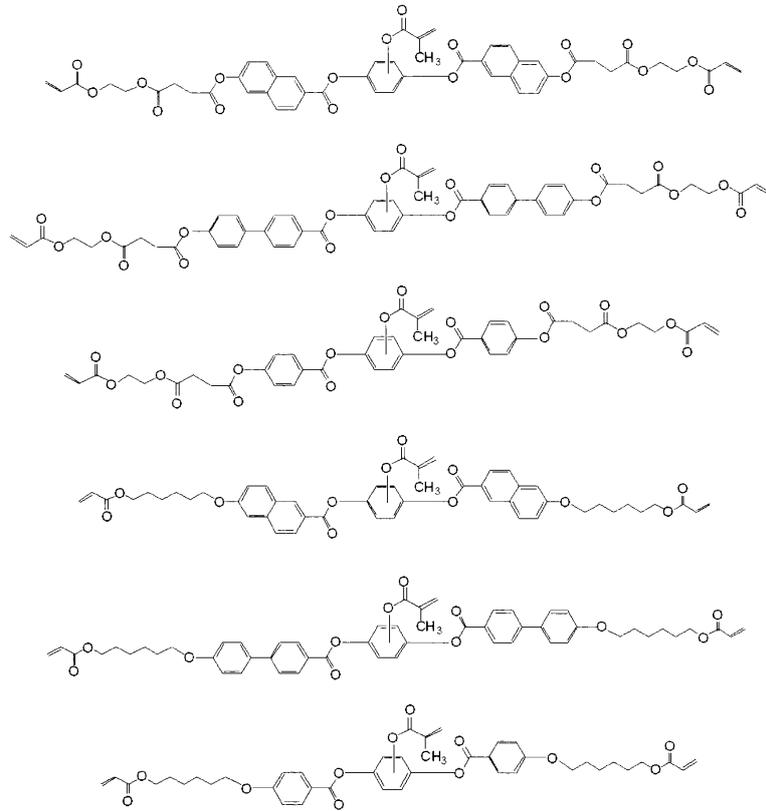
[0127]



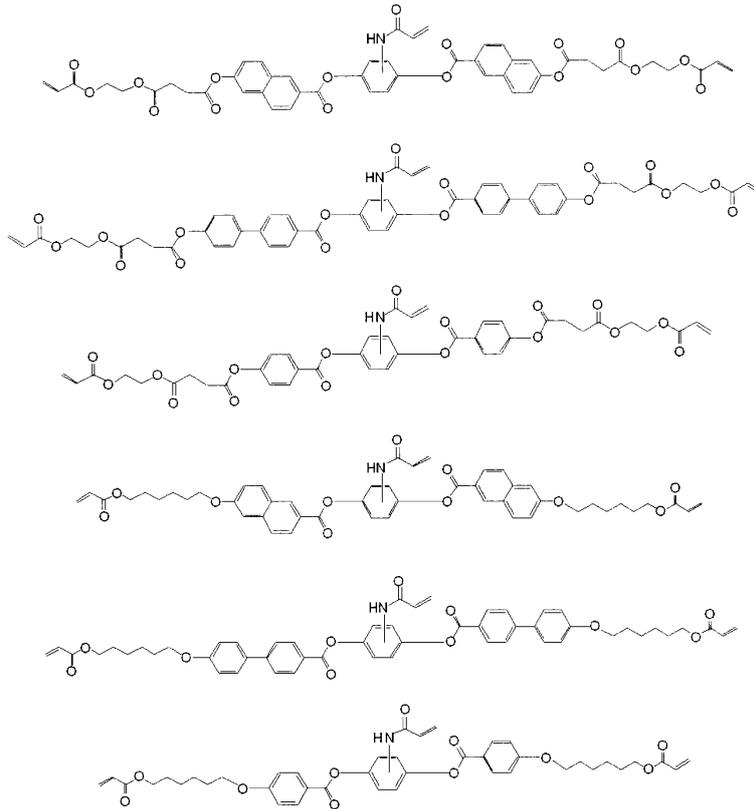
[0128]



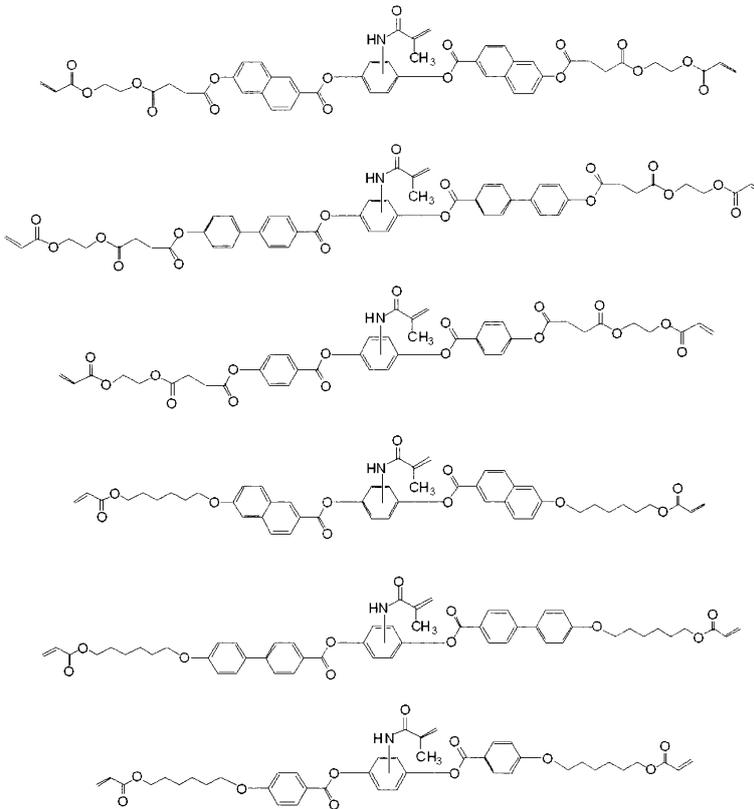
[0129]



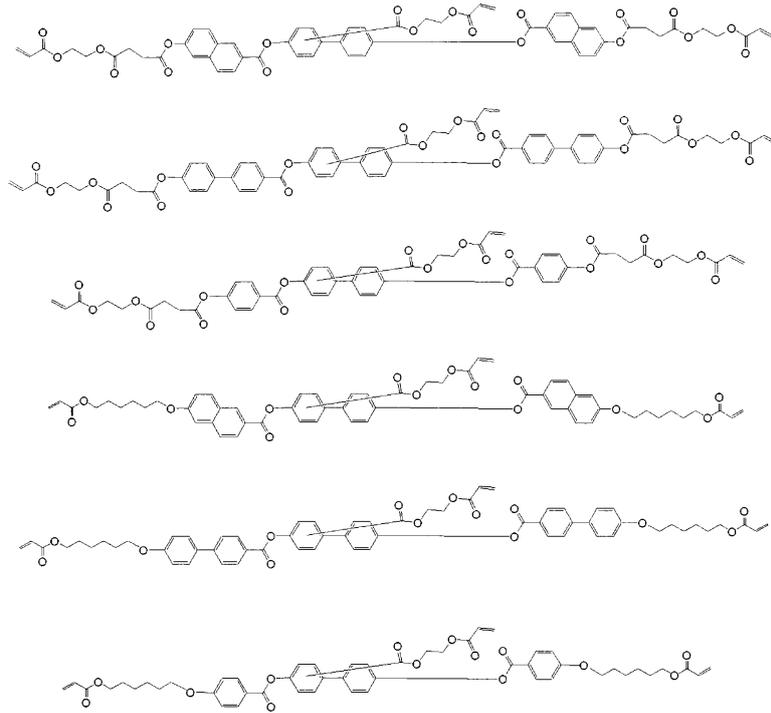
[0130]



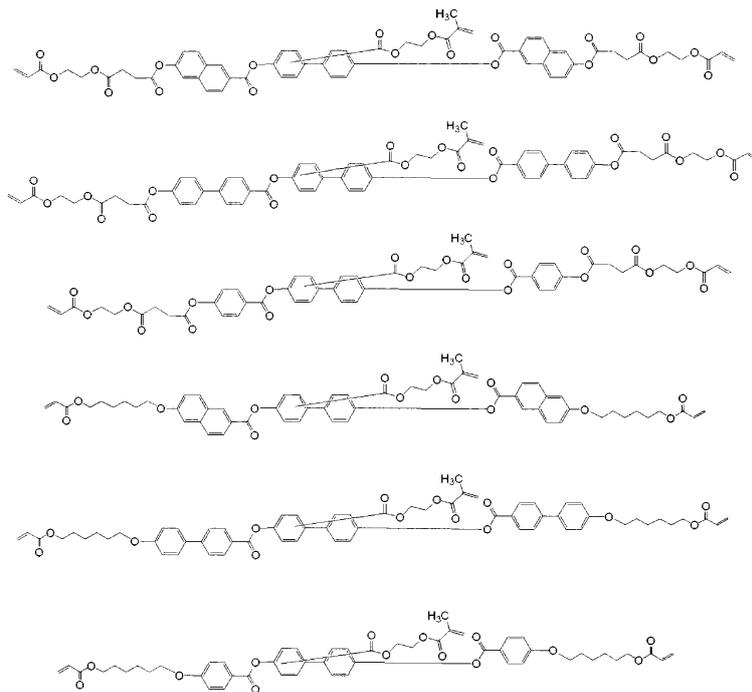
[0131]



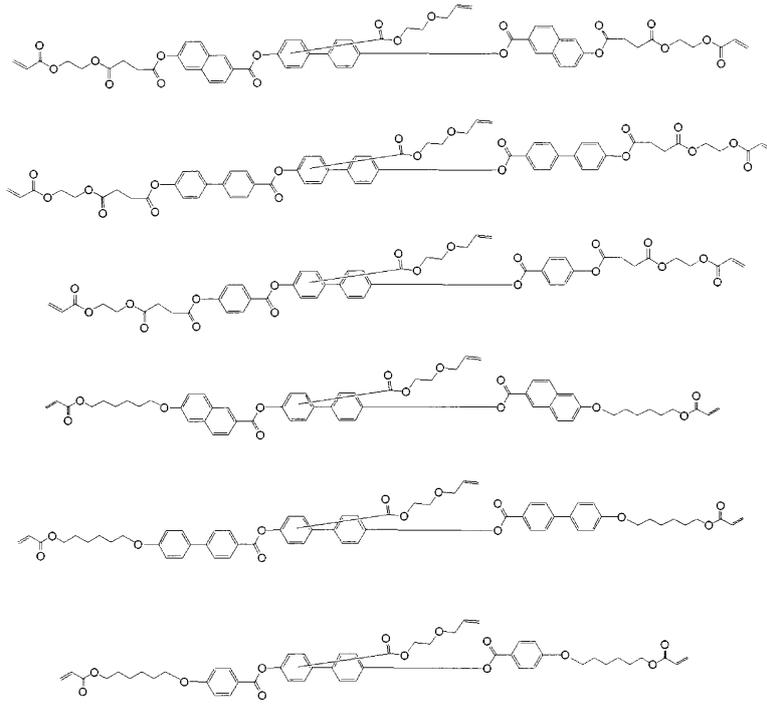
[0132]



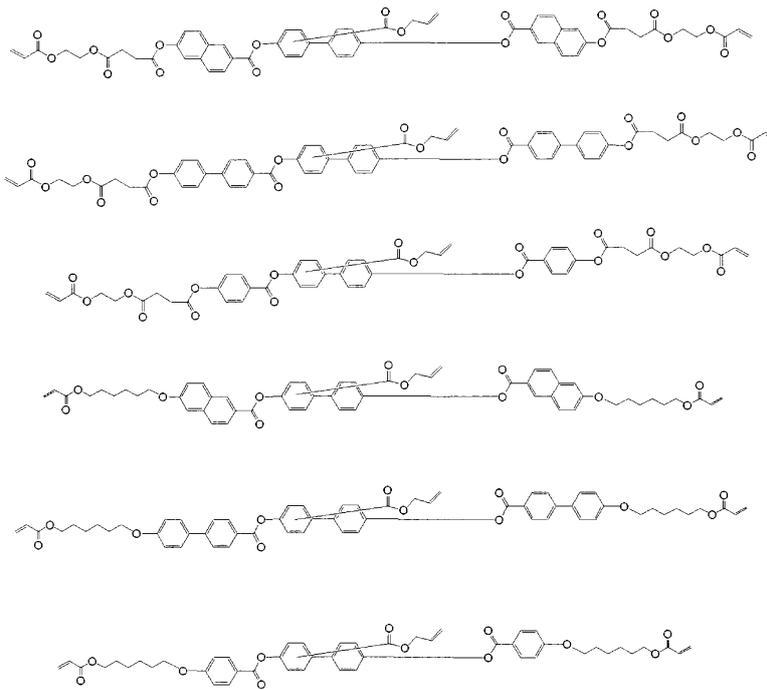
[0133]



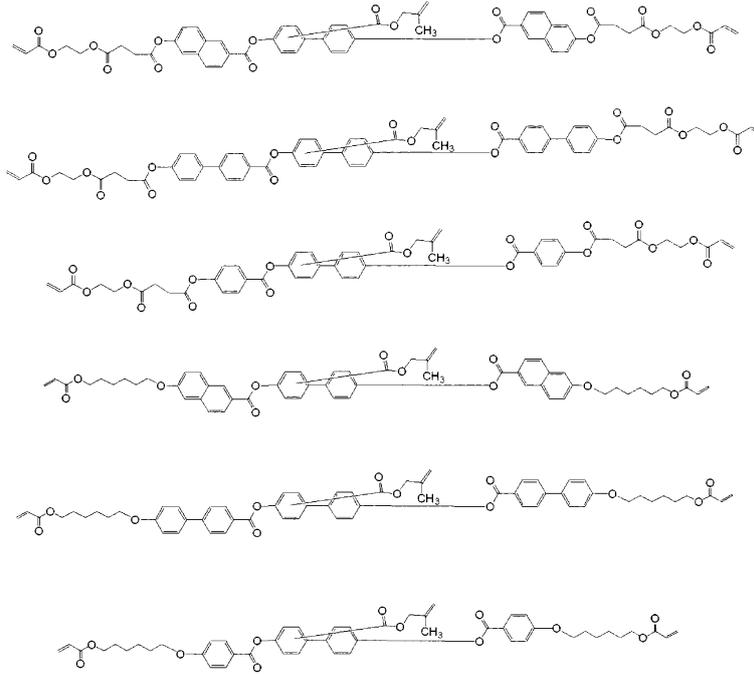
[0134]



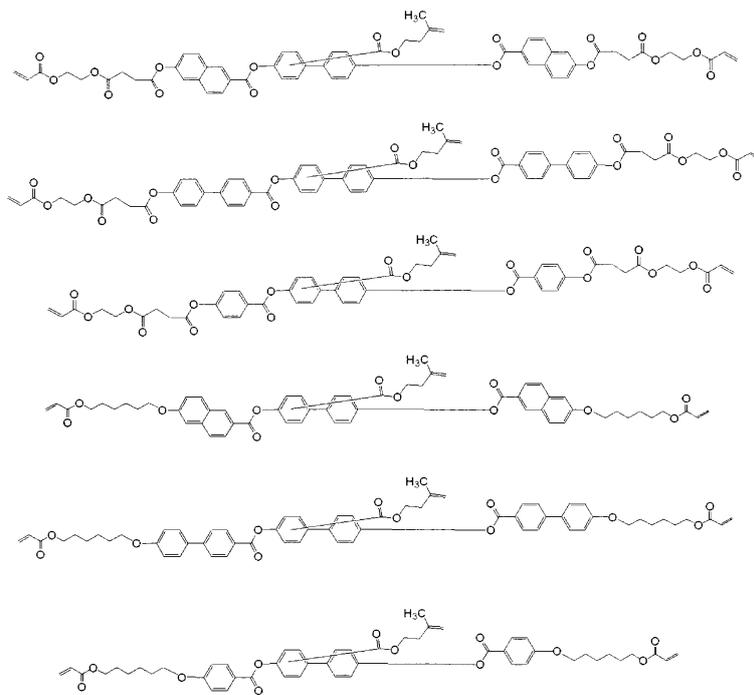
[0135]



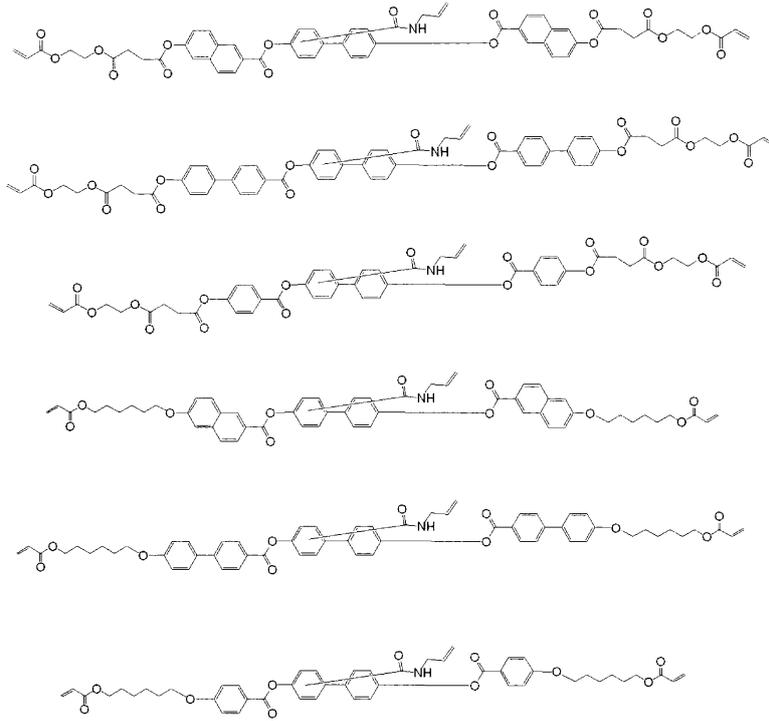
[0136]



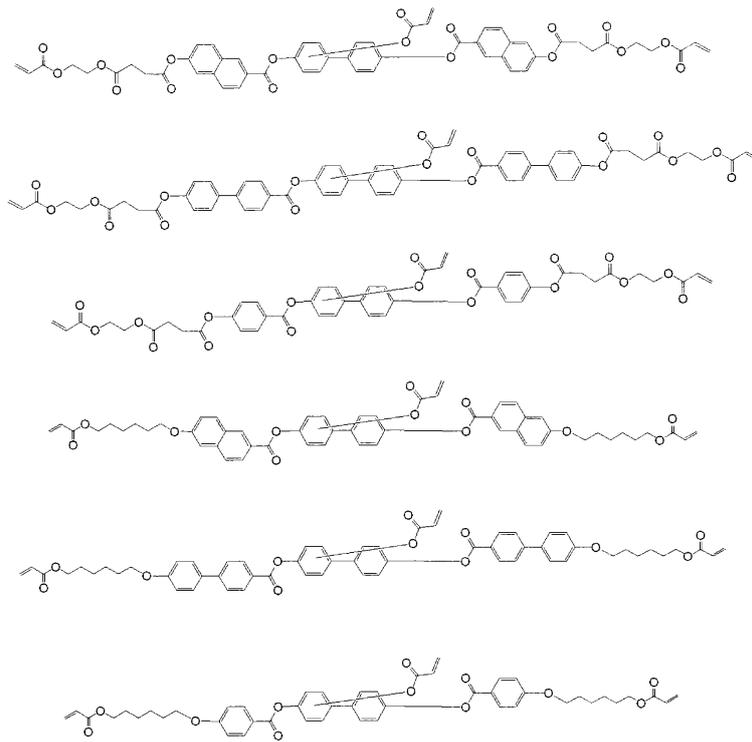
[0137]



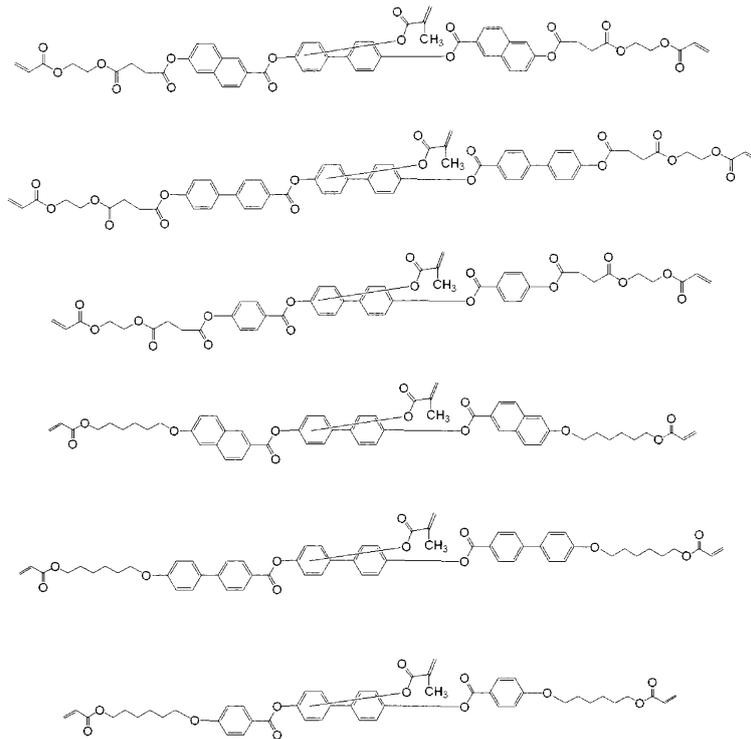
[0138]



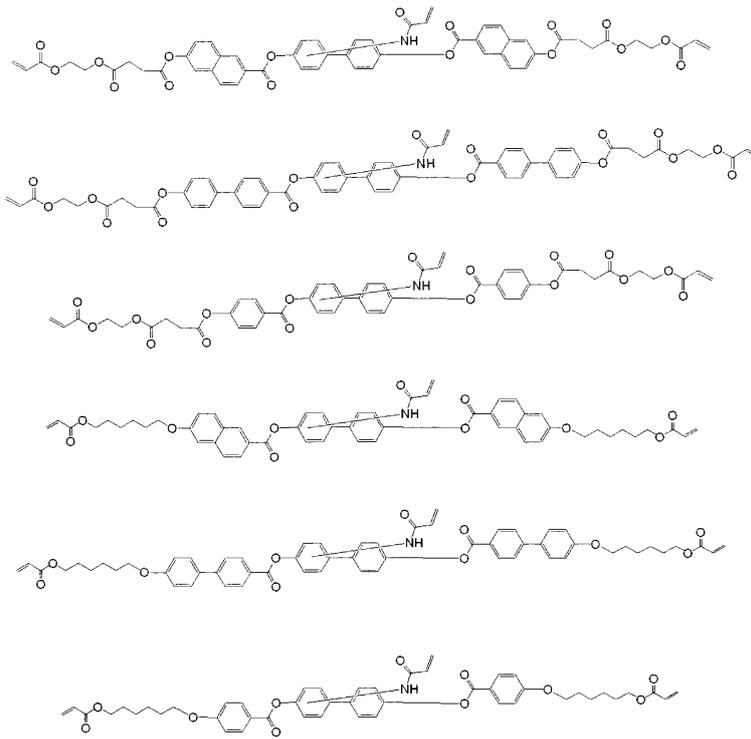
[0139]



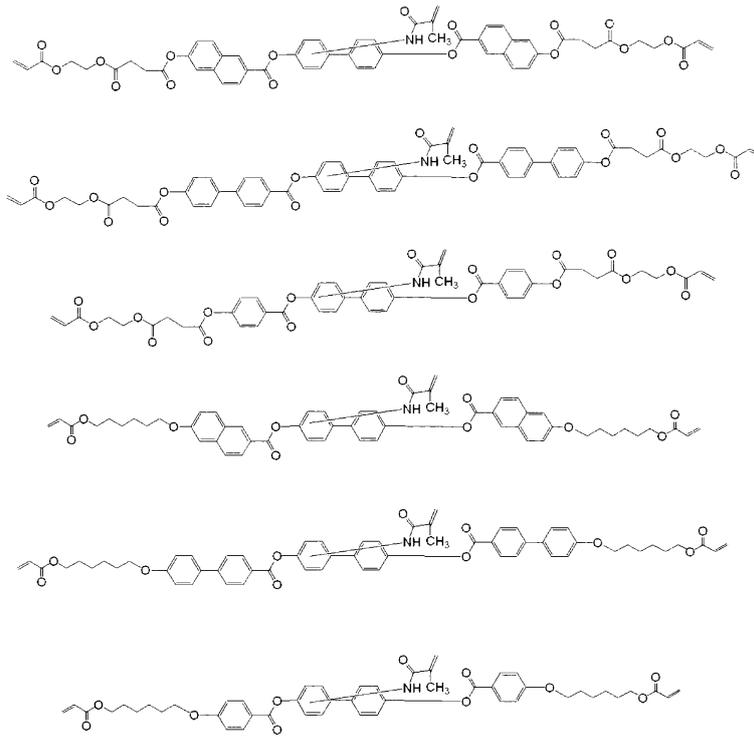
[0140]



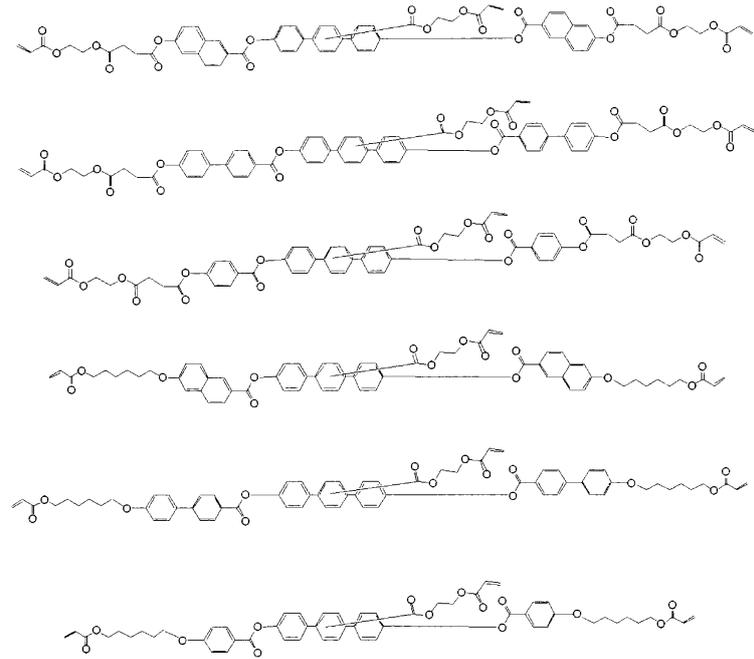
[0141]



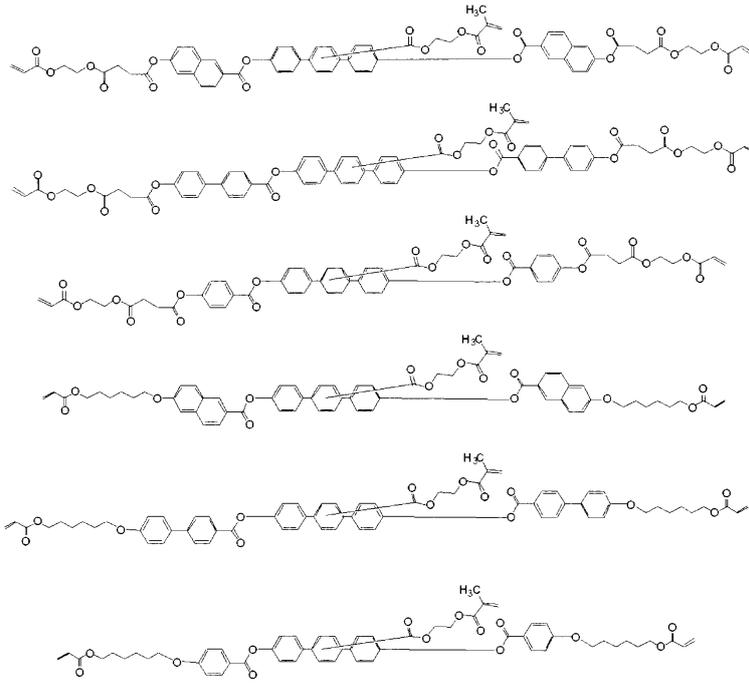
[0142]



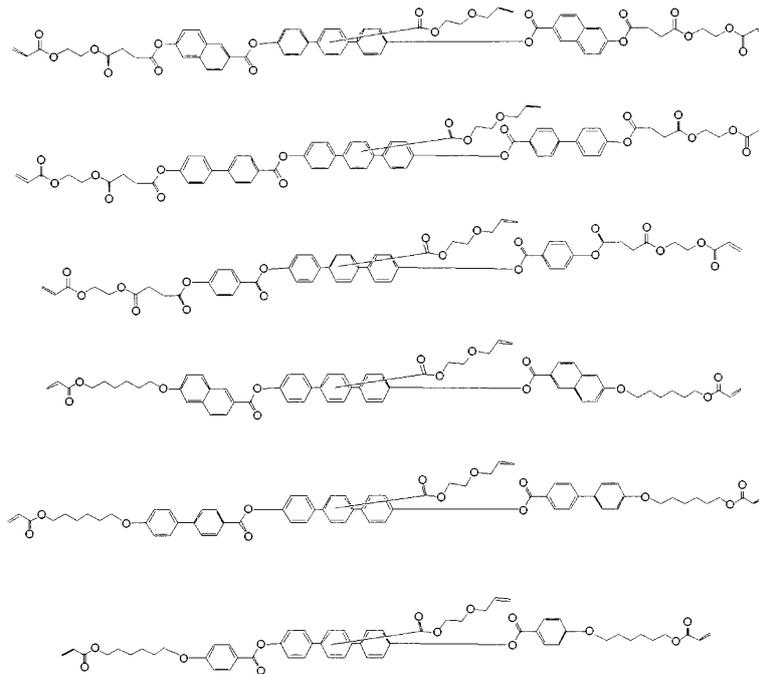
[0143]



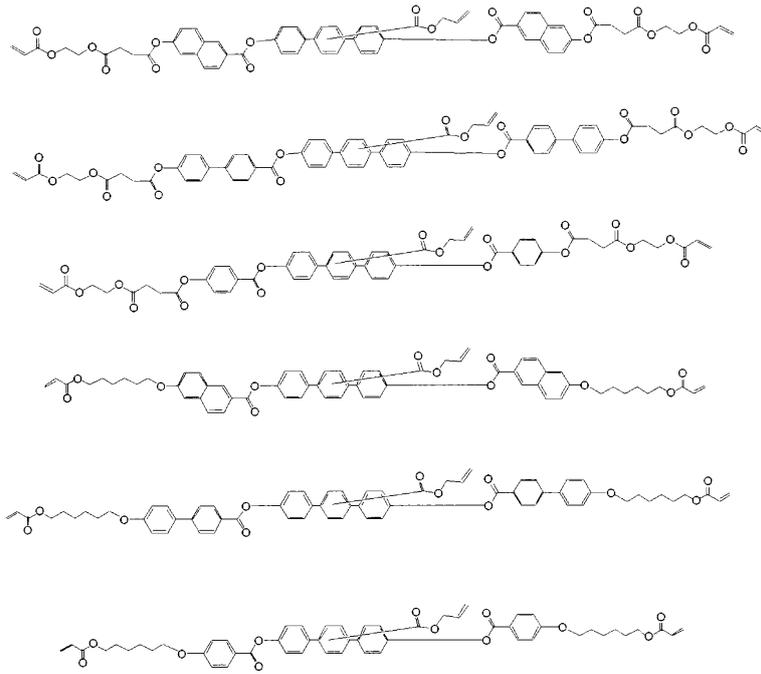
[0144]



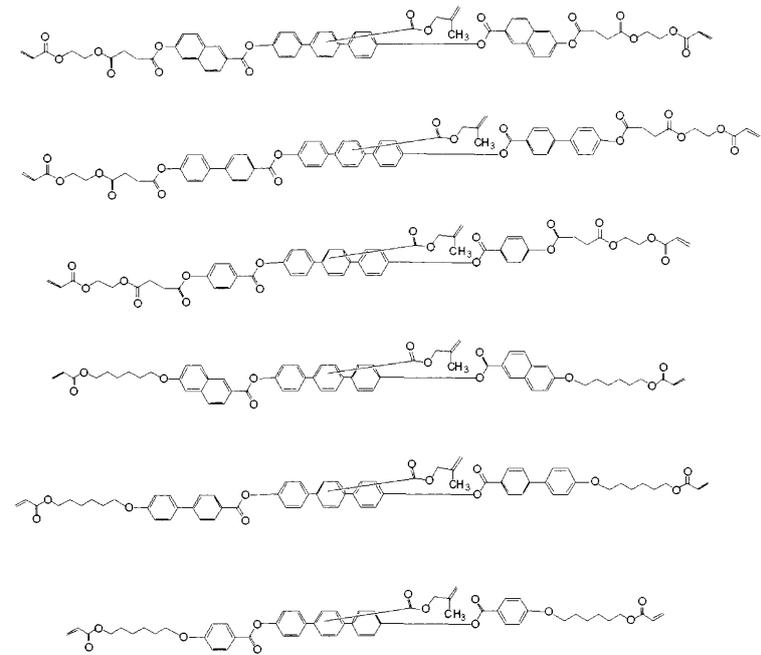
[0145]



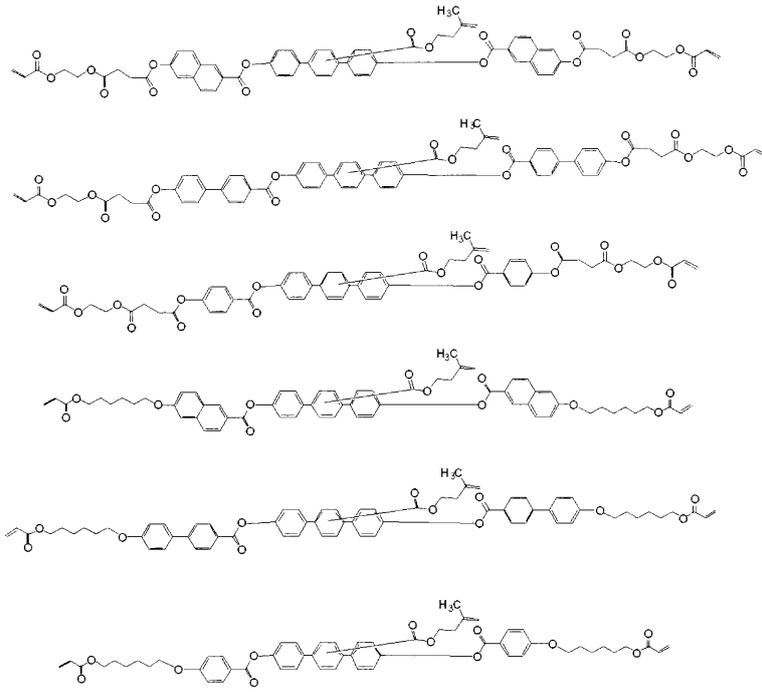
[0146]



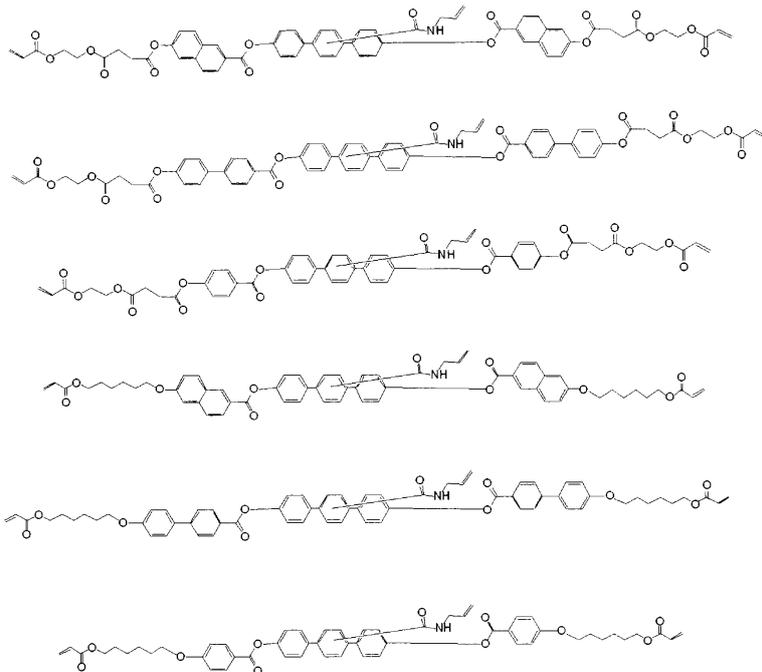
[0147]



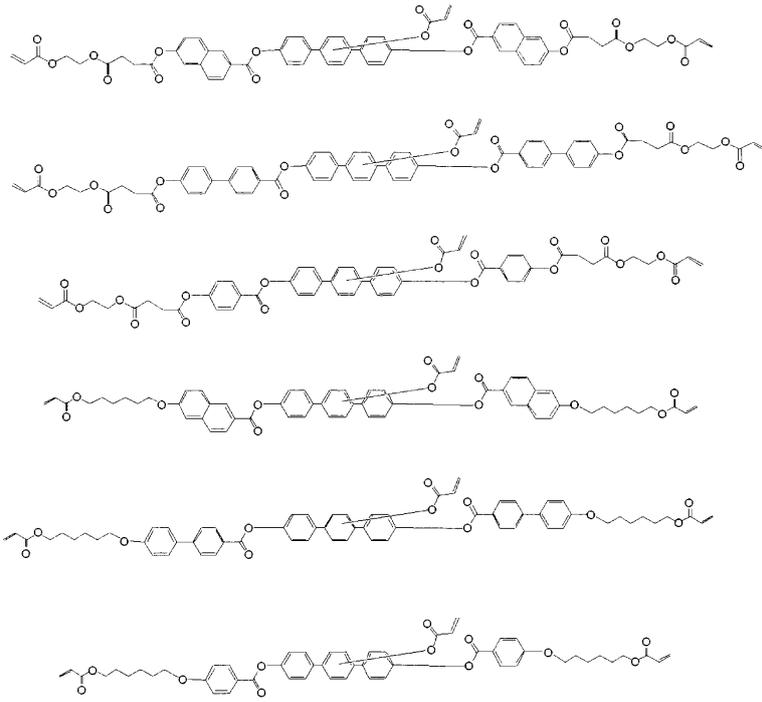
[0148]



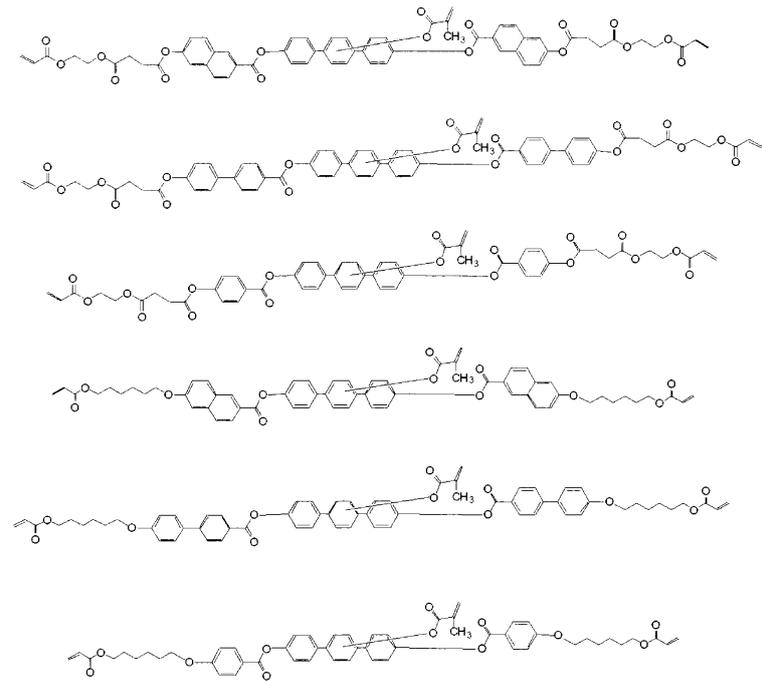
[0149]



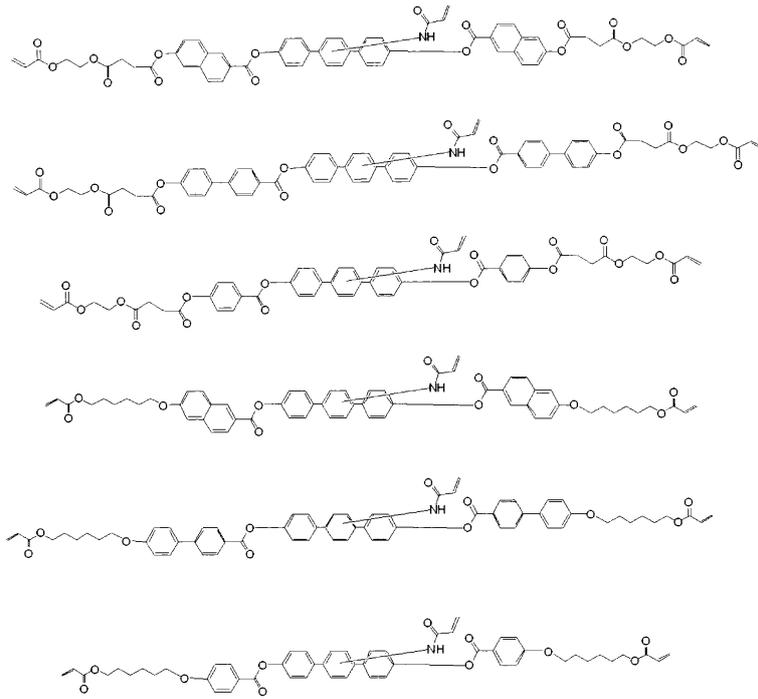
[0150]



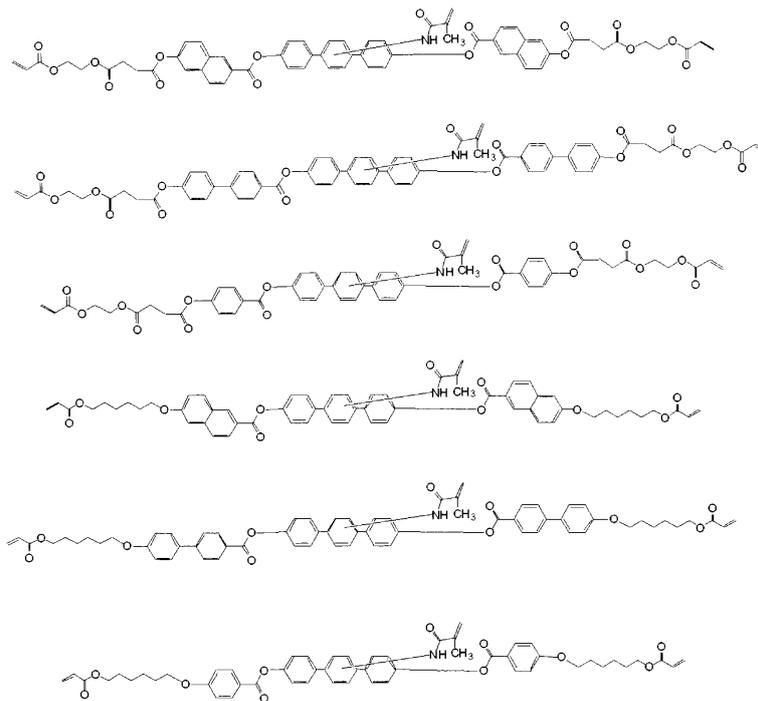
[0151]



[0152]



[0153]



[0154]

[0155]

본 발명의 중합성 액정 화합물 모두는 -O-, -S-, -ONH-, -C(=O)NH-, -NHC(=O)NH-, -C(=O)-O- 등과 같은 여러 가지의 화학 결합을 형성하는 공지된 방법 (예를 들어, 작용기로 분류된 Sandler Callot Organic Compound Synthetic Method [I],[II], Hirokawa, 1976년 발행 참조) 을 조합하여 제조할 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 중합성 액정 화합물은 에테르 결합(-O-), 에스테르 결합(-C(=O)-O-), 아마이드 결합(-C(=O)NH-), 및 산염 화물(-COCl)의 형성 반응을 임의로 조합하여, 목적인 구조를 가지는 2 이상의 일반 화합물을 적절히 결합 또는 변형하여 제조할 수 있다.

[0156]

예를 들어, 에테르 결합을 하기에 따라 형성할 수 있다.

[0157]

i) 식: Q1-X (X 는 할로젠 원자임, 이하 동일) 의 화합물과 식: Q2-OM (M: 알칼리금속, 주로 나트륨을 나타냄, 이하 동일) 의 화합물과 혼합하고 축합한다. 식 중, Q1 및 Q2 는 임의의 유기기 B 를 나타낸다 (이하 동

일). 상기 반응은 일반적으로 Williamson 합성으로 불린다.

- [0158] ii) 식: Q1-X 의 화합물을 식: Q2-OH 의 화합물과 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 같은 염기의 존재하에 혼합하고 축합한다.
- [0159] iii) 식: Q1-E (E는 에폭시 기를 나타냄) 의 화합물을 식: Q2-OH 의 화합물과 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 같은 염기 존재하에 혼합하고 축합한다.
- [0160] iv) 식: Q1-OFN(OFN 은 불포화 결합을 나타냄) 의 화합물을 식: Q2-OM 의 화합물과 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 같은 염기 존재하에 혼합하여 추가 반응을 수행한다.
- [0161] v) 식: Q1-X 의 화합물을 식: Q2-OM 의 화합물과 구리 또는 염화제일구리 존재하에 혼합하고 축합한다. 상기 반응은 일반적으로 Ullmann 축합으로 불린다.
- [0162] 예를 들어, 에스테르 결합 및 아마이드 결합을 하기에 따라 형성할 수 있다.
- [0163] i) 식: Q1-COOH 의 화합물을 식: Q2-OH 또는 Q2-NH₂ 의 화합물과 탈수 축합 제 (N,N-디시클로헥실 카보디이미드 등)의 존재하에 가수분해로써 축합한다.
- [0164] ii) 식: Q1-COOH 의 화합물을 할로젠화제와 반응시켜 식: Q1-COX 의 화합물을 수득하고, 상기 식: Q1-COX 를 식: Q2-OH 또는 Q2-NH₂ 의 화합물과 염기의 존재하에 반응한다.
- [0165] iii) 식: Q1-COOH 의 화합물을 산무수물과 반응시켜 혼합된 산무수물을 수득하고, 상기 혼합된 산무수물을 식: Q2-OH 또는 Q2-NH₂ 의 화합물과 반응한다.
- [0166] iv) 식: Q1-COOH 의 화합물을 식: Q2-OH 또는 Q2-NH₂ 의 화합물과 산 촉매 또는 염기 촉매의 존재하에 가수분해로써 축합한다.
- [0167] 예를 들어, 산염화물을 하기에 따라 형성할 수가 있다.
- [0168] i) 식: Q1-COOH 의 화합물을 삼염화인 또는 오염화인과 반응한다.
- [0169] ii) 식: Q1-COOH 의 화합물을 염화 티오닐과 반응한다.
- [0170] iii) 식: Q1-COOH 의 화합물을 염화 옥살릴과 반응한다.
- [0171] iv) 식: Q1-COOAg (Ag 는 은) 의 화합물을 염소 또는 브롬과 반응한다.
- [0172] v) 식: Q1-COOH 의 화합물을 적색 산화 제2 수은의 사염화탄소 용액과 반응한다.
- [0173] 어느 반응에서도, 상기 반응 생성물은 반응 종료 후 유기 합성 화학에서 일반적인 후 처리 방법을 임의로 실시할 수 있고, 목표 화합물을 컬럼 크로마토그래피, 재결정법, 증류법 등과 같은 일반적 정제 및 분리 수단을 실시하여 단리 할 수 있다.
- [0174] 목표 화합물의 구조는 NMR 스펙트럼, IR 스펙트럼, 질량 스펙트럼 등을 이용한 측정, 원소 분석 등에 의해 확인할 수 있다.
- [0175] 2) 중합성 액정 조성물
- [0176] 본 발명의 두 번째 측면에서, 본 발명의 중합성 액정 화합물 및 중합성 액정 화합물과 중합 가능한 키랄 화합물 (이하, "중합성 키랄 화합물"이라고 한다)을 함유하는 중합성 액정 조성물을 제공한다. 상기 중합성 조성물을 이하에서 때때로 "본 발명의 조성물"이라 언급한다.
- [0177] 본 발명의 조성물로 사용되는 중합성 액정 화합물로서, 상기 서술한 본 발명의 하나 이상의 중합성 액정 화합물을 들 수 있다. 본 발명의 중합성 액정 화합물에 더하여, 앞서 언급된 특허 문헌에 개시된 것 같이 다른 일반적으로 공지된 중합성 액정 화합물이 사용될 수 있다.
- [0178] 상기 다른 중합성 액정 화합물이 사용되는 경우, 본 발명의 중합성 액정 화합물의 함유량은 상기 조성물 내 사용되는 중합성 액정 화합물의 총량보다 보통 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상이다.
- [0179] 본 발명의 조성물에 사용되는 중합성 키랄 화합물은 분자 내 키랄 탄소 원자를 가져야 하고, 본 발명의 중합성 액정 화합물과 중합 가능하여야 하고, 중합성 액정 화합물의 배향을 어지럽히지 않아야 한다. 상기 조건을

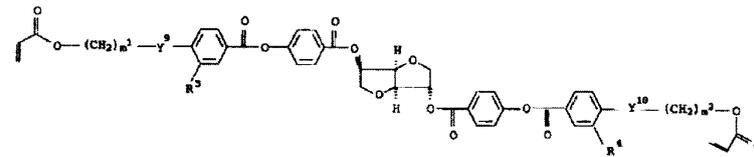
만족하는 임의의 화합물은 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[0180] 상기 용어 "중합성" 은 일반적인 중합 반응뿐 아니라 가교 반응을 포함하는 넓은 의미에서의 화학반응에 참여 능력을 의미한다.

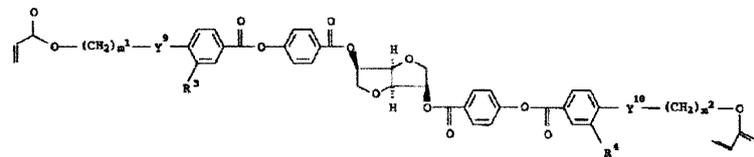
[0181] 본 발명의 조성물에 있어서 중합성 키랄 화합물의 한 유형 또는 두 유형 이상의 혼합을 사용할 수 있다. 중합성 키랄 화합물에 더하여, 중합성이 아닌 보통의 키랄 화합물을 본 발명의 목적인 효과가 저해되지 않는 한 본 발명의 조성물에 첨가할 수 있다.

[0182] 본 발명의 조성물을 형성하는 중합성 액정 화합물은 만약 중합성 키랄 화합물과 혼합된다면 콜레스테릭 상을 나타낸다.

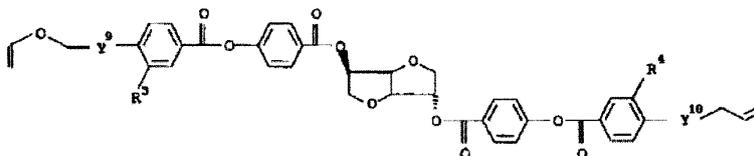
[0183] 중합성 키랄 화합물로서, 예를 들어, JP-A-11-193287 에 기재된 실시예에서 사용되고 있는 화합물 같은 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 상기 키랄 화합물의 예로서, 하기의 3 개의 식에서 나타나는 화합물을 들 수 있다.



[0184]

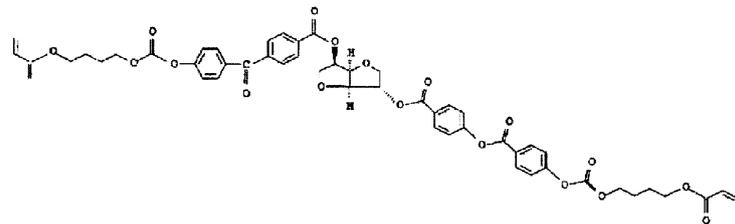


[0185]



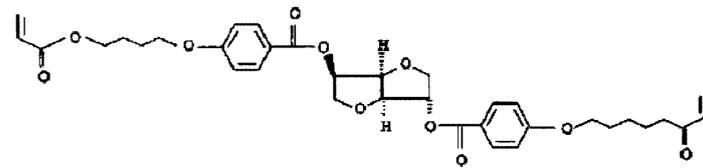
[0186]

[0187] 상기 식 중, R³ 및 R⁴ 는 수소 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타낸다. Y⁹ 및 Y¹⁰ 으로서, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- 등을 들 수 있다. m¹ 및 m² 는 개별적으로 2, 4 또는 6 이다. 상기 식에서 나타나는 화합물의 구체적인 예로서 하기에 나타나는 화합물을 들 수 있다.



[0188]

[0189] 상기 3 개의 식에서 나타나는 화합물에 더하여, 하기의 식에서 나타나는 화합물도 사용할 수 있다.



[0190]

[0191] 중합성 키랄 화합물은 본 발명의 조성물에서 중합성 액정 화합물 100 중량부에 대해 보통 0.1 내지 100 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부를 사용한다.

- [0192] 효율적인 중합 반응을 보장하기 위해서, 중합 개시제, 특히 광중합 개시제를 본 발명의 조성물에 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의 예로서 후술할 "3) 액정 중합체" 에 나타나는 화합물을 들 수 있다. 상기 중합 개시제는 본 발명의 조성물에서 중합성 액정 화합물 100 중량부에 대해 보통 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부를 사용한다.
- [0193] 표면장력을 조정하기 위해서, 본 발명의 조성물에 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 특별한 한정은 없지만, 비이온 계면활성제가 바람직하다. 시판되는 비이온 계면활성제로서, 예를 들어, AGC Seimi Chemical Co., Ltd. 에서 생산한 "KH-40" 같은 수천 정도의 분자량을 가지는 비이온 계면활성제 올리고머를 사용할 수 있다. 계면활성제는 본 발명 조성물에서 중합성 액정 화합물 100 중량부에 대해 보통 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부를 사용한다.
- [0194] 본 발명의 조성물을 편광 필름 및 배향 필름의 원료, 또는 인쇄 잉크, 도료 또는 보호 필름으로 사용하는 경우에는, 상기 기재된 성분에 더하여, 후술할 다른 공중합 가능한 단량체, 금속, 금속 착물, 염료, 안료, 형광 재료, 인광 재료, 레벨링제, 요변성 부여제 (thixotropic agent), 겔화제, 다당류, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 항산화제, 이온교환 수지 및 산화 티탄 같은 금속 산화물 같은 다른 다양한 첨가제를 첨가할 수 있다. 상기 다른 첨가제는 본 발명의 조성물에 중합성 액정 화합물 100 중량부에 대해 보통 0.1 내지 20 중량부를 사용한다.
- [0195] 전형적으로, 본 발명의 조성물은 본 발명의 중합성 액정 화합물, 중합성 키랄 화합물, 광중합 개시제, 비이온 계면활성제 및 다른 선택적 첨가제의 특정량을 적당한 유기 용매에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0196] 사용된 유기 용매의 예로서, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 메틸 에틸 케톤 같은 케톤; 아세트산 부틸 및 아세트산 아밀 같은 에스테르, 클로로포름, 디클로로 메탄 및 디클로로에탄 같은 할로젠화 탄화수소; 1,4-디옥산, 시클로헥실 메틸 에테르, 테트라히드로푸란 및 테트라히드로피란 같은 에테르를 들 수 있다.
- [0197] 상기와 같이 수득한 중합성 액정 조성물은 후술하는 바와 같이 콜레스테릭 액정 상 및 콜레스테릭 액정 중합체를 형성하기 위한 원료로서 유용하다.
- [0198] 3) 액정 중합체
- [0199] 본 발명의 세 번째 측면으로서, 본 발명은 중합성 액정 화합물 또는 본 발명의 중합성 액정 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체를 제공한다.
- [0200] 상기 용어 "중합성" 은 일반적인 중합 반응뿐 아니라 가교 반응을 포함하는 넓은 의미에서의 화학반응에 참여 능력을 의미하는 것으로 한다.
- [0201] 본 발명의 액정 중합체는 구체적으로는 (1) 본 발명의 중합성 액정 화합물을 중합하여 수득한 중합체 또는 (2) 본 발명의 중합성 액정 조성물을 중합하여 수득한 중합체이다.
- [0202] (1) 본 발명의 중합성 액정 화합물을 중합하여 수득한 중합체
- [0203] 본 발명의 중합성 액정 화합물을 중합하여 수득한 중합체는 본 발명의 중합성 액정 화합물의 단독 중합체, 본 발명의 중합성 액정 화합물의 2 이상의 공중합체, 본 발명의 중합성 액정 화합물 및 다른 일반적으로 공지된 중합성 액정 화합물과의 공중합체, 및 본 발명의 중합성 액정 화합물과 다른 일반적으로 공지된 공중합 가능한 단량체와의 공중합체를 포함한다.
- [0204] 상기 다른 일반적으로 공지된 중합성 액정 화합물의 예로서, 상기 언급된 특허 문헌에 기재되어 있는 임의의 중합성 액정 화합물을 들 수 있다.
- [0205] 상기 다른 일반적으로 공지된 공중합 가능한 단량체는 특별히 한정되지 않는다. 들 수 있는 예는 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산4'-메톡시페닐, 4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시)벤조산비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산4'-시아노비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산3',4'-디플루오로페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산나프틸, 4-아크릴로일옥시-4'-데실비페닐, 4-아크릴로일옥시-4'-시아노비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)-4'-메톡시비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)-4'-(4'-플루오로벤질옥시)비페닐, 4-아크릴로일옥시-4'-프로필시클로헥실페닐, 4-메타크릴로일-4'-부틸비시클로헥실, 4-아크릴로일-4'-아밀톨란, 4-아크릴로일-4'-(3,4-디플루오로페닐)비시클로헥실, 4-(2-아크릴로일옥시에틸)벤조산(4-아밀페닐) 및 4-(2-아크릴로일옥시에틸)벤조산(4-(4'-프로필시클로헥실)페닐) 을 포함한다.
- [0206] 본 발명의 액정 중합체가 본 발명의 중합성 액정 화합물 및 다른 공중합 가능한 단량체 및/또는 다른 일반적인

로 공지된 중합성 액정 화합물과의 공중합체인 경우, 본 발명의 중합성 액정 화합물의 함유량은 단량체의 총량에 대해 바람직하게는 5 중량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 상기 범위에 있는 본 발명의 중합성 액정 화합물의 양은 높은 유리 전이 온도(Tg)를 가지는 액정 중합체의 생산 및 높은 경도의 필름 생산을 보증한다.

- [0207] 본 발명의 중합성 액정 화합물 및 임의로 사용되는 다른 공중합 가능한 단량체의 (공)중합은 적당한 중합 개시제의 존재하에 실시할 수가 있다. 중합성 액정 조성물 중 중합성 액정 화합물의 양에 관한 상기 기재는 중합 개시제의 양에 적용한다.
- [0208] 적당한 중합 개시제는 중합성 액정 화합물 중 중합성기의 유형에 따라 선택된다. 예를 들어, 중합성기가 라디칼 중합성기인 경우, 라디칼 중합 개시제를 사용하고; 중합성기가 음이온 중합성기인 경우, 음이온 중합 개시제를 사용하고; 중합성기가 양이온 중합성기인 경우, 양이온 중합 개시제를 사용한다. 비록 열 라디칼 발생제 또는 광 라디칼 발생제 중 하나를 사용할 수 있지만, 광 라디칼 발생제가 바람직하다.
- [0209] 상기 광 라디칼 발생제의 예는, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 프로필 에테르 같은 벤조인; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온 및 N,N-디메틸아미노아세토페논 같은 아세토페논; 2-메틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 및 2-아밀안트라퀴논 같은 안트라퀴논; 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤 및 2,4-디이소프로필티옥산톤 같은 티옥산톤; 아세토페논 디메틸 케탈 및 벤질 디메틸 케탈 같은 케탈; 벤조페논, 메틸 벤조페논, 4,4-디클로로벤조페논, 4,4-비스디에틸아미노벤조페논, Michiler 케톤 및 4-벤조일-4-메틸디페닐 술폰아이드 같은 벤조페논; 및 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드를 들 수 있다.
- [0210] 광 라디칼 중합 개시제의 구체적인 예로서, Ciba Specialty Chemicals, Co. 에서 생산한 Irgacure907, Irgacure184, Irgacure369, Irgacure651 등을 들 수 있다.
- [0211] 상기 음이온 중합 개시제의 예는, 알킬 리튬 화합물; 비페닐, 나프탈렌, 피렌 등의 리튬 염 또는 나트륨 염; 다관능성 개시제; 디리튬 화합물 및 트리리튬 화합물을 들 수 있다.
- [0212] 상기 양이온 중합 개시제의 예는, 황산, 인산, 과염소산 및 트리플루오로메탄술폰산 같은 프로톤산; 삼불화 붕소, 염화 알루미늄, 사염화 티타늄 및 사염화 주석과 같은 루이스산 (Lewis acid); 방향족 오늄염 또는 방향족 오늄염 및 환원제의 조합을 들 수 있다.
- [0213] 상기 중합 개시제는 단독으로 또는 2 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0214] 중합성 액정 화합물 및 임의로 사용되는 다른 공중합 가능한 단량체의 (공)중합은 자외선 흡수제, 적외선 흡수제 및 산화 방지제 같은 기능성 화합물의 존재하에 수행될 수 있다.
- [0215] 더 구체적으로, 본 발명의 액정 중합체는 (A) 적당한 유기 용매 내에서 적당한 중합 개시제의 존재하에 상기 중합성 액정 화합물 및 임의로 사용되는 다른 공중합 가능한 단량체와 (공)중합하는 방법이나, 또는 (B) 유기 용매 내 중합성 액정 화합물, 임의로 사용되는 다른 공중합 가능한 단량체 및 중합 개시제의 용액을 준비하고, 일반적인 적용 방법에 의해 지지체에 상기 용액을 적용하고, 단량체를 배향 시킨 상태로 용매를 제거하고, 가열 또는 활성 에너지를 조사하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0216] 임의의 불활성 유기 용매를 특별한 제한 없이 상기 (A) 방법으로 사용할 수 있다. 예는 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌 같은 방향족 탄화수소; 시클로헥사논, 시클로펜타논 및 메틸 에틸 케톤 같은 케톤; 아세트산 부틸 및 아세트산 아밀 같은 아세테이트; 클로로포름, 디클로로메탄 및 디클로로에탄 같은 할로젠화 탄화수소; 및 시클로펜틸 메틸 에테르, 테트라히드로푸란 및 테트라히드로피란 같은 에테르를 포함한다. 이들 중, 취급성이 용이한 관점으로부터, 60 내지 250 °C 의 끓는점을 가지는 용매가 바람직하고, 특히 60 내지 150 °C 이 더욱 바람직하다.
- [0217] (A) 방법을 사용하는 경우, 후술할 조건 하에 중합 반응한 후의 중합체 용액에서 분리된 액정 중합체를 적당한 유기 용매에 용해해 용액을 제조하고, 상기 용액을 적당한 지지체에 적용하여 코팅을 수득하고, 상기 코팅물을 중합체가 등방성이 될 때까지 건조 및 가열하고, 액정 상태를 유지하도록 점차적으로 냉각시킨다.
- [0218] 액정 중합체를 용해하기 위해 사용된 유기 용매로서, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논 및 시클로헥사논 같은 케톤; 아세트산 부틸 및 아세트산 아밀 같은 에스테르; 디클로로 메탄, 클로로포름 및 디클로로에탄 같은 할로젠화 탄화수소; 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산 및

시클로펜틸 메틸 에테르 같은 에테르를 들 수 있다

- [0219] 상기 지지체로서, 일반적으로 사용되는 유기 또는 무기 재료로 만들어진 기판을 사용할 수 있다. 당해 기판에 사용되는 재질의 예로서, Zeonex 및 Zeonor (등록 상표, Nippon Zeon Co., Ltd.에서 생산함), Arton (등록 상표, JSR Corp. 에서 생산함), 및 Apel (등록 상표, Mitsui Chemicals, Inc. 에서 생산함) 같은 폴리시클로올레핀, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 셀룰로오스, 삼아세트산 셀룰로오스, 폴리메틸 술폰, 규소, 유리 및 방해석을 들 수 있다. 기판으로서 평판 또는 곡면을 가지는 기판이 사용될 수 있다. 상기 기판은 필요에 따라 전극층, 반사 방지 기능 또는 반사 기능을 가질 수 있다.
- [0220] 일반적인 방법이 지지체 상에 액정 중합체의 용액의 코팅에 사용될 수 있다. 예를 들어, 커튼 코팅법, 녹아웃(knockout) 코팅법, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 디핑(dipping) 코팅법, 바 코팅법, 스프레이 코팅법, 슬라이드 코팅법 및 프린팅 코팅법을 들 수 있다.
- [0221] 상기 (B) 방법으로 사용하는 유기 용매로서는, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논 및 시클로헥사논 같은 케톤; 아세트산 부틸 및 아세트산 아밀 같은 에스테르; 디클로로메탄, 클로로포름 및 디클로로에탄 같은 할로젠화 탄화수소; 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산 및 시클로펜틸 메틸 에테르 같은 에테르를 들 수 있다.
- [0222] 상기 지지체는 특별히 한정되지 않는다. 예는 액정 중합체의 용액을 지지체에 적용하는 재료로서 앞서 언급된 것을 포함한다.
- [0223] 상기 (B) 방법에 있어서, 지지체에 대한 중합 반응을 위한 용액의 적용에는 일반적인 방법이 사용될 수 있다. 예는 액정 중합체의 용액을 적용하는 재료로서 앞서 언급된 것을 포함한다.
- [0224] 상기 (B) 방법에 있어서, 지지체 상에 코팅된 중합성 액정 화합물을 배향 시키는 것이 바람직하다. 상기 중합성 액정 화합물을 배향 시키는 방법으로서, 예를 들어 상기 서술한 지지체에 사전 배향 처리하는 방법을 들 수 있다. 배향 처리를 하는 바람직한 방법으로서, 액정 배향 층 또는 폴리이미드 배향 필름, 폴리비닐알코올 배향 필름 등을 지지체의 표면에서 형성하고 배향 층을 러빙(rubbing)하는 방법, 기판 상에 SiO₂ 를 경사 증착하여 배향 필름을 형성하는 방법, 분자 내 광이량화에 의해 반응하는 관능기를 가지는 유기 얇은 필름 또는 분자 내 광이성화된 관능기를 가지는 유기 얇은 필름에 편광 또는 비편광으로 조사하는 방법 등의 일반적으로 공지된 방법을 들 수 있다. 중합성 액정 화합물의 중합은 후술하는 중합 반응 조건에 따라 실시될 수 있다.
- [0225] (2) 본 발명의 중합성 액정 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체
- [0226] 본 발명의 액정 중합체는 중합 개시제의 존재하에 본 발명의 중합성 액정 조성물을 중합하여 용이하게 수득할 수 있다. 수득한 액정 중합체는 콜레스테릭 액정 중합체이다. 보다 효율적인 중합 반응을 보증하기 위하여, 중합 개시제, 특히 광중합 개시제, 및 중합성 키랄 화합물을 포함한 중합성 액정 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 중합성 액정 조성물을 사용하는 방법에 대해 후술한다.
- [0227] 구체적으로, 상기 언급된 기판에 배향 처리를 적용하여 수득한 배향 기능을 가지는 지지체에 본 발명의 중합성 액정 조성물을 적용하고, 조성물 내에 중합성 액정 화합물을 콜레스테릭 상을 유지한 상태로 균일하게 배향시켜, 본 발명의 액정 중합체를 수득할 수 있다. 지지체로서, 상기 언급된 것을 사용할 수 있다.
- [0228] 균일한 배향 상태를 형성하기 위해서, 중합성 액정 화합물의 배향 상태의 제어를 용이하게 할 수 있는 일반적인 트위스티드 네마틱 (twisted nematic) (TN) 소자 또는 슈퍼트위스티드 네마틱 (STN) 소자에서 사용되는 선경사각 (pretilt angle) 을 주는 폴리이미드 얇은 필름이 사용될 수 있다.
- [0229] 일반적으로, 배향 기능을 가지는 지지체에 액정 조성물을 접촉시켰을 경우, 액정 화합물은 지지체를 배향 처리된 방향을 따라 지지체 표면에서 배향한다. 액정 화합물이 배향한 방향 (지지체 표면과 수평, 경사 또는 수직) 은 지지체 표면에 대한 배향 처리 방법에 크게 영향을 받는다.
- [0230] 예를 들어, 인플레이션 스위칭 (IPS) 방식의 액정 표시 소자에 사용하는 선경사각의 매우 작은 배향 필름을 지지체 상에 제공한 경우, 거의 수평으로 배향된 중합성 액정층이 수득된다.
- [0231] TN 형 액정 표시 소자에 사용하는 배향 필름을 지지체 상에 제공한 경우에는, 약간 경사진 배향을 가지는 중합성 액정층을 수득하나, 반면 STN 방식의 액정 표시 소자에 사용하는 배향 필름을 기판 상에 제공하는 경우에는,

확실하게 경사진 배향을 가지는 중합성 액정층을 수득한다.

- [0232] 본 발명의 조성물을 선경사각과 함께 수평 배향 기능을 가지는 지지체에 접촉 시켰을 경우, 지지체 표면으로부터 공기 경계면 부근까지 균등하게 또는 연속적으로 각도가 변화해 경사지게 배향한 광학 이방체를 수득할 수 있다.
- [0233] 분자 내 광이량화 반응하는 관능기를 가지는 유기 얇은 필름이나 방사에 의해 이성화되는 관능기를 가지는 유기 얇은 필름 (이하 "광 배향 필름"이라 약칭함) 에 편광 또는 비편광을 조사하는 방법 (광배향법) 을 이용하면, 패턴 형태로 분산되고 다른 것들에 비해 배향 방향이 상이한 각 영역을 가지는 기판을 수득할 수 있다.
- [0234] 처음에, 광 배향 필름을 가지는 지지체 상에 과장이 광 배향 필름의 흡수대 내에 있는 광을 조사하여, 균일한 배향을 수득할 수 있는 지지체를 준비한다. 그 후, 당해 지지체에 마스크를 씌워, 광 배향 필름의 흡수 파장에 있는 첫 번째 조사와 다른 광, 예를 들어, 편광 상태가 상이한 광 또는 조사 각도 및 방향이 상이한 광을 조사하여, 임의로 상기 조사된 부분이 첫 번째 조사로 수득한 부분과 다른 배향 기능을 가지는 필름을 제공한다.
- [0235] 상기 언급한 방식에서 수득한 패턴 형태에 배향 기능이 상이한 영역이 분산된 지지체에 본 발명의 중합성 액정 조성물을 접촉하면, 패턴 형태로 배향 방향이 상이한 영역이 지지체의 배향 기능에 따라 분산한다. 상기 상태로 광 조사에 의한 중합을 하면, 배향 패턴을 가지는 액정 중합체 필름을 수득할 수 있다.
- [0236] 상기 지지체로서 사용된 패턴 형태에서 상이한 배향 방향을 가지는 영역이 분산하고 있는 대략적으로 수평 배향 기능을 가지는 지지체를 사용하는 경우, 위상차 필름으로서 특히 유용한 액정 중합체 필름을 수득할 수 있다.
- [0237] 또한, AFM(원자력 현미경)의 센싱 핀(sensing pin) 으로 배향 필름을 러빙 하는 방법, 광학 이방체를 에칭 (etching) 하는 방법 등과 같은 광 배향 필름을 이용하지 않는 방법도 들 수 있다. 하지만, 광 배향 필름을 이용하는 방법이 간편하고 바람직하다.
- [0238] 본 발명의 조성물을 지지체에 적용하는 방법으로서, 바 코팅, 스핀 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 스프레이 코팅, 다이 코팅, 캡 코팅, 디핑 등과 같은 일반적인 코팅 방법을 들 수 있다. 코팅성을 높이기 위해서, 본 발명의 조성물에 일반적으로 공지된 유기 용매를 첨가할 수 있다. 이 경우, 조성물을 지지체에 코팅 후, 공기 건조, 가열 건조, 감압 하 건조, 감압 하 가열 건조 등으로 유기 용매를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0239] 코팅 후, 조성물의 액정 화합물을 콜레스테릭 상을 유지한 상태로 균일하게 배향 시키는 것이 바람직하다. 구체적으로, 액정의 배향을 가속할 수 있는 열처리에 의하여 배향을 촉진할 수 있다.
- [0240] 예를 들어, 본 발명의 조성물을 지지체 상에 코팅 후, 상기 코팅을 상기 액정 화합물의 고체상 (C) 내지 네마틱 상 (Nematic Phase) (N)의 상전이 온도 또는 고체상 (C) 내지 스메틱상 (Smetic Phase) (S)의 상전이 온도 (이하, "C-N 또는 C-S 전이 온도" 로 약칭함) 초과 온도로 가열하고, 필요하다면, 천천히 냉각하여 콜레스테릭 상이 나타나도록 한다. 이 경우, 액정 상을 나타내는 온도에 상기 조성물을 유지해, 액정 상 도메인이 모노도메인으로 충분히 발달하도록 하는 것이 바람직하다.
- [0241] 본 발명의 조성물을 지지체 상에 코팅 후, 액정 조성물의 콜레스테릭 상이 나타나는 온도에서 일정시간 동안 코팅된 조성물을 가열하는 것이 가능하다.
- [0242] 가열 온도가 너무 높으면, 중합성 액정 화합물이 목적하지 않은 중합 반응을 일으켜 상태가 나빠져 될 수 있다. 만약 지나치게 냉각하면, 배향 처리할 수 없게 중합성 액정 조성물이 상분리 및 스메틱상과 같은 고차 액정 상을 생산하는 결정의 석출을 일으킬 수 있다.
- [0243] 상기와 같은 열처리는, 조성물을 단순히 코팅하는 방법과 비교하여 배향 결함이 적은 균일한 액정 중합체 필름의 제조가 가능하게 한다.
- [0244] 상기와 같은 균일한 배향 처리 후, 상기 코팅 필름을 액정 상이 상분리를 일으키지 않는 최저의 온도, 즉 과냉각 상태가 될 때까지 냉각하고, 및 배향된 상태로 액정 상을 유지시키면서 상기 온도에서 중합시켜, 높은 배향 질서 및 우수한 투명성을 가지는 액정 중합체 필름을 수득할 수 있다.
- [0245] 본 발명의 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물을 중합하는 방법으로서, 활성 에너지선을 조사하는 방법, 가열하는 방법 등을 들 수 있다. 가열을 필요로 하지 않고 실온에서 반응을 일으킬 수 있는 에너지선을 조사하는 방법이 바람직하다. 조사하는 방법으로서, 단지 간편한 조작만이 요구되는 자외선 같은 광을 이용하는 방법이 바람직하다.

- [0246] 조사는 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물이 액정 상을 유지할 수 있는 온도에서 수행된다. 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물의 열중합을 피하기 위해, 가능한 한 30 °C 이하 온도가 바람직하다. 가열 과정 동안, 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물은 보통 C-N 전이 온도부터 N-I(등방성 액정상) 전이 온도까지 범위 안에서 액정 상을 나타낸다. 한편, 냉각 과정 동안 중합성 액정 화합물 및 중합성 액정 조성물이 열역학적으로 비평형 상태에 들어가기 때문에, 화합물 및 조성물이 C-N 전이 온도 미만에서도 응고하지 않고 액정 상태를 유지하는 경우가 있다. 이 상태를 과냉각 상태라고 한다. 본 발명에 있어서, 과냉각 상태에 있는 중합성 액정 화합물 및 중합성 액정 조성물은 액정 상을 유지하고 있는 것으로 간주된다. 자외선 조사 강도는 보통 1 W/m^2 내지 10 kW/m^2 , 바람직하게는 5 W/m^2 내지 2 kW/m^2 이다.
- [0247] 상이한 배향 상태의 영역을 2 이상 가지는 액정 중합체 필름은 마스크를 통해 특정의 부분만을 자외선 조사로 중합하고, 전기장, 자기장 또는 열을 적용하여 비중합된 부분의 배향 상태를 바꾸고, 비중합된 부분을 중합하여 수득할 수 있다.
- [0248] 또한, 상이한 배향 상태의 영역을 2 이상 가지는 액정 중합체 필름도 상기 상태를 유지한 채로 마스크를 통해 특정 부분만을 자외선 조사로 중합하기 위해 마스크 상에 광을 조사 및 중합하기 전에, 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물에 전기장, 자기장 또는 가열을 적용하여 배향을 미리 규제하여 수득할 수 있다.
- [0249] 본 발명의 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체는 지지체로부터 분리해 사용하거나, 또는 지지체에 부착된 채로 광학 이방체로서 지지체와 함께 사용할 수 있다. 액정 중합체가 부착된 지지체는 다른 재료를 오염하기 어렵기 때문에, 상기 재료를 적층 지지체로서 사용하거나 또는 다른 지지체에 부착하여 사용할 수 있다.
- [0250] 본 발명의 조성물을 중합하여 수득한 액정 중합체 필름은 콜레스테릭 액정필름이다. 상기 콜레스테릭 액정 필름은 매우 높은 반사 비율을 가지므로, 상기 필름은 액정 표시 소자에 편광자로서 적합하다.
- [0251] 또한, 적층법에 의해 상기 액정 중합체 필름을 2 이상의 층으로 적층시킬 수 있고, 선택되는 액정 중합체 필름의 파장을 적절히 선택하여 가시 스펙트럼의 모든 광을 다루는 다층 편광자를 수득할 수도 있다 (EP 0720041 참조).
- [0252] 상기 다층의 편광자를 생산하는 대신에, 액정 중합체 필름을 적절한 화합물 및 가공 조건의 조합에 의하여 광역 밴드 편광자(broad band polarizer) 제작을 위해 사용할 수 있다. 예를 들어, WO 98/08135, EP 0606940, GB 2312529, 및 WO 96/02016 에 기재된 방법을 사용할 수 있다.
- [0253] 본 발명의 중합성 액정 화합물 또는 중합성 액정 조성물을 이용하여 칼라 필터를 제조할 수 있다. 칼라 필터를 제조하기 위해서, 필요한 파장을 당업자에게 일반적으로 사용되는 방법에 따라 적절히 적용할 수 있다.
- [0254] 또한, 콜레스테릭 액정의 열변색성을 이용할 수도 있다. 콜레스테릭 상의 색채가 온도의 조정에 의해 적색에서 녹색을 경유해 청색으로 변한다. 특정의 대역을 마스크를 이용하여 규정된 온도에서 중합할 수 있다.
- [0255] 상기 언급된 방법에서 수득한 본 발명의 액정 중합체의 수평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 300,000 이다. 상기 범위의 수평균 분자량은 높은 필름 경도를 수득할 수 있을 뿐 아니라, 상기 중합체를 쉽게 다룰 수 있어 바람직하다. 액정 중합체의 수평균 분자량은 표준 시료로서 단분산 폴리스티렌 및 용리액으로서 테트라히드로푸란(THF) 을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정할 수 있다.
- [0256] 본 발명의 액정 중합체는 가교점이 분자 내에 균일하게 분산되어 있다고 생각된다. 상기 중합체는 높은 가교 효율을 나타내는 본 발명의 액정 화합물을 중합하여 수득한 것이므로, 상기 중합체는 높은 경도를 가진다.
- [0257] 본 발명의 액정 중합체는 보통 2 H 이상의 JIS K 5600-5-4 에 따른 연필 경도를 가진다. 광학 이방체로서 사용하는 경우, 높은 경도를 가지는 본 발명의 액정 중합체는 다른 기능 재료와 함께 적층될 때 유리 같은 지지체의 표면을 보호할 수 있다.
- [0258] 상기 배향성 및 굴절률, 유전율 및 자화율 같은 물리적 성질을 이용하여, 본 발명의 액정 중합체는 위상차 필름, 액정 표시 소자용 배향 필름, 편광판, 시야각 확대판, 칼라 필터, 로우 패스 필터, 광 편광 프리즘 및 각종 광 필터 같은 광학 이방체 제조용 원료로서 사용할 수 있다.

[0259] 4) 광학 이방체

[0260] 본 발명의 네 번째 측면은 본 발명의 액정 중합체로부터 만들어지는 광학 이방체를 제공하는 것이다.

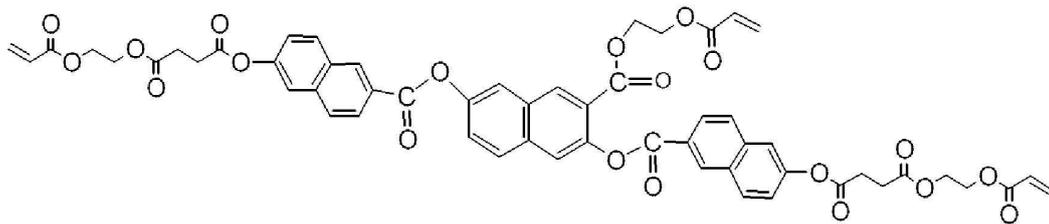
[0261] 본 발명의 광학 이방체의 예로서, 위상차 필름, 액정 표시 소자용 배향 필름, 편광판, 시야각 확대판, 칼라 필터, 로우 패스 필터, 광 편광 프리즘 및 각종 광 필터를 들 수 있다.

[0262] 본 발명의 광학 이방체는 본 발명의 중합성 액정 화합물을 중합하여 수득하므로, 상기 광학 이방체는 균일하고 고품질인 액정 배향성을 가진다.

실시예

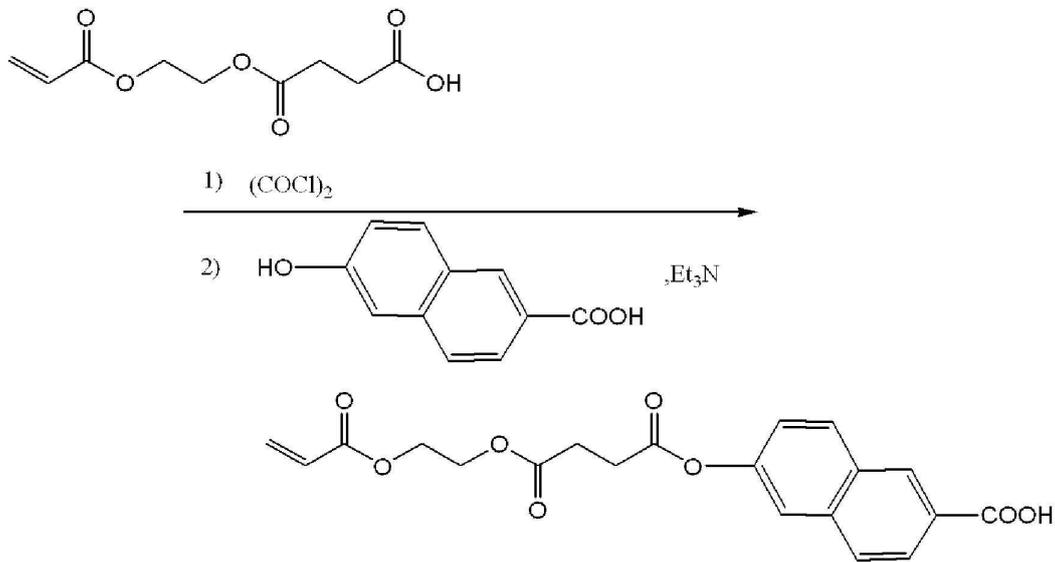
[0263] 본 발명을 하기에서 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0264] (실시예 1) 화합물 1 의 합성



(화합물 1)

[0267] (단계 1) 중간체 화합물 A 의 합성



(중간체 화합물 A)

[0268]

[0269]

[0270] 농축기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 질소 기류 내에서 2-아크릴로일옥시에틸 숙신산 (Kyoisha Chemical Co., Ltd 에서 생산함) 50 g (0.23 mol) 으로 채웠다. 테트라히드로푸란(THF) 300 ml 에 염화 옥살릴 292 g (2.3 mol) 을 용해한 용액을 적하 깔때기를 이용하여 실온에서 천천히 첨가하였다. 첨가 후, 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하였다.

[0271] 반응 종료 후, 미반응의 염화 옥살릴을 반응액으로부터 회전 농축기를 이용하여 감압 하에서 증류에 의해 제거하여, 황색 오일로서 2-아크릴로일옥시에틸 숙신산 염화물을 54 g 수득하였다. 상기 산염화물을 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

[0272] 다음에, 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 질소 기류 내에서 6-히드록시-2-나프토산 10 g (53.1 mmol) 을 THF 200 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 트리에틸아민 11.3 g (111.5 mmol) 을 얼음으로

냉각하는 동안 상기 용액에 천천히 적가하였다. 그리고, 앞서 합성한 2-아크릴로일옥시에틸 숙신산 염화물 13.7 g (58.4 mmol) 을 얼음으로 냉각하는 동안 30 분 동안 적가하였다. 첨가 후, 반응 혼합물을 얼음으로 냉각하는 동안 30 분 동안 및 실온에서 추가로 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응 후, 반응 혼합물을 2 L 의 1 N 염산 수용액에 부은 후, 에틸 아세테이트 500 ml 로 세 번 추출하였다. 에틸 아세테이트층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 분리하였다. 여과액 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 농축하여, 담황색 오일로서 중간체 화합물 A 의 미정제 생성물을 수득하였다.

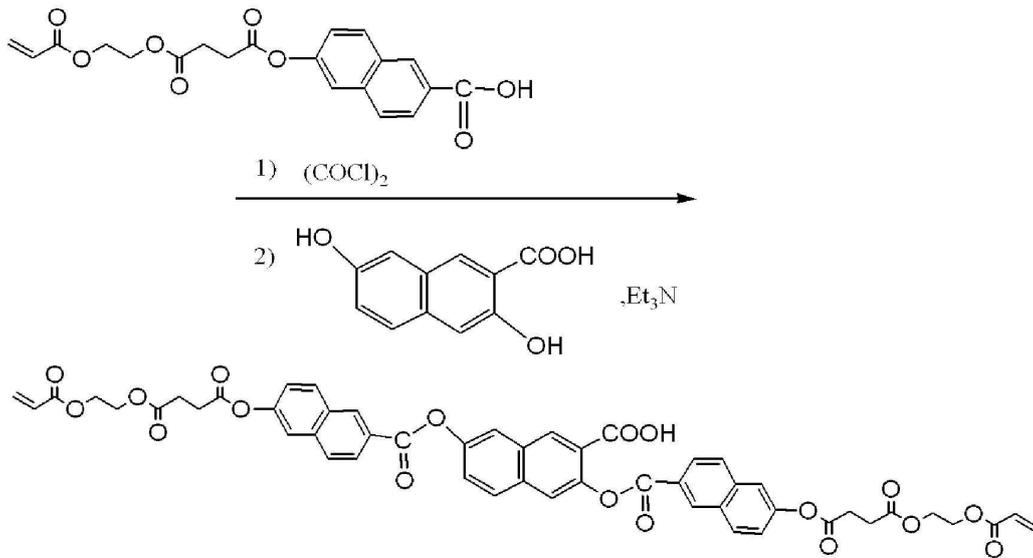
[0273] 상기 미정제 생성물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 95:5 체적비) 에 의해 정제하여, 담황색 고체 17 g 을 수득하였다. 상기 담황색 고체를 클로로포름 : 톨루엔 = 1:4 (체적비)의 혼합 용매로부터 재결정하여, 정제된 중간체 화합물 A 를 12.5 g 수득하였다 (수율: 61%).

[0274] 중간체 화합물 A 의 ¹H-NMR 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm): 8.76(s, 1H), 8.21-7.69(m, 4H), 7.37(dd, J=8.8Hz, J=2.4Hz, 1H), 6.43(dd, J=17.2Hz, J=1.2Hz, 1H), 6.12(dd, J=17.2Hz, J=10.6Hz, 1H), 5.83(dd, J=10.8Hz, J=1.2Hz, 1H), 4.40(s, 4H), 2.98(t, J=6.6Hz, 2H), 2.83(t, J=6.6Hz, 2H).

[0275]

[0276] (단계 2) 중간체 화합물 B 의 합성



[0277]

[0278] (중간체 화합물 B)

[0279] 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 앞서 합성한 중간체 화합물 A 12 g (31 mmol) 을 THF 300 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 염화 옥살릴 20 g (158 mmol) 을 THF 25 ml 에 용해한 용액을 실온에서 30분 동안 천천히 적가하였다. 첨가 후, 반응 혼합물을 수조를 이용하여 40 °C 로 가열하고, 동온도에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 미반응의 염화 옥살릴을 감압 하에 증류에 의해 반응액으로부터 제거하여, 중간체 화합물 A 의 산염화물 13 g 을 황색 오일로서 수득한다. 상기 산염화물을 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

[0280] 다음에, 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 질소 기류 내에서 3,7-디히드록시-2-나프토산 1.25 g (6.1 mmol) 및 트리에틸아민 1.85 g (18 mmol) 을 THF 200 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 상기 용액을 얼음 수조에서 0 °C 내지 5 °C 로 냉각하고, 앞서 합성한 중간체 화합물 A 의 산염화물 7.5 g (19 mmol) 을 THF 100 ml 에 용해한 용액을 적하 깔때기를 이용해서 30분 동안 적가하였다. 적가 후, 반응 혼합물을 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 500 ml 의 1 N 염산 수용액에 부은 후, 에틸 아

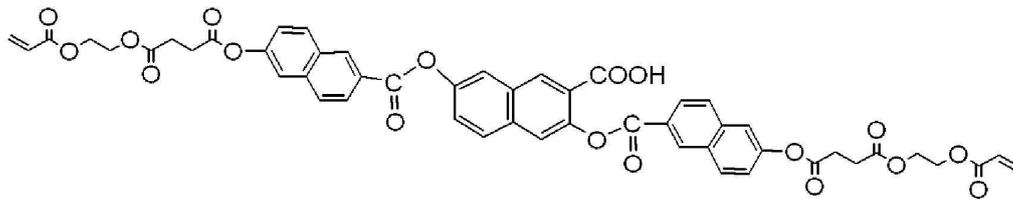
세테이트 500 ml 로 세 번 추출하였다. 에틸 아세테이트층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 분리하였다. 여과액 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 농축하여, 황색 오일을 18 g 수득하였다. 황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 98:2 체적비) 에 의해 정제하여, 중간체 화합물 B 를 백색 결정으로서 2 g 수득하였다 (수율: 34.8%).

[0281] 중간체 화합물 B 의 ¹H-NMR 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm): 8. 81-7. 27(m, 17H), 6. 32-6. 28(m, 2H), 6. 09-6. 02(m, 2H), 5. 74-5. 70(m, 2H), 4. 29-4. 20(m, 8H), 2. 86-2. 83(m, 4H), 2. 80-2. 65(m, 4H)

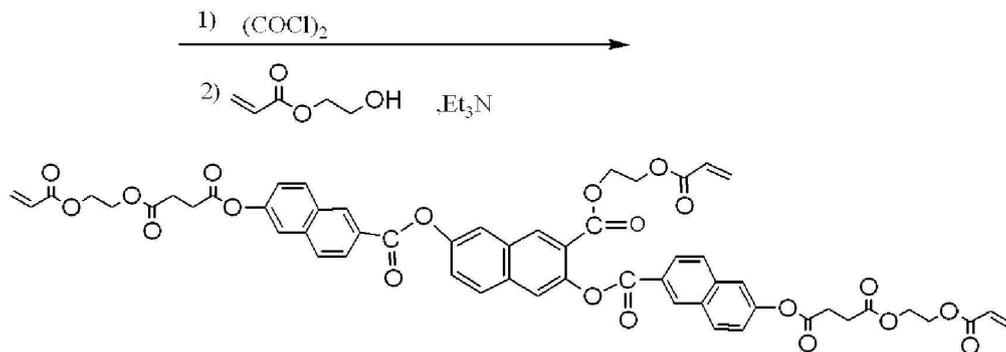
[0282]

[0283] (단계 3) 화합물 1 의 합성(중간체 화합물 B 의 에스테르화)



[0284]

[0285] (중간체 화합물 B)



[0286]

[0287] (화합물 1)

[0288] 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 앞서 합성한 중간체 화합물 B 2 g (2.1 mmol) 을 THF 50 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 염화 옥살릴 1.35 g (10.6 mmol) 을 THF 25 ml 에 희석한 용액을 실온에서 30분 동안 적가하였다. 첨가 후, 반응 혼합물을 수조를 이용하여 40 °C 로 가열하고, 동온도로 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 미반응의 염화 옥살릴을 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 증류에 의해 제거하여, 중간체 화합물 B 의 산염화물을 황색 오일로서 2 g 수득하였다. 상기 산염화물을 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

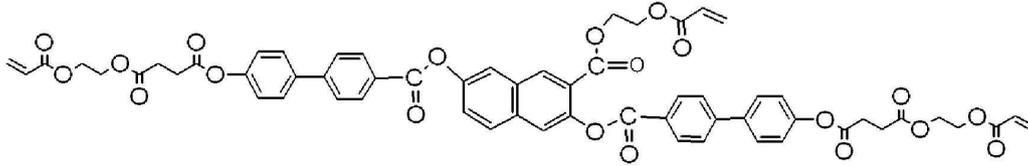
[0289] 다음에, 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 질소 기류 내에서 2-히드록시 에틸 아크릴레이트 0.5 g (4.5 mmol) 및 트리에틸아민 4.3 g (42.6 mmol) 을 THF 50 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 상기 용액을 40 °C 로 가열하고, 앞서 합성한 중간체 화합물 B 의 산염화물 2 g (2.1 mmol) 을 THF 50 ml 에 용해한 용액을 적하 깔때기를 이용해서 10분 동안 적가하였다. 적가 후, 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액을 1 L 의 1 N 염산 수용액에 부은 후, 에틸 아세테이트 300 ml 로 세 번 추출하였다. 에틸 아세테이트층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 분리하였다. 여과액 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 농축하여, 황색 오일을 2.4 g 수득하였다. 상기 황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 =98:2 체적비) 에 의해 정제하여, 화합물 1 을 백색 결정으로서 0.38 g 수득하였다 (수율: 17.4%).

[0290] 화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 8.85-7.38(m, 17H), 6.45-5.82(m, 9H), 4.48-4.29(m, 12H), 3.00-2.97(m, 4H), 2.86-2.82(m, 4H)

[0291]

[0292] (실시예 2) 화합물 2의 합성

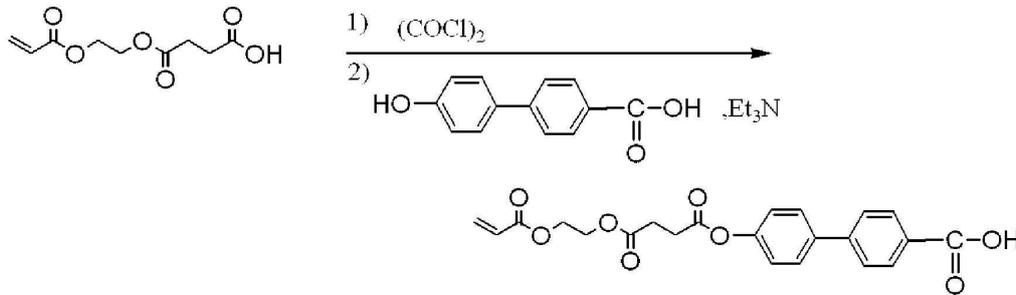


(화합물 2)

[0293]

[0294]

[0295] (단계 1) 중간체 화합물 C의 합성



(중간체 화합물 C)

[0296]

[0297]

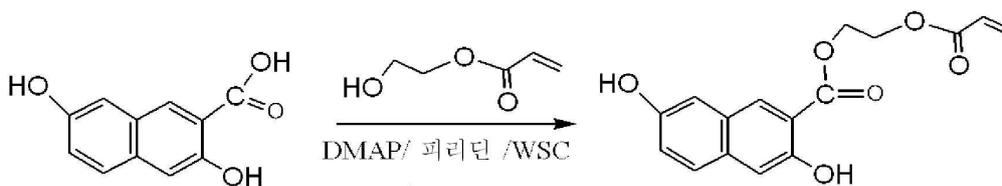
[0298] 중간체 화합물 C는 화합물 1을 합성하는 단계 1에 있어서 6-히드록시-2-나프토산을 대신해 4-(4-히드록시페닐)벤조산이 사용된 것을 제외하고, 실시예 1와 마찬가지로 방법으로 제조하였다 (수율: 65%).

[0299] 중간체 화합물 C의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 8.18(d, $J=8\text{Hz}$, 2H), 7.67(d, $J=8\text{Hz}$, 2H), 7.63(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 7.21(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 6.44(dd, $J=17.2\text{Hz}$, $J=1.2\text{Hz}$, 1H), 6.13(dd, $J=17.2\text{Hz}$, $J=10.6\text{Hz}$, 1H), 5.85(dd, $J=10.8\text{Hz}$, $J=1.2\text{Hz}$, 1H), 4.39(s, 4H), 2.93(t, $J=6.6\text{Hz}$, 2H), 2.81(t, $J=6.6\text{Hz}$, 2H)

[0300]

[0301] (단계 2) 중간체 화합물 D의 합성



(중간체 화합물 D)

[0302]

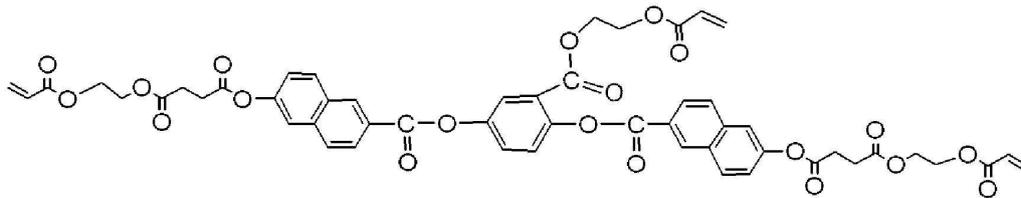
[0303]

[0313] 화합물 2 의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 8.67 (s, 1H), 8.31 (d, J=8.6, 4H), 7.92 (d, 2H), 7.87 (d, J=2.3, 1H), 7.74-7.65 (m, 9H), 7.53 (dd, J=2.3, 9.2, 1H), 7.25-7.20 (m, 4H), 6.45-6.37 (m, 3H), 6.16-6.04 (m, 3H), 5.86-5.80 (m, 3H), 4.49 (dd, 2H), 4.39 (s, 8H), 4.32 (dd, 2H), 2.94 (t, J=7.5, 4H), 2.82 (t, J=7.5, 4H)

[0314]

[0315] (실시예 3) 화합물 3 의 합성

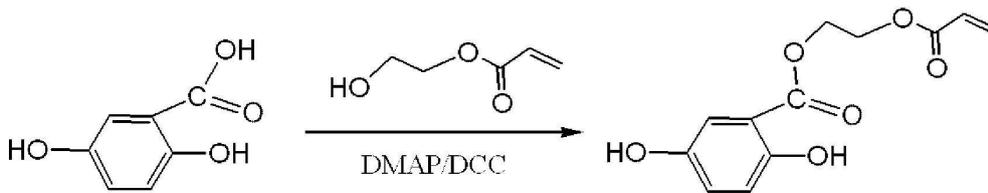


[0316]

[0317]

(화합물 3)

[0318] (단계 1) 중간체 화합물 E 의 합성



[0319]

[0320]

(중간체 화합물 E)

[0321] 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 2-히드록시 에틸 아크릴레이트 45.2 g (0.39 mol) 및 2,5-디히드록시벤조산 6 g (0.039 mol) 을 THF 100 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. DMAP 0.5 g (4.1 mmol) 을 THF 5 ml 에 용해한 용액을 상기 용액에 실온에서 첨가하였다. 그 후, 실온에서 N,N-디시클로헥실카르보디이미드 (DCC) 8.8 g (0.04 mol) 을 THF 50 ml 에 용해한 용액을 15분 동안 적가하였다. 첨가 후, 수조를 이용하여 상기 혼합물을 50 °C 로 가열하고, 12시간 동안 반응하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 여과하고, 상기 여과액을 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 농축하였다.

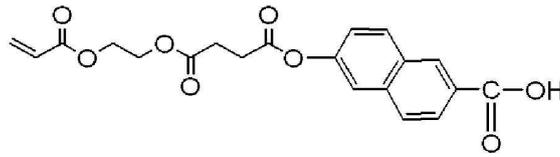
[0322] 상기 생성된 농축물을 에틸 아세테이트 200 ml 에 용해하고, 물 1 L 로 세 번 세정하여, 미반응의 2-히드록시 에틸 아크릴레이트를 제거하였다. 에틸 아세테이트층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 분리하였다. 여과액으로서 수득한 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 농축하여, 황색 오일을 12 g 수득하였다. 생성된 담황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 에틸 아세테이트 = 90:10 체적비) 에 의해 정제하여, 중간체 화합물 E 를 담황색 오일로서 7.3 g 수득하였다 (수율: 74%).

[0323] 중간체 화합물 E 의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 하기에 나타낸다

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 10.16 (s, 1H), 7.28 (d, J=2.8Hz, 1H), 7.05-7.02 (m, 1H), 6.87 (d, J=8.8Hz, 1H), 6.45 (d, J=16.4Hz, 1H), 6.15 (dd, J=17.6Hz, J=10.8Hz, 1H), 5.88 (d, J=10.8Hz, 1H), 4.54 (d, J=2.8Hz, 4H)

[0324]

[0325] (단계 2) 화합물 3 의 합성

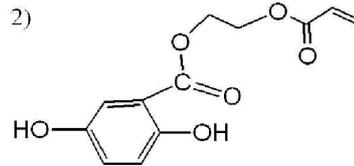


[0326]

[0327]

(중간체 화합물 A)

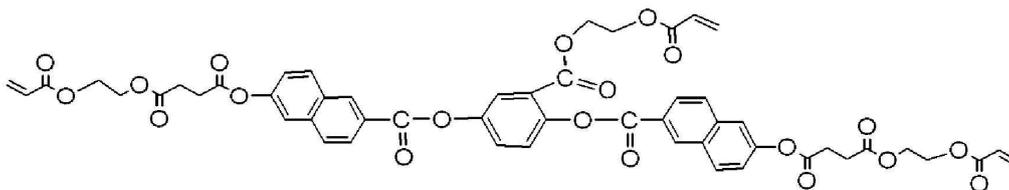
1) 트리플루오로아세트산 무수물



(중간체 화합물 E)

3) Et₃N/DMAP

[0328]



[0329]

[0330]

(화합물 3)

[0331] 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 화합물 1 의 합성 단계 1 에서 제조한 중간체 화합물 A 2 g (5.2 mmol) 및 톨루엔 30 ml 로 채웠다. 트리플루오로아세트산 무수물 4.4 g (0.021 mol) 을 톨루엔 5 ml 에 용해한 용액을, 실온에서 10분 동안 생성된 슬러리에 적가하였다. 첨가 후, 상기 혼합물을 실온에서 2시간 동안 반응하도록 방치하였다. 상기 혼합물은 반응의 진행에 따라 균일한 용액으로 변화하였다. 반응 종료 후, 미반응 트리플루오로아세트산 무수물 및 반응 부생성물인 트리플루오로아세트산을 감압 하에 증류에 의해 반응액에서 제거하여, 담황색 오일 2.4 g 를 수득하였다. 생성된 산무수물 혼합물을 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

[0332] 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 단계 1 에서 합성한 중간체 화합물 E 0.44 g (1.74 mmol), 트리에틸아민 1.05 g (0.01 mol) 및 DMAP 0.32 g (2.62 mmol) 을 THF 30 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 앞서 합성한 산무수물 혼합물 2.4 g (5.3 mmol) 을 THF 10 ml 에 용해한 용액을 실온에서 10분 동안 적가하였다. 첨가 후, 상기 혼합물을 12시간 동안 실온에서 반응하도록 방치하였다.

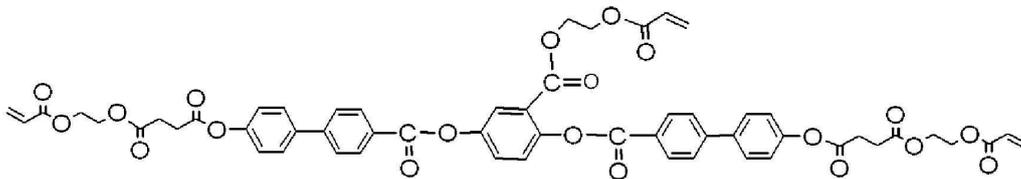
[0333] 상기 반응 후, 500 ml 의 1 N 염산 수용액에 상기 반응액을 부은 후, 에틸 아세테이트 300 ml 로 세 번 추출을 하였다. 에틸 아세테이트층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 제거하였다. 생성된 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 농축하여, 담황색 오일을 2.7 g 수득하였다. 상기 담황색 오일을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 90:10 체적비) 에 의해 정제하여, 화합물 3 을 무색 오일로서 0.8 g 수득하였다 (수율: 46.5%).

[0334] 화합물 3 의 ¹H-NMR 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm): 8. 84-8. 78(m, 2H), 8. 25-8. 17(m, 2H), 8. 07-7. 87(m, 5H), 7. 70-7. 55(m, 3H), 7. 42-7. 30(m, 3H), 6. 43(d, J=17. 2Hz, 2H), 6. 30(d, J=17. 4Hz, 1H), 6. 13(dd, J=17. 2Hz, J=10. 4Hz, 2H), 5. 94(dd, J=17. 2Hz, J=10. 4Hz, 1H), 5. 83(d, J=10. 4Hz, 2H), 5. 71(d, J=10. 6Hz, 1H), 4. 46-4. 36(m, 10H), 4. 27-4. 21(m, 2H), 2. 98(t, J=6. 6Hz, 4H), 2. 83(t, J=6. 6Hz, 4H)

[0335]

[0336] (실시에 4) 화합물 4 의 합성



[0337]

[0338] (화합물 4)

[0339] 화합물 4 는 화합물 2 의 합성 단계 1 에서 합성한 중간체 화합물 C 와 화합물 3 의 합성 단계 1 에서 합성한 중간체 화합물 E 를 축합하여 합성하였다.

[0340] 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 화합물 2 의 합성 단계 1 에서 제조한 중간체 화합물 C 2 g (4.8 mmol) 을 톨루엔 30 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 트리플루오로아세트산 무수물 4.1 g (0.019 mol) 을 톨루엔 5 ml 에 용해한 용액을 생성된 슬러리에 실온에서 10분 동안 적가하였다. 첨가 후, 상기 혼합물을 실온에서 2시간 동안 반응하도록 방치하였다. 상기 혼합물은 반응이 진행됨에 따라 균일 용액으로 변했다. 반응 종료 후, 미반응의 트리플루오로아세트산 무수물 및 반응 부생성물인 트리플루오로아세트산을 감압 하에 증류에 의해 제거하여, 담황색 오일 2.4 g 을 수득하였다. 수득한 산무수물 혼합물을 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

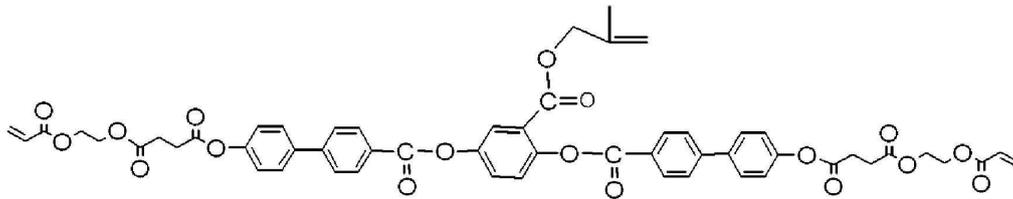
[0341] 냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 화합물 3 의 합성 단계 1 에서 합성한 중간체 화합물 E 0.4 g (1.6 mmol), 트리에틸아민 0.97 g (9.6 mmol) 및 DMAP 0.29 g (2.4 mmol) 을 THF 30 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. 앞서 합성한 산무수물 혼합물 2.4 g (4.8 mmol) 을 THF 50 ml 에 용해한 용액을 실온에서 10분 동안 적가하였다. 첨가 후, 12시간 동안 실온에서 반응하도록 방치하였다. 반응 후, 800 ml 의 1 N 염산 수용액에 상기 반응액을 부은 후, 에틸 아세테이트 300 ml 로 세 번 추출하였다. 에틸 아세테이트층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 제거하였다. 생성된 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 농축하여, 담황색 오일을 2.7 g 수득하였다. 이 담황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 90 : 10 체적비) 에 의해 정제하여, 화합물 4 를 백색 오일로서 1.0 g 수득하였다 (수율: 60%).

[0342] 화합물 4 의 ¹H-NMR 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm): J= 8.28(d, J=8.8Hz, 4H)
 , 7.98(d, J=2.8Hz, 1H), 7.74~7.64(m, 8H), 7.54(dd, J=2.8Hz, J=8.8Hz, 1H), 7.33(d, J=8.8Hz, 1H), 7.28~7.217(m, 4H), 6.43(d, J=1.2Hz, J=17.2, 2H), 6.36(dd, J=1.2Hz, J=17.4Hz, 1H), 6.14(dd, J=10.4Hz, J=17.2Hz, 2H), 6.04(dd, J=10.2Hz, J=17.4Hz, 1H), 5.85(dd, J=1.2Hz, J=10.4Hz, 2H), 5.79(dd, J=1.2Hz, J=10.2Hz, 1H), 4.45(dd, J=2.8Hz, J=6.8Hz, 2H), 4.39(s, 8H), 4.27(dd, J=2.8Hz, J=6.8Hz, 2H), 2.94(t, J=6.7Hz, 4H), 2.81(t, J=6.7Hz, 4H)

[0343]

[0344] (실시예 5) 화합물 5 의 합성

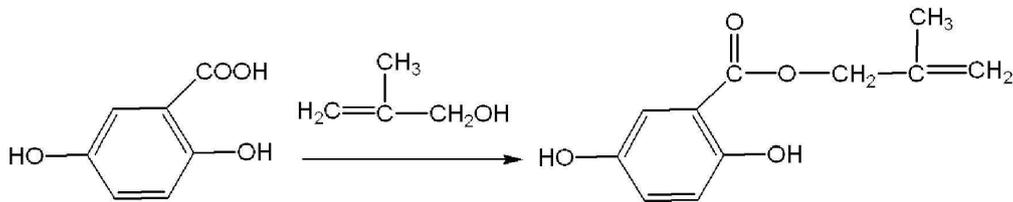


[0345]

(화합물 5)

[0346]

[0347] (단계 1) 중간체 화합물 F 의 합성



[0348]

[0349]

(중간체 화합물 F)

[0350]

냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 β-메탈릴 알코올 7 g (97 mmol) 및 2,5-디히드록시 벤조산 5 g (32.4 mmol) 을 THF 100 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. DMAP 0.5 g (4.1 mmol) 을 THF 5 ml 에 용해한 용액을 상기 용액에 실온에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 실온에서 N,N-디시클로헥실카보디이미드 8 g (39 mmol) 을 THF 50 ml 에 용해한 용액을 15분 동안 첨가하였다. 첨가 후, 수조를 이용하여 50 °C 로 가열하고, 동온도로 12시간 동안 반응하였다. 반응 종료 후, 상기 반응 혼합물을 여과하여 불용물을 분리하였다. THF 를 생성된 여과액으로부터 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 증류시켰다.

[0351]

생성된 농축물을 에틸 아세테이트 200 ml 에 용해하고, 물 1 L 로 세 번 세정하여, 미반응의 β-메탈릴 알코올 을 제거하였다. 에틸 아세테이트층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 분리하였다. 여과액 에틸 아세테이트층에서 회전 농축기를 이용하여 에틸 아세테이트를 감압 하에 증류시켜, 담황색 오일 8 g 을 수득하였다. 상기 생성된 담황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 에틸 아세테이트 = 95:5 체적비) 에 의해 정제하여, 중간체 화합물 F 를 담황색 결정으로서 4.4 g 수득하였다 (수율: 65%).

[0352] 중간체 화합물 F 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 10.33 (s, 1H), 7.33 (d, J=3.0Hz, 1H), 7.018 (dd, J=3.0, 8.5Hz, 1H), 6.89 (d, J=8.5Hz, 1H), 5.08 (dd, J=1.0, 31.0Hz, 1H), 5.02 (dd, J=1.0, 31.0Hz, 1H), 4.76 (s, 2H), 1.84 (s, 3H)

[0353]

[0354] (단계 2) 화합물 5 의 합성

[0355]

3구 반응기를 상기 수득한 중간체 화합물 F 1 g (4.8 mmol), 앞서 합성한 중간체 화합물 C 7.92 g (19.2 mol) 및 N,N-디메틸포름아미드 (이하 "DMF" 라고 약칭함) 60 ml 로 채웠다. 상기 혼합물을 균일하게 용해하였다.

DMAP 2.94 g (24 mmol) 을 DMF 10 ml 에 용해한 용액을 상기 생성된 용액에 첨가하였다. 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 염산염 (WSC) 4.6 g (24 mmol) 을 추가로 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 그 후, 증류수 400 ml 및 에틸 아세테이트 600 ml 를 첨가하여, 유기층을 수층에서 분리하였다. 상기 수층을 에틸 아세테이트 600 ml 로 재차 추출하였다. 상기 수층을 앞서 분리한 유기층과 결합하고, 물 100 ml 로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 탈수하였다. 황산 마그네슘을 여과하여 분리하였다. 여과액을 농축하고, 상기 농축물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (처음에는 에틸 아세테이트 : 톨루엔 = 2:8 체적비, 정제 과정에서 클로로포름 : 에틸 아세테이트 = 95:5 체적비로 변경함) 에 의해 정제하여, 화합물 5 를 백색 고체로서 1.14 g 을 수득하였다 (수율: 23.8%).

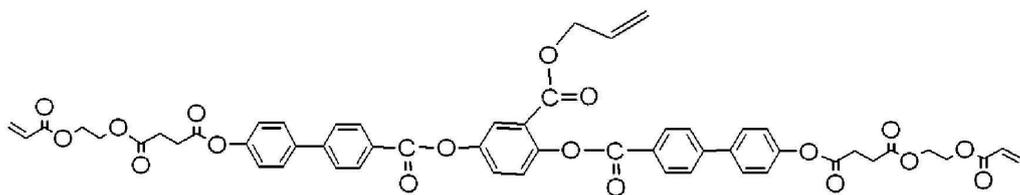
[0356]

화합물 5 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.26 (dd, J=2.0Hz, J=8.3 Hz, 4H), 7.97 (d, J=2.9Hz, 1H), 7.72-7.63 (m, 8H), 7.52 (dd, J=2.9Hz, J=8.6Hz, 1H), 7.32 (d, J=9.2Hz, 1H), 7.23-7.20 (m, 4H), 6.42 (dd, J=1.7Hz, J=17.2Hz, 2H), 6.12 (dd, J=17.2Hz, J=17.5Hz, 2H), 5.82 (dd, J=1.5Hz, 10.3Hz, 2H), 4.91 (s, 1H), 4.82 (s, 1H), 4.61 (s, 2H), 4.38 (s, 8H), 2.92 (t, J=6.6Hz, 4H), 2.81 (t, J=6.6Hz, 4H), 1.68 (s, 3H)

[0357]

[0358] (실시예 6) 화합물 6 의 합성

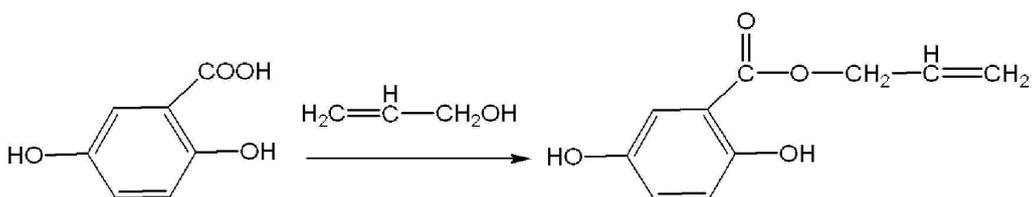


(화합물 6)

[0359]

[0360]

[0361] (단계 1) 중간체 화합물 G 의 합성



[0362]

[0363]

(중간체 화합물 G)

[0364]

실시에 5 의 화합물 F 의 합성에 있어서, β-메탈릴 알코올을 대신해 알릴 알코올로 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중간체 화합물 G 를 합성하였다 (수율: 58%).

[0365]

중간체 화합물 G 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm): 10.30(s, 1H), 7.32(d, J=4.0Hz, 1H), 7.02(dd, J=4.0Hz, J=11.0Hz, 1H), 6.88(d, J=11.0Hz, 1H), 6.07-5.97(m, 1H), 5.44-5.31(m, 2H), 4.86-4.82(m, 2H).

[0366]

(단계 2) 화합물 6의 합성

[0368]

온도계 및 적하 깔때기를 장착한 3구 반응기를 앞서 수득한 중간체 화합물 C 2.57 g (6.24 mmol), 상기 수득한 중간체 화합물 G 0.4 g (2.1 mmol), DMAP 0.13 g (1.1 mmol) 및 트리에틸아민 1.26 g (12.4 mmol) 로 채웠다.

THF 30 ml 를 첨가하여 상기 혼합물을 용해하였다. 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보다이미드 염산염 (WSC) 1.50 g (7.8 mmol) 을 실온에서 첨가한 후, 상기 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다.

[0369]

반응 후, 상기 반응 혼합물을 포화 염수 300 ml 및 농축된 염산 30 ml 의 혼합액을 부은 후, 에틸 아세테이트 300 ml 로 세 번 추출하였다. 에틸 아세테이트층을 포화 탄산수소나트륨 수용액 용액으로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 황산 마그네슘을 여과하여 제거하였다. 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 감압 하에 농축하여, 담황색 오일을 1.20 g 수득하였다. 상기 담황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 에틸 아세테이트 = 80:20 체적비) 에 의해 정제하여, 화합물 6 을 백색 고체로서 0.62 g 수득하였다 (수율: 30%).

[0370]

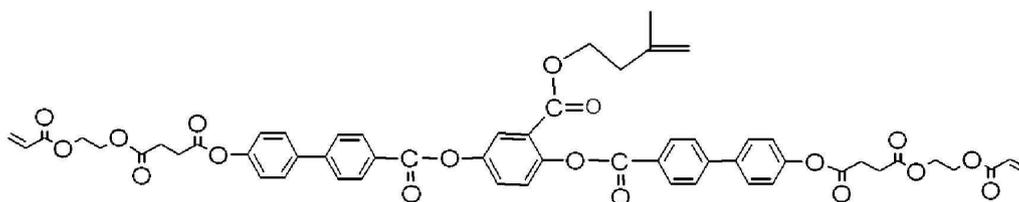
화합물 6 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm): 8.30-8.22(m, 4H), 7.98(d, J=2.8Hz, 1H), 7.78-7.64(m, 8H), 7.53(dd, J=2.8Hz, J=8.8Hz, 1H), 7.34(d, J=8.8Hz, 1H), 7.24-7.22(m, 4H), 6.46-6.41(m, 2H), 6.17-6.10(m, 2H), 5.87-5.84(m, 2H), 5.83-5.76(m, 1H), 5.27-5.22(m, 1H), 5.14-5.11(m, 1H), 4.96-4.67(m, 2H), 4.39(s, 8H), 2.95-2.79(m, 8H)

[0371]

(실시에 7) 화합물 7 의 합성

[0372]

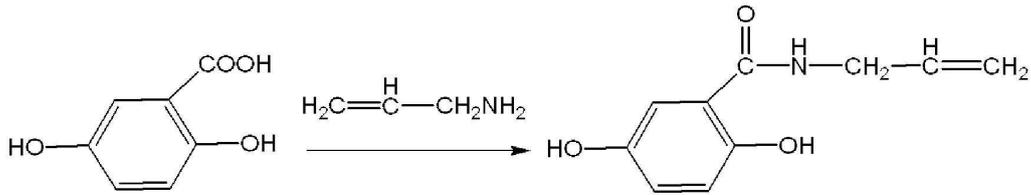


[0373]

[0374]

(화합물 7)

[0388] (단계 1) 중간체 화합물 I 의 합성



[0389]

[0390]

(중간체 화합물 I)

[0391]

냉각기, 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 4구 반응기를 2,5-디히드록시 벤조산 5 g (32.4 mmol) 을 THF 100 ml 에 용해한 용액으로 채웠다. DMAP 0.5 g (3.9 mmol) 을 THF 5 ml 에 용해한 용액을 실온에서 상기 용액에 첨가하였다. 그 후, N,N-디시클로헥실카보디이미드 8 g (39 mmol) 을 THF 50 ml 에 용해한 용액을 실온에서 15분 동안 적가하였다. 첨가 후, 상기 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반하고, 알릴아민 5.6 g (98 mmol) 을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 20시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 불용물을 여과하여 제거하였다. 수득한 여과액에서 회전 농축기를 이용하여 THF 를 감압 하에 증류시켰다. 생성된 농축물을 에틸 아세테이트 200 ml 에 용해하고, 물 1 L 로 세 번 세정하여, 미반응의 알릴아민을 제거하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 황산 마그네슘을 여과하여 분리하였다. 생성된 여과액에서 회전 농축기를 이용하여 에틸 아세테이트를 감압 하에 증류시켜, 담황색 오일 5.5 g 을 수득하였다. 상기 담황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 90 : 10 체적비) 에 의해 정제하여, 중간체 화합물 I 을 담회색 결정으로서 1.9 g 수득하였다 (수율: 30%).

[0392]

중간체 화합물 I 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 11.66 (brs, 1H), 6.95-6.85 (m, 3H), 6.51 (s, 1H), 5.95-5.87 (m, 1H), 5.64 (brs, 1H), 5.29-5.20 (m, 2H), 4.05 (t, J=5.3Hz, 2H)

[0393]

[0394]

(단계 2) 화합물 8 의 합성

[0395]

상기 수득한 중간체 화합물 I 0.7 g (3.6 mmol) 및 앞서 수득한 중간체 화합물 A 4.2 g (10.9 mmol) 을 피리딘 30 ml 에 용해하였다. DMAP 1.3 g (10.6 mmol) 을 피리딘 10 ml 에 용해한 용액을 상기 생성된 용액에 첨가하였다. 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 염산염 (WSC) 2.1 g (11 mmol) 을 추가로 첨가한 후, 상기 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 후, 에틸 아세테이트 1,000 ml, 톨루엔 100 ml 및 증류수 200 ml 를 첨가하여, 유기층을 수층에서 분리하였다. 상기 수층을 에틸 아세테이트 300 ml 로 재차 추출하였다. 유기층을 결합하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 여과하였다. 상기 여과액을 농축하고, 상기 농축물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (처음에는 에틸 아세테이트 : 톨루엔 = 4:6 체적비, 정제 과정에서 클로로포름 : 에틸 아세테이트 = 9:1 체적비로 변경함) 에 의해 정제하여, 왁시(waxy) 화합물 8 을 0.31 g 수득하였다 (수율: 9.2%).

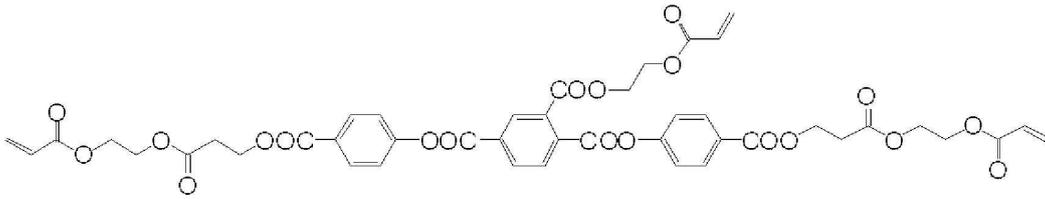
[0396]

화합물 8 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.77 (m, 3H), 8.28-8.15 (m, 2H), 8.06-7.80 (m, 6H), 7.69 (s, 1H), 7.18-7.06 (m, 4H), 6.42 (d, J=2.0, 2H), 6.11 (dd, J=10.2Hz, J=10.2Hz, 2H), 6.0 (m, 1H), 5.83 (dd, J=0.8Hz, J=10.5Hz, 2H), 5.29 (m, 1H), 5.15 (m, 1H), 4.55 (s, 2H), 4.44-4.29 (m, 8H), 2.99 (t, J=6.2, 4H), 2.81 (t, J=6.2, 4H)

[0397]

[0398] (실시예 9) 화합물 9 의 합성

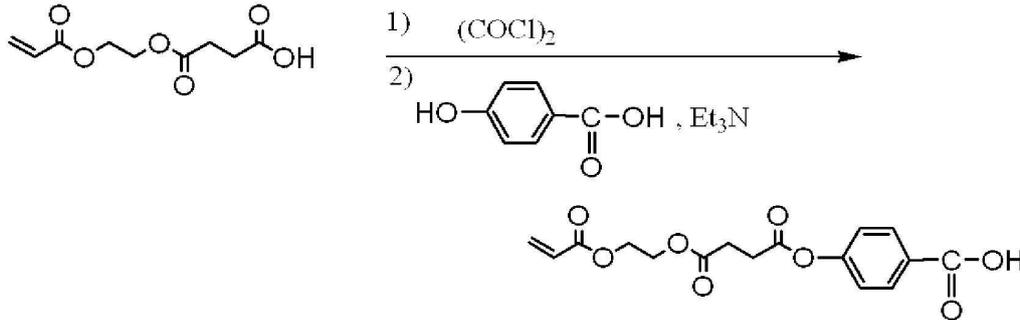


[0399]

[0400]

(화합물 9)

[0401] (단계 1) 중간체 화합물 J 의 합성



[0402]

[0403]

(중간체 화합물 J)

[0404] 중간체 화합물 J 는 실시예 1 의 화합물 1 을 합성하는 단계 1 에서 6-히드록시-2-나프토산을 대신해 파라히드록시벤조산을 사용하는 것 이외에는 실시예 1 과 같은 방법으로 제조하였다 (수율: 73%).

[0405] (단계 2) 화합물 9 의 합성

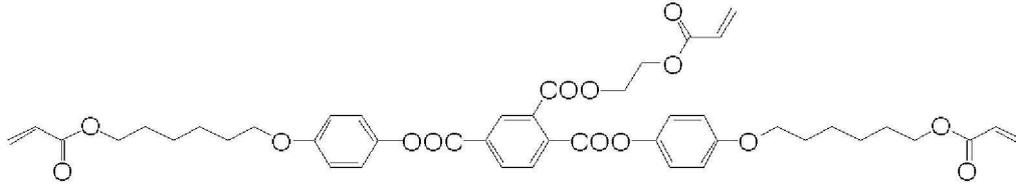
[0406] 3구 반응기에서, 질소 기류 내 실온에서 중간체 화합물 E 0.2 g (0.84 mmol) 및 중간체 화합물 J 1.0 g (2.97 mmol) 을 THF 25 ml 에 용해하였다. 트리에틸아민 0.3 g (2.97 mmol) 및 THF 5 ml 에 용해한 디메틸아미노 피리딘 0.14 g (1.13 mmol) 을 상기 생성된 용액에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 얼음 수조에서 냉각한 후, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 (WSC) 0.64 g (3.36 mmol) 을 첨가하여, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 실온에서 추가로 4시간 동안 교반하였다. 에틸 아세테이트 350 ml 를 첨가한 후, 물 50 ml 를 첨가하여 반응 생성물을 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 건조하고, 여과하였다. 여과액을 농축하고, 상기 농축물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (처음에는 클로로포름 : 에틸 아세테이트 = 9:1 체적비, 정제 과정에서 톨루엔 : 에틸 아세테이트 = 6:4 체적비로 변경함) 에 의해 정제하여, 약시 화합물 9 0.20 g 을 수득하였다 (수율: 26.8%).

[0407] 화합물 9 의 ¹H-NMR 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.32-8.21 (m, 5H), 7.90 (d, J=3.0Hz, 1H), 7.42 (dd, J=3.2Hz, 9.0Hz, 1H), 7.30-7.25 (m, 4H), 6.45-6.35 (m, 3H), 6.17-6.01 (m, 3H), 5.87-5.79 (m, 3H), 4.52-4.40 (m, 4H), 4.39-4.25 (m, 8H), 2.93 (t, J=6.6, 4H), 2.80 (t, J=6.6, 4H).

[0408]

[0409] (실시예 10) 화합물 10 의 합성



[0410]

[0411]

(화합물 10)

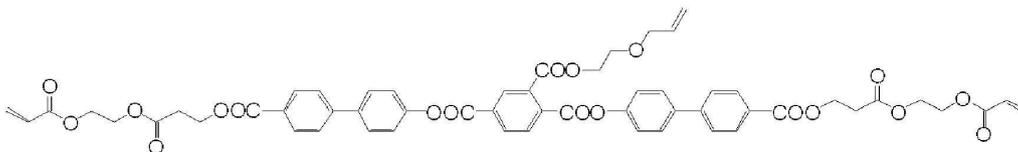
[0412] 3구 반응기에서, 중간체 화합물 E 0.20 g (0.84 mmol), 4-(6-아크릴로일옥시-헥스-1-일 옥시)벤조산 (Japan Siebel Hegner Co., Ltd. 에 의해 생산) 0.86 g (2.94 mmol) 을 THF 25 ml 에 용해하였다. 트리에틸아민 0.35 g (3.42 mmol) 및 THF 5 ml 에 용해한 디메틸아미노피리딘 0.14 g (1.14 mmol) 을 생성된 용액에 첨가하였다. 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보다이미드 (WSC) 0.64 g (3.36 mmol) 을 추가로 첨가한 후, 상기 혼합물을 질소 기류 내 실온에서 3시간 30분 동안 교반하였다. 에틸 아세테이트 350 ml 의 첨가 후, 물 50 ml 를 첨가하여 반응 생성물을 추출하였다. 유기층을 황산 나트륨으로 건조하고, 여과하였다. 여과액을 농축하고, 상기 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 에틸 아세테이트 = 9:1 체적비) 에 의해 정제하여, 화합물 10 을 백색 고체로서 0.34 g 수득하였다 (수율 50.5%).

[0413] 화합물 10의 ¹H-NMR 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8. 14(d, J=8. 6Hz, 4H), 7. 90(d, J=2. 9Hz, 1H), 7. 47(dd, J=2. 9Hz, 9. 1Hz, 1H), 7. 27(d, J=8. 6Hz, 1H), 6. 96(t, J=9. 2Hz, 4H), 6. 38(m, 3H), 6. 15-6. 01(m, 3H), 5. 83-5. 79(m, 3H), 4. 42-4. 40(m, 2H), 4. 23-4. 21(m, 2H), 4. 18(t, J=6. 6Hz, 4H), 4. 05(dd, J=6. 1Hz, 12. 3Hz, 4H), 1. 85-1. 83(m, 4H), 1. 75-1. 70(m, 4H), 1. 55-1. 45(m, 8H)。

[0414]

[0415] (실시예 11) 화합물 11 의 합성

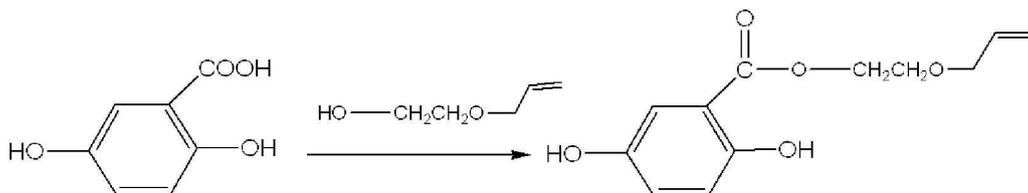


[0416]

[0417]

(화합물 11)

[0418] (단계 1) 중간체 화합물 K 의 합성



[0419]

[0420]

(중간체 화합물 K)

[0421] 실시예 3 에 있어서, 화합물 3 을 합성하는 단계 1 에서 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 대신해 에틸렌 글리콜 모노알릴 에테르를 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중간체 화합물 K 를 합성하였다.

[0422] 중간체 화합물 K 의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 10.23(s, 1H), 7.30(d, J=3.1 Hz, 1H), 6.99(dd, J=3.1, 9.1 Hz, 1H), 6.84(d, J=9.1 Hz, 1H), 5.93(ddt, J=5.8, 10.4, 17.3 Hz, 1H), 5.59(br, 1H), 5.32(ddd, J=1.7, 3.0, 17.3 Hz, 1H), 5.23(ddd, J=1.2, 3.0, 10.4 Hz, 1H), 4.49(t, J=4.7 Hz, 2H), 4.10-4.08(m, 2H), 3.80(t, J=4.7 Hz, 2H)。

[0423]

[0424] (단계 2) 화합물 11 의 합성

[0425] 온도계 및 적하 깔때기를 장착한 3구 반응기를 중간체 화합물 C 1.19 g (2.9 mmol), 중간체 화합물 K 0.23 g (1.0 mmol), N,N-디메틸아미노피리딘 0.12 g (0.9 mmol) 및 트리에틸아민 0.58 g (5.7 mmol) 로 채웠다. THF 20 ml 를 첨가하여 상기 혼합물을 용해하였다. 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보다이미드 염산염 0.46 g (2.4 mmol) 을 실온에서 첨가한 후, 상기 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다.

[0426] 반응 후, 반응 혼합물을 100 ml 의 포화 염수 및 농축된 염산 10 ml 의 혼합액에 부은 후, 에틸 아세테이트 100 ml 로 세 번 추출하였다. 에틸 아세테이트층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조하였다. 상기 황산 마그네슘을 여과하여 제거하였다. 생성된 에틸 아세테이트층을 회전 농축기를 이용하여 농축하여, 담황색 오일을 0.80 g 수득하였다. 상기 담황색 오일을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 에틸 아세테이트 = 80:20 체적비) 에 의해 정제하여, 화합물 11 을 백색 고체로서 0.50 g 수득하였다 (수율: 51%)。

[0427] 화합물 H 의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 8.30(d, J=8.4 Hz, 2H), 8.28(d, J=8.4 Hz, 2H), 7.99(d, J=3.2 Hz, 1H), 7.74-7.71(m, 4H), 7.68-7.65(m, 4H), 7.53(dd, J=2.8, 8.8 Hz, 1H), 7.33(d, J=8.8 Hz, 1H), 7.24-7.22(m, 4H), 6.44(d, J=17.2 Hz, 2H), 6.14(dd, J=10.8, 17.2 Hz, 2H), 5.86(d, J=10.8 Hz, 2H), 5.85-5.77(m, 1H), 5.21(d, J=17.2 Hz, 1H), 5.14(d, J=10.4 Hz, 1H), 4.39(s, 8H), 4.36(t, J=4.8 Hz, 2H), 3.88(d, J=6 Hz, 2H), 3.56(t, J=4.8 Hz, 2H), 2.94(t, J=6.6 Hz, 4H), 2.81(t, J=6.6 Hz, 4H)。

[0428]

[0429] <화합물의 평가>

[0430] (1) 상전이 온도의 측정

[0431] 실시예 1 내지 11 에서 수득한 화합물 1 내지 11 (시험 화합물) 각각의 10 mg 건본을, 러빙 처리하여 제공된 폴리이미드 배향 필름을 가지는 2 매의 유리 기판 사이에 삽입하였다. 상기 기판을 핫 플레이트 상에서 40 °C 부터 300 °C 까지 가열한 후, 40 °C 까지 냉각되도록 방지하였다. 가열 및 냉각되는 동안 조직 구조의 변화를 편향 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. 측정된 상전이 온도를 표 1 에 나타낸다.

[0432] 표 1 에서, C 는 결정(Crystal), S 는 스멕틱(Smectic), N 은 네마틱(Nematic), I 는 등방성(Isotropic) 을 나타낸다. "결정" 은 시험 화합물이 고체상에 있는 것을, "스멕틱" 은 시험 화합물이 스멕틱 액정 상에 있는 것을, "네마틱" 은 시험 화합물이 네마틱 액정 상에 있는 것을, "등방성" 은 시험 화합물이 등방성 액정상에 있는 것을 나타낸다. "실온" 은 실온 (23 °C) 를 나타낸다.

[0433] (2) 광학 이방성 (Δn) 의 측정

- [0434] 실시예 1 내지 11 에서 수득한 화합물 1 내지 11 (시험 화합물) 을 메틸 에틸 케톤 (MEK) 또는 시클로펜타논 (CPN) 에 용해하여, 30 중량%의 MEK 용액 또는 30 중량%의 CPN 용액을 수득하였다. 광중합 개시제 ("Irgacure 907", Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 에서 생산함) 의 1.2 중량부를 MEK 용액 또는 CPN 용액 에 첨가 및 용해하였다. 생성된 용액을 시험 견본으로 사용하였다.
- [0435] 시험 화합물의 용해성을 하기 평가 기준에 따라 평가하였다. 이는, 시험 화합물의 30중량% 용액을 제조하였을 경우, 60 °C 로 가열하여 MEK 또는 CPN 에서 용해한 시험 화합물은 양호한 용해성을 가지는 것으로 평가되고, "양호" 라 나타내지만, 그렇지 않다면 시험 화합물은 불량한 용해성을 가지는 것으로 평가되고, "불량" 이라 평가하였다. 결과는 표 1 에 나타난다.
- [0436] 제조한 용액을, 바 코터(bar coater) (SA-203 바 코터, Rod No.8, 축 직경 : 12.7 mm, Tester Sangyo Co., Ltd. 에서 생산함) 를 이용한 러빙 처리하여 제공된 폴리비닐알코올 필름을 가지는 유리 기판에 적용하고, 핫 플레이트 상 100 °C 에서 5분 동안 건조하였다. 코팅된 필름에 수은 램프로 1,000 mJ/cm²에 상당하는 자외선을 조사하여, 두께 4 μm 의 경화 필름을 수득하였다. "J" 는 "W · s" 와 동일하다.
- [0437] 지연 (Retardation; Re) 을 결정하기 위해, 상기 경화 필름의 소멸 위치 (썰타) 를 광학 현미경 (예민한 색판, λ/4 파장판, 시나몬트 보정기 (senarmont compensator) 및 Nikon Corp. 에서 생산한 GIF 필터 546 nm 를 장착한 "ECLIPSE E600POL"(투과/반사 타입)) 을 이용하여 관찰하였다. 지연 (Re) 을 $Re = \lambda (546 \text{ nm}) \times \Theta / 180$ 의 계산식에 의해 계산하였다. 별도로 측정된 액정 층의 두께(d)를 이용하여, 계산식 $\Delta n = Re/d$ 에 의해 Δn 을 계산하였다.
- [0438] 계산 결과는 표 1 에 나타난다.
- [0439] (3) 콜레스테릭 상의 형성
- [0440] 실시예 1 내지 11 에서 수득한 화합물 1 내지 11 을 MEK 또는 CPN 에 용해하여, 30 중량%의 MEK 용액 또는 30 중량%의 CPN 용액을 수득하였다. 광중합 개시제 ("Irgacure 907", Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 에서 생산함) 2.5 중량부, 키랄제 5 중량부 및 계면활성제(1 중량%) 8.5 중량부를 MEK 용액 또는 CPN 용액에 첨가 하고 용해하여, 견본을 수득하였다. 키랄 화합물로서, 상기 기재된 식 (X)에 나타나는 화합물을 사용하였다. 계면활성제로서, AGC Seimi Chemical Co., Ltd. 에서 생산한 "KH-40" 을 사용하였다.
- [0441] 제조한 용액을, 바 코터 (SA-203 바 코터, Rod No.8, 축 직경 : 12.7 mm, Tester Sangyo Co., Ltd. 에서 생산함) 를 이용한 러빙 처리하여 제공된 폴리이미드 필름을 가지는 유리 기판에 적용하고, 핫 플레이트 상에서 100 °C 로 3분 동안 건조하였다. 코팅된 필름에 수은 램프로 1,000 mJ/cm²에 상당하는 자외선을 조사하여, 두께 4 μm 의 경화 필름을 수득하였다. 400 nm 내지 750 nm 파장 영역에서 상기 필름의 UV-VIS 스펙트럼을 측정 하였다. 콜레스테릭 상을 형성하였을 경우, 선택 반사 영역 (투과율이 약 50% 가 되는 영역)이 관찰되고, 그 대역폭은 약 50 내지 90 nm 이었다.
- [0442] (4) 필름 경도의 측정
- [0443] 상기 (3) 과 동일한 방법으로 수득한 경화 필름의 연필 경도를 JIS K5600-5-4 에 의해 측정하였다. 평가 결과는 표 1 에 나타난다.

표 1

시험 화합물	상전이 행동	용해성	폴레스테릭 상 형성	Δn	연필 경도
화합물 1	$\begin{array}{c} 75^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.221	5H
화합물 2	$\begin{array}{c} 117^{\circ}\text{C} \quad 122^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{S} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	CPN (양호)	형성됨	0.195	5H
화합물 3	$\begin{array}{c} 53^{\circ}\text{C} \quad 77^{\circ}\text{C} \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \quad 62^{\circ}\text{C} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.122	4H
화합물 4	$\begin{array}{c} 91^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.235	4H
화합물 5	$\begin{array}{c} 113^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	CPN (양호)	형성됨	0.205	4H
화합물 6	$\begin{array}{c} 113^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	CPN (양호)	형성됨	0.221	5H
화합물 7	$\begin{array}{c} 108^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.183	4H
화합물 8	$\begin{array}{c} 80^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.148	4H
화합물 9	$\begin{array}{c} \text{실온 이하} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.135	4H
화합물 10	$\begin{array}{c} 90^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.216	4H
화합물 11	$\begin{array}{c} 90^{\circ}\text{C} \quad 300^{\circ}\text{C}\sim \\ \text{C} \rightleftharpoons \text{N} \rightarrow \text{I} \\ \text{실온 이하} \end{array}$	MEK (양호)	형성됨	0.208	4H

[0444]

[0445]

표 1 에 나타나는 바와 같이, 화합물 1 내지 11 은 용매에서 높은 용해성, 중합 개시제 및 키랄제 같은 첨가제와의 우수한 상용성 및 우수한 취급성을 가지는 것이 확인되었다. 또한, 모든 화합물은 양호한 액정성을 나타내고, 폴레스테릭 액정 상을 형성하였다. 상기 경화 필름은 높은 광학 이방성(Δn) 및 매우 높은 연필 경도를 나타내는 양호한 액정 중합체 필름이었다.