



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월11일  
(11) 등록번호 10-0946552  
(24) 등록일자 2010년03월02일

(51) Int. Cl.

C08G 61/00 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0026542

(22) 출원일자 2008년03월21일

심사청구일자 2008년03월21일

(65) 공개번호 10-2008-0086408

(43) 공개일자 2008년09월25일

(30) 우선권주장

1020070028104 2007년03월22일 대한민국(KR)

1020070028114 2007년03월22일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

US20060160970 A1\*

논문1:Journal of Macromolecular Science

US20020132880 A1\*

KR1020060084811 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

최대승

대전 유성구 하기동 송림마을 3단지 303-602호

정혜영

대전 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 5-102

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

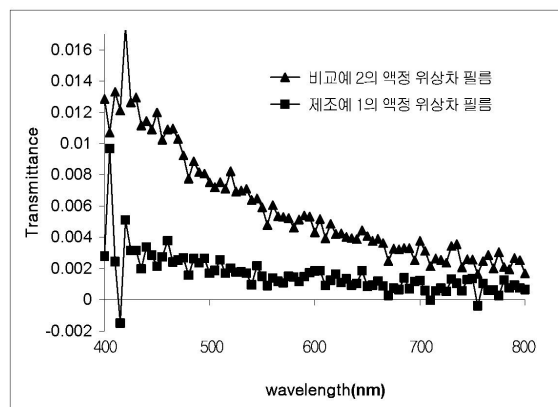
심사관 : 김장강

(54) 광반응성 중합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 주쇄에 다중고리 화합물을 포함하는 광반응성 중합체 및 이의 중합방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 광반응성 중합체는 유리전이온도가 높은 다중고리 화합물을 주쇄로서 포함하기 때문에 열적 안정성이 우수하며, 주쇄의 유연성이 부가 중합체와 비교해서 상대적으로 크기 때문에, 광반응기가 고분자 주쇄 내에서 비교적 자유롭게 이동할 수 있어, 기존의 액정표시소자용 배향막 제조용 고분자 재료의 단점으로 지적되어 오던 느린 광반응 속도라는 단점을 개선할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**전성호**

대전 서구 둔산1동 크로바아파트 109동 1305호

**김현**

대전 유성구 지족동 열매마을7단지 707동 403호

**홍성돈**

대전 서구 만년동 상아아파트 103동 702호

**유동우**

대전 유성구 전민동 청구나래아파트 102동 1704호

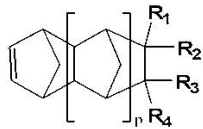
---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 다중고리 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

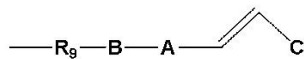
P는 0 내지 4의 정수이며,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a 및 1b로 구성되는 그룹으로부터 선택된 라디칼이며,

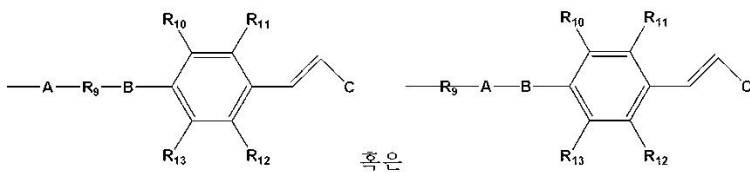
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 나머지는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 포화 또는 불포화 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘 및 보론으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소를 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub>, 또는 R<sub>3</sub> 와 R<sub>4</sub> 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성하거나, 또는 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>2</sub> 가 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 고리 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있고,

<화학식 1a>



<화학식 1b>



상기 화학식 1a 및 1b에서,

A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 카보닐, 카르복시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 또는 단순 결합이고;

B는 산소, 황, -NH-, 또는 단순 결합이며;

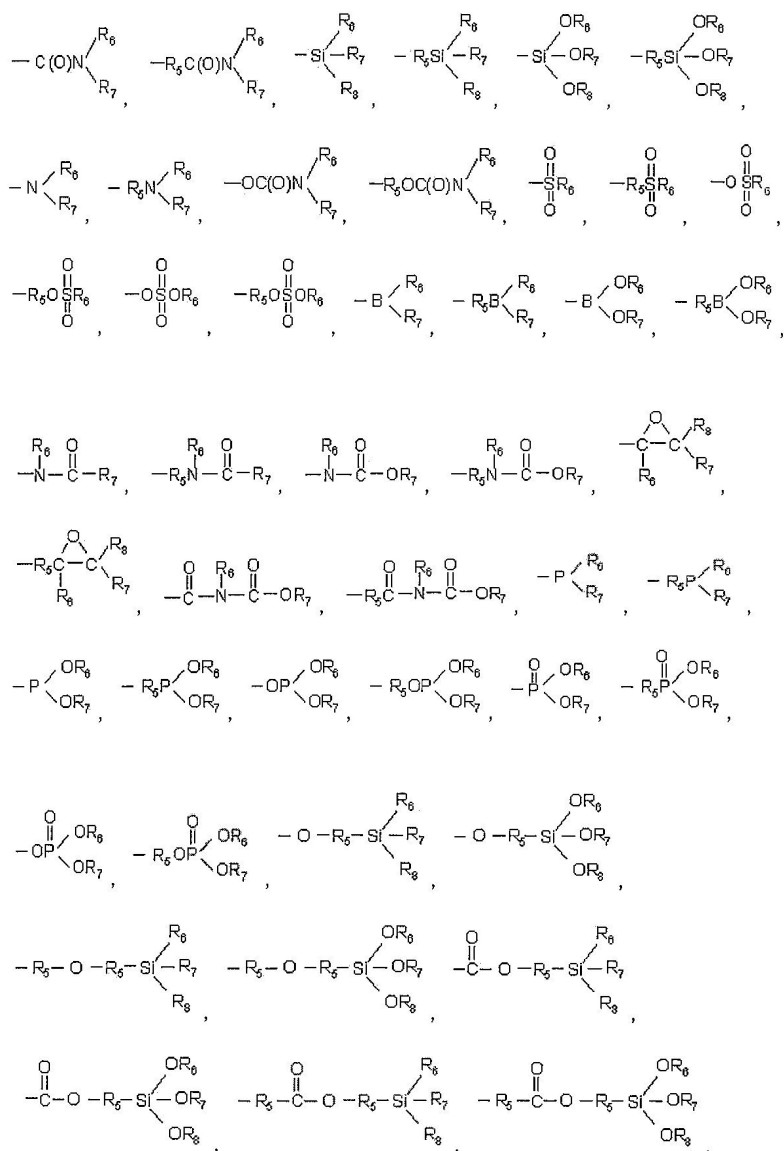
X는 산소 또는 황이고;

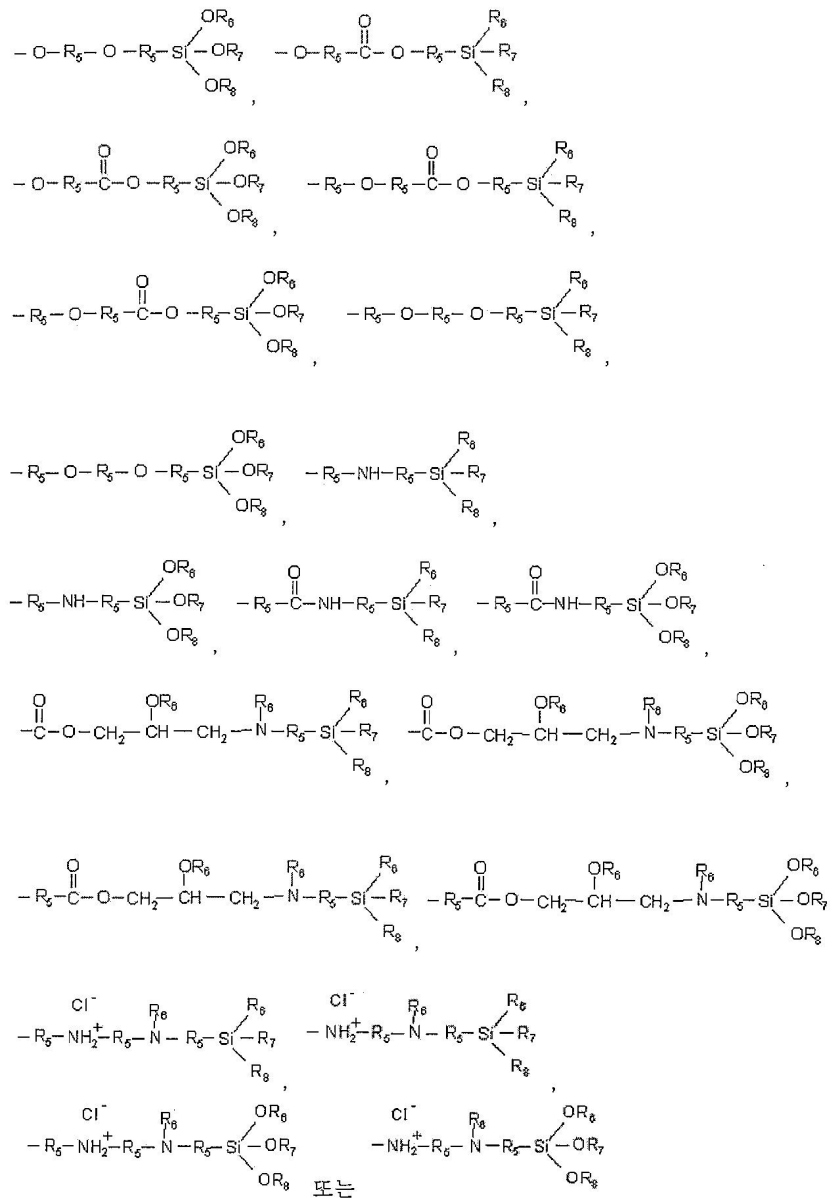
R<sub>9</sub> 는 단순 결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬리덴이며;

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, 및 R<sub>13</sub> 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이고;

C는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 14족, 15족 또는 16족의 헤테로원소가 포함된 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴이고, 상기 아릴 또는 헤테로아릴은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시로 치환되며;

상기 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)는 -OR<sub>6</sub>, -OC(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)R<sub>6</sub>, -OC(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)R<sub>6</sub>, -(R<sub>5</sub>O)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>(p는 1 내지 10의 정수), -(OR<sub>5</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>(p는 1 내지 10의 정수), -C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SR<sub>6</sub>, -SSR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SSR<sub>6</sub>, -S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>N=C=S, -N=C=S, -NCO, -R<sub>5</sub>-NCO, -CN, -R<sub>5</sub>CN, -NNC(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>NNC(=S)R<sub>6</sub>, -NO<sub>2</sub>, -R<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>,





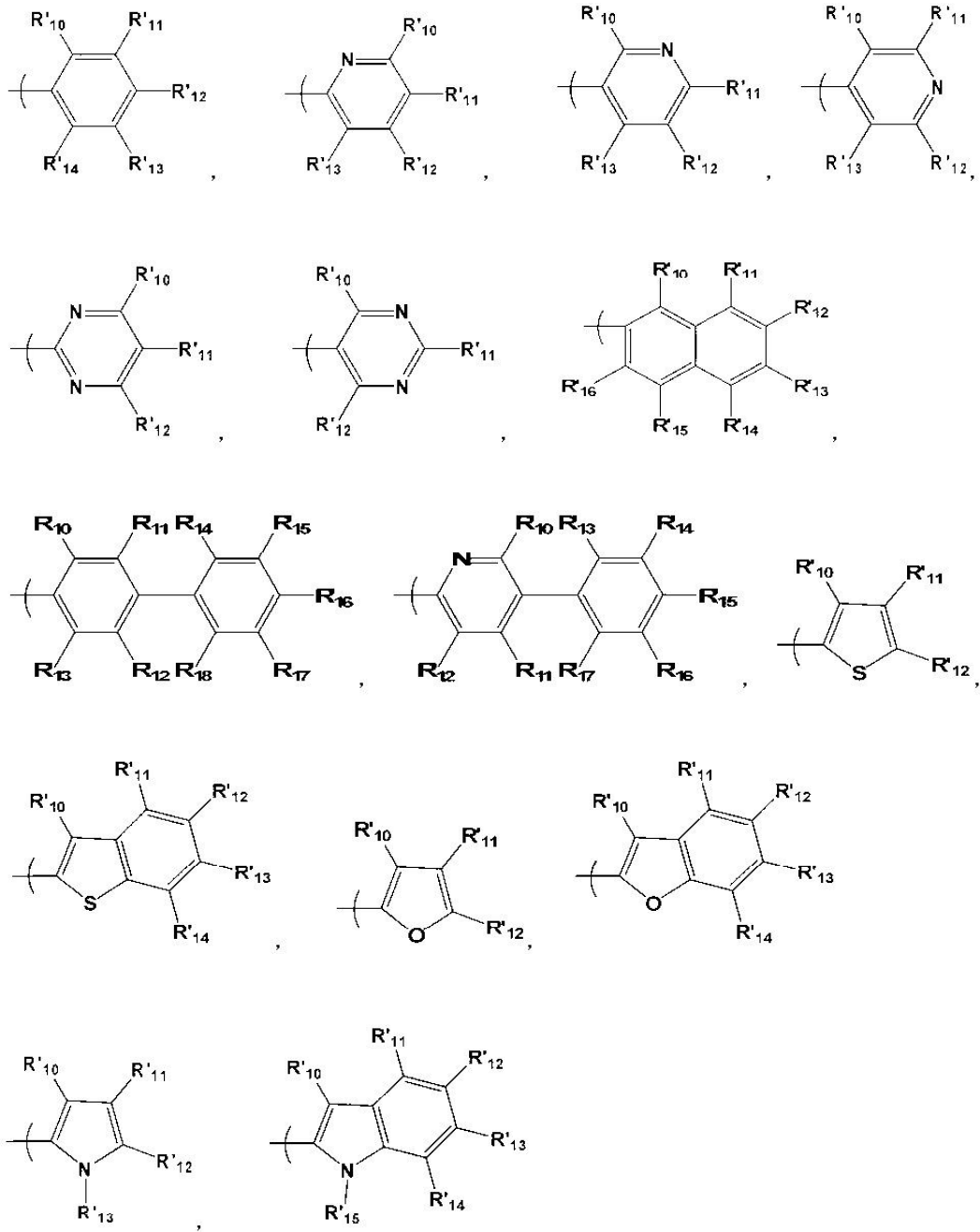
이고,

상기 비탄화수소 극성기에서  $R_5$ 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 포화 또는 불포화 시클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐렌로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있으며,

$R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 포화 또는 불포화 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

## 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1a 또는 1b에서 C는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것인 다중고리 화합물:



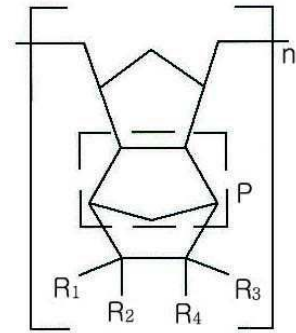
상기 화학식에서,

R'<sub>10</sub>, R'<sub>11</sub>, R'<sub>12</sub>, R'<sub>13</sub>, R'<sub>14</sub>, R'<sub>15</sub>, R'<sub>16</sub>, R'<sub>17</sub>, 및 R'<sub>18</sub> 중 적어도 하나는 반드시 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시이거나 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시이고, 나머지는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이다.

### 청구항 3

청구항 1의 화합물을 주쇄에 모노머로 포함하고 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 광반응성 중합체:

<화학식 3>



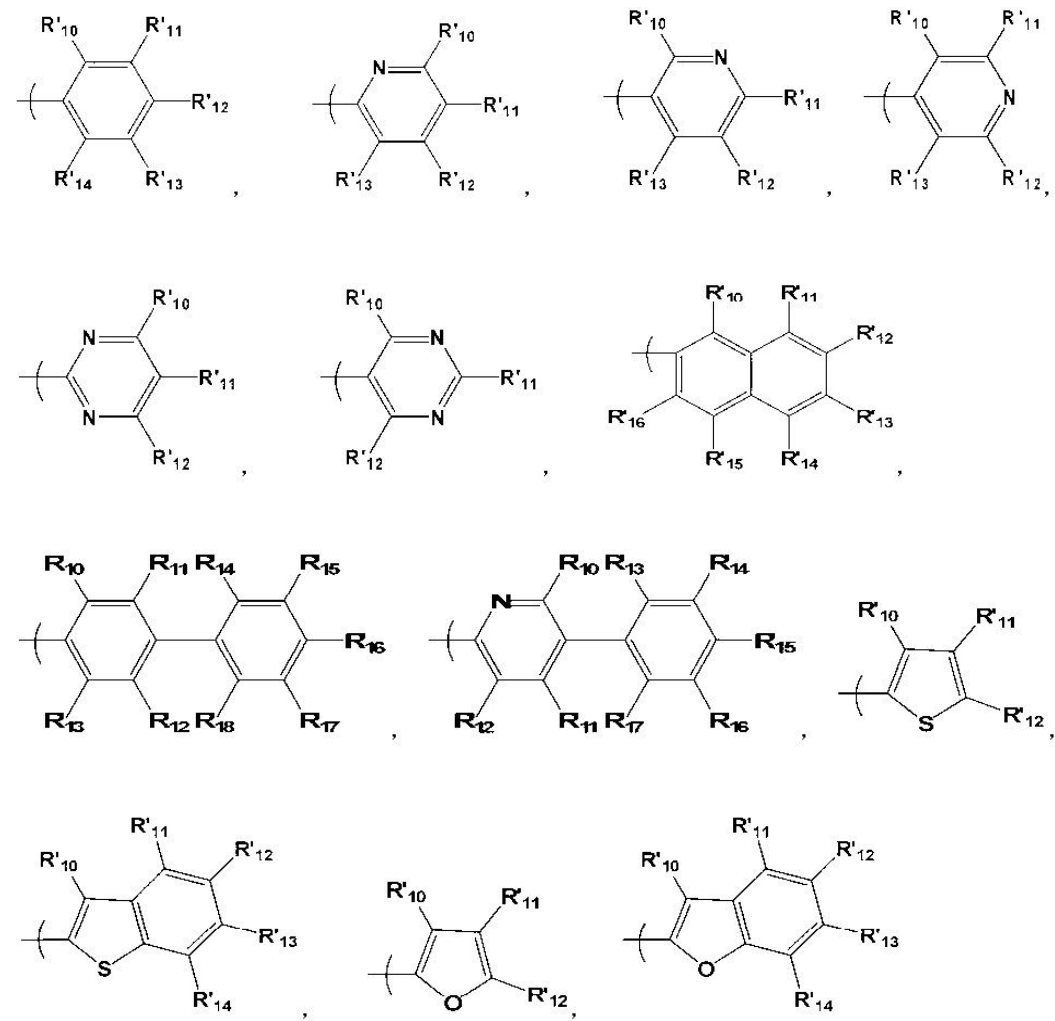
상기 화학식 3에서,

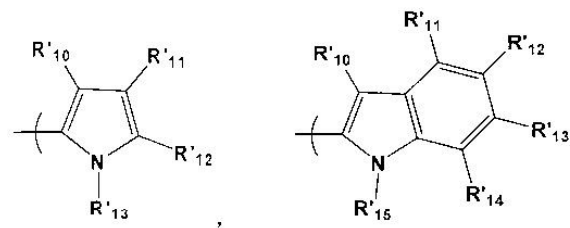
n은 50 내지 5,000 이고,

P, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 화학식 1a 또는 1b에서 C는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것인 광반응성 중합체:





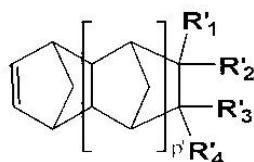
상기 화학식에서,

$R'_{10}$ ,  $R'_{11}$ ,  $R'_{12}$ ,  $R'_{13}$ ,  $R'_{14}$ ,  $R'_{15}$ ,  $R'_{16}$ ,  $R'_{17}$ , 및  $R'_{18}$  중 적어도 하나는 반드시 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시이거나 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시이고, 나머지는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이다.

### 청구항 5

청구항 3에 있어서, 하기 화학식 4로 표시되는 다중고리 화합물 중 한 종 이상을 모노머로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광반응성 중합체:

<화학식 4>



상기 화학식 4에서,

$P'$ 는 0 내지 4의 정수이고,

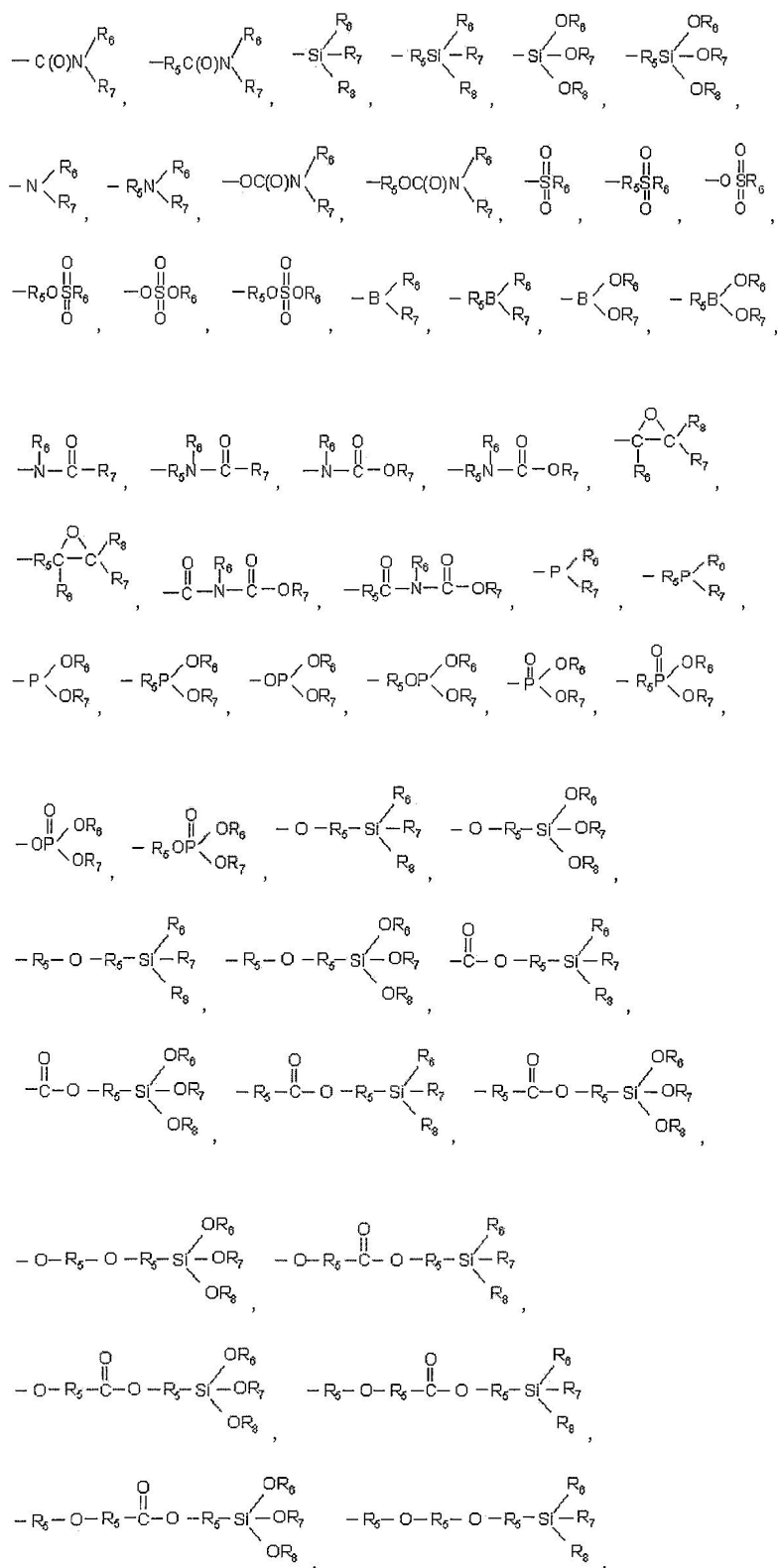
$R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ , 및  $R'_4$ 는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나 이상의 원소를 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 구성되는 그룹으로부터 선택되고,

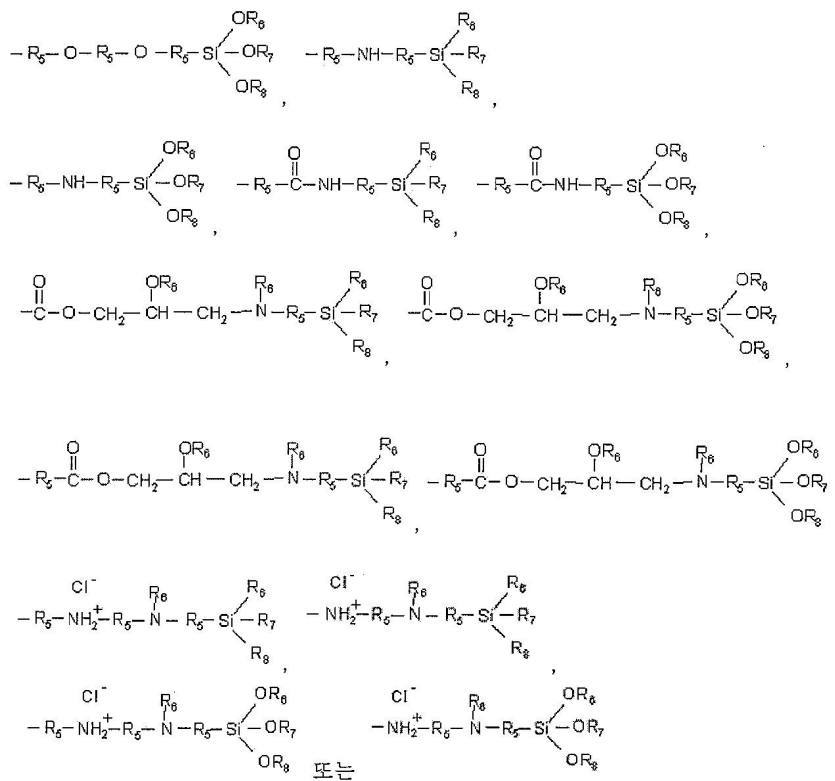
상기  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ , 및  $R'_4$ 는 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아니면  $R'_1$ 과  $R'_2$ , 또는  $R'_3$ 와  $R'_4$ 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는  $R'_1$  또는  $R'_2$ 가  $R'_3$  및  $R'_4$  중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있고,

상기 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)는

$-OR_6$ ,  $-OC(O)OR_6$ ,  $-R_5OR_6$ ,  $-R_5OC(O)OR_6$ ,  $-C(O)OR_6$ ,  $-R_5C(O)OR_6$ ,  $-C(O)R_6$ ,  $-R_5C(O)R_6$ ,  $-OC(O)R_6$ ,  $-R_5OC(O)R_6$ ,  $-(R_5O)_p-OR_6$  ( $p$ 는 1 내지 10의 정수),  $-(OR_5)_p-OR_6$  ( $p$ 는 1 내지 10의 정수),  $-C(O)-O-C(O)R_6$ ,  $-R_5C(O)-O-C(O)R_6$ ,  $-SR_6$ ,  $-R_5SR_6$ ,  $-SSR_6$ ,  $-R_5SSR_6$ ,  $-S(=O)R_6$ ,  $-R_5S(=O)R_6$ ,  $-R_5C(=S)R_6$ ,  $-R_5C(=S)SR_6$ ,  $-R_5SO_3R_6$ ,  $-SO_3R_6$ ,  $-R_5N=C=S$ ,  $-N=C=S$ ,  $-NCO$ ,  $-R_5NCO$ ,  $-CN$ ,  $-R_5CN$ ,  $-NNC(=S)R_6$ ,  $-R_5NNC(=S)R_6$ ,  $-NO_2$ ,  $-R_5NO_2$ ,







이고,

상기 작용기의 각각의  $R_5$  는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌이고,

각각의  $R_6$ ,  $R_7$ , 및  $R_8$  은 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐이다.

## 청구항 6

청구항 1에 따른 다중고리 화합물을, 4족, 6족, 혹은 8족의 전이금속을 포함하는 전촉매, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매, 및 선택적으로 상기 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 원소를 포함하는 활성화제를 포함하는 촉매 혼합물 존재하에, 분자량 크기를 조절할 수 있는 선형 알켄(linear alkene)을 첨가하여 10 °C 내지 200 °C의 온도에서 중합시킨 후, 4족 혹은 8족 내지 10족의 전이금속을 포함하는 촉매를 첨가하여 10 °C 내지 250 °C의 온도에서 주쇄에 남아 있는 이중 결합에 수소 첨가를 실시하는 것을 특징으로 하는 광반응성 중합체의 제조 방법.

## 청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 촉매 혼합물이 상기 전촉매 1 몰에 대해 상기 조촉매를 1 내지 100,000 몰, 및 선택적으로 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 원소를 포함하는 활성화제(activator)를 전촉매 1 몰에 대해 1 내지 100몰을 포함하는 것을 특징으로 하는 광반응성 중합체의 제조 방법.

## 청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 전촉매가  $TiCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $MoCl_5$ ,  $RuCl_3$ , 및  $ZrCl_4$  로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광반응성 중합체의 제조 방법.

## 청구항 9

청구항 6에 있어서, 상기 조촉매가 보레인(borane), 보레이트(borate), 알킬알루미늄, 알킬알루미늄옥세인(alkyl aluminum oxane) 및 알킬알루미늄할라이드, 알루미늄할라이드, 리튬(lithium), 마그네슘(magnesium), 게르마늄(germanium), 납, 아연, 주석, 규소등의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광반응성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 10

청구항 6에 있어서, 상기 촉매 혼합물이 분자량 크기를 조절할 수 있는 선형 알켄(linear alkene)을 다중 고리 화합물인 모노머 대비 1~100 mol%을 포함하는 것을 특징으로 하는 광반응성 중합체의 제조 방법.

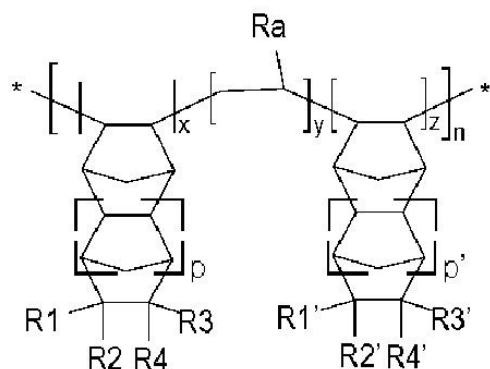
#### 청구항 11

청구항 6에 있어서, 수소 첨가반응에 사용되는 촉매는 4족, 8족, 9족, 또는 10족의 전이금속을 포함하는 촉매이며, 용매와 즉시 섞일 수 있는 균일(homogeneous)한 형태이거나, 상기 금속 촉매 착화합물을 미립자 지지체상에 담지시킨 것으로서, 상기 미립자 지지체는 실리카, 티타니아, 실리카/크로미아, 실리카/크로미아/티타니아, 실리카/알루미나, 알루미늄 포스페이트겔, 실란화된 실리카, 실리카 히드로겔, 몬트모릴로로나이트 클레이 또는 제올라이트인 것인 광반응성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 12

하기 화학식 5로 표시되는 광반응성 중합체:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

n은 중합체의 중합도로 50 내지 5000이며,

x로 표시되는 환형 올레핀의 반복단위 함유율은 0.1 내지 99.9 몰% 이고,

y로 표시되는 선형 올레핀의 반복단위 함유율은 0.1 내지 99.9 몰%이고,

z로 표시되는 환형 올레핀의 반복 단위 함유율은 0.1 내지 99.9 몰 %이며,

비환형 올레핀과 환형 올레핀의 반복순서는 무순(random)이고,

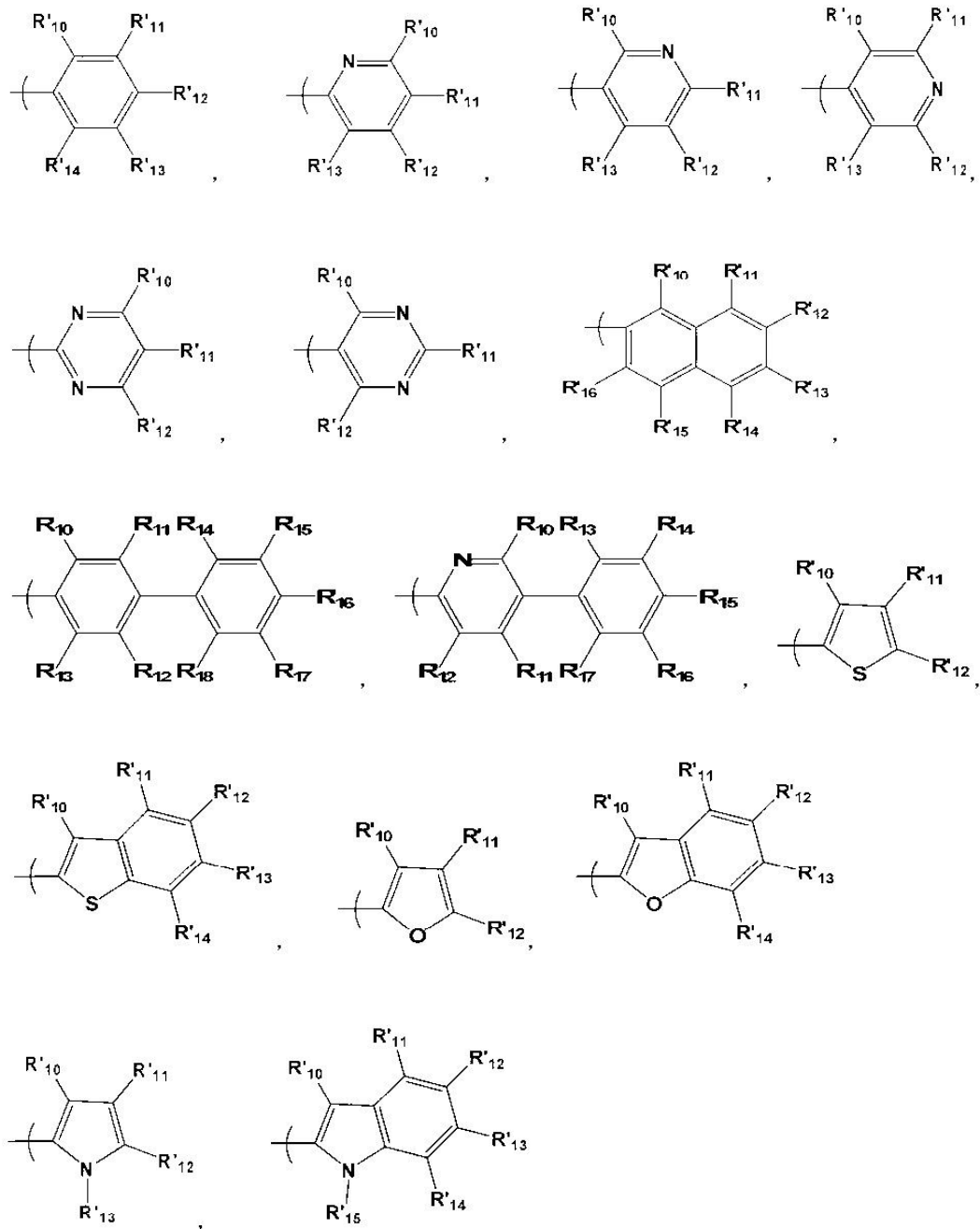
P, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

Ra는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내며,

P', R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', 및 R<sub>4</sub>'는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.

#### 청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 화학식 1a 또는 1b에서 C는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것인 광반응성 중합체:



상기 화학식에서,

R'<sub>10</sub>, R'<sub>11</sub>, R'<sub>12</sub>, R'<sub>13</sub>, R'<sub>14</sub>, R'<sub>15</sub>, R'<sub>16</sub>, R'<sub>17</sub>, 및 R'<sub>18</sub> 중 적어도 하나는 반드시 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시이거나 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시이고, 나머지는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이다.

#### 청구항 14

광활성 작용기를 포함하는 환형 올레핀 모노머와 비환형 올레핀 모노머를 메탈로센 촉매를 포함하는 전촉매, 알루미녹산을 포함하는 조촉매로 이루어지는 촉매 혼합물 존재 하에, 10 °C 내지 200 °C의 온도에서, 중합 압력은 1~60bar에서 중합하는 청구항 12의 광반응성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 15

청구항 14에 있어서, 상기 촉매 화합물이 조촉매 1몰에 대하여 전촉매 10<sup>-4</sup> 내지 10<sup>-2</sup> 몰을 포함하는 것을 특징

으로 하는 광반응성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 16

청구항 14에 있어서, 상기 전촉매가 rac-에틸렌-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-ethylene-bis-(1-indenyl)-zirconiumdichloride), 이소프로필렌-(9-플루오렌일)-시클로펜타디엔일-지르코늄디클로라이드(isopropylene-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirconiumdichloride), rac-디메틸실릴-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride), 페닐메틸-(9-플루오렌일)-시클로펜타디엔일-지르코늄디클로라이드(Phenylmethyl-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl zirconium dichloride), rac-디메틸저밀-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride), rac-페닐메틸실릴-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride), 및 rac-페닐비닐실릴-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광반응성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 17

청구항 14 에 있어서, 상기 알루미늄산화물은 메틸 알루미늄산화물, 에틸 알루미늄산화물, 이소부틸 알루미늄산화물, 부틸 알루미늄산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 광반응성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 18

청구항 14에 있어서, 상기 전이 금속 화합물(촉매 및 조촉매)을 용액 내에서 활성화 시간은 15 내지 60분이고, 온도는 15 내지 70℃로 미리 활성화시키는 것인 광반응성 중합체의 제조 방법.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술 분야

[0001] 본 발명은 광반응성 중합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 광반응에 의해 배향성을 가지며 다중고리 화합물(multi-cyclic compound)을 주쇄에 포함하기 때문에 열안정성이 우수하고, 광반응이 신속한 광반응성 중합체에 관한 것이다.

##### 배경 기술

[0002] 근래, 액정 디스플레이는 가볍고 전력 소모가 적다는 장점을 지니고 있어서 브라운관을 대체할 수 있는 가장 경쟁력 있는 디스플레이로서 등장하고 있다. 특히 박막트랜지스터에 의해서 구동되는 박막트랜지스터 액정 디스플레이(TFT-LCD)는 개개의 화소를 독립적으로 구동시키기 때문에 액정의 응답속도가 매우 뛰어나 고화질의 동화상을 구현할 수 있으므로 현재 노트북 컴퓨터, 벽걸이형 TV 등에 점차 응용범위를 확장해 가고 있다.

[0003] 일반적인 칼라 박막트랜지스터-액정 디스플레이의 제조시에 유리기관 위에 박막트랜지스터 구동소자 및 ITO 투명전극을 적층하고 이어서 배향막을 적층하여 셀의 하부기관을 형성한다. 한쌍의 상하기관의 내표면에는 그 사이에 액정 재료를 주입하기 위해 실런트에 의해 스페이서가 형성되고, 유리기관들의 외부표면에는 편광필름이 취부되며, 최종적으로 이 한쌍의 기관들 사이에 액정 재료가 주입 및 경화되어 액정 디스플레이 셀이 제조된다.

[0004] 이러한 TFT-LCD에서 액정이 광스위치로서 사용될 수 있기 위해서는 디스플레이 셀의 가장 안쪽에 박막트랜지스터가 형성된 층 위에 액정이 일정 방향으로 초기 배향되어야만 하는데, 이를 위해 액정 배향막을 사용하고 있다.

[0005] 상기 배향막을 제조하는 방법으로서, 기관 상에 형성된 폴리이미드수지 등의 고분자 수지막을 천 등으로 일방향으로 문지르는 러빙처리, 또는 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)를 경사 증착하여 형성하는 방법이 알려져 있다. 상기 러빙처리를 이용하여 제조된 배향막의 경우, 러빙시 접촉에 의해 발생될 수 있는 불순물에 의한 오염과 정전기 발생에 따른 제품의 수율감소, 콘트라스트의 저하 등의 문제점이 있었다. 상기 경사 증착을 이용하는 방법의 경우에는 제조비용이 높아지고 대면적으로 형성하기가 곤란하여 대형 액정표시소자에는 부적당하다는 문제점이 있었다.

- [0006] 이를 해결하기 위해서 광조사에 의해 광중합을 일으켜서 고분자의 배열을 유도하여 액정을 배향시키는 광중합형 배향재를 이용한 닌-러빙 공정(non-rubbing process)에 의한 배향방법이 개발되었다. 이와 같은 닌-러빙 공정의 대표적인 예가 M. Schadt 등(Jpn. J. Appl. Phys., Vol 31, 1992, 2155), Dae S. Kang 등(미국특허 제 5,464,669호), Yuriy Reznikov(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, 1995, L1000)이 발표한 광중합에 의한 광배향이다. 광배향이란 선편광된 자외선에 의해서 고분자에 결합된 감광성 그룹이 광반응을 일으키고 이 과정에서 고분자의 주쇄가 일정 방향으로 배열을 하게 됨으로써 결국 액정이 배향되는 메카니즘을 말한다.
- [0007] 광중합성 배향막의 대표적인 재료로는 PVCN(poly(vinyl cinnamate))과 PVMC (poly(vinyl methoxycinnamate))와 같은 폴리신나메이트계의 폴리머가 주로 이용되었으나, 이러한 고분자는 광배향성은 매우 우수하지만 열적 안정성이 떨어진다는 문제가 있었다. 즉, 배향막의 열적 안정성은 고분자의 열적 안정성에 의존하는데 폴리비닐신나메이트계의 폴리머는 주쇄의 유리전이온도가 통상 100℃ 이하이기 때문에 배향막의 열적 안정성이 떨어진다는 단점이 있었다.
- [0008] 한편, 일본국 공개공보 평11-181127에는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등의 주쇄에 신남산기 등의 감광성기를 포함하는 측쇄를 갖는 고분자형 배향막 제조방법과 이에 의해 제조된 배향막이 개시되어 있으나, 고분자의 경우 이동도가 떨어지기 때문에 장시간 빛에 노출시켜도 원하는 만큼의 충분한 배향특성을 얻기 힘들다는 단점이 있었다. 이는 상기 고분자 내에 존재하는 감광기가 고분자의 주쇄에 속박되어 있기 때문에 조사되는 편광에 대하여 신속히 반응하기 어렵기 때문인데, 이에 따라 네트워크 폴리머가 되는데 장시간이 소요되기 때문에 공정효율이 떨어지며, 충분하지 않은 시간으로 배향처리를 끝내버리면 제작한 액정표시소자의 액정 배향이 불충분하여 이색비가 작고 콘트라스트가 열화된다는 문제점이 있었다.
- [0009] 한국공개특허 2006-0029068와 2004-0102862는 러빙공정 없이 코팅된 액정물질에 편광 UV를 조사함으로써 소정 방향으로 액정 배향방향을 결정하는 바에 대하여 개시하고 있다. 그러나 상기 특허와 같이 경화형 액정 물질에 편광 UV를 조사하여 액정을 배향시키는 경우, 액정의 경화가 배향 방향으로만 일어나기 때문에 충분히 경화되지 않아 표면 강도가 떨어지며, 외부 자극이나 열에 쉽게 변형이 일어나는 단점이 있다.
- [0010] 따라서 열적 안정성이 우수하며, 표면 강도 및 광반응 속도가 개선된 신규한 광반응성 중합체의 개발에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- [0011] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 열적안정성이 우수하고 광반응 속도가 개선된, 광반응성 중합체의 모노머로 이용할 수 있는 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 광반응성 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 광반응성 중합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 주쇄에 광활성 작용기를 포함하는 다중고리 화합물을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 다중고리 화합물을 모노머로 포함하는 개환 수소첨가 중합체를 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 주쇄에 환형 올레핀-비환형 올레핀을 포함하는 광반응성 중합체를 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 다중고리 화합물을 4족, 6족, 혹은 8족의 전이금속을 포함하는 전촉매, 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매 및 선택적으로 전촉매 금속의 활성을 증진 시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 원소를 포함하는 황산화제로 이루어지는 촉매 혼합물 존재하에, 분자량 크기를 조절할 수 있는 선형 알켄(linear alkene)을 첨가하여 10 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 중합시킨 후, 4족 혹은 8족 내지 10족의 전이금속을 포함하는 촉매를 이용하여 주쇄에 남아 있는 이중 결합에 수소 첨가를 실시하는 것을 특징으로 하는 다중고리 화합물을 모노머로 포함하는 개환 수소첨가 중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 환형 올레핀 모노머와 비환형 올레핀 모노머를 메탈로센 촉매를 이용하여 환형 단량체의 고리를 열지 않고 비환형 단량체와 공중합을 하는 단계를 포함하며, 상기 공중합은 메탈로센 촉매를 포함하는 전촉매, 알루미늄옥산을 포함하는 조촉매로 이루어지는 촉매 혼합물 존재 하에, 10 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서,

1~60bar의 중합 압력에서 수행하는 것을 특징으로 하는 주쇄에 환형 올레핀-비환형 올레핀을 포함하는 중합체의 제조 방법을 제공한다.

## 효 과

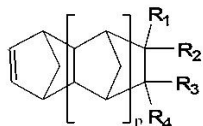
[0019] 본 발명에 따른 광반응성 중합체는 유리전이온도가 높은 다중고리 화합물을 주쇄로서 포함하기 때문에 열적 안정성이 우수하며, 주쇄의 유동성이 부가 중합체와 비교해서 상대적으로 크기 때문에, 광반응기가 고분자 주쇄 내에서 비교적 자유롭게 이동할 수 있어, 기존의 액정표시소자용 배향막 제조용 고분자 재료의 단점으로 지적되어오던 느린 광반응 속도라는 단점을 개선할 수 있다. 또한, 환형 올레핀-비환형 올레핀을 포함하는 광반응성 중합체의 경우, 비환형 올레핀 화합물을 주쇄에 도입함으로써 다중고리 화합물에서 개선할 수 없었던 표면 강도를 상승시킬 수 있다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명에 따른 광활성 작용기를 포함하는 다중고리 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

## 화학식 1



[0022]

상기 화학식 1에서,

[0023]

P는 0 내지 4의 정수이고,

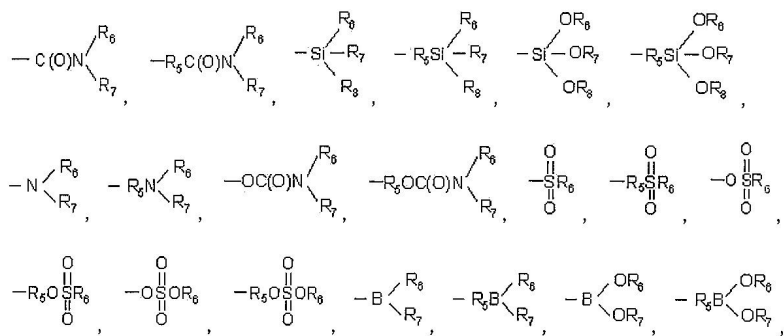
[0024]

[0025] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a, 1b, 및 1c 로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼이며, 나머지는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나 이상의 원소를 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 구성되는 그룹으로부터 선택되고,

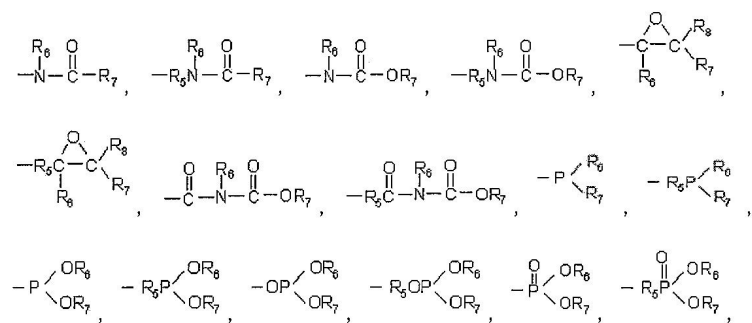
[0026] 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub> 는 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아니면 R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub>, 또는 R<sub>3</sub> 와 R<sub>4</sub> 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>2</sub> 가 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있고,

[0027] 상기 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 보다 구체적으로

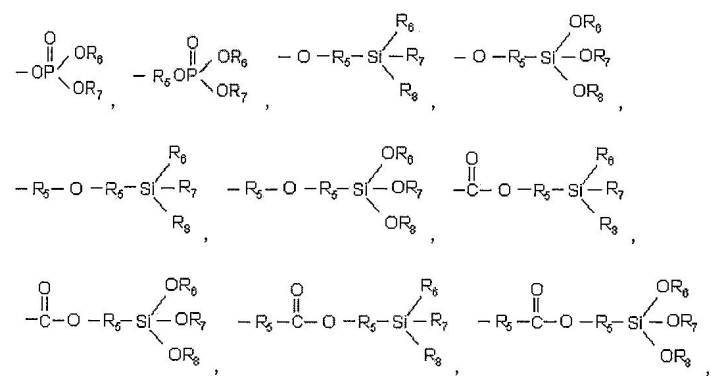
[0028] -OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OR<sub>6</sub>, -OC(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)R<sub>6</sub>, -OC(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)R<sub>6</sub>, -(R<sub>5</sub>O)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>(p는 1 내지 10의 정수), -(OR<sub>5</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>(p는 1 내지 10의 정수), -C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SR<sub>6</sub>, -SSR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SSR<sub>6</sub>, -S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>N=C=S, -N=C=S, -NCO, R<sub>5</sub>-NCO, -CN, -R<sub>5</sub>CN, -NNC(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>NNC(=S)R<sub>6</sub>, -NO<sub>2</sub>, -R<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>,



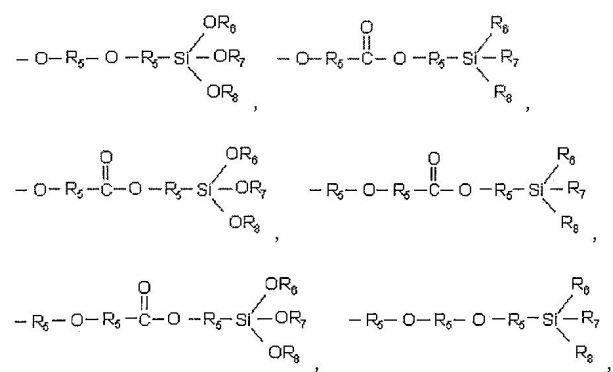
[0029]



[0030]

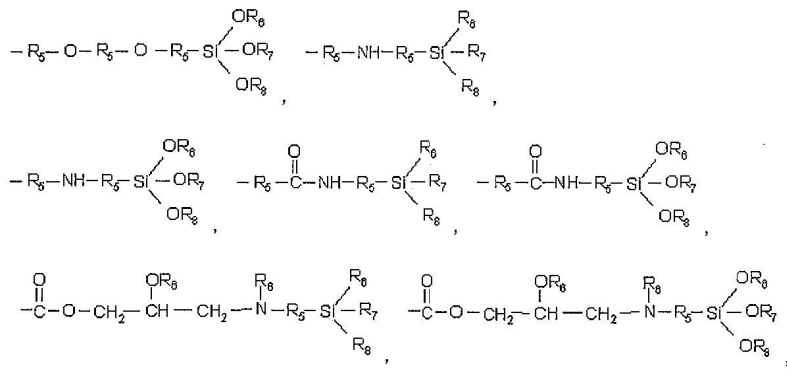


[0031]

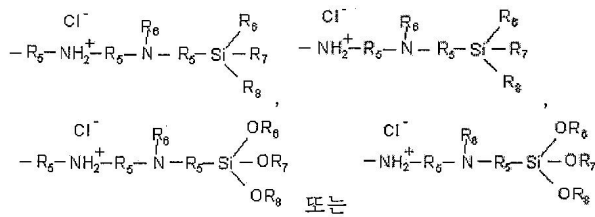
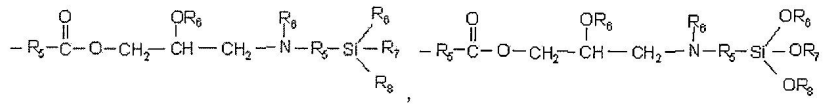


[0032]





[0033]



[0034]

이고,

[0035]

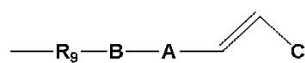
상기 작용기의 각각의  $R_5$  는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌이고,

[0036]

각각의  $R_6$ ,  $R_7$ , 및  $R_8$  은 각각 독립적으로, 수소; 할로겐; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐이고,

[0037]

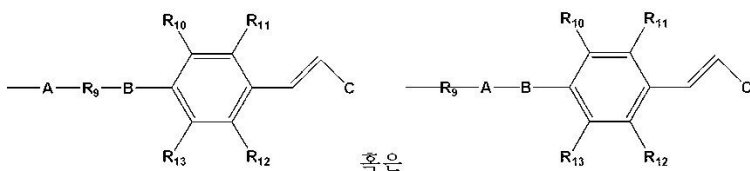
<화학식 1a>



[0038]

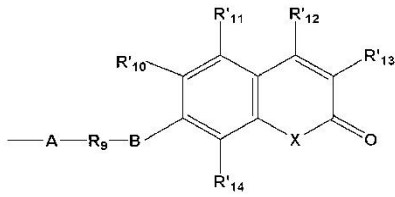
[0039]

<화학식 1b>



[0040]

[0041] <화학식 1c>



[0042]

[0043] 상기 화학식 1a, 1b, 및 1c 에서,

[0044] A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 카보닐, 카르복시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 또는 단순 결합이고;

[0045] B는 산소, 황, -NH-, 또는 단순 결합이며;

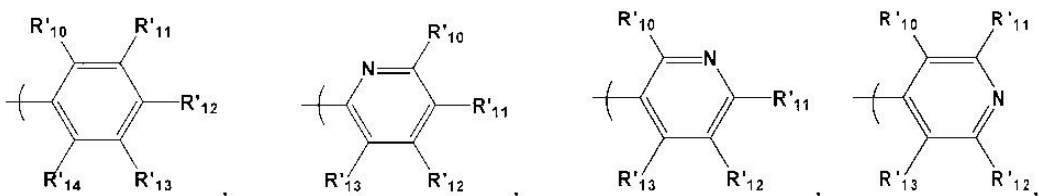
[0046] X는 산소 또는 황이고;

[0047] R9는 단순 결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐렌이며;

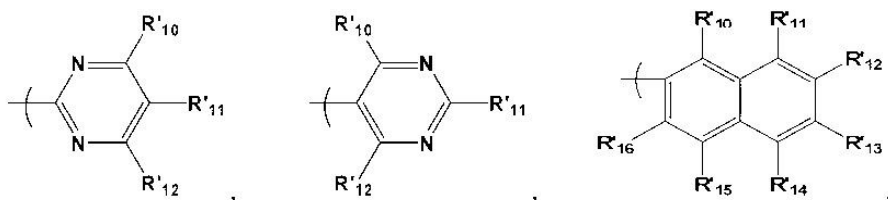
[0048] R10, R11, R12, 및 R13은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이고;

[0049] C는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 14족, 15족 또는 16족의 헤테로원소(S, O, N 등)가 포함된 탄소수 6 내지 40의 헤테로 아릴이고, 상기 아릴 또는 헤테로 아릴은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시로 치환되어 있다. 상기 C의 대표적인 예를 들면 아래 화학식 2의 예와 같으나 이에 한정된 것은 아니다.

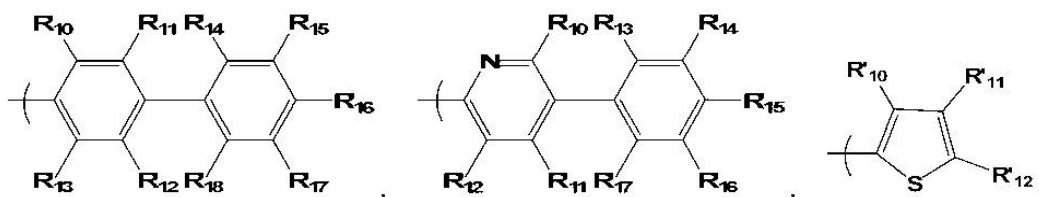
## 화학식 2



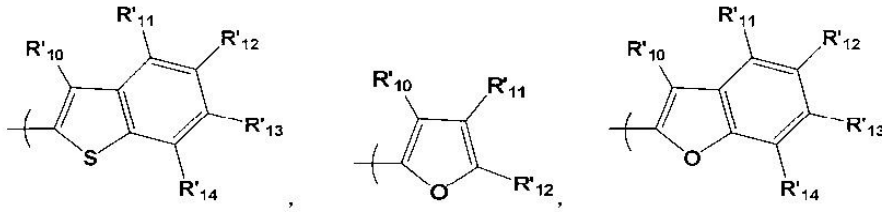
[0050]



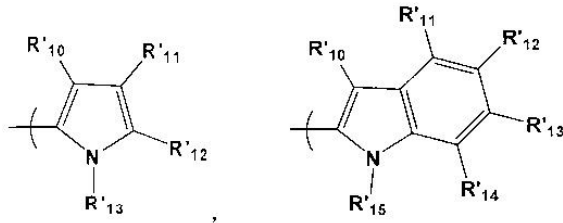
[0051]



[0052]



[0053]



[0054]

[0055] 상기 화학식 1c 및 2에서 R'10, R'11, R'12, R'13, R'14, R'15, R'16, R'17, 및 R'18 중 적어도 하나는 반드시 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시이거나 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시이고, 나머지는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴이다.

[0056]

본 발명에서는 UV lamp 앞에 편광판(polarizer)을 사용하여 편광된 UV를 배향막에 직접 조사하는 실험을 하였다. 이렇게 편광된 UV의 spectrum을 보면, 300nm 이하의 빛은 빛의 세기가 상당 부분 감소하고, 자외선과 가장 가까운 peak 중에서는 365nm부근의 peak가 가장 크게 나타난다. 한편, C가 알콕시기 또는 아릴옥시기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴인 고분자들의 UV 흡수는 C가 수소 또는 알킬기로 치환된 아릴인 고분자들에 비하여 red-shift되어 있다. 따라서 UV의 최대크기의 파장에 가까운 흡수 spectrum을 갖고 있는 이러한 고분자들이 다른 고분자들에 비하여 광반응이 빠르게 일어날 것으로 예상된다.

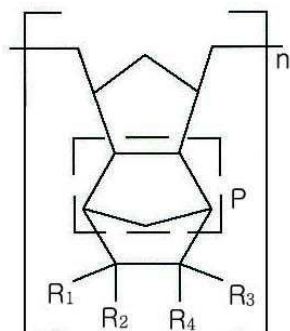
[0057]

또한 이렇게 C가 알콕시기 또는 아릴옥시기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴인 고분자들은 액정과과의 상용성 증대로 인하여 액정의 배향에 직접적으로 영향을 끼치게 되며 최종적으로 얻는 액정 위상차 필름의 품질에 절대적인 영향을 주게 된다.

[0058]

본 발명에 따른 다중고리 화합물을 주쇄에 모노머로 포함하는 개환 수소첨가 중합체(photoreactive ring-opened hydrogenated polymer)는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

### 화학식 3



[0059]

상기 화학식 3에서,

[0060]

n은 50 내지 5,000 이고,

[0061]

P, R1, R2, R3, 및 R4는 상기에서 정의한 바와 같다.

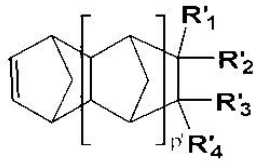
[0062]

또한 본 발명에 따른 다중고리 화합물을 모노머로 포함하는 개환 수소첨가 중합체는 하기 화학식 4로 표시되는

[0063]

다중고리 화합물 중 한 종 이상을 모노머로 더 포함할 수 있다:

#### 화학식 4



상기 화학식 4에서,

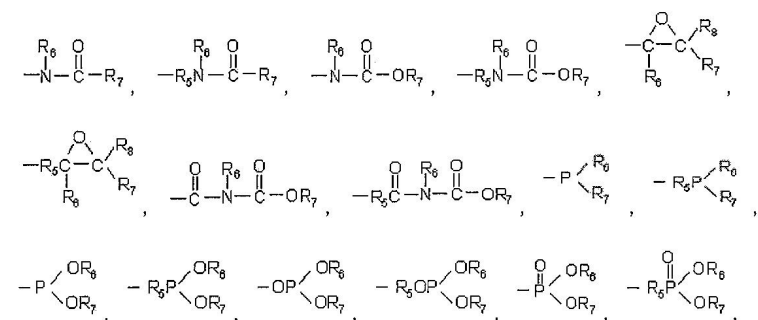
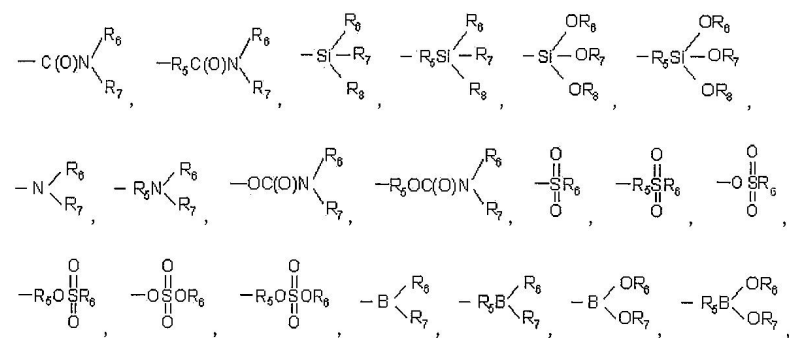
P'는 0 내지 4의 정수이고,

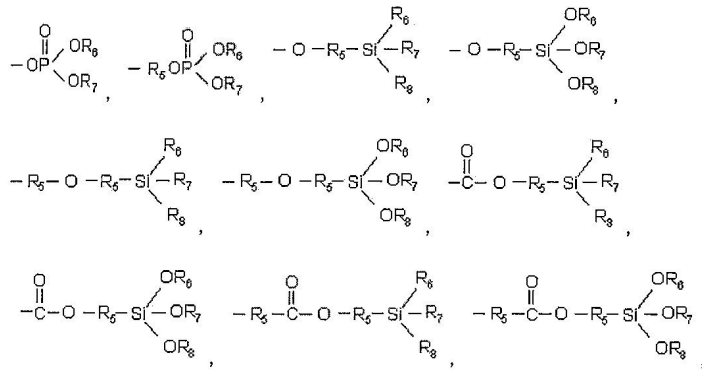
R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, 및 R'<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 수소; 할로겐; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나 이상의 원소를 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로 구성되는 그룹으로부터 선택되고,

상기 R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, 및 R'<sub>4</sub>는 수소, 할로겐, 또는 극성 작용기가 아니면 R'<sub>1</sub>과 R'<sub>2</sub>, 또는 R'<sub>3</sub>와 R'<sub>4</sub>가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R'<sub>1</sub> 또는 R'<sub>2</sub>가 R'<sub>3</sub> 및 R'<sub>4</sub> 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있고,

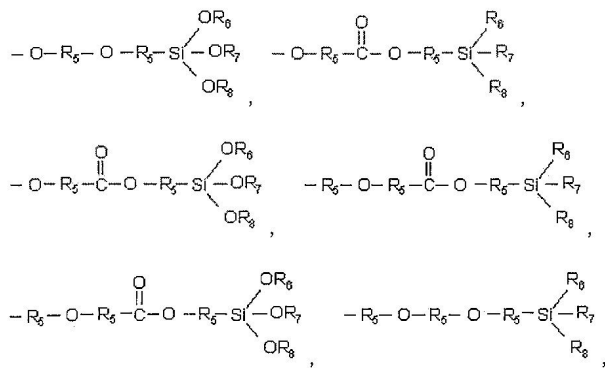
상기 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)의 예로는 이로써 한정되는 것은 아니지만, 보다 구체적으로

-OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OR<sub>6</sub>, -OC(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)R<sub>6</sub>, -OC(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)R<sub>6</sub>, -(R<sub>5</sub>O)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>(p는 1 내지 10의 정수), -(OR<sub>5</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>(p는 1 내지 10의 정수), -C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SR<sub>6</sub>, -SSR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SSR<sub>6</sub>, -S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>N=C=S, -N=C=S, -NCO, R<sub>5</sub>-NCO, -CN, -R<sub>5</sub>CN, -NNC(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>NNC(=S)R<sub>6</sub>, -NO<sub>2</sub>, -R<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>,

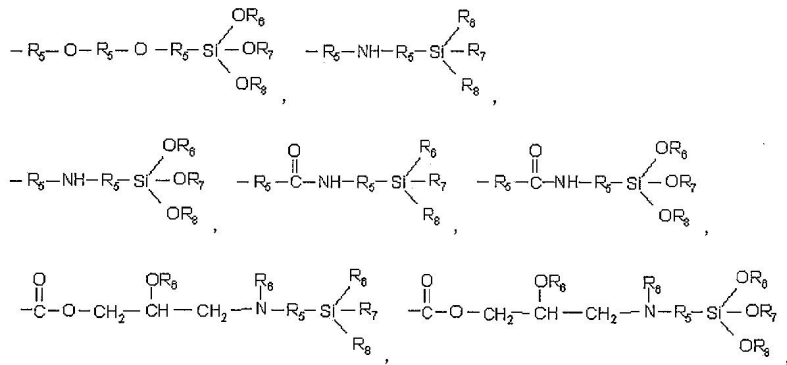




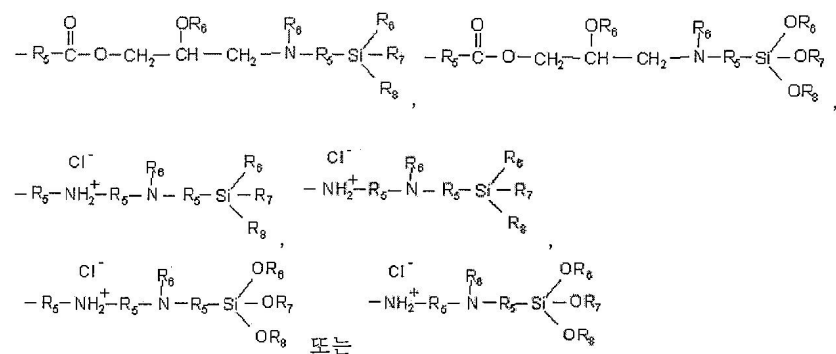
[0073]



[0074]



[0075]



[0076]

이고,

[0077]

상기 작용기의 각각의 R<sub>5</sub> 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬렌; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌이고,

[0078]

각각의 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, 및 R<sub>8</sub> 은 수소; 할로겐; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소

수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 싸클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아르알킬; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐이다.

[0079] 전술한 치환기의 정의를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0080] "알킬"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬기는 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 알킬기의 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 도데실, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 요오도메틸, 브로모메틸 등을 들 수 있다.

[0081] "알케닐"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐기는 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 알케닐기의 예로서 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 펜테닐, 5-헥세닐, 도데세닐 등을 들 수 있다.

[0082] "시클로알킬"은 5 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예컨대, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥세닐, 시클로헥세닐, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 데카하이드로나프탈레닐, 아다만틸, 노르보닐 (즉, 바이시클로 [2. 2. 1] 헵트-5-에닐) 등을 들 수 있다.

[0083] "아릴"은 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 아릴기의 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐 및 플루오레닐을 들 수 있다.

[0084] "알콕시아릴"은 상기 정의된 아릴기의 수소원자 1개 이상이 알콕시기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 알콕시아릴기의 예로서 메톡시페닐, 에톡시페닐, 프로톡시페닐, 부톡시페닐, 펜톡시페닐, 헥톡시페닐, 헵톡시페닐, 옥톡시페닐, 나녹시페닐, 메톡시바이페닐, 에톡시바이페닐, 프로톡시바이페닐, 메톡시나프탈레닐, 에톡시나프탈레닐, 프로톡시나프탈레닐, 메톡시안트라세닐, 에톡시안트라세닐, 프로톡시안트라세닐, 메톡시플루오레닐 등을 들 수 있다.

[0085] "아르아릴"은 상기 정의된 알킬기의 수소원자가 1개 이상이 아릴기로 치환되어 있는 것을 의미하며, 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 벤질, 벤즈하이드릴 및 트리틸 등을 들 수 있다.

[0086] "알킬닐"은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2개 내지 6개의 직쇄 또는 분지쇄의 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬닐기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알킬닐기는 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 에티닐 및 프로피닐 등을 들 수 있다.

[0087] "알킬렌"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄의 포화된 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬렌기는 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 알킬렌기의 예로서 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌 등을 들 수 있다.

[0088] "알케닐렌"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄의 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐렌기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 및/또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐렌기는 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0089] "시클로알킬렌"은 5 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예컨대, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌 등을 들 수 있다.

[0090] "아릴렌"은 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 아릴렌기의 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴렌기의 예로서 페닐렌 등 들 수 있다.



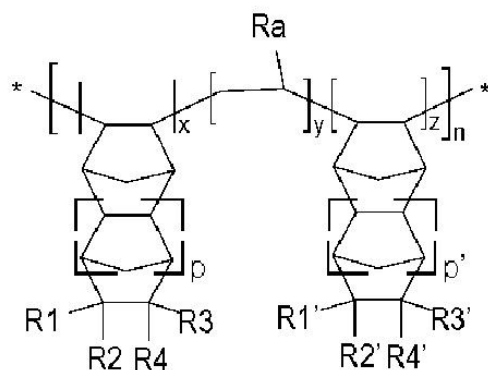
- [0091] "아르아킬렌"은 상기 정의된 알킬기의 수소원자가 1개 이상이 아릴기로 치환되어 있는 2가 부위를 의미하며, 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 벤질렌 등을 들 수 있다.
- [0092] "알킬닐렌"은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2개 내지 6개의 직쇄 또는 분지쇄의 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬닐렌기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알킬닐렌기는 1 이상의 할로젠 치환체에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 에틸닐렌 또는 프로피닐렌 등을 들 수 있다.
- [0093] "결합"은 일체의 치환기가 삽입되지 않은 단순한 결합으로만 연결된 부위를 말한다.
- [0094] 상기 광활성 작용기를 포함하는 다중고리 화합물 개환 수소첨가 중합체는 4족(예컨대, Ti, Zr, Hf), 6족(예컨대, Mo, W), 8족(예컨대, Ru, Os)의 전이금속을 포함하는 전촉매, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매 및 선택적으로 상기 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 활성화제(activator) 등으로 이루어지는 촉매 혼합물 존재하에, 분자량 크기를 조절할 수 있는 1-알켄, 2-알켄 등 선형 알켄(linear alkene)을 모노머 대비 1~100 mol% 첨가하여, 10 °C 내지 200 °C의 온도에서 중합한 후, 4족(예컨대, Ti, Zr) 혹은 8족 내지 10족(예컨대, Ru, Ni, Pd)의 전이금속을 포함하는 촉매를 모노머 대비 1 내지 30중량% 를 첨가하여 10 °C 내지 250 °C의 온도에서 주쇄에 남아 있는 이중 결합에 수소 첨가를 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0095] 상기 반응 온도가 10 °C 보다 작은 경우 중합 활성이 매우 낮아지는 문제가 생기고, 200 °C 보다 큰 경우 촉매가 분해 되는 문제가 생겨 바람직하지 않다. 상기 수소첨가 반응 온도가 10 °C 보다 작은 경우 수소첨가 반응의 활성이 매우 낮아지는 문제가 생기고, 250 °C 보다 큰 경우 촉매가 분해 되는 문제가 생겨 바람직하지 않다.
- [0096] 상기 촉매 혼합물은 4족(예컨대, Ti, Zr, Hf), 6족(예컨대, Mo, W), 8족(예컨대, Ru, Os)의 전이금속을 포함하는 전촉매 1 몰에 대해 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매를 1 내지 100,000 몰, 및 선택적으로 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 원소를 포함하는 활성화제(activator)를 전촉매 1 몰에 대해 1 내지 100몰을 포함한다.
- [0097] 상기 조촉매의 함량이 1 몰 보다 작은 경우 촉매 활성화가 이루어지지 않는 문제가 있고, 100,000 몰 보다 큰 경우 촉매 활성이 낮아지는 문제가 있어 바람직하지 않다. 상기 활성화제는 전촉매의 종류에 따라 필요하지 않을 수 있다. 활성화제의 함량이 1 몰보다 작은 경우 촉매 활성화가 이루어지지 않는 문제가 있고, 100몰 보다 큰 경우 분자량이 낮아지는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0098] 수소 첨가반응에 사용되는 4족(예컨대, Ti, Zr) 혹은 8족 내지 10족(예컨대, Ru, Ni, Pd)의 전이금속을 포함하는 촉매의 함량이 모노머 대비 1 중량%보다 작을 경우 수소첨가가 잘 이루어지지 않는 문제가 있고 30 중량%보다 큰 경우 폴리머가 변색되는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0099] 상기 4족(예컨대, Ti, Zr, Hf), 6족(예컨대, Mo, W), 8족(예컨대, Ru, Os)의 전이금속을 포함하는 전촉매는 루이스 산을 제공하는 조촉매에 의해 쉽게 떨어져서 중심 전이금속이 촉매 활성종으로 바뀔 수 있도록, 루이스 산-염기 반응에 쉽게 참여하여 중심 금속에서 떨어져 나가는 작용기를 가지고 있는  $TiCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $MoCl_5$  혹은  $RuCl_3$ 나  $ZrCl_4$ 와 같은 전이금속을 의미한다.
- [0100] 또한, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매는  $B(C_6F_5)_3$ 과 같은 보레인 또는 보레이트, 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(CH_3)Cl_2$ 와 같은 알킬알루미늄, 알킬알루미늄할라이드, 알루미늄할라이드를 이용할 수 있다. 혹은 알루미늄 대신에 리튬(lithium), 마그네슘(magnesium), 게르마늄(germanium), 납, 아연, 주석, 규소 등의 치환체를 이용할 수 있다. 이와 같이 루이스 염기와 쉽게 반응하여 전이금속의 빈자리를 만들며 또한 이와 같이 생성된 전이금속을 안정화시키기 위하여 전이금속 화합물과 약하게 배위 결합하는 화합물 혹은 이를 제공하는 화합물이다.
- [0101] 중합의 활성화제를 첨가할 수 있지만, 전촉매의 종류에 따라서는 필요하지 않을 수도 있다. 상기 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 원소를 포함하는 활성화제(activator)는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 벤질알코올, 페놀, 에틸메르캅탄(ethyl mercaptan), 2-클로로에탄올, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘(pyridine), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), t-부틸 퍼옥사이드(t-butyl peroxide) 등이 있다.
- [0102] 수소 첨가반응에 사용되는 4족(예컨대, Ti, Zr) 혹은 8족 내지 10족(예컨대, Ru, Ni, Pd)의 전이금속을 포함하는

촉매는 용매와 즉시 섞일 수 있는 균일(homogeneous)한 형태이거나, 상기 금속 촉매 착화합물을 미립자 지지체에 담지시킨 것이 있다. 상기 미립자 지지체는 실리카, 티타니아, 실리카/크로미아, 실리카/크로미아/티타니아, 실리카/알루미나, 알루미늄 포스페이트겔, 실란화된 실리카, 실리카 히드로겔, 몬트모릴로로나이트 클레이 또는 제올라이트인 것이 바람직하다.

[0103] 본 발명의 일 구현예에 따르면 4족, 6족, 8족의 전이금속 포함 전촉매와, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매 및 선택적으로 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 활성화제(activator) 등으로 이루어지는 촉매 혼합물을 제조한다. 추가적으로 분자량 크기를 조절할 수 있는 선형 알켄(linear alkene)을 첨가할 수 있다. 이후, 유기용매 및 상기 촉매 혼합물 존재하에 광활성 작용기를 포함하는 다중고리 화합물을 포함하는 단량체 용액을 개환중합 후 수소 첨가반응시킨다. 그러나, 촉매와 모노머 및 용매를 투여하는 순서에 제한이 있는 것은 아니다.

[0104] 본 발명에 따른 광반응성 중합체의 다른 실시예는 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 환형 올레핀-비환형 올레핀 중합체이다.

### 화학식 5



[0105]

[0106] 상기 화학식 5에서,

[0107] n은 중합체의 중합도로 50 내지 5000이며,

[0108] x로 표시되는 환형 올레핀의 반복단위 함유율은 0.1 내지 99.9 몰%이고,

[0109] y로 표시되는 선형 올레핀의 반복단위 함유율은 0.1 내지 99.9 몰%이고,

[0110] z로 표시되는 환형 올레핀의 반복 단위 함유율은 0.1 내지 99.9 몰%이며,

[0111] 비환형 올레핀과 환형 올레핀의 반복순서는 무순(random)이고,

[0112] P, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

[0113] Ra는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내며,

[0114] P', R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', 및 R<sub>4</sub>'는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.

[0115] "Ra에서의 탄화수소기"는 상기 정의된 알킬, 시클로알킬, 알킬렌, 시클로 알킬렌을 포함하며, 예를 들어 α-올레핀, 부타디엔, 및 펜타디엔 등을 들 수 있으며, 다른 치환기의 정의는 상기 광반응성 개환 수소첨가 중합체에서 설명한 바와 같다.

[0116] 이하, 배향막 형성에 사용되는 상기 중합체의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0117] 상기 광활성 작용기를 포함하는 환형 올레핀-비환형 올레핀 중합체는 메탈로센 촉매를 포함하는 전촉매, 알루미늄 옥산을 포함하는 조촉매로 이루어지는 촉매 혼합물 존재 하에, 10℃ 내지 200℃의 온도에서, 중합 압력은 1~60bar 에서 중합시키는 것을 특징으로 한다.

[0118] 상기 반응 온도가 10℃ 보다 작은 경우 중합 활성이 매우 낮아지는 문제가 생기고, 200 ℃ 보다 큰 경우 촉매가 분해 되는 문제가 생겨 바람직하지 않다.



- [0119] 상기 전촉매는 메탈로센 촉매가 바람직하고, 이러한 메탈로센 촉매는 rac-에틸렌-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-ethylene-bis-(1-indenyl)-zirconiumdichloride), 이소프로필렌-(9-플루오레닐)-시클로펜타디에닐-지르코늄디클로라이드(isopropylene-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirconiumdichloride), rac-디메틸실릴-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride), 페닐메틸-(9-플루오레닐)-시클로펜타디에닐-지르코늄디클로라이드(Phenylmethyl-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl zirconium dichloride), rac-디메틸저밀-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride), rac-페닐메틸실릴-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride), rac-페닐비닐실릴-비스-(1-인덴일)-지르코늄디클로라이드(rac-phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirconium dichloride)와 같은 메탈로센 촉매를 의미한다.
- [0120] 또한 상기 조촉매는 알루미늄산이 바람직하고, 이러한 알루미늄산은 메틸 알루미늄산, 에틸 알루미늄산, 이소부틸 알루미늄산, 부틸 알루미늄산 등이 있다.
- [0121] 상기 전이 금속 화합물(촉매 및 조촉매)을 미리 활성화시키는 것은 일반적으로 용액 내에서 이루어진다. 용액 상태의 알루미늄산의 농도는 일반적으로 1wt% 에서 포화 농도 까지이다. 메탈로센도 같은 농도로 사용할 수 있지만 알루미늄산 1mol당  $10^{-4}$  내지  $10^{-2}$  mol 을 사용하는 것이 좋다. 바람직한 미리 활성화 시키는 시간은 15 내지 60분이며, 이때의 온도는 15 내지 70℃이다. 또한 메탈로센 화합물은 일반적으로 전이 금속 기준으로 반응기 부피 1L당  $10^{-4}$  내지  $10^{-6}$  mol 을 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄산은 알루미늄(Al) 기준으로 반응부피 1L당  $10^{-4}$  mol을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 단량체들의 결합 비율(incorporation ratio)은 반응 온도, 반응 압력, 촉매 농도, 조 촉매 농도 등의 여러 중합조건에 따라 달라지게 된다. 상기 환형 단량체의 결합 비율은 10 내지 80mol%가 바람직하다.
- [0122] 본 발명에 따른 광반응성 중합체는 이의 용액을 투명전극을 구비한 기판상에 도포하고, 용매를 제거하여 막을 형성한 후에 소정방향으로 편광된 편광자외선을 조사하여 막의 표면에 이방성을 부여함으로써 액정표시소자용 배향막제조에 이용할 수 있다.
- [0123] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0124] 또한, 이하의 실시예에서 공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 쉐렌크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 사용하여 실시하였다. 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 브루커 300 스펙트로미터(Bruker 300 spectrometer)를 사용하여 얻었으며, 이때  $^1\text{H}$  NMR은 300 MHz에서 그리고  $^{13}\text{C}$  NMR은 75 MHz에서 각각 측정하였다. 개환 수소첨가 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하였다
- [0125] 톨루엔은 칼륨/벤조페논(potassium/benzophenone)에서 증류하여 정제하였으며, 디클로로메탄은  $\text{CaH}_2$ 에서 증류 정제되었다.
- [0126] <다중고리 화합물을 포함하는 광반응성 개환 수소첨가 중합체의 제조>
- [0127] 실시예 1 : 5-노보넨-2-메틸-4'-메톡시신나메이트 개환 수소첨가 중합체 (ring-opened hydrogenated polymer)의 합성
- [0128] (1) 5-노보넨-2-메탄올의 합성
- [0129] 2L 고압반응기에 DCPD (dicyclopentadiene, 알드리치, 397g, 3mol), 아틸알코올(알드리치, 331 g, 5.7mol)을 넣은 후 온도를 210 ℃까지 올렸다. 300 rpm로 교반하면서 1 시간 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류 장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류를 2차에 걸쳐서 실시하여 56 ℃에서 생성물을 얻었다. (수율: 52 %).
- [0130]  $^1\text{H}$ -NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  6.17 ~ 5.91 (m, 2H), 3.71 ~ 3.19 (m, 2H), 2.91 ~ 2.75 (m, 2H), 2.38 (m, 1H), 1.83 (m, 1H), 1.60 ~ 1.12 (m, 2H), 0.52 (m, 1H )
- [0131] (2) 5-노보넨-2-메탄올의 개환중합(ring opening metathesis polymerization) 및 수소 첨가 반응(hydrogenation)
- [0132] Ar 분위기 하에서 250ml Schlenk flask에 상기 (1)에서 합성한 5-노보넨-2-메탄올 6.20g (50mmol)을 넣은 후

용매로 정제된 톨루엔 34 g을 투입하였다. 이 플라스크를 중합 온도인 80℃로 유지한 상태에서 조촉매인 triethyl aluminum(TEA)을 11.4mg (1.0mmol)을 먼저 투입하였다. 이어서 텅스텐 헥사클로라이드 (WC1<sub>6</sub>)와 에탄올이 1:3 비율로 섞여 있는 0.01M(mol/L) 톨루엔 용액 1ml (WC1<sub>6</sub> 0.01mmol, 에탄올 0.03mmol)을 플라스크에 첨가하였다. 마지막으로 분자량 조절제인 1-octene 0.84g (7.5mmol)을 플라스크에 첨가한 후 18시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 중합액에 중합 정지제인 ethyl vinyl ether를 소량 떨어 뜨리고 5분간 교반시켰다.

[0133] 위 중합액을 300mL 고압반응기에 이송시킨 다음, triethyl aluminum(TEA) 0.06 ml을 첨가하였다. 이어서 grace raney Nickel(slurry phase in water) 0.50g 을 첨가한 후 수소 압력을 80 atm로 유지해주면서 2시간 동안 150 ℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응이 다 끝난 후, 중합액을 Acetone에 떨어뜨려 침전을 잡고 이를 여과하여 70℃ 진공오븐에서 15시간 동안 건조하였다. 5-노보넨-2-메탄올의 개환 수소 첨가 중합체(ring-opened hydrogenated polymer) 5.62 g을 얻었다(수율 = 90.6 %, Mw=69,900, Mw/Mn=4.92).

[0134] (3) 4-메톡시 시나모일 클로라이드의 합성

[0135] 250ml 둥근 플라스크에 4-메톡시 벤조익산(4-methoxy benzoic acid) 25g(166.5 mmol)과 SOCl<sub>2</sub> 69.35g(582.8 mmol)을 넣은 후 상온에서 18시간 교반하였다. 반응이 끝난 뒤 감압을 가하여 과량의 SOCl<sub>2</sub>를 제거한 다음, 반응물을 톨루엔 150ml로 희석한 다음 NaHCO<sub>3</sub> 용액(100ml × 3)로 중화하였다. 중화한 톨루엔 용액을 MgSO<sub>4</sub>로 물을 제거하고 감압하에서 용매를 제거하여 흰색의 고체인 4-메톡시 시나모일 클로라이드(4-methoxy cinnamoyl chloride) 31.1g을 얻었다(수율 = 95 %).

[0136] (4) 5-노보넨-2-메틸-4'-메톡시신나메이트 개환 수소첨가 중합체 (ring-opened hydrogenated polymer)의 합성

[0137] 250ml 2-neck flask 에 상기 (2)에서 합성한 5-노보넨-2-메탄올의 개환 수소 첨가 중합체 (15g, 0.121mol), 트리에틸아민 (알드리치, 61.2g, 0.605mol), THF 50ml 를 넣은 후 0℃ ice-water bath 에서 교반하였다. 상기 (3)에서 합성한 4-메톡시 시나모일 클로라이드 (22.1g, 0.133mol)를 60ml THF 에 녹인후 첨가 플라스크 (additional flask) 를 사용하여 천천히 넣어주었다. 10분후 반응물을 상온으로 올린후 18시간 더 교반시켜주었다. 에틸 아세테이트로 용액을 묽히고 분액깔대기로 옮긴 다음 물과 NaHCO<sub>3</sub>로 여러 번 씻어준 후 반응액을 Acetone에 떨어뜨려 침전을 잡고 이를 여과하여 70℃ 진공오븐에서 15시간 동안 건조하였다. (수율 : 94%)

[0138] 실시예 2 : 5-노보넨-2-(4'-히드록시-4-메톡시찰콘)에스테르 개환 수소첨가 중합체 (ring-opened hydrogenated polymer)의 합성

[0139] (1) 5-노보넨-2-카르복시산(5-norbornene-2-carboxylic acid)의 개환 수소 첨가 중합체의 합성

[0140] Ar 분위기 하에서 250ml Schlenk flask에 5-노보넨-2-카르복시산 11.0g (79.64mmol)을 넣은 후 용매로 정제된 톨루엔 55 g을 투입하였다. 이 플라스크를 중합 온도인 80℃로 유지한 상태에서 조촉매인 triethyl aluminum(TEA)을 18.2mg (1.6mmol)을 먼저 투입하였다. 이어서 텅스텐 헥사클로라이드 (WC1<sub>6</sub>)와 에탄올이 1:3 비율로 섞여 있는 0.01M(mol/L) 톨루엔 용액 1.6ml (WC1<sub>6</sub> 0.016mmol, 에탄올 0.048mmol)을 플라스크에 첨가하였다. 마지막으로 분자량 조절제인 1-octene을 1.34g (11.95mmol)을 플라스크에 첨가한 후 18시간 동안 80 ℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 중합액에 중합 정지제인 ethyl vinyl ether를 소량 떨어 뜨리고 5분간 교반시켰다.

[0141] 위 중합액을 300mL 고압반응기에 이송시킨 다음, triethyl aluminum(TEA) 0.38 ml을 첨가하였다. 이어서 grace raney Nickel(slurry phase in water) 3.20g 을 첨가한 후 수소 압력을 80 atm로 유지해주면서 2시간 동안 150 ℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응이 다 끝난 후, 중합액을 Acetone에 떨어뜨려 침전을 잡고 이를 여과하여 70℃ 진공오븐에서 15시간 동안 건조하였다. 5-노보넨-2-카르복시산의 개환 수소 첨가 중합체(ring-opened hydrogenated polymer) 10.1 g을 얻었다.(수율 = 92 %, Mw=71,500, Mw/Mn=4.51)

[0142] (2) 5-노보넨-2-(4'-히드록시-4-메톡시찰콘)에스테르 개환 수소첨가 중합체의 합성

[0143] 250ml 2-구 플라스크에 상기 (1)에서 합성한 5-노보넨-2-카르복시산의 개환 수소 첨가 중합체(ring-opened hydrogenated polymer) 10.1g, (71.55mmol), 4'-히드록시-4-메톡시찰콘(4'-hydroxy-4-methoxychalcone) 16.52g (65.0mmol), EDC (N-ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride) 19.9g (알드리치, 104.2mmol), HOBT (1-Hydroxybenzotriazole hydrate) 13.2g (알드리치, 97.52mmol)를 순서대로 넣고 DMF 100ml

에 녹였다. 0℃로 온도를 낮춘 후 트리에틸아민 (알드리치, 45ml, 325mmol) 을 천천히 떨어뜨렸다. 상온으로 올린 후 하룻밤 후 반응이 종료되면 다량의 에틸 아세테이트로 추출하였다. NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O로 씻어주고 반응액을 아세톤(acetone)에 떨어뜨려 침전을 잡고 이를 여과하여 70℃ 진공오븐에서 15시간 동안 건조하였다. 5-노보넨-2-(4'-히드록시-4-메톡시칼론) 에스테르의 개환 수소 첨가 중합체(ring-opened hydrogenated polymer) 9.4 g을 얻었다(수율 = 93 %).

[0144] 실시예 3 : 5-노보넨-2-(7-히드록시-6-메톡시 쿠마린)에스테르 개환 수소첨가 중합체(ring-opened hydrogenated polymer)의 합성

[0145] 250ml 2-구 플라스크에 상기 실시예 2의 (1)에서 합성한 5-노보넨-2-카르복시산의 개환 수소 첨가 중합체(ring-opened hydrogenated polymer) 10.1g, (71.55mmol), 7-히드록시-6-메톡시쿠마린(7-hydroxy-6-methoxycoumarin) 12.49g (알드리치, 65.0mmol), EDC (*N*-ethyl-*N'*-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride) 19.9g (알드리치, 104.2mmol), HOBT (1-Hydroxybenzotriazole hydrate) 13.2g (알드리치, 97.52mmol) 를 순서대로 넣고 DMF 100ml 에 녹였다. 0℃ 로 온도를 낮춘 후 트리에틸아민 (알드리치, 45ml, 325mmol) 을 천천히 떨어뜨렸다. 상온으로 올린 후 하룻밤 후 반응이 종료되면 다량의 에틸 아세테이트로 추출하였다. NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O로 씻어주고 반응액을 아세톤(acetone)에 떨어뜨려 침전을 잡고 이를 여과하여 70℃ 진공오븐에서 15시간 동안 건조하여었다. 5-노보넨-2-(7-히드록시-6-메톡시 쿠마린)에스테르의 개환 수소 첨가 중합체(ring-opened hydrogenated polymer) 9.4 g을 얻었다(수율 = 93 %).

[0146] 실시예 4: 4-프로폭시(4-propoxy) 시나모일기가 도입된 개환 수소첨가 중합체의 합성

[0147] (1) METCD의 개환중합 및 수소 첨가반응

[0148] 250ml 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 모노머로 8-메톡시-카르보닐 테트라시클로[4, 4, 0, 12,5, 17,10 ]도데-3-엔 (METCD) 13.2 g (0.1mol) 과 1-octene 1.1 g (10 mmol) 및 용매로 정제된 톨루엔 60 ml를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 1 ml에 녹인 0.02mmol 의 WCl<sub>6</sub> 과 0.14mmol 의 Triethylaluminum 을 넣고 80℃ 에서 18시간 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 아세톤에 투입하여 개환 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 개환 중합체를 진공오븐에서 70 ℃로 24 시간 동안 건조하여 METCD 개환 중합체 11.8 g을 얻었다 (수율 : 90 %).

[0149] 300ml 고압반응기에 상기에 합성한 METCD 개환 중합체 15g 과 용매로 톨루엔 150ml 를 투입하였다. 이 반응기에 촉매로 [RuHCl(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 70ppm 을 넣고, 수소압력 10Mpa을 가하고 165℃에서 4시간 교반하여 수소화 반응을 시켰다. 반응 완료 후 수소압력을 제거하고, 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 개환 수소첨가 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 70 ℃로 24 시간 동안 건조하여 개환 수소첨가 중합체를 얻었다. (수소화율 : 99.7 %, Mw=76,800, Mw/Mn=4.38)

[0150] (2) METCD 개환 수소첨가 중합체의 환원 반응

[0151] 250 ml 2구 플라스크에 상기 (1)에서 합성한 METCD 개환 수소첨가 중합체 (22g, 0.1mol), 및 THF 100ml를 넣은 후 0℃ 얼음물 수조(ice-water bath)에서 교반하였다. 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH<sub>4</sub>) (알드리치, 4.2g, 0.11mol) 를 10ml THF 에 녹인후 첨가 플라스크(additional flask)를 사용하여 상기 반응물에 천천히 넣어주었다. 2시간 후 반응물을 상온으로 올린 후 3시간 더 교반시켜 주었다. 반응 용액을 다량의 에탄올에 침전시켜 METCD의 에스테르 작용기가 알코올로 환원된 개환 수소첨가 중합체(TCD-CH<sub>2</sub>OH 의 개환 수소첨가 중합체)를 15.4g 얻을 수 있었다. (수율 : 70%)

[0152] (3) 4-프로폭시(4-propoxy) 시나모일기가 도입된 개환 수소첨가 중합체의 합성(TCD-CH<sub>2</sub>OH 개환 수소첨가 중합체의 에스테르화 반응)

[0153] 250ml 2구 플라스크에 상기 (2)에서 합성한 TCD-CH<sub>2</sub>OH 개환 수소첨가 중합체 (2.3g, 12.1mmol), 4-프로폭시 시나믹 엑시드 (2.49g, 12.1mmol), EDC[1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보이미드 하이드로클로라이드] (알드리치, 3.7g, 19.4mmol) 및 HOBT (1-히드록시벤조트리아졸 하이드레이트) (알드리치, 2.45g, 18.2mmol)를 넣고 DMF 100ml 에 녹였다. 이 반응 용액에 트리에틸아민 (알드리치, 75ml, 0.605mol) 을 천천히 떨어뜨렸다. 3 시간 교반한 후 반응이 종료되면 반응용액을 다량의 아세톤에 침전시켜 4-프로폭시 시나모일기가 도입된 개환 수소첨가 중합체를 얻을 수 있었다. (수율 : 97%)

[0154] 제조예 1: 5-노보넨-2-메틸-4'-메톡시신나메이트 개환 수소첨가 중합체를 이용한 배향막의 제조

[0155] 상기 실시예 1에서 합성한 5-노보넨-2-메틸-4'-메톡시신나메이트 개환 수소첨가 중합체를 c-펜타논 (c-pentanone) 용매에 2 중량%의 농도로 용해하고, 두께 80 마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (상품명: SH71, 한국의 SKC사 제조) 기판상에, 건조 후 두께가 1000Å 되도록 물 코팅 방법으로 코팅하였다. 그 후, 80 °C 오븐에서 3 분간 가열하여 코팅막 내부의 용매를 제거하여 코팅막을 형성하였다.

[0156] 노광은 200mW/cm<sup>2</sup> 세기의 고압 수은등을 광원으로 하고, Moxtek 사의 와이어-그리드(Wire-grid) 폴라라이저를 이용하여 필름의 진행 방향과 수직하게 편광된 UV가 나오도록 하여 코팅된 막에 5초간 조사하여 배향을 부여하여 배향막을 형성하였다.

[0157] 그 후, 자외선 중합성 시아노 비페닐 아크릴레이트 95.0중량%와 광개시제로 이가큐어907 (스위스의 Ciba-Geigy사 제조) 5.0 중량%이 혼합된 고형분을 액정용액 100 중량부당 액정합량이 25 중량부가 되도록 톨루엔에 용해시켜 중합가능한 반응성 액정 용액을 제조하였다.

[0158] 제조된 액정용액을 물 코팅방법에 의해 상기 형성된 광배향막 위에 건조 후의 두께가 1μm이 되도록 코팅한 후, 80°C로 2분간 건조하여 액정 분자가 배향되도록 하였다. 배향된 액정 필름은 200mW/cm<sup>2</sup> 세기의 고압 수은등을 광원으로 하는 비편광 UV를 조사하여 액정의 배향 상태를 고정화 시켜 위상차 필름을 제조하였다.

[0159] 상기 제조된 위상차 필름에 대한 배향성은 편광판 사이의 빛샘을 트랜스미턴스(transmittance)로 측정하여 비교하고, 정량적인 위상차 값은 Axoscan (Axomatrix사 제조)를 사용하여 측정하였다.

[0160] 제조예 2: 5-노보넨-2-(7-히드록시-6-메톡시 쿠마린)에스테르 개환 수소첨가 중합체를 이용한 배향막의 제조

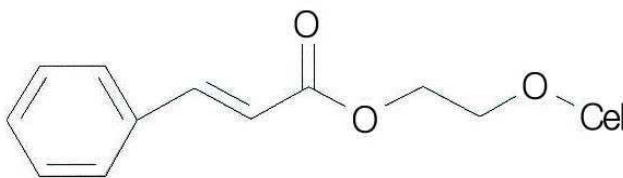
[0161] 실시예 1에서 제조된 중합체 대신 실시예 3에서 제조된 5-노보넨-2-(7-히드록시-6-메톡시 쿠마린)에스테르 개환 수소 첨가 중합체를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 위상차 필름을 제조하였다.

[0162] 제조예 3: 4-프로폭시(4-propoxy) 시나모일기가 도입된 개환 수소첨가 중합체를 이용한 배향막의 제조

[0163] 실시예 1에서 제조된 중합체 대신 실시예 4에서 제조된 4-프로폭시(4-propoxy) 시나모일기가 도입된 개환 수소 첨가 중합체를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 위상차 필름을 제조하였다.

[0164] 비교예 1

[0165] 제조예 1에서 사용한 5-노보넨-2-메틸-4-메톡시신나메이트 개환 수소 첨가 중합체 대신 하기 화학식의 화합물을 이용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 배향막을 제조하였다.

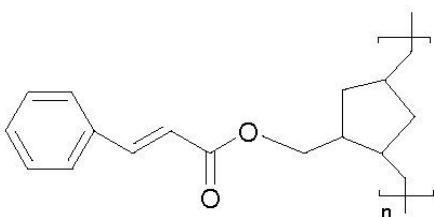


[0166]

[0167] Cel = 셀룰로스

[0168] 비교예 2

[0169] 제조예 1에서 사용한 5-노보넨-2-메틸-4-메톡시신나메이트 개환 수소 첨가 중합체 대신 메톡시 치환체가 없는 하기 화학식의 5-노보넨-2-메틸-신나메이트 개환 수소첨가 중합체를 이용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 배향막을 제조하였다.



[0170]

[0171] 시험예 1

[0172] 광반응성 평가 - FT-IR 스펙트럼

[0173] 배향막의 광반응성은, 제조예 1 내지 3에서 제조된 액정 배향막의 FT-IR 스펙트럼을 관찰하여 노광 ( $20 \text{ mW/cm}^2$ 의 세기를 갖는 수은 램프를 이용) 함에 따라 중합체의 상기 화학식 1a 내지 1c 중 C=C 결합의 스트레칭 모드의 세기가 초기값의 절반이 될 때까지의 시간( $t_{1/2}$ )과 에너지로 환산한 값( $E_{1/2} = 20 \text{ mW/cm}^2 \times t_{1/2}$ )을 기준으로 비교 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0174]  $t_{1/2}$ 을 비교해 보면 제조예 1 내지 3의 경우가 비교예 1보다 약 1/10 이상 단축됨을 알 수 있고, 이로써 본 발명의 액정 배향막의 광반응속도가 우수함을 확인할 수 있었다.

표 1

	$T_{1/2}$ (분)	$E_{1/2}$ ( $\text{J/cm}^2$ )
제조예 1	0.9	1.1
제조예 2	1.0	1.2
제조예 3	0.8	1.0
비교예 1	9.3	11.2

[0175]

[0176] 시험예 2

[0177] 배향성 평가(빛샘정도 평가)

[0178] 배향막의 배향성은 제조예 1 및 비교예 2에서 제조된 액정 위상차 필름을 수직으로 배치된 두개의 편광자 사이에서 편광 현미경으로 관찰하였으며, 그 결과를 투과도(Transmittance)로 도 1에 나타내었다. 즉, 투과도는 두께 80 마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(상품명: SH71, 한국의 SKC사 제조)를 기준으로, 수직으로 배치된 편광자 사이에서 제조예 1 및 비교예 2에서 제조된 액정 위상차 필름을 넣고 입사된 빛이 편광판과 위상차 필름을 통과하여 어느 정도 투과하는지를 편광현미경으로 관찰하여 빛샘정도를 측정하여 도 1에 나타내었다. 도 1에서 보듯이, 본 발명에 의한 제조예 1의 위상차 필름은 입사된 빛의 파장에 상관없이 액정의 배향방향이 균일하였으나, 비교예 2의 배향막을 적용할 경우 배향력이 저하되게 되고 결국 액정의 배향방향이 흔들리는 것을 확인할 수 있었다.

[0179] <환형 올레핀-비환형 올레핀 공중합체 화합물을 포함하는 광활성 중합체의 제조>

[0180] 실시예 5: 5-노보넨-2-메틸-(4-메톡시 신나메이트)/에틸렌 공중합체의 합성

[0181] (1) 5-노보넨-2-메탄올의 protection

[0182] Ice bath 하에서 건조시킨 250ml 회분식 반응기에 TiBAL 29.75g(Triisobutyl aluminium, 0.15mol)을 넣고 교반하며 5-노보넨-2-메탄올 12.42g(0.1mol) 을 서서히 첨가하고 20분간 교반하였다.

[0183] (2) Protection 된 5-노보넨-2-메탄올과 에틸렌의 공중합체 합성

[0184] 건조시킨 250ml 회분식 반응기를 Ar 분위기로 준비한 후에 protection된 5-노보넨-2-메탄올 용액 7.92g(30mmol)을 투입하고 정제된 톨루엔 50ml을 투입하였다. 반응기 온도를 70℃까지 상승시킨 후, 촉매로 0.3  $\mu\text{mol}$  의 이소프로필렌-(9-플루오렌일)-시클로펜타디에닐-지르코늄 디클로라이드 (isopropylene-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirconium dichloride) 와 조촉매로 1.2mmol의 MAO 를 투입한 후 에틸렌 압력을 75psi 로 유지시키면서 20분 동안 중합을 실시하였다. 이후에 과압의 에틸렌을 제거하고, 반응용액을 다량의 메탄올/염산수 용액(부피비 1/1) 에 떨어뜨려 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 70℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-메탄올/에틸렌 공중합체를 얻었다. (수율 : 56.8%, Mw=74363, PDI=1.73)

[0185] (3) 시클로올레핀 공중합체의 modification(5-노보넨-2-메틸-(4-메톡시 신나메이트)/에틸렌 공중합체의 합성)

[0186] 250ml 2구 플라스크에 상기 (2)에서 중합한 5-노보넨-2-메탄올/에틸렌 공중합체 (18.4g, 0.121mol), 4-메톡시



시나믹 엑시드 (알드리치, 21.5g, 0.121mol), EDC [1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보이미드 하이드로클로라이드](알드리치, 37g, 0.194mol) 및 HOBt (1-히드록시벤조트리아졸 하이드레이트) (알드리치, 24.5g, 0.182mol)를 넣고 DMF 100ml 에 녹인다. 0℃로 온도를 낮춘 후 트리에틸아민 (알드리치, 75ml, 0.605mol)을 천천히 떨어뜨려준다. 상온으로 올린 후 3 시간 후 반응이 종료되면 이후 반응용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 중합체를 침전시키고 이를 걸러내어 4-메톡시 시나모일 작용기가 도입된 5-노보넨-2-메틸-(4-메톡시 신나메이트)/에틸렌 공중합체를 얻을 수 있었다. (수율 : 90.5%)

[0187] 실시예 6: 5-노보넨-2-(4'-하이드록시-4-메톡시 찰콘) 에스터/에틸렌 공중합체의 합성

[0188] (1) 5-노보넨-2-카르복실산의 protection

[0189] Ice bath 하에서 건조시킨 250ml 회분식 반응기에 TiBAL 69.42g(Triisobutyl aluminium, 0.35mol)을 넣고 교반하며 5-노보넨-2-카르복실산 13.8g(Aldrich, 0.1mol) 을 서서히 첨가하고 20분간 교반하였다.

[0190] (2) Protection 된 5-노보넨-2-카르복실산과 에틸렌의 공중합체 합성

[0191] 건조시킨 250ml 회분식 반응기를 Ar 분위기로 준비한 후에 protection된 5-노보넨-2-카르복실산 용액 8.35g(30mmol)을 투입하고 정제된 톨루엔 50ml을 투입하였다. 반응기 온도를 70℃까지 상승시킨 후, 촉매로 0.3  $\mu$ mol 의 이소프로필렌-(9-플루오레닐)-시클로펜타디에닐-지르코늄 디클로라이드 (isopropylene-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirconium dichloride) 와 조촉매로 1.2mmol 의 MAO 를 투입한 후 에틸렌 압력을 75psi 로 유지시키면서 20분 동안 중합을 실시하였다. 이후에 과압의 에틸렌을 제거하고, 반응용액을 다량의 메탄올/염산 수용액(부피비 1/1) 에 떨어뜨려 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 70℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카르복실산/에틸렌 공중합체를 얻었다. (수율 : 22.7%, Mw=65543, PDI=1.65)

[0192] (3) 시클로올레핀 공중합체의 modification (5-노보넨-2-(4'-하이드록시-4-메톡시 찰콘) 에스터/에틸렌 공중합체의 합성)

[0193] 250ml 2-구 플라스크에 상기 (2)에서 중합한 5-노보넨-2-카르복실산/에틸렌 공중합체 (13.2g, 79.64mmol), 4'-하이드록시-4-메톡시 찰콘 (알드리치, 18.4g, 72.4mmol), EDC (알드리치, 22.2g, 115.84mmol) 및 HOBt (알드리치, 14.7g, 108.6mmol) 를 넣고 DMF 100ml 에 녹였다. 0℃로 온도를 낮춘 후 트리에틸아민(알드리치, 50ml, 362mmol)을 천천히 떨어뜨려주었다. 상온으로 올린후 3 시간 후 반응이 종료되면 이후 반응용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 중합체를 침전시키고 이를 걸러내어 1-(3-메톡시 페닐)-3-(2-하이드록시 페닐)-2-프로페논 작용기가 도입된 5-노보넨-2-(4'-하이드록시-4-메톡시 찰콘)에스터/에틸렌 공중합체를 얻을 수 있었다. (수율 : 82.5%)

[0194] 실시예 7: 시클로올레핀 공중합체의 modification : 5-노보넨-2-(7-하이드록시 6-메톡시 쿠마린)에스터/에틸렌 공중합체의 합성

[0195] 250ml 2-구 플라스크에 상기 실시예 6의 (2)에서 중합한 5-노보넨-2-카르복실산/에틸렌 공중합체 (13.2g, 79.64mmol), 7-하이드록시 6-메톡시 쿠마린(알드리치, 13.0 g, 72.4mmol), EDC (알드리치, 22.2g, 115.84mmol) 및 HOBt (알드리치, 14.7g, 108.6mmol)를 넣고 DMF 100ml 에 녹였다. 0℃로 온도를 낮춘 후 트리에틸아민 (알드리치, 50ml, 362mmol)을 천천히 떨어뜨려주었다. 상온으로 올린 후 3 시간 후 반응이 종료되면 이후 반응용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 중합체를 침전시키고 이를 걸러내어 7-하이드록시 6-메톡시 쿠마린 작용기가 도입된 5-노보넨-2-(7-하이드록시 6-메톡시 쿠마린) 에스터/에틸렌 공중합체를 얻을 수 있었다. (수율 : 73%)

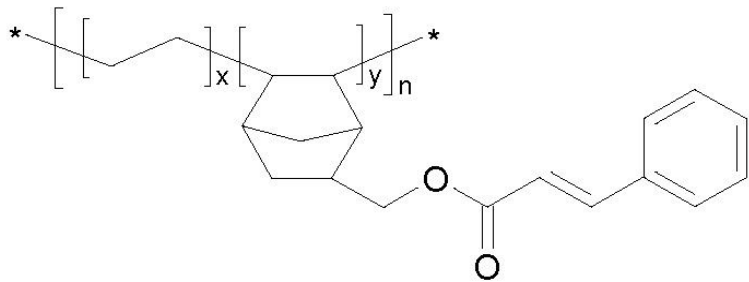
[0196] 실시예 8: 시나모일 작용기가 도입된 페닐노보넨/에틸렌 공중합체의 제조

[0197] (1) 시클로올레핀 공중합체 중합 : Phenyl NB 과 에틸렌의 공중합체 중합

[0198] 건조시킨 250ml 회분식 반응기에 모노머로 페닐노보넨 5.1 g (30mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 50 ml를 투입하였다. 이 반응기 온도를 70℃까지 상승시킨 후, 촉매로 0.3  $\mu$ mol 의 [PhCH(fluorenyl)(Cp)]ZrCl<sub>2</sub> 과 1.2mmol 의 MAO 를 투입한 후 에틸렌 압력을 75psi 로 유지시키면서 20분 동안 중합반응 시켰다. 이후에 과압의 에틸렌을 제거하고, 반응용액을 다량의 메탄올/염산수용액(부피비 1/1) 에 떨어뜨려 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 70℃로 24 시간 동안 건조하여 페닐노보넨/에틸렌 공중합체를 얻었다. (수율 : 55%, Mw=89125, PDI=1.51)

[0199] (2) 4-메톡시 시나모일 클로라이드의 합성

- [0200] 250ml 2구 플라스크에 4-메톡시 시나믹산 53.5g(4-methoxy cinnamic acid, 알드리치 0.3mol)과  $\text{SOCl}_2$  124.9g (Thionyl Chloride, 1.05mol)를 넣은 후 상온에서 24시간 반응시킨다. 반응 종료 후 증류를 하여 과량으로 들어간  $\text{SOCl}_2$ 를 제거해준 후 반응물을 톨루엔 100ml로 희석시킨 다음  $\text{NaHCO}_3$  용액으로 중화시킨다. 중화 후 무수  $\text{MgSO}_4$ 로 건조한 후 여과하여 회전식 증발기로 용매를 제거한 후 실리카 젤을 통과시켜 불순물을 제거하여 흰색의 고체를 36.5g(수율 : 62%)를 얻었다.
- [0201] (3) Friedel-Crafts Acylation 반응(시나모일 작용기가 도입된 페닐노보넨/에틸렌 공중합체의 제조)
- [0202] 250ml 2구 플라스크에 상기 (1)에서 중합한 페닐노보넨/에틸렌 공중합체 19.8g (0.1 mol)와 상기 (2)에서 합성한 4-메톡시 시나모일 클로라이드 29.4g(0.15mol)와 용매로  $\text{CH}_3\text{CN}$  150ml를 투입한다. 이 반응 용액에 10mol%의  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 를 촉매로 투입한 뒤  $80^\circ\text{C}$ 에서 8시간 반응시켰다. 이후 반응용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 중합체를 침전시키고 이를 걸러내어 시나모일 작용기가 도입된 페닐노보넨/에틸렌 공중합체를 얻을 수 있었다. (수율 : 87%)
- [0203] 제조예 4: 5-노보넨-2-메틸-(4-메톡시 신나메이트)/에틸렌 공중합체 중합체를 이용한 배향막의 제조
- [0204] 상기 실시예 5에서 제조된 5-노보넨-2-메틸-(4-메톡시 신나메이트)/에틸렌 공중합체 중합체를 c-펜타논 (c-pentanone) 용매에 2 중량%의 농도로 용해하고, 두께 80 마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (상품명: SH71, 한국의 SKC사 제조) 기관상에, 건조 후 두께가 1000Å 되도록 물 코팅 방법으로 코팅하였다. 그 후,  $80^\circ\text{C}$  오븐에서 3 분간 가열하여 코팅막 내부의 용매를 제거하여 코팅막을 형성하였다. 노광은  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  세기의 고압 수은등을 광원으로 하고, Moxtek 사의 와이어-그리드(Wire-grid) 폴라라이저를 이용하여 필름의 진행 방향과 수직하게 편광된 UV가 나오도록 하여 코팅된 막에 5초간 조사하여 배향을 부여하여 배향막을 형성하였다. 그 후, 자외선 중합성 시아노 비페닐 아크릴레이트 95.0중량%와 광개시제로 이가큐어907 (스위스의 Ciba-Geigy사 제조) 5.0 중량%이 혼합된 고형분)을 액정용액 100중량부당 액정함량이 25중량부가 되도록 톨루엔에 용해시켜 중합가능한 반응성 액정 용액을 제조하였다. 제조된 액정용액을 물 코팅방법에 의해 상기 형성된 광배향막위에 건조 후의 두께가  $1\mu\text{m}$ 이 되도록 코팅한 후,  $80^\circ\text{C}$ 로 2분간 건조하여 액정 분자가 배향되도록 하였다. 배향된 액정 필름은  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  세기의 고압 수은등을 광원으로 하는 비편광 UV를 조사하여 액정의 배향 상태를 고정화시켜 위상차 필름을 제조하였다.
- [0205] 제조예 5: 5-노보넨-2-(4'-하이드록시-4-메톡시 찰콘) 에스터/에틸렌 공중합체를 이용한 배향막의 제조
- [0206] 실시예 5에서 제조된 중합체 대신 실시예 6에서 제조된 중합체를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 4와 동일한 방법으로 위상차 필름을 제조하였다.
- [0207] 제조예 6: 5-노보넨-2-(7-하이드록시 6-메톡시 쿠마린)에스터/에틸렌 공중합체
- [0208] 실시예 5에서 제조된 중합체 대신 실시예 7에서 제조된 중합체를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 4와 동일한 방법으로 위상차 필름을 제조하였다.
- [0209] 제조예 7 : 시나모일 작용기가 도입된 페닐노보넨/에틸렌 공중합체
- [0210] 실시예 5에서 제조된 중합체 대신 실시예 8에서 제조된 중합체를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 4와 동일한 방법으로 위상차 필름을 제조하였다.
- [0211] 비교예 2
- [0212] 비교예 1에서 이용한 화합물을 이용한 점을 제외하고는 제조예 4와 동일한 방법으로 배향막을 제조하였다.
- [0213] 비교예 3
- [0214] 제조예 4에서 사용한 5-노보넨-2-메틸-(4-메톡시 신나메이트)/에틸렌 공중합체대신 메톡시 치환체가 없는 하기 화학식의 5-노보넨-2-메틸-신나메이트/에틸렌 공중합체를 이용한 점을 제외하고는 제조예 4와 동일한 방법으로 배향막을 제조하였다.



시험예 2

광반응성 평가 - FT-IR 스펙트럼

배향막의 광반응성은, 제조예 4 내지 7 및 비교예 2에서 제조된 액정 배향막의 FT-IR 스펙트럼을 관찰하여 노광 (20 mW/cm<sup>2</sup>의 세기를 갖는 수은 램프를 이용) 함에 따라 중합체의 상기 화학식 1a 내지 1c 중 C=C 결합의 스트레칭 모드의 세기가 초기값의 절반이 될 때까지의 시간( $t_{1/2}$ )과 에너지로 환산한 값( $E_{1/2} = 20 \text{ mW/cm}^2 \times t_{1/2}$ )을 기준으로 비교 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.  $t_{1/2}$ 을 비교해 보면 제조예 4 내지 7의 경우가 비교예 2보다 약 1/10 내지 1/4 가량 단축됨을 알 수 있고, 이로써 본 발명의 액정 배향막의 광반응속도가 우수함을 확인할 수 있었다.

표 2

	$T_{1/2}$ (분)	$E_{1/2}$ (J/cm <sup>2</sup> )
제조예 4	1.0	1.1
제조예 5	1.3	1.4
제조예 6	1.5	1.8
제조예 7	1.6	1.9
비교예 2	9.3	11.2

시험예 3

배향성 평가(빛샘정도 평가)

배향막의 배향성은 제조예 4 및 비교예 3에서 제조된 액정 위상차 필름을 수직으로 배치된 두개의 편광자 사이에서 편광 현미경으로 관찰하였으며, 그 결과를 투과도(Transmittance)로 도 2에 나타내었다. 즉, 투과도는 두께 80 마이크론의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(상품명: SH71, 한국의 SKC사 제조)를 기준으로, 수직으로 배치된 편광자 사이에서 제조예 4 및 비교예 3에서 제조된 액정 위상차 필름을 넣고 입사된 빛이 편광판과 위상차 필름을 통과하여 어느 정도 투과하는지를 편광현미경으로 관찰하여 빛샘정도를 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 제조예 4의 위상차 필름은 입사된 빛의 파장에 상관없이 액정의 배향방향이 균일하였으나, 비교예 3의 배향막을 적용할 경우 배향력이 저하되게 되고 결국 액정의 배향방향이 흔들리게 되어 투과도가 증가하는 현상을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

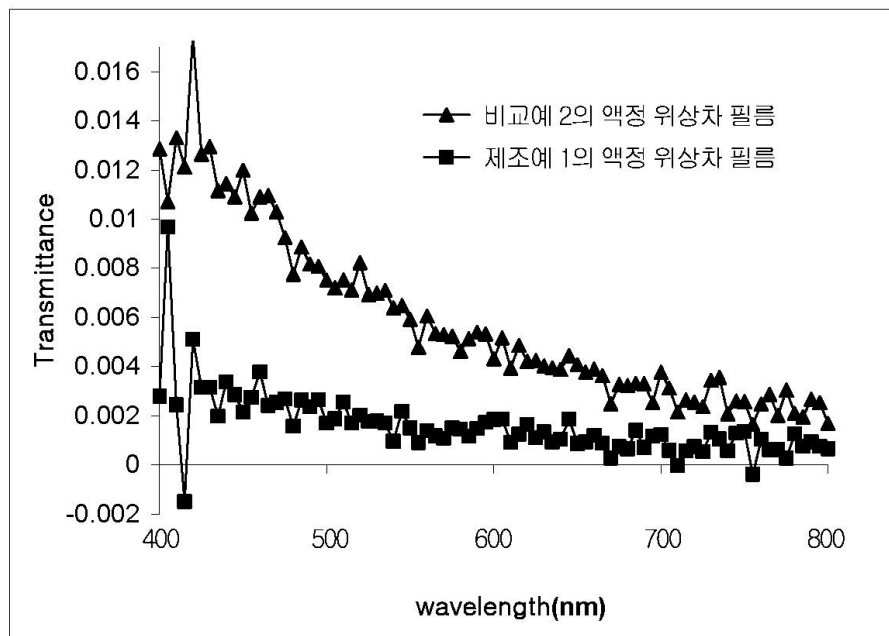
도 1은 제조예 1 및 비교예 2에서 제조한 액정 위상차 필름의 빛샘 정도를 측정한 그래프이다.

도 2는 제조예 4 및 비교예 3에서 제조한 위상차 필름의 빛샘 정도를 측정한 그래프이다.



도면

도면1



도면2

