

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 12월 3일 (03.12.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/182926 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 69/65 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005132
- (22) 국제출원일: 2015년 5월 22일 (22.05.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0065701 2014년 5월 30일 (30.05.2014) KR
10-2015-0067032 2015년 5월 14일 (14.05.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 최진욱 (CHOI, Jin-Wook); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 송정인 (SONG, Jeong In); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 강소희 (KANG, So Hee); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 박명식 (PARK, Myoung Sik) 등; 135-748 서울시 강남구 테헤란로 123 11층, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NOVEL DIREACTIVE MESOGENIC COMPOUND

(54) 발명의 명칭: 신규 이반응성 메소게닉 화합물

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel directive mesogenic compound exhibiting a fast response time and a wide viewing angle, the novel directive mesogenic compound being represented by chemical formula 1. The present invention, which relates to a reactive mesogenic compound having an alkyl group in a space group positioned between reactive groups at either end thereof, allows the realization of a low viscosity, is mechanically and thermally stable, allows the adjustment of the pretilt angle of liquid crystals, exhibits excellent black visibility and a high liquid crystal response speed, stably keeps free radicals due to the planar structuring of reactive mesogens consisting of ethane and a phenyl group, thus can reduce the manufacturing time of a liquid crystal display panel and increase the quality thereof by increasing the curing speed of the reactive mesogens, and provides a liquid crystal display panel characterized by being formed by the polymerization of reactive mesogens, which are polymerized by light. In particular, the present invention is effective in improving a response speed while not significantly changing the viscosity of a liquid crystal mixture in a PS-PVA mode when having an ethane group as a linkage group and is also effective in improving black visibility in an SC-PVA mode. Furthermore, the photopolymerizable monomer according to the present invention is applicable in a liquid crystal cell in a vertical alignment (VA) mode such as the PS-PVA and SC-PAV modes, regardless of the number of phenyl groups, the number of alkyl groups, and the number and position of Fs.

(57) 요약서: 본 발명의 목적은 빠른 응답시간 및 넓은 시야각을 나타내는 신규한 이반응성 메소게닉 화합물을 제공하는 것으로서, 화학식 1의 신규한 이반응성 메소게닉 화합물을 제공한다. 본 발명은 양쪽 반응성기의 사이에 위치하는 스페이스 그룹에 알킬기를 가진 반응성 메소겐 화합물에 관한 것으로, 낮은 점도의 구현이 가능하며, 기계적 및 열적으로 안정하며, 액정의 선경 사각이 조정 가능하고, 우수한 블랙 시인성 및 높은 액정 응답 속도를 나타내며, 에탄 및 페닐기로 구성되는 반응성 메소겐의 평면구조화로 인해 자유 라디칼이 안정적으로 유지됨에 따라, 반응성 메소겐의 경화속도를 증가시켜 액정표시패널의 제조시간을 단축시키고 품질을 향상시킬 수 있으며, 광에 의해 중합되는 반응성 메소겐이 중합되어 형성하는 것을 특징으로하는 액정표시 패널을 제공한다. 특히 링키지 그룹으로 에탄기를 가질때, PS-PVA 모드에서 혼합액정의 점도는 크게 변화시키지 않으면서 응답속도 개선에 효과적이며, SC-PVA 모드에서 블랙시인성을 개선하는데 효과적이다. 나아가, 본 발명은 Phenyl 기의 개수, Alkyl 기의 개수, F의 개수 및 위치와 상관없이 본 발명에서 개발한 광중합성 단량체는 PS-PVA, SC-PVA 모드 등 VA(vertical aligned) 모드의 액정 셀에서 적용가능하다.

WO 2015/182926 A1

명세서

발명의 명칭: 신규 이반응성 메소게닉 화합물

기술분야

- [1] 본 발명은 양쪽 반응성기의 사이에 위치하는 링키지 그룹에 알킬기를 가진 이반응성 메소겐 화합물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 액정표시장치는 두 투명 전극 기관 사이에 액정을 주입하고, 전계에 의해 액정을 정렬하는 방식으로 현재까지 개발된 여러 종류의 평판 디스플레이 기술중 가장 넓은 시장 점유율을 보이고 있다. 액정디스플레이에 사용되는 구동 방식은 TN(Twisted Nematic) 방식, VA(Vertical Alignment) 방식, IPS(In-Plane-Switching) 방식 등 크게 3종류로 나뉜다. TN, VA, IPS 등 구동방식에 따라 액정 분자의 배치 방법과 전압에 따른 액정 분자의 움직임이 달라진다. 그리고 구동 방식의 차이는 시야각과 응답 속도에 큰 영향을 미치며, 이러한 특성을 맞추기 위해서 낮은 점도와 기계적 열적 안정성, 메소겐 화합물의 경화속도를 증가시키기 위한 노력 등 다양한 기술이 개발되어 왔다.

[4]

- [5] 미국 공개특허공보 제2009-0267025호에는 하나 또는 2개의 중합성 조성과 저분자량 조성을 가진 반응성 메소겐 시스템을 기재하고 있으나, 메소겐기를 중앙으로 양쪽에 장쇄의 중합성 화합물을 배치함으로써 액정성능이 저하되는 문제점이 지적되며,

[6]

- [7] 또한 미국 공개특허공보 제2005-0133760호에는 두개의 중합성기 사이에 메소겐기를 배치하고, 미국 공개특허공보 제2014-0085709호에는 중합성기에 -COO- 기를 포함하지 않는 메소겐 화합물을 기재하고 있고, 한국공개특허공보 제2006-0063763호에는 중합성기를 좌우에 배치한 반응성 메소겐 조성물을 기재하고 있으나, 공지의 반응성 메소겐 화합물들의 물성 개량에도 불구하고 여전히 낮은 점도와 열적 안정성 및 빠른 응답속도에 대한 필요성이 지적되고 있다.

[8]

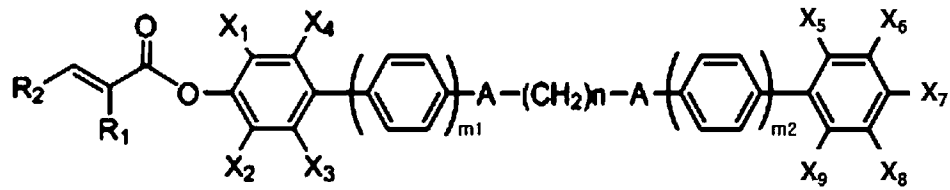
[9] 발명의 요약

- [10] 본 발명의 목적은 빠른 응답시간 및 넓은 시야각을 나타내는 신규한 이반응성 메소게닉 화합물을 제공하는데 있다.

- [11] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1의 신규한 이반응성 메소게닉 화합물을 제공한다.

[12]

[13] 화학식 1



[14]

[15] 상기 식에서

[16] X_1 내지 X_9 는 각각 독립적으로 H 또는 F 또는 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트에서 선택되며, 단, X_5 내지 X_9 중 반드시 한 개 이상은 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트 이어야 하며, m_1 , m_2 는 각각 독립적으로 0 내지 5이고 동시에 0은 아니며, A는 단일결합, -O-, -COO-, -OCO-에서 선택되며, n은 2 내지 5의 정수이다.

[17]

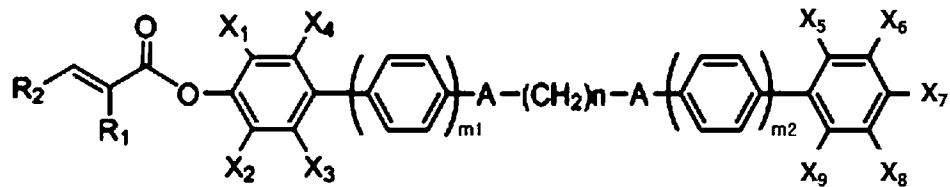
[18] 발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예

[19] 본 발명은 하기 화학식 1의 신규한 이반응성 메소겐릭 화합물을 제공한다.

[20]

[21] 화학식 1

[22]



[23]

[24] 상기 식에서

[25] X_1 내지 X_9 는 각각 독립적으로 H 또는 F 또는 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트에서 선택되며, 단, X_5 내지 X_9 중 반드시 한 개 이상은 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트 이어야 하며, m_1 , m_2 는 각각 독립적으로 0 내지 5이고 동시에 0은 아니며, A는 단일결합, -O-, -COO-, -OCO-에서 선택되며, n은 2 내지 5의 정수이다.

[26]

[27] 화학식 1에서 X_5 내지 X_9 가 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트인 경우, 이는 상기 반응성 메소겐 화합물이 실질적으로 광에 의해 활성화되는 광반응기이며, 상기 광반응기의 활성화에 의해서 상기 반응성 메소겐 화합물이 중합될 수 있다.

[28]

[29] 본 발명은 광반응성 메소겐 화합물의 경화에 의해서 같이 사용되는 VA형 액정 조성물의 선정사각이 유지될 수 있으며, 그로인해 전압을 가하거나 전압을 해제할 경우 VA형 액정 조성물의 응답속도가 광반응성 메소겐 화합물을

사용하지 않는 경우의 VA형 액정 조성물에 비하여 응답속도가 빠르다는 것을 구현한 발명이다.

[30]

[31] 본 발명의 일 특징은 양쪽 이반응성기의 사이에 배치하는 스페이스기인 $-(CH_2)_n-$ 은 2~5개의 알킬기를 가지는 것을 특징으로 한다. 특히, 스페이스기의 에탄기는 낮은 점도를 시현할 수 있는 특징점이 있다. 또한 스페이스기의 에탄기는 선형 사슬 모양을 가질 수 있다. 이 경우, 선형 사슬모양의 탄소 원자들은 서로 간에 알킬기에 의한 단일 결합으로 이루어질 수 있다.

[32]

[33] 본 발명의 또 하나의 특징은 양쪽 반응성기가 결합된 벤젠고리에 F가 치환된 구조를 가진다는 것이다. PSA또는 PS-VA 유형의 액정 디스플레이에 사용되는 중합성 메소젠 화합물은 광반응 효율이 높아야 할 뿐만 아니라 호스트 액정과 혼합을 통해 액정 셀을 제작하기 때문에 호스트 액정과 용해도 역시 높아야 한다. 본 발명은 벤젠고리에 불소를 도입함으로써 액정에 대한 용해도가 향상시켰다.

[34]

[35] 이와 같이 본 발명은 스페이스기를 에탄결합에 의하여 연결하고, 양쪽 반응성기의 벤젠고리에 F가 치환되어, 우수한 블랙 시인성 및 높은 액정 응답 속도를 나타내었다.

[36]

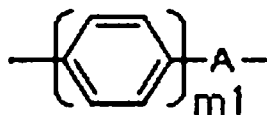
[37] 또한 본 발명은 화학식 1의 이반응성 메소젠 화합물을 배향막 조성물에 혼합하는 경우 현저한 액정 응답 속도를 나타낼 수 있다.

[38]

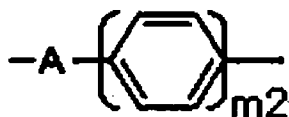
[39] 본 발명의 화학식 1의 이반응성 메소젠 화합물을 액정 조성물 또는 배향막 조성물에 혼합하는 경우 단순히 액정 조성물 또는 배향막 조성물로 구성되는 경우보다 현저히 향상된 액정 응답 속도를 나타내었으며, 그 평균 액정 응답 속도범위는 4~5msec로 확인하였다.

[40]

[41] 본 발명의 또 하나의 특징은 스페이스기와 스페이스기 양쪽 반응성기를 링키지 그룹



또는



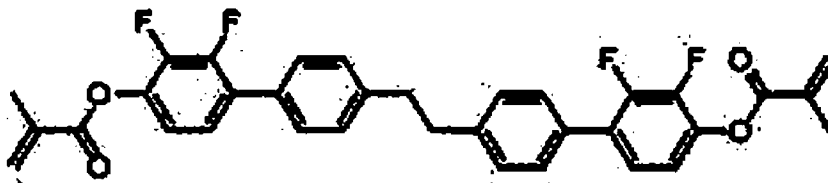
로 연결하는 것을 특징으로 한다. 링키지 그룹에서 -A- 기능기는 단일결합, 또는 -O-, -COO-, -OCO- 에서 선택되어 연결하는 것을 특징으로 한다. 그리고, m1, m2 는 0 내지 5이며 동시에 0인 경우를 제외한다.

[42]

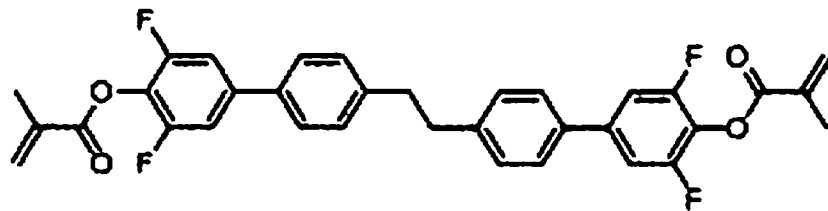
[43] 이하, 본 발명에 의한 이반응성 메소게닉 화합물의 바람직한 화학식을 나타낸다. 본 발명의 이반응성 메소게닉 화합물의 바람직한 화학식은 본 발명의 기술을 나타내기 위한 화학식의 예를 도시한 것이며, 본 발명의 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[44]

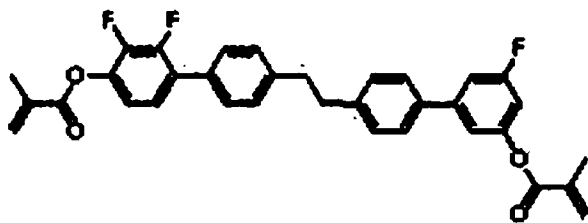
[45] 화학식 2



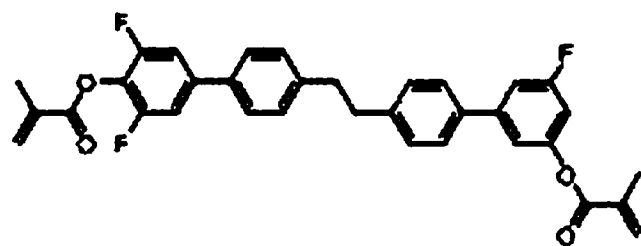
[46] 화학식 3



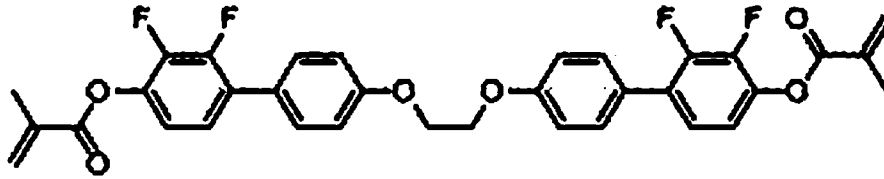
[47] 화학식 4



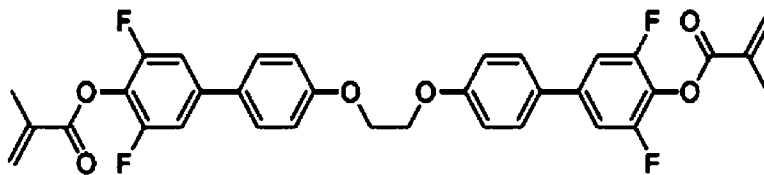
[48] 화학식 5



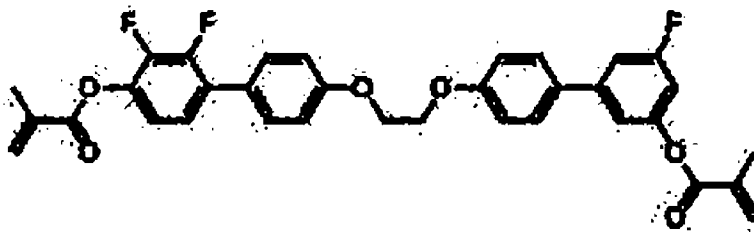
[49] 화학식 6



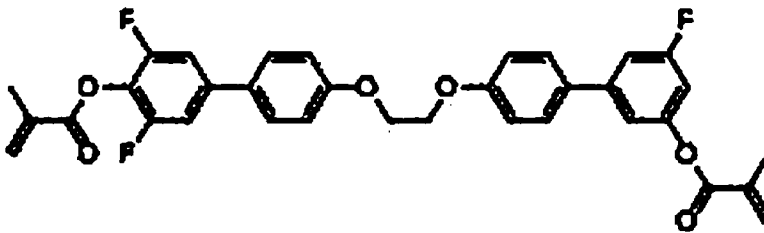
[50] 화학식 7



[51] 화학식 8



[52] 화학식 9



[53]

[54] 상기 본 발명에 의한 바람직한 이반응성 메소게닉 화합물들은 음의 유전율 이방성을 가지는 액정 조성물 100중량부에 대하여 0.1~10중량부를 첨가하거나 또는 수직배향제 전체 100중량부에 대하여 0.1~30중량부로 첨가되어, 광 반응후 호스트 액정의 점도는 크게 변화시키지 않으면서 응답속도 개선에 효과적이다.

[55]

[56] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것이 아니하는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.

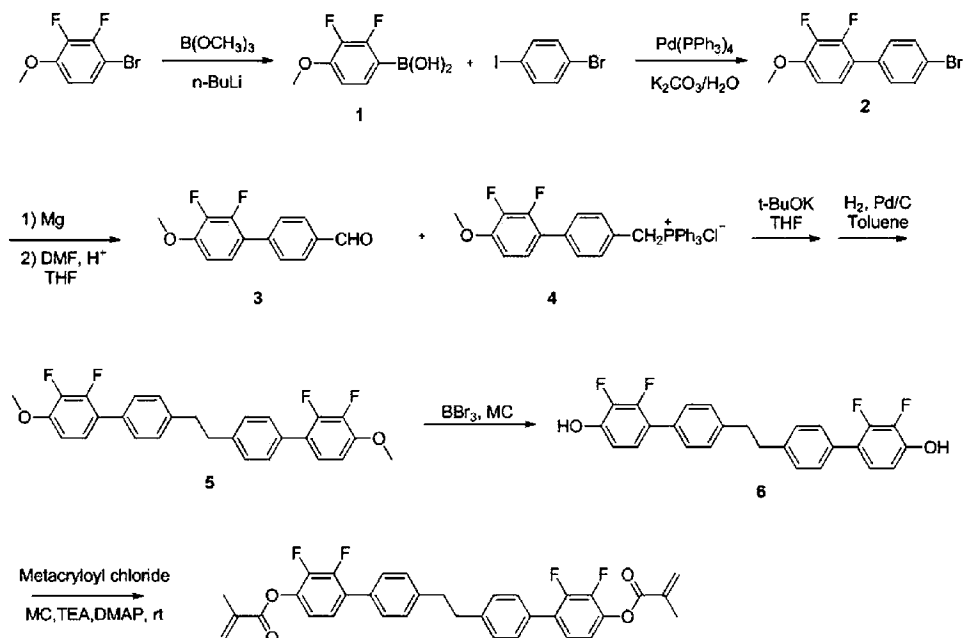
[57]

[58] <실시예 1> 화학식 2 및 화학식 6의 이반응성 메소게닉 화합물의 합성

[59]

[60] 합성에 1. 다음 반응 프로세스를 적용하여 상기 화학식 2의 이반응성 메소게닉 화합물을 합성한다.

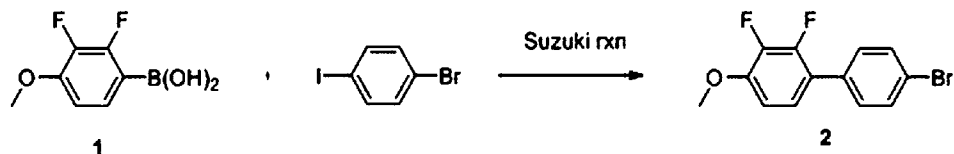
[61]



[62]

[63] 중간화합물 2(4'-브로모-2,3-디플로로-4-메톡시-1,1'-바이페닐)의 합성

[64]



[65]

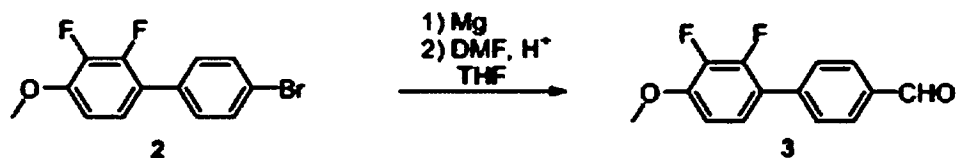
[66] 반응용기에 1-브로모-4-아이오도벤젠 10g (35.3 mmol)을 넣고 DME (100 mL)에 녹인 후 포화 탄산칼륨 수용액 (30 mL)를 넣었다. 반응용기에 2,3-디플로로-4-메톡시페닐_보로닉 에시드 6.6g (35.3 mmol) 을 MeOH (5 mL)에 녹여서 넣은 후 30분 동안 degassing하고 팔라듐 테트라키스(트리페닐포스핀) 320mg (0.35 mmol)을 넣은 후 12시간 동안 환류하였다. 반응 종료 후 과량의 증류수를 가해 생성되는 고체 화합물을 여과하여 얻었다. 얻어진 혼합물은 관 크로마토그래피로 분리하여 연노란색의 고체 화합물 (27.53 mmol, 78%)을 얻었다.

[67] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.81 (m, 1H), 7.56-7.5 (m, 4H), 7.08 (m, 1H), 3.93 (s, 3H).

[68]

[69] 중간화합물 3(2,3-디플로로-4-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-카발데하이드)의 합성

[70]



[71]

[72] 질소 분위기에서 건조된 마그네슘(0.83g)을 THF(20ml)에 넣고 50도까지 가열한다. THF(50ml)에 녹인 4'-브로모-2,3-디플로로-4-메톡시-1,1'-바이페닐 (10g)을 천천히 떨어뜨린 후 1시간 동안 교반하였다.

엔,엔-다이메틸포르아마이드(3ml)를 THF (20ml)에 녹여 천천히 떨어뜨리고 50도에서 추가 1시간 동안 교반하였다. 다시 상온으로 식힌 뒤, 1N 염산(100ml)와 에틸아세테이트(50ml) 넣고 충분히 혼합하고, 에틸 아세테이트(100ml)로 추출한 뒤, 유기 용매를 모두 증발시켰다. 얻어진 혼합물은 관 크로마토그래피로 분리하여 흰색 고체 (8.3g, 99%)를 얻었다.

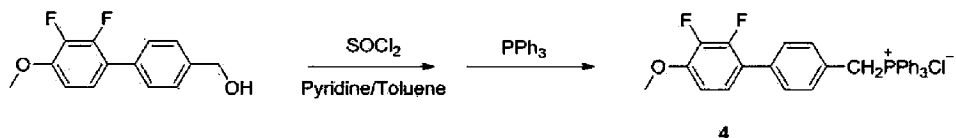
[73] ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 10.02 (s, 1H), 8.04-8.02 (d, 2H), 7.83-7.81 (m, 3H), 7.08-7.05 (m, 1H), 3.93 (s, 3H).

[74]

[75] 중간화합물

4(클로로((2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-일)메틸)트리페닐포스페인)의 합성

[76]



[77]

[78] 질소 분위기에서 (2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-일)메탄올 (10g) 과 톨루엔 (100ml), 피리딘 (1ml)를 넣고 45도에서 1시간 교반하였다.

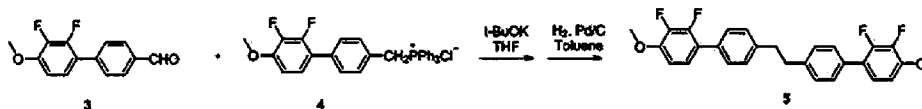
티오닐클로라이드 (5.5ml)넣고 2시간동안 환류하였다. 트리페닐포스핀 (17.5g)을 톨루엔(100ml)넣고 2시간 동안 환류하였다. 반응 종료 후 톨루엔(100ml) 으로 충분히 씻어준 뒤, 건조하여 흰색 고체(17.2g, 99%)을 얻었다.

[79] ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.83-7.81 (m, 1H), 7.35-7.33 (m, 19H), 3.93 (s, 3H), 2.7-2.6(d, 2H).

[80]

[81] 중간화합물 5(1,2-비스(2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-일)에탄)의 합성

[82]



[83]

[84] 질소 분위기에서

클로로((2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-일)메틸)트리페닐포스페인 (13g)을 THF(100ml) 넣고 -30도까지 저온상태를 만든다. 포타슘 부톡사이드 (2.7g)을 넣고 -20도에서 30분간 교반하였다. THF 100ml 녹인

2,3-디플로로-4-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-카발데하이드 (7g)을 천천히 떨어뜨린 뒤, -30도에서 30분간 교반하였다. 반응이 종료된 후, 물(100ml)와 톨루엔(100ml)가 혼합된 용기에 반응물을 붓고 10분간 교반하였다. 물층과 유기용매 층을 분리 후, 유기용매를 모두 증발시켰다. 얻어진 혼합물은 관 크로마토그래피로 (용매: 톨루엔) 분리하여 흰색 고체 (10g, 88%)를 얻었다.

[85]

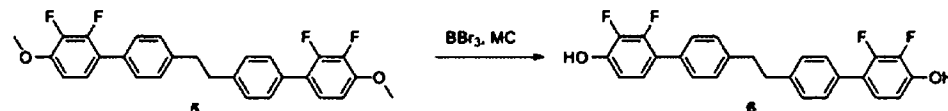
^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.83-7.81 (m, 2H), 7.39-7.37 (m, 4H), 7.33-7.32(m, 4H), 3.91 (s, 3H), 2.84-2.82(s, 4H).

[86]

[87] 중간화합물

6(4',4''-(에탄-1,2-디일)비스(2,3-디플로로-[1'',1'''-바이페닐]-4-올)의 합성

[88]



[89]

[90] -78도에서 1,2-비스(2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-일)에탄 (6g)을 MC(100ml) 넣고 1.5배 과량의 BBr_3 (60ml) 을 첨가한다. 상온으로 올리고 24시간 교반하였다. 반응종료 후 물 (150ml)과 ether (750 ml)를 사용하여 층 분리를 시킨 후 유기층에 2N NaOH로 추출하였다. 추출된 알칼리용액을 희석된 HCl을 이용하여 pH가 1이 될 때까지 산성화 시켰다. 침전물을 여과한 후 아세트산으로 재결정하여 흰색 고체생성물을 얻었다. (68%)

[91]

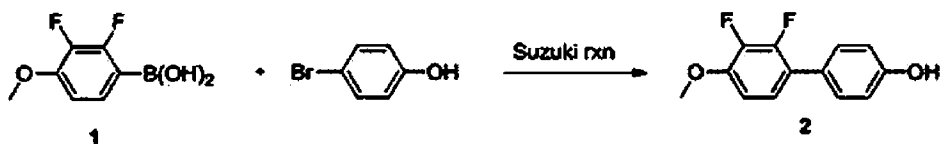
^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.65-7.64 (m, 2H), 7.39-7.37 (m, 4H), 7.33-7.32(m, 4H), 6.76-6.75(m, 2H), 5.73-5.71 (s, 2H), 2.84-2.82(s, 4H).

[92]

[93] 최종화합물 화학식

2(에탄-1,2-디일비스(2,3-디플로로-[1,1'-바이페닐]-4',4-디일)비스(2-메틸아크릴레이트))의 합성

[94]



[95]

[96] 반응용기에 4',4''-(에탄-1,2-디일)비스(2,3-디플로로-[1'',1'''-바이페닐]-4-올 (3g)을 넣고 THF (50 mL)와 에탄올 (25 mL)을 넣어 녹였다. 얼음 중탕에서 반응용기에 디-터셔리-부틸카보네이트 (7 mL)을 적가한 후 트리에틸아민 (7mL)을 넣은 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응용기에 물을 넣어 반응을 종료 시킨 후 THF으로 추출 하고, 유기 용매를 모두 증발시켰다. 얻어진 혼합물은 관 크로마토그래피 (실리카, 톨루엔)로 분리하여 흰색 고체 (2.9g, 62%)를 얻었다.

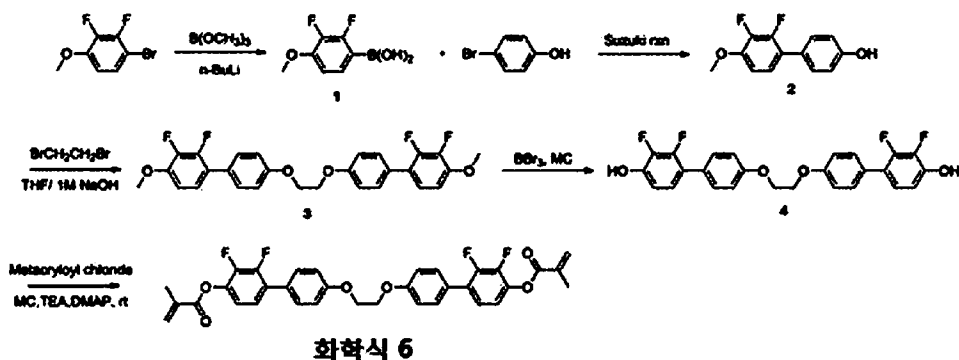
[97]

^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.79-7.78 (m, 2H), 7.39-7.37 (m, 4H), 7.33-7.32(m, 4H), 7.10-7.08(m, 2H), 6.43-6.41 (s, 2H), 6.20-6.18 (s,2H), 2.84-2.82(s, 4H), 2.03-2.01 (s,6H).

[98]

[99] 합성에 2. 다음 반응 프로세스를 적용하여 상기 화학식 6의 이반응성 메소게닉 화합물을 합성한다.

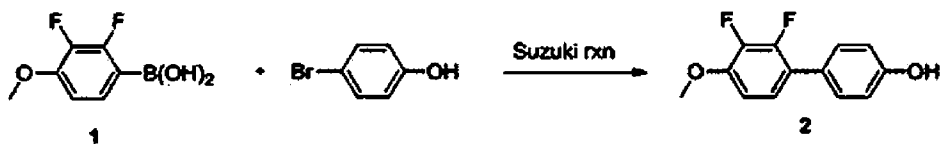
[100]



[101]

[102] 중간화합물 2(2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-올)의 합성

[103]



[104]

[105] 반응용기에 4-브로모페놀 10g (53.2 mmol)을 넣고 DME (100 mL)에 녹인 후 포화 탄산칼륨 수용액 (30 mL)를 넣었다. 반응용기에 (2,3-디플로로-4-메톡시페닐)보로닉 에시드 10g (35.3 mmol) 을 MeOH (10 mL)에

녹여서 넣은 후 30분 동안 degassing하고 팔라듐 테트라키스(트리페닐포스핀) 320 mg (0.35 mmol)을 넣은 후 12시간 동안 환류하였다. 반응 종료 후 과량의 증류수를 가해 생성되는 고체 화합물을 여과하여 얻었다. 얻어진 혼합물은 관 크로마토그래피로 분리하여 연노란색의 고체 화합물 (78%)을 얻었다.

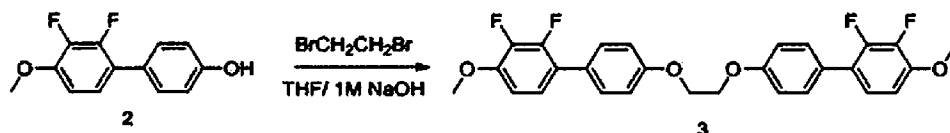
[106] ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.81 (m, 1H), 7.5-7.6 (m, 2H), 7.12 (m, 1H), 6.89 (m, 2H), 6.08 (m, 1H), 3.91 (s, 3H).

[107]

[108] 중간화합물

3(1,2-비스((2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-일)옥실)에탄)의 합성

[109]



[110]

[111] 2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-올 (5g)을 DMF 녹인 용액에 K_2CO_3 (4.89g) 을 첨가하여 30분간 교반시켰다. 여기에 1,2-dibromoethane (1.66g)을 적가한 후, 130도에서 12시간 동안 환류 시켰다. 반응종료 후, 반응물을 MC와 물로 충분히 추출하고 용매를 날려 얻어진 혼합물은 관 크로마토그래피로 분리하여 흰색 고체 (50%)를 얻었다.

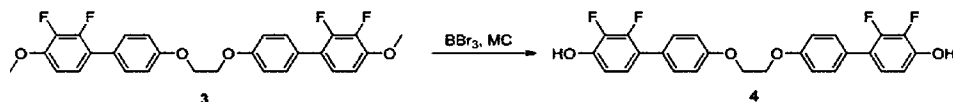
[112] ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.81 (d, 2H), 7.7-7.6 (d, 4H), 7.08 (d, 2H), 7.0 (d, 2H), 4.5 (s, 4H), 3.91 (s, 6H).

[113]

[114] 중간화합물

4(4',4''-(에탄-1,2-디일비스(옥시)비스(2,3-디플로로-[1'',1'''-바이페닐]-4-올)의 합성

[115]



[116]

[117] -78도에서 1,2-비스((2',3'-디플로로-4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-4-일)옥실)에탄 (6g)을 MC(100ml) 넣고 1.5배 과량의 BBr_3 (60ml) 을 첨가한다. 상온으로 올리고 24시간 교반하였다. 반응종료 후 물 (150ml)과 ether (750 ml)를 사용하여 층 분리를 시킨 후 유기층에 2N NaOH로 추출하였다. 추출된 알칼리용액을 희석된 HCl을 이용하여 pH가 1이 될 때까지 산성화 시켰다. 침전물을 여과한 후 아세트산으로 재결정하여 흰색 고체생성물을 얻었다. (68%)

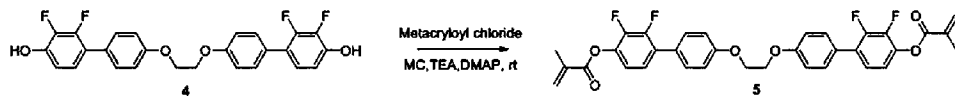
[118] ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.71 (d, 4H), 7.6 (m, 2H) 7.0-6.9 (m, 4H), 6.75 (m, 2H) 5.7 (s, 2H), 4.5 (s, 4H).

[119]

[120] 최종화합물 화학식

6(에탄-1,2-디일비스(옥시))비스(2,3-디플로로-[1,1'-바이페닐]-4',4-디일)비스(2-메틸아크릴레이트)의 합성

[121]



[122]

[123] 반응용기에

4',4''-(에탄-1,2-디일비스(옥시))비스(2,3-디플로로-[1'',1'''-바이페닐]-4-올 (3g)을 넣고 THF (50 mL)와 에탄올 (25 mL)을 넣어 녹였다. 얼음 중탕에서 반응용기에 디-터셔리-부틸카보네이트 (7mL)을 적가한 후 트리에틸아민 (7mL)을 넣은 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응용기에 물을 넣어 반응을 종료 시킨 후 THF으로 추출 하고, 유기 용매를 모두 증발시켰다. 얻어진 혼합물은 관 크로마토그래피 (실리카, 톨루엔)로 분리하여 흰색 고체 (2.9g, 62%)를 얻었다.

[124] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.80 -7.71 (m, 6H), 7.08 (d, 2H), 6.5 (s, 2H), 6.2 (s, 2H), 4.5 (s, 4H), 2.0 (s, 6H).

[125]

[126] <실시예 2> 이반응성 메소게닉 화합물을 포함하는 배향막 조성물의 광반응 효율 측정

[127]

[128] 본 발명은 광반응성의 이반응성 메소젠 화합물의 경화에 의해서 같이 사용되는 VA형 액정 조성물의 선경사각이 유지될 수 있으며, 그로인해 전압을 가하거나 전압을 해제할 경우 VA형 액정 조성물의 응답속도가 광반응성의 이반응성 메소젠 화합물을 사용하지 않는 경우의 VA형 액정 조성물에 비하여 응답속도가 빠르다는 것을 구현한 발명이다.

[129]

[130] 이를 확인하기 위해 상기 합성예로 합성한 화학식 2와 화학식 6의 이반응성 메소젠 화합물을 음의 유전율 이방성을 가지는 액정 조성물에 혼합하여, 실시예로 하고, 단순한 음의 유전율 이방성 액정 조성물은 비교예로 하여 응답속도를 측정하여 비교하였다.

[131] 본 발명 화학식 2, 6 이반응성 메소게닉 화합물을 음의 유전율 화합물을 가진 액정 조성물(할로젠이 치환되지 않은 비극성 화합물 30~50%, 일부 벤젠고리의 측쇄에 불소치환된 음의 유전율 극성 화합물 70~50%) 100중량부에 대하여 0.5중량부의 비율로 혼합한 액정 조성물을 상하측면이 ITO전극으로 되고 그 사이에 측정시료를 주입하는 패턴셀에 주입하고 전기 광학적 특성인 응답속도를 평가하였다. 액정층의 셀 간격은 약 $3\mu\text{m}$ 이었으며, 이반응성 메소젠 화합물을 광경화시키기 위한 노광전압은 3.5V 이었고, 전계 노광에서 자외선의

세기는 약 5J 이었다.

[132]

[133] 본 발명 이반응성 메소게닉 화합물을 혼합하지 않은 액정을 투과도 장비로 인가전압 5V, 10V 에서 응답속도(Total)를 비교 평가 한 결과는 다음과 같다.

[134]

[135] 표 1

[Table 1]

응답속도(msec)

구분	인가 전압 : 5V			인가 전압 : 10V		
	T _{on}	T _{off}	T _{total}	T _{on}	T _{off}	T _{total}
비교예	146.8	3.8	150.6	243.0	4.4	247.4
화학식 2	5.6	3.5	9.1	5.6	4.2	9.8
화학식 6	3.4	4.9	8.3	4.9	4.1	9.0

[136]

[137] T_{on}은 전압을 인가하였을때 VA형 액정이 수평으로 배향되어 수광량이 10%에서 90%로 변화하는 응답시간을 측정한 것이고, T_{off}은 전압을 해제하였을때 수광량이 90%에서 10%로 변화하는 응답시간을 측정한 것이다.

[138]

[139] 표 1을 참조하면, 단순히 VA형 액정 조성물을 사용한 비교예에 비해 화학식 2 및 6의 이반응성 액정 조성물을 사용한 조성물예에서 빠른 응답속도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

[140]

산업상 이용가능성

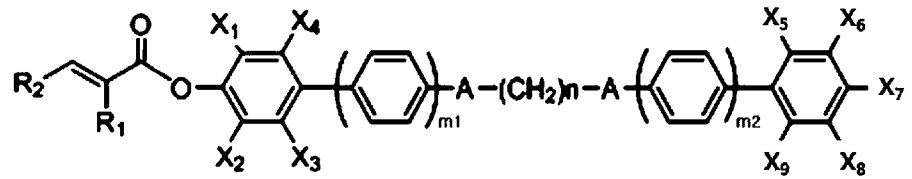
[141]

본 발명은 양쪽 반응성기의 사이에 위치하는 스페이스 그룹에 에탄기를 가진 반응성 메소젠 화합물에 관한 것으로, 낮은 점도의 구현이 가능하며, 기계적 및 열적으로 안정하며, 액정의 선경 사각이 조정 가능하고, 우수한 블랙 시인성 및 높은 액정 응답 속도를 나타내며, 에탄 및 페닐기로 구성되는 반응성 메소젠의 평면구조화로 인해 자유 라디칼이 안정적으로 유지됨에 따라, 반응성 메소젠의 경화속도를 증가시켜 액정표시패널의 제조시간을 단축시키고 품질을 향상시킬 수 있으며, 광에 의해 중합되는 반응성 메소젠이 중합되어 형성하는 것을 특징으로하는 액정표시 패널을 제공한다. 특히 링키지 그룹으로 에탄기를 가질때, PS-PVA모드에서 혼합액정의 점도는 크게 변화시키지 않으면서 응답속도 개선에 효과적이며, SC-PVA 모드에서 블랙시인성을 개선하는데 효과적이다. 나아가, 본 발명은 Phenyl기의 개수, Alkyl기의 개수, F의 개수 및 위치와 상관없이 본 발명에서 개발한 광중합성 단량체는 PS-PVA, SC-PVA 모드 등 VA(vertical aligned) 모드의 액정 셀에서 적용가능하다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1의 이반응성 메소게닉 화합물.
화학식 1



상기 식에서

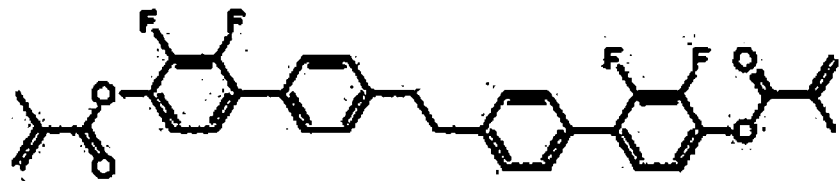
X_1 내지 X_9 는 각각 독립적으로 H 또는 F 또는 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트에서 선택되며, 단, X_5 내지 X_9 중 반드시 한 개 이상은 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트 이어야 하며, m_1 , m_2 는 각각 독립적으로 0 내지 5이고 동시에 0은 아니며, A는 단일결합, -O-, -COO-, -OCO-에서 선택되며, n은 2 내지 5의 정수이다.

[청구항 2]

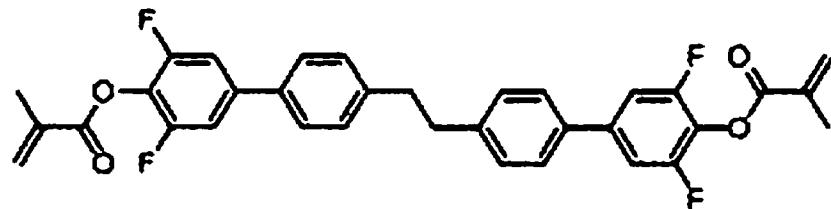
청구항 1에 있어서,

이반응성 메소게닉 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 9에서 선택되는 하는 또는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이반응성 메소게닉 화합물.

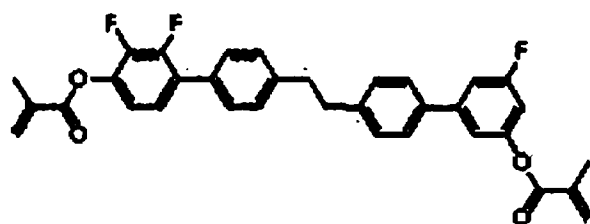
화학식 2



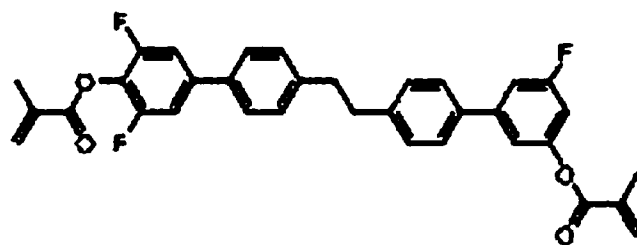
화학식 3



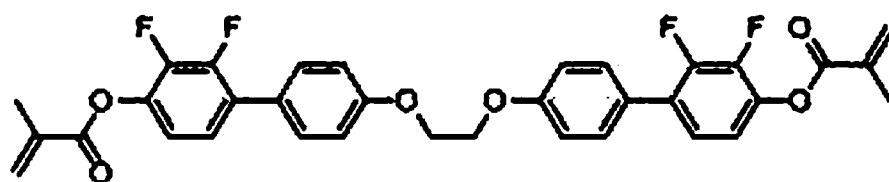
화학식 4



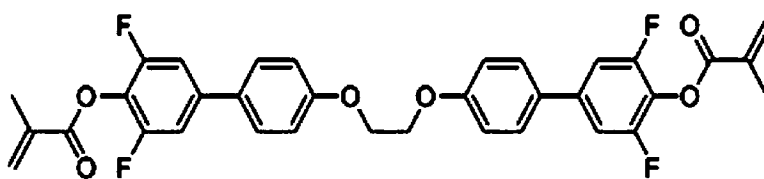
화학식 5



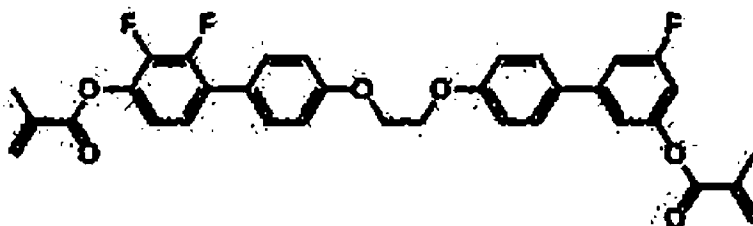
화학식 6



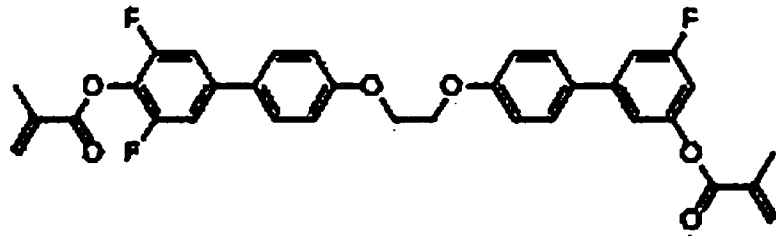
화학식 7



화학식 8



화학식 9



- [청구항 3] 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 이반응성 메소게닉 화합물과 극성 및 비극성 액정 화합물을 포함하는 액정조성물.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
극성 및 비극성 액정 화합물 100중량부에 대하여 이반응성 메소게닉 화합물을 0.1~10중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 이반응성 메소게닉 화합물을 포함하는 배향막 조성물.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
화학식 1로 표시되는 이반응성 음성 메소게닉 화합물은 수직배향제 전체 100중량부에 대하여 0.1~30중량부로 포함되어, 광 반응후 호스트 액정의 점도는 크게 변화시키지 않으면서 응답속도를 개선하는 배향막 조성물.
- [청구항 7] 청구항 4 또는 5의 액정조성물 또는 배향막 조성물을 포함하는 액정층을 구비한 고분자 안정화 배향 액정 장치.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005132**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 69/65(2006.01)i, G02F 1/1333(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 69/65; C09K 19/56; C09K 19/30; G02F 1/1337; C09K 19/12; C09K 19/10; G02F 1/1333; G02F 1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: mesogen, acryl, biphenyl, liquid crystal display device**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013-0277609 A1 (JNC CORPORATION et al.) 24 October 2013 See abstract, pages 1-112 and claims 1-18.	1-7
A	KR 10-2010-0129406 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 09 December 2010 See abstract, pages 7-18 and claims 1-14.	1-7
A	KR 10-2013-0017938 A (DONGJIN SEMICHEM. CO., LTD.) 20 February 2013 See abstract, pages 4-11 and claims 1-13.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 JULY 2015 (13.07.2015)

Date of mailing of the international search report

13 JULY 2015 (13.07.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/005132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2013-0277609 A1	24/10/2013	CN 104245757 A EP 2842974 A1 KR 10-2015-0013473 A KR 20150013473 A TW 201348412 A WO 2013-161576 A1	24/12/2014 04/03/2015 05/02/2015 05/02/2015 01/12/2013 31/10/2013
KR 10-2010-0129406 A	09/12/2010	US 2010-0304015 A1 US 8355110 B2	02/12/2010 15/01/2013
KR 10-2013-0017938 A	20/02/2013	CN 103906823 A WO 2013-025006 A2 WO 2013-025006 A3	02/07/2014 21/02/2013 21/02/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 69/65(2006.01)i, G02F 1/1333(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 69/65; C09K 19/56; C09K 19/30; G02F 1/1337; C09K 19/12; C09K 19/10; G02F 1/1333; G02F 1/1335

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 메소겐, 아크릴, 비페닐, 액정표시장치

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2013-0277609 A1 (JNC CORPORATION 등) 2013.10.24 요약, 1-112면 및 청구항 1-18 참조.	1-7
A	KR 10-2010-0129406 A (삼성전자주식회사) 2010.12.09 요약, 7-18면 및 청구항 1-14 참조.	1-7
A	KR 10-2013-0017938 A (주식회사 동진세미켐) 2013.02.20 요약, 4-11면 및 청구항 1-13 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 07월 13일 (13.07.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 07월 13일 (13.07.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김지은

전화번호 +0424818155



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2013-0277609 A1	2013/10/24	CN 104245757 A EP 2842974 A1 KR 10-2015-0013473 A KR 20150013473 A TW 201348412 A WO 2013-161576 A1	2014/12/24 2015/03/04 2015/02/05 2015/02/05 2013/12/01 2013/10/31
KR 10-2010-0129406 A	2010/12/09	US 2010-0304015 A1 US 8355110 B2	2010/12/02 2013/01/15
KR 10-2013-0017938 A	2013/02/20	CN 103906823 A WO 2013-025006 A2 WO 2013-025006 A3	2014/07/02 2013/02/21 2013/02/21