(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
G03F 7/004

(45) 공고일자 2004년06월12일
(11) 등록번호 10-0391860
(24) 등록일자 2003년07월04일

(21) 출원번호 10-1996-0030807
(22) 출원일자 1996년07월27일

(65) 공개번호 10-1997-0007491
(43) 공개일자 1997년02월21일

(30) 우선권주장 2219/95 1995년07월28일 스위스(CH)
96107342.6 1996년05월09일 EP(EP)

(73) 특허권자 롤리크 아게
스위스 체하-6301 쭈크 참머슈트라쎄 50

(72) 발명자 켈리 스티븐
영국 이스트 요크셔 베벌리 에이치유17 8엑스에이 리치몬드 웨이25

(74) 대리인 김영
김창세
김원준
장성구

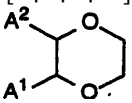
심사관 : 김현숙

(54) 광가교결합성액정1,4-디옥산-2,3-디일유도체

요약

본 발명은 하기 화학식 1의 광 가교결합성 액정 화합물, 상기 화합물을 함유하는 액정 혼합물 및 이들을 가교결합된 상태로 광학 소자에 사용하는 용도에 관한 것이다:

[화학식 1]



상기 식에서,

A^1 및 A^2 는 각각 가교결합성 메조상 형성(mesogenic) 잔기이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광 가교결합성 액정 1,4-디옥산-2,3-디일 유도체, 상기 화합물을 함유하는 액정 혼합물 및 이들을 가교결합된 상태로 광학 소자에 사용하는 용도에 관한 것이다.

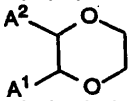
적당한 양의 광개시제를 함유하는 광 가교결합성 액정은 기판상에서 또는 적당한 배향층에 의해 쎌내에서 또는 전자 기장내에서 배향될 수 있고, 상기 상태에서 적당한 파장의 빛이 조사되면 가교결합될 수 있다. 그 결과 형성된 구조는 고온에서도 보존된다. 따라서, 예를 들면, 도파관(wave guide), 광학 그리드 및 필터, 압전(piezoelectric) 쎌 및 비선형 광학(Non-Linear Optical NLO) 성질을 갖는 쎌 등과 같은 광학 소자를 제조할 수 있다. 상기 광학 소자는, 예를 들면, 주파수 2배화(frequency doubling, SHG) 또는 색필터에 사용될 수 있다.
예를 들면, 복굴절성, 굴절율, 투명도 등과 같은 기타의 성질들은 용도 분야에 따라 상이한 필요조건들을 충족해야 한다. 그러므로, 광학 필터에 사용되는 물질은 필터 표면에 대해서 수직인 방향으로 강한 흡수성을 가져야 한다.
광학 소자용 광 가교결합성 액정의 일반적 용도 이외에, 이와 같은 액정 물 질은 광학 데이타 전송용 유리 섬유를 피복하는데 적합하다. 이와 같은 물질을 이용하면 섬유의 종방향 축에서 탄성 모듈러스를 증가시키고 열 팽창 계수를 감소시키며 미세일그러짐(microdistortion) 손실을 피할 수 있다. 이로 인해 기계적 안정성이 증가한다.
상기 광 가교결합성 액정은 우수한 화학적 안정성 및 열적 안정성, 통상의 용매에서의 우수한 용해도 및 전기장 및 전자기 복사에 대한 우수한 안정성을 가져야 한다. 이들은 약 25 내지 약 100℃, 특히 약 25 내지 약 80℃의 온도 범위에서 적당한 메조상을 가져야 한다. 더우기, 액정은 통상적으로 여러 성분의 혼합물로서 사용되므로, 성분들이 서로 잘 혼화되는 것이 중요하다. 종래의 광화학적 올리고머성 또는 중합성 액정은 통상적으로 높은 융점과 등명점을 갖는다. 이는 공정 도중에 자발적인 열적 중합 반응이 너무 이르게 진행될 수 있다는 단점을 갖는다(상기 반응은 등명점보다 약간 낮은 온도에서 수행되는데, 상기 온도에서는 액정 상태에서의 점도가 가장 낮으므로 배향되기에 매우 유리하기 때문이다). 자발적 중합에 의해 도메인이 형성되며, 이에 의해 형성된 가교결합된 층의 광학적 성질 및 열적 성질이 명백하게 영향을 받을 수 있다. 여러가지 성분을 갖는 복잡한 혼합물이 형성됨으로써 융점이 낮아질 수 있기 때문에 더 낮은 온도에서 가공될 수 있지만, 종래의 중합성 액정이 결정화될 위험성이 발생한다. 광화학적 올리고머성 또는 중합성 화합물이, 예를 들면, EP-A-0 331 233에 기술되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

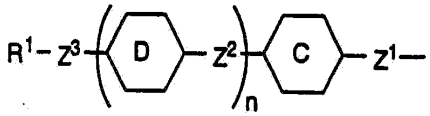
따라서, 액정 상태 및 용액중에서 실온보다 높은 온도로 매우 용이하게 가공 될 수 있도록 하기 위해서 비교적 낮은 융점 및 등명점을 갖는, 특히 광학 필터에 사용하기 위한 광화학적 올리고머성 또는 중합성 화합물을 제조할 필요가 있다. 더우기, 이들은 가급적 도메인의 형성이 없이 배향되고 구조화되어야 하며 또한 가교결합된 상태로서의 탁월한 열적 안정성 및 장기간 동안의 안정성을 가져야 한다. 또한, 예를 들면, 광학 지연제의 광학적 지연을 조절하기 위하여 특히 광학 지연제의 용도에서 조절가능한 광학 등방성을 갖는 혼합물을 수득하여야 한다. 예를 들면, EP-A-0 331 233에 기술된 바와 같은 종래의 광화학적 올리고머성 또는 중합성 액정은 주로 방향족 고리를 함유하므로 통상적으로 매우 큰 광학 이방성을 갖는다.

발명의 구성 및 작용

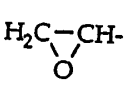
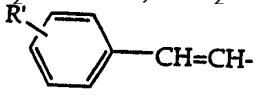
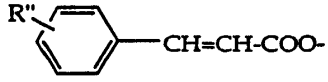
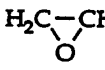
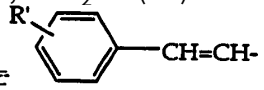
본 발명은 단일 성분 또는 액정 혼합물의 성분으로서 매우 적합한 화합물을 제공한다 이들은 하기 화학식 1의 화합물이다:
화학식 1

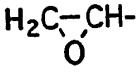


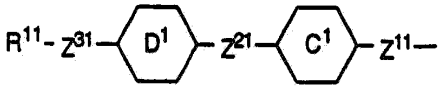
상기 식에서,
A^1 및 A^2 는 각각 가교결합성 메조상 형성 잔기이다.
본 발명에 따른 화학식 1의 화합물 또는 상기 화합물을 함유하는 혼합물은 메조상을 갖기 때문에, 이들은 또한 가교결합되기 전에 전기장 또는 자기장을 적용함으로써 배향층상에서 배향될 수 있다. 균일한 층이 이러한 방식으로 생성된다.
바람직하게는, 메조상 형성 잔기 A^1 및 A^2 는 각각 하기 화학식 2의 잔기를 나타낸다:
[화학식 2]



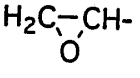
상기 식에서,
고리 C 및 D는 각각 독립적으로 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 트란스-1,4-사이클로헥실렌, 트란스-1,3-디옥산-2,5-디일 또는 할로겐, 메틸 및/또는 시아노로 임의로 치환된 1,4-페닐렌이고,
Z^1 은 $-CH_2-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_mO-$, $-O(CH_2)_m-$ $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_mCOO-$ 또는 $-(CH_2)_mOOC-$이고;
Z^2 는 단일 결합, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_4-$, $-O(CH_2)_3-$ 또는 $-(CH_2)_3O-$이고;
Z_3 는 $-(CY_2)_m-$, $-O(CY_2)_m-$, $-(CY_2)_mO-$, $-(CY_2)_mCOO-$, $-(CY_2)_mOOC-$, $-(Si[(CH_3)_2]O)_m-$, $-OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH2O-$ 또는 $-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2$

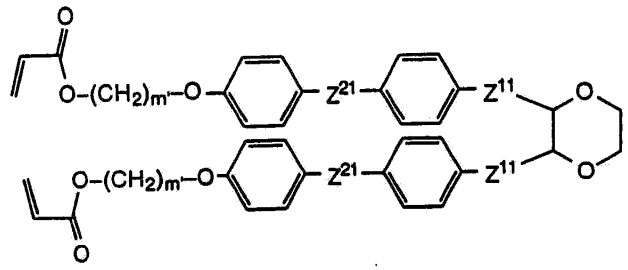
]CH_2NH-이고;
Y는 수소 또는 불소이고;
n은 0, 1 또는 2이고,
m은 1 내지 16의 정수이고;
R^1은 CH_2=CH-, CH_2=CH-COO-, CH_2=C(CH_3)-COO-, CH_2=C(Cl)-COO-, CH_2=C(Ph)-COO-, CH_2=CH-COO-Ph-, CH_2=CH-CO-NH-, CH_2=C(CH_3)-CONH-, CH_2=C(Cl)-CONH-, CH_2=C(Ph)-CONH-, CH_2=C(COOR')-CH_2-COO-, CH_2=CH-O-, CH_2=CH-OOC-, Ph-CH=CH-, CH_3-C(=NR')-, 시스, 트란스 HOO-CR'=CR'-COO-, ,  또는 의 구조를 갖는 가교결합성 그룹이고;
Ph는 페닐이고;
R'은 저급 알킬이고;
R'은 메틸, 메톡시, 시아노 또는 할로겐이나,
단, R^1-Z^3는 -O-O- 또는 -N-O- 그룹을 함유하지 않는다.
2개의 메조상 형성 잔기 A^1 및 A^2가 동일한 화학식 1의 화합물이 특히 바람직하다.
고리 C 및 D가 각각 독립적으로 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 1,4-페닐렌이고; Z^1이 -CH_2-CH_2-, -CH_2O-, -COO- 또는 -OOC-이고; Z^2가 단일 결합, -CH_2CH_2-, -CH_2O-, -OCH_2-, -COO- 또는 -OOC-이고; Z^3는 -(CH_2)$_m$-, -(CH_2)$_m$O-, -(CH_2)$_m$COO- 또는 -(CH_2)$_m$OOC-인 화학식 2의 잔기 A^1 및 A^2가 특히 바람직하다.
가교결합성 그룹 R^1은 바람직하게는 CH_2=CH-COO-, CH_2=C(CH_3)-COO-, CH_2=C(Cl)-COO-, CH_2=C(Ph)-COO-, CH_2=CH-COO-Ph-CH_2=CH-CONH-, CH_2=C(CH_3)-CONH-, CH_2=C(Ph)-CONH-, CH_2=CH-O-, CH_2=CH-OOC-, 시스, 트란스 -HOO-CR'=CR'-COO-,  또는 (여기서, R'은 상기 정의된 바와 같다)이다.
화학식 1의 화합물이 전기장 또는 자기장에서 배향된 후에 광화학적으로 가교결합될 수 있는 잔기들이 바로 상기 잔기들이다.

특히 바람직한 그룹 R^1은 CH_2=CH-COO-, CH_2=C(CH_3)-COO-, CH_2=CH-O- 및 이다.
상기에서 사용된 용어를 하기에 설명할 것이다:
'할로겐, 메틸 및/또는 시아노로 임의로 치환된 1,4-페닐렌'이란 본 발명에서는 1,4-페닐렌, 및 불소, 브롬, 염소, 메틸 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 1,4-페닐렌을 포함하며, 예를 들면, 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 2,6- 또는 3,5-디플루오로-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-클로로-1,4-페닐 렌, 2,3-디클로로-1,4-페닐렌, 2,6- 또는 3,5-디클로로-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-브로모-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-메틸-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-시아노-1,4-페닐렌 등이며;
'저급 알킬'이란 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지된 잔기를 포함하고, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, i-프로필, i-부틸, t-부틸 등이고;
'할로겐'이란 불소, 염소 또는 브롬, 특히 불소를 나타낸다.
본 발명에 따른 화합물의 메조상 유형은 측쇄 A^1 및 A^2 내의 고리가 변함에 따라 영향받을 수 있다. 따라서, 페닐렌과 같은 방향족 고리는 스멕틱상을 형성하는 경향이 있고, 트란스-1,4-사이클로헥실렌 또는 트란스-1,3-디옥산-2,5-디일 고리와 같은 포화 고리는 네마틱 상을 형성하는 경향이 있다.
바람직하게는, 메조상 형성 잔기 A^1 및 A^2은 n이 1인 화학식 2의 잔기, 즉 하기 화학식 3의 잔기이다:
[화학식 3]

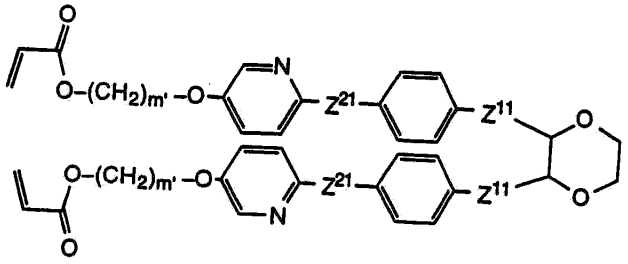


상기 식에서,
고리 C^1 및 D^1는 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일 또는 불소로 임의로 치환된 1,4-페닐렌이고;
Z^{11}은 -CH_2-CH_2-, -CH_2O-, -COO- 또는 -OOC-이고,
Z^{21}는 단일 결합, -CH_2O-, -COO- 또는 -OOC-이고,
Z^{31}은 -(CH_2)$_{m'}$-, -(CH_2)$_{m'}$O-, -(CH_2)$_{m'}$COO- 또는 -(CH_2)$_{m'}$OOC-이고;
m'은 3 내지 12의 정수이고,
하기 화학식 4내지 6의 화합물이 특히 바람직하다:

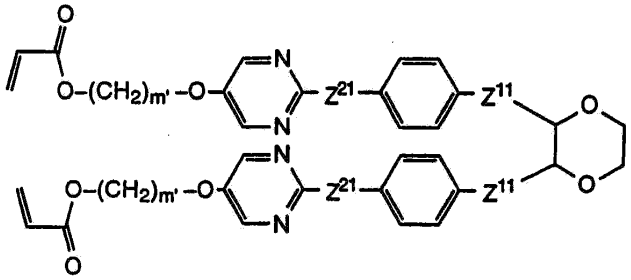
R^{11}은 CH_2=CH-COO-, CH_2=C(CH_3)-COO-, CH_2=CH-O- 또는 이다.
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 식에서,

Z^{11} 은 -COO-이고;

Z^{21} 은 단일 결합 또는 -COO-, 특히 -COO-이고;

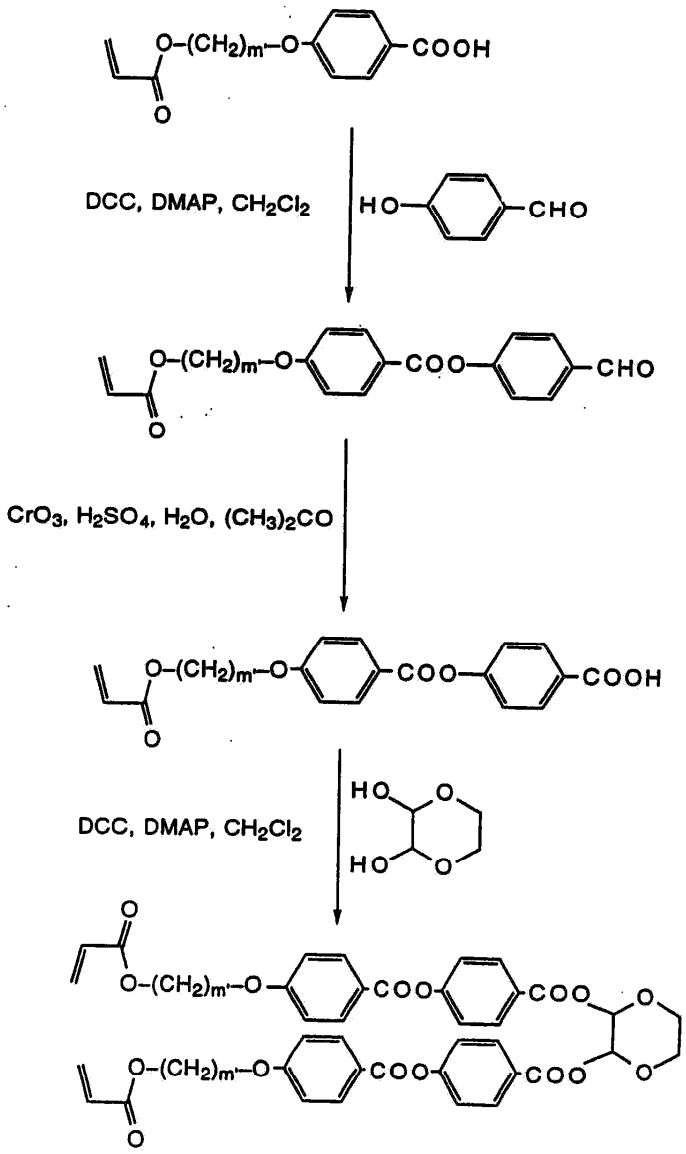
m'은 3 내지 12의 정수이다.

A^1 및 A^2 가 동일한 화학식 1의 화합물은 매우 용이하게 합성할 수 있고, 예를 들면, 반응식 1 내지 5에 예시된 방법과 유사하게 제조할 수 있다. 따라서, 트란스-2,3-디하이드록시-1,4-디옥산을 그 자체로 공지된 방법으로 (ω-아크릴로일옥시알킬옥시)-치환된 카복실산과 반응시킬 수 있다. 이 에스테르화 반응은, 예를 들면, 디클로로메탄 또는, 예를 들면, 클로로포름과 같은 기타 적합한 용매중 N,N'-디사이 클로헥실카보디이미드 및 4-(디메틸아미노)피리딘의 존재하에서 또는 테트라하이드로푸란중 상응하는 메틸 설포네이트를 통해서 수행될 수 있다. 트란스-2,3-디하이드록시-1,4-디옥산은 또한 (ω-아크릴로일옥시알킬옥시)-치환된 벤질 토실레이트와 윌리암슨(Williamson) 에스테르화 반응할 수 있다. 상기 에스테 르화 반응은, 예를 들면, 실온에서 디메톡시에탄 또는, 예를 들면, N,N'-디메틸포름아미드와 같은 기타 적합한 용매중에서 포타슘 3급-부틸레이트의 존재하에서 수행될 수 있다. 트란스-2,3-디하이드록시-1,4-디옥산은 시판된다.

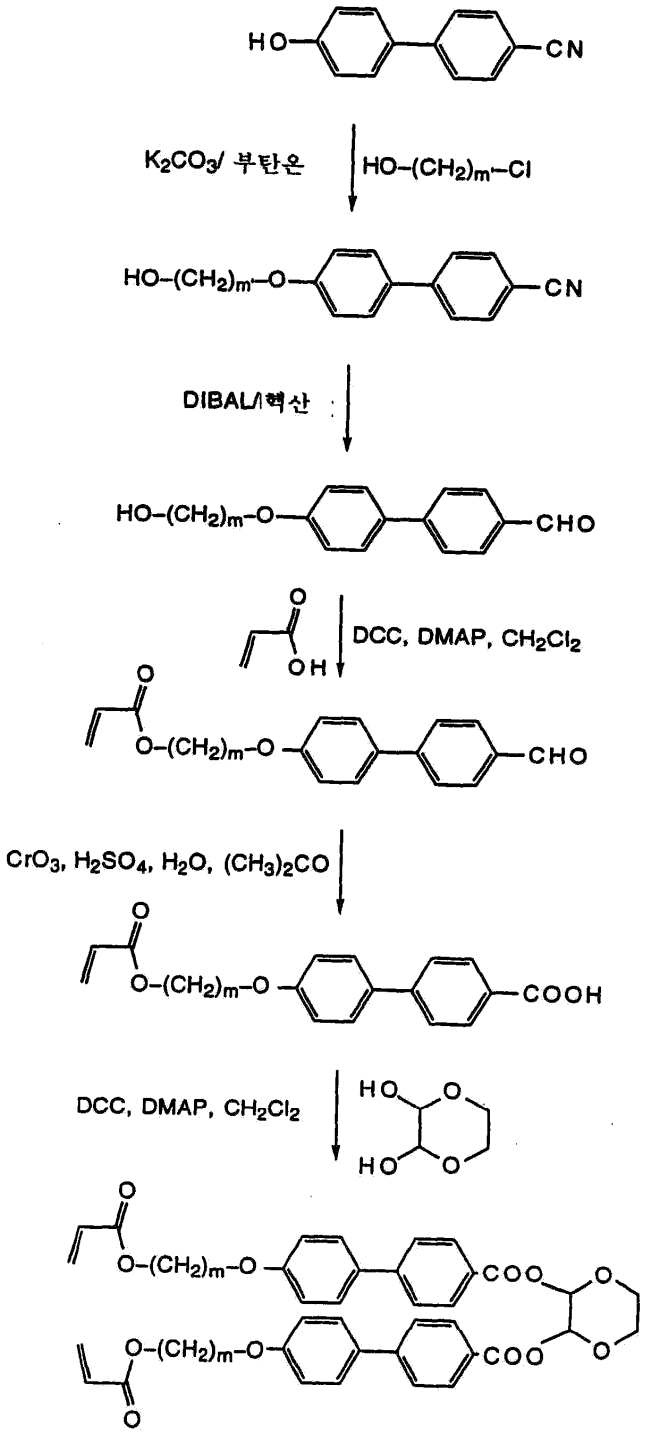
A^1 및 A^2 가 상이한 화학식 1의 화합물은 트란스-2,3-디하이드록시-1,4-디옥산을 (ω-아크릴로일옥시알킬옥시)-치환된 카복실산과 단일-에스테르화시킴으로써 제조될 수 있다. 이어서 상이한 (ω-아크릴로일옥시알킬옥시)-치환된 카복실산으로 에스테르화시켜 비대칭 디에스테르를 수득한다. 상응하는 비대칭 디에테르는 상기와 유사한 2-단계 반응에 의해 수득할 수 있는데, 예를 들면, 우선 트란스-2,3-디하이드록시-1,4-디옥산을 (ω-아크릴로일옥시알킬옥시)-치환된 벤질 토실레이트로 단일 알킬화시키고 이어서 상이한 (ω-아크릴로일옥시알킬옥시)-치환된 벤질 토실레이트로 에스테르화시켜 수득할 수 있다. 출발 물질은 공지되어 있고 일부는 시판되고 있다.

반응식 1 내지 5에 예시된 반응은 액정 화학에서 표준 방법이다. 반응식에서 사용된 기호는 상기 언급된 의미를 갖는다.

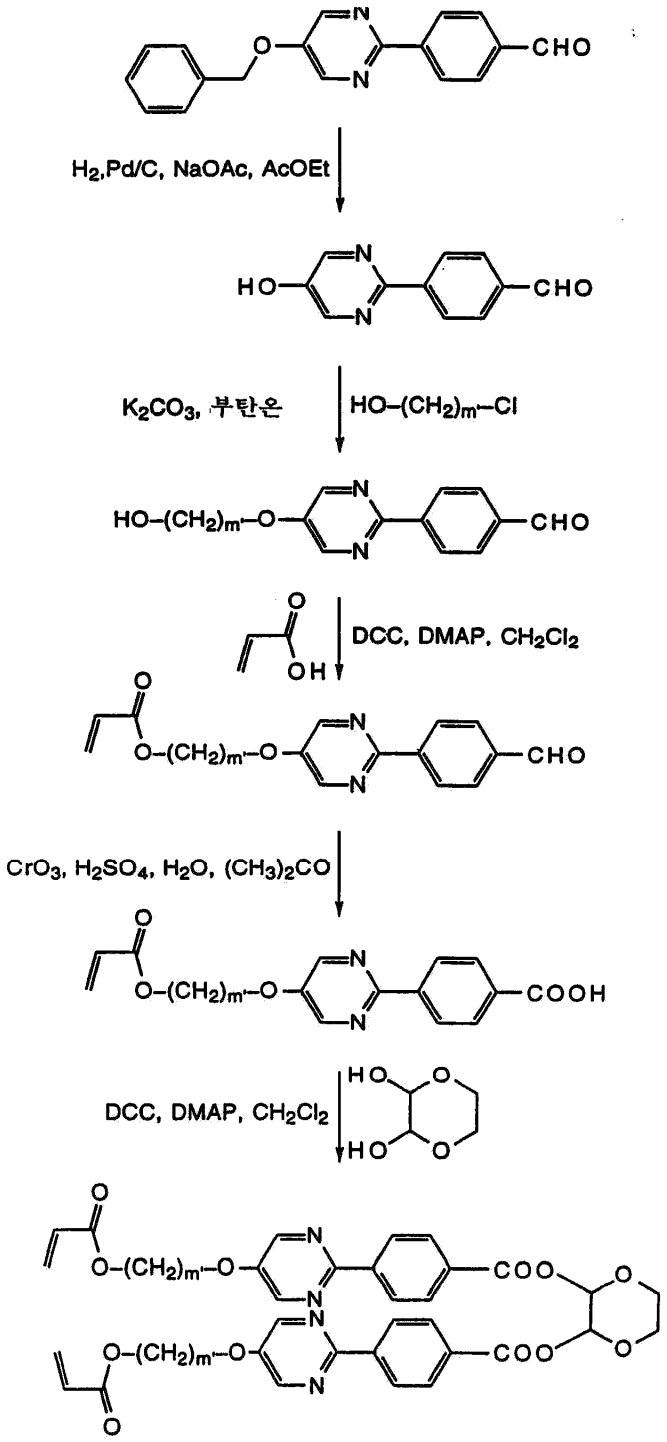
[반응식 1]


O-(CH2)m-O
COOH
O
DCC, DMAP, CH2Cl2
HO
CHO
COO
CrO3, H2SO4, H2O, (CH3)2CO
DCC, DMAP, CH2Cl2

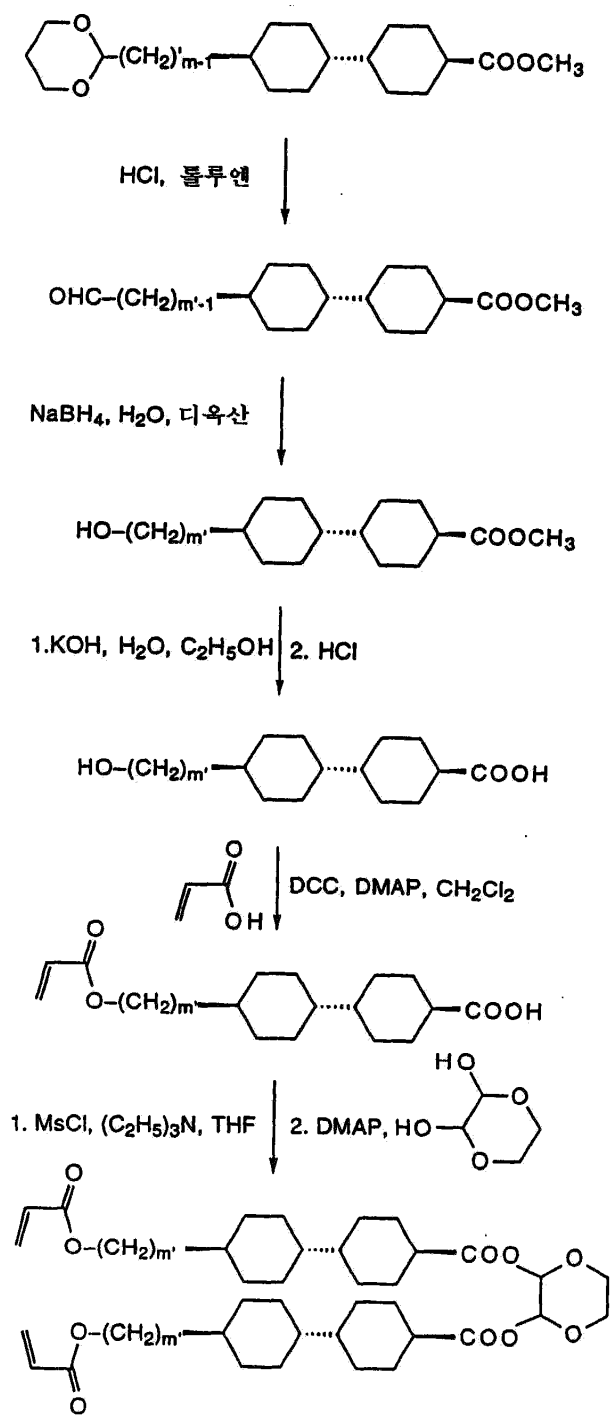
[반응식 2]


HO
CN
K2CO3/ 부탄온
HO-(CH2)m-Cl
HO-(CH2)m-O
CN
DIBAL/헥산
HO-(CH2)m-O
CHO
O
OH
DCC, DMAP, CH2Cl2
O
O-(CH2)m-O
CHO
CrO3, H2SO4, H2O, (CH3)2CO
O
O-(CH2)m-O
COOH
DCC, DMAP, CH2Cl2
HO
O
HO
O
O
O-(CH2)m-O
COO
O
O
O-(CH2)m-O
COO
O
O

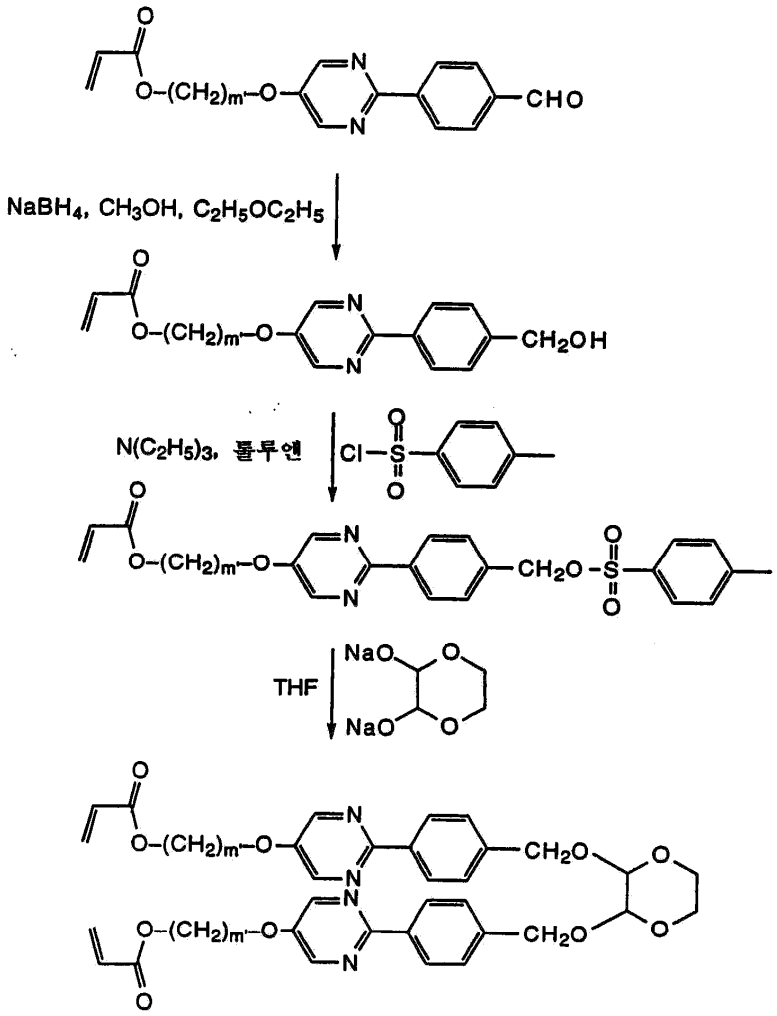
[반응식 3]


CHO
H2,Pd/C, NaOAc, AcOEt
HO
CHO
K2CO3, 부탄온
HO–(CH2)m'–Cl
HO–(CH2)m'–O
CHO
DCC, DMAP, CH2Cl2
O–(CH2)m'–O
CHO
CrO3, H2SO4, H2O, (CH3)2CO
O–(CH2)m'–O
COOH
DCC, DMAP, CH2Cl2
HO
HO
O–(CH2)m'–O
COO
O–(CH2)m'–O
COO

[반응식 4]


HCl, 톨루엔
NaBH4, H2O, 디옥산
1.KOH, H2O, C2H5OH 2. HCl
DCC, DMAP, CH2Cl2
1. MsCl, (C2H5)3N, THF 2. DMAP,

[반응식 5]



원하지 않는 열적 가교 결합을 중단시키기 위해서 소량의 부틸하이드록시톨루엔(butylhydroxytoluene, BHT; Z,6-디-3급-부틸-4-메틸-페놀)을 각 단계에서 혼합한다.

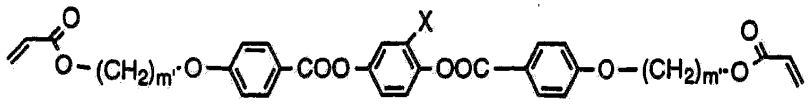
화학식 1의 화합물을 단일 화합물로서 또는 이들을 서로 혼합시킨 혼합물 및/또는 기타 액정 성분들과 혼합시킨 혼합물의 형태로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 액정 혼합물은 2개 이상의 성분을 함유하고 이들 성분중 하나 이상의 성분은 화학식 1의 화합물이다. 제 2 성분 및 임의의 기타 성분은 또다른 화학식 1의 화합물 또는 광 가교결합성 그룹을 갖는 기타 공지된 액정 화합물일 수 있다. 하나 이상의 키랄 성분이 또한 혼합물내에 존재할 수 있다.

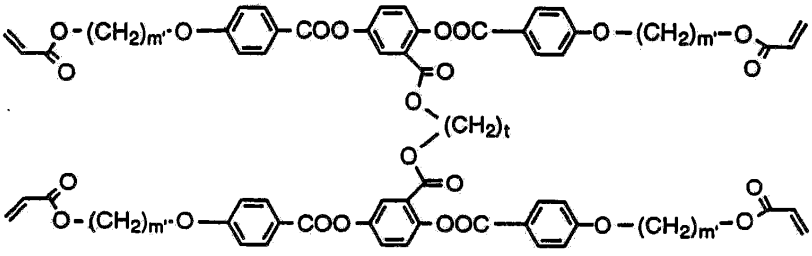
화학식 1의 화합물의 우수한 용해도 및 서로간의 우수한 혼화성에 관해서 볼 때, 본 발명에 따른 혼합물내에서 화학식 1의 화합물의 함량은 높을 수 있고 100 중량%일 수 있다.

본 발명에 따른 혼합물은 바람직하게는 하나 이상의 화학식 1의 화합물외에도, 하기 화학식 7 내지 14의 화합물 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 함유한다:

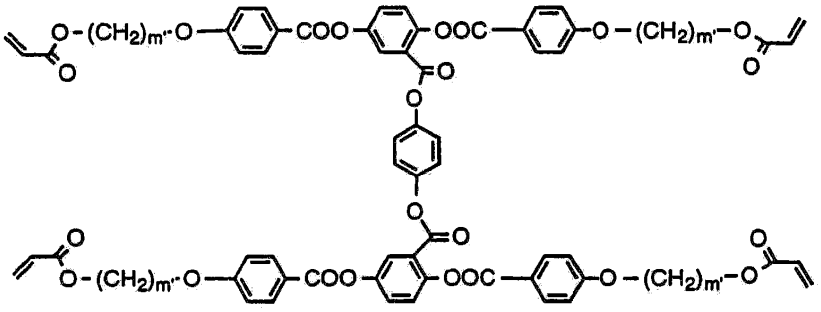
[화학식 7]



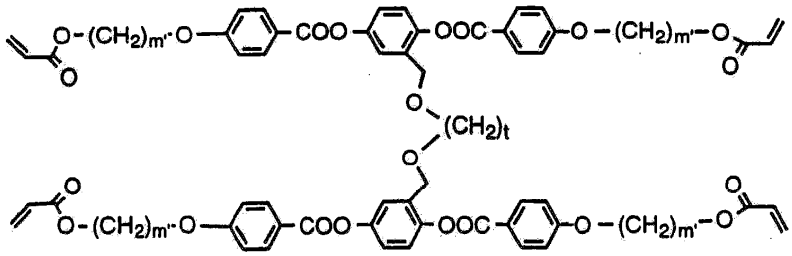
[화학식 8]



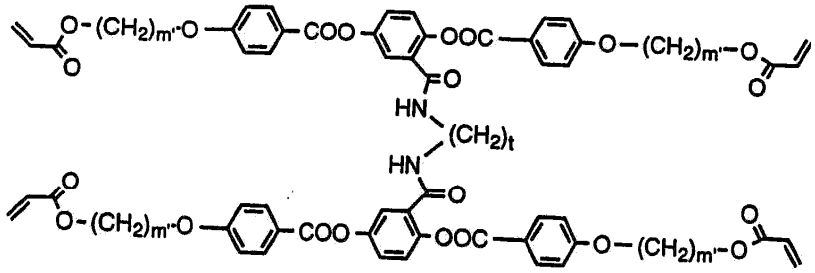
[화학식 9]



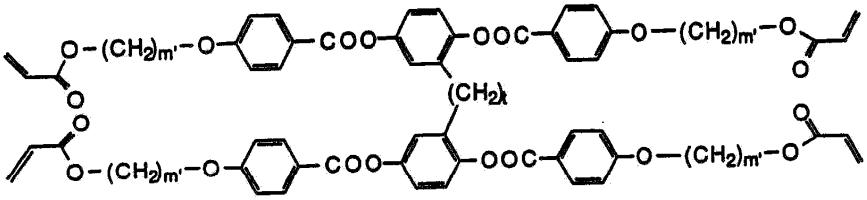
[화학식 10]



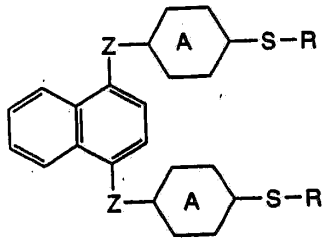
[화학식 11]



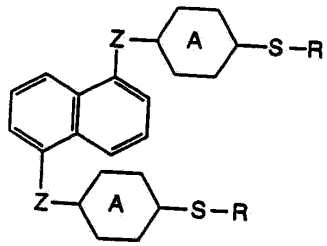
[화학식 12]



[화학식 13]

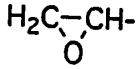


[화학식 14]



상기 식에서,
X는 수소, 불소, 염소, 브롬 또는 메틸이고;
m'은 3 내지 12의 정수이고;
t는 2 내지 12의 정수이고;
Z는 -OCH $_2$ - 또는 -OOC- 이고;
A는 1,4-페닐렌 또는 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌이고;

S는 -(CH $_2$) $_{m'}$- 또는 -(CH $_2$) $_{m'}$O-이고;

R은 CH $_2$=CH-COO-, CH $_2$=C(CH $_3$)-COO-, CH $_2$=C-O- 또는  이다.

화학식 1의 화합물 및 상기 화합물을 함유하는 액정 혼합물의 제조 방법을 하기 실시예에 의해 더욱 자세하게 예시하였다. C는 결정상, S는 스멕틱상, N은 네마틱상, I는 등방성 상을 나타낸다.

실시예 1

25㎖의 디클로로메탄중 0.1g의 트란스-2,3-디하이드록시-1,4-디옥산, 0.9g의 4-(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]-페닐카보닐옥시)벤조산 및 0.05g의 4-(디메틸아미노)-피리딘의 용액을 교반시키면서 여기에 0.43g의 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드를 5분 이내에 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 여과하고, 여액을 농축시켰다. 잔류물을 실리카겔 상에서 헥산/에틸 아세테이트(부피비 8:2)로 크로마토그래피시키고 박막 크로마토그래피시켰을때 순수한 것으로 확인된 분획의 에틸 알콜로부터 재결정화시켜 0.15g의 트란스-2,3-비스[4-(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]-페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산을 수득하였다(융점(C-N) 98℃, 등명점(N-I) 153℃).

하기의 화합물들을 유사한 방법으로 제조할 수 있다:

트란스-2,3-비스[4-(4-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[4-아크릴로일옥시부톡시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보 닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[10-아크릴로일옥시데실옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(4-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]페닐카보닐옥시)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[4-아크릴로일옥시부톡시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4- 디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[10-아크릴로일옥시데실옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스(4-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]비페닐-4'-카보닐옥시)-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[4-아크릴로일옥시부틸옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐 옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[10-아크릴로일옥시데실옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]피리미딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[4-아크릴로일옥시부틸옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥 시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[10-아크릴로일옥시데실옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(5-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]피리딘-2-일)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[2-(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]페닐)피리미딘-5-일카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[2-(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]페닐)피리딘-5-일카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[트란스-4-(트란스-4-[3-아크릴로일옥시프로필]-사이클로헥실)사이클로헥산카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[트란스-4-(2-[트란스-4-(3-아크릴로일옥시프로필)-사이클로헥실]에틸)사이클로헥산카보닐옥시]-1,4-디옥산;
트란스-2,3-비스[4-(트란스-4-[3-아크릴로일옥시프로필]사이클로헥실)-페닐 카보닐옥시]-1,4-디옥산; 및

트란스-2,3-비스[4-(2-[트란스-4-(3-아크릴로일옥시프로필]사이클로헥실]-에틸)페닐카보닐옥시]-1,4-디옥산.

실시예 2

0.2g의 트란스-2,3-디하이드록시-1,4-디옥산, 0.5g의 수산화나트륨 및 50㎖의 테트라하이드로푸란의 용액을 7시간 동안 교반하였다. 1.1g의 4-(5-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]피리미딘-2-일)벤질 토실레이트를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 100㎖의 물에 붓고, 매회 50㎖의 디에틸 에테르로 3회 추출하였다. 유기상을 합하고, 매회 100㎖의 물로 2회 세척하고, 황산마그네슘상에서 건조하고, 여과하고 여액을 농축시켰다. 잔류물을 실리카겔 상에서 사이클로헥산/에틸 아세테이트(부피비 8:2)로 크로마토그래피 정제시키고 박막 크로마토그래피시켰을때 순수한 것으로 확인된 분획의 사이클로헥산/에틸 아세테이트 혼합물(부피비 8:2)로부터 2배 재결정화시켜 1.1g의 트란스-2,3-비스[4-(5-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산을 수득하였다.

하기의 화합물들을 유사한 방법으로 제조할 수 있다:

트란스-2,3-비스[4-(4-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[4-아크릴로일옥시부톡시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시] -1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[10-아크릴로일옥시데실옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(4-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]페닐카보닐옥시)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[4-아크릴로일옥시부톡시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[10-아크릴로일옥시데실옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스(4-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]비페닐-4'-메톡시)-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[4-아크릴로일옥시부틸옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[10-아크릴로일옥시데실옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]피리미딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[4-아크릴로일옥시부톡시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]피리딘-3-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[10-아크릴로일옥시데실옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(5-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]피리딘-2-일)벤질옥시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[(2-[4-(8-아크릴로일옥시옥틸옥시)페닐]-피리미딘-5-일)메톡시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[(트란스-4-(트란스-4-[3-아크릴로일옥시프로필]-사이클로헥실]사이클로헥실)메톡시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[(트란스-4-[2-(트란스-4-[3-아크릴로일옥시프로필]-사이클로헥실)에틸]사이클로헥실)메톡시]-1,4-디옥산;

트란스-2,3-비스[4-(트란스-4-[3-아크릴로일옥시프로필]사이클로헥실)-벤질옥시]-1,4-디옥산; 및

트란스-2,3-비스[4-(2-[트란스-4-(3-아크릴로일옥시프로필)-사이클로헥실]에틸)벤질옥시]-1,4-디옥산.

발명의 효과

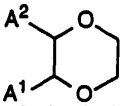
본 발명에 따라, 융점 및 등명점이 비교적 낮아서 액정 상태 및 용액중에서 실온보다 높은 온도로 용이하게 가공될 수 있는 광 가교결합성 화합물이 제공되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 화합물:

화학식 1



상기 식에서,

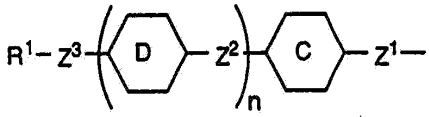
A^1 및 A^2 는 각각 가교결합성 메조상 형성(mesogenic) 잔기이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

메조상 형성 잔기 A^1 및 A^2 가 하기 화학식 2의 잔기인 화합물:

화학식 2



상기 식에서,

고리 C 및 D는 각각 독립적으로 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 트란스-1,4-사이클로헥실렌, 트란스-1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 할로겐, 메틸 및/또는 시아노로 치환되거나 치환되지 않은 1,4-페닐렌이고,

Z^1 은 $-CH_2-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_mO-$, $-O(CH_2)_m-$ $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_mCOO-$ 또는 $-(CH_2)_mOOC-$이고,

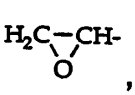
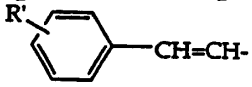
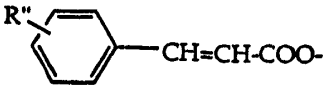
Z^2 는 단일 결합, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_4-$, $-O(CH_2)_3-$ 또는 $-(CH_2)_3O-$이고;

Z^3 는 $-(CY_2)_m-$, $-O(CY_2)_m-$, $-(CY_2)_mO-$, $-(CY_2)_mCOO-$, $-(CY_2)_mOOC-$, $-(Si[(CH_3)_2]O)_m-$, $-OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2O-$ 또는 $-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O_mSi[(CH_3)_2]CH_2NH-$이고;

Y는 수소 또는 불소이고;

n은 0, 1 또는 2이고;

m은 1 내지 16의 정수이고;

R^1 은 $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-COO-$, $CH_2=C(Cl)-COO-$, $CH_2=C(Ph)-COO-$, $CH_2=CH-COO-Ph-$, $CH_2=CH-CO-NH-$, $CH_2=C(CH_3)-CONH-$, $CH_2=C(Cl)-CONH-$, $CH_2=C(Ph)-CONH-$, $CH_2=C(COOR')-CH_2-COO-$, $CH_2=CH-O-$, $CH_2=CH-OOC-$, Ph-CH=CH-, $CH_3-C(=NR')-$, 시스, 트란스 HOO-CR'=CR'-COO-, , , 또는 의 구조를 갖는 가교결합성 그룹이고;

Ph는 페닐이고;

R'은 저급 알킬이고,

R'은 메틸, 메톡시, 시아노 또는 할로겐이나,

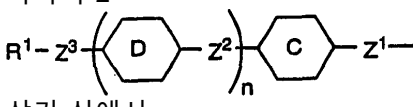
단, R^1-Z^3 는 -O-O- 또는 -N-O- 그룹을 함유하지 않는다.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

메조상 형성 잔기 A^1 및 A^2 가 하기 화학식 2의 잔기인 화합물:

화학식 2



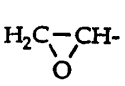
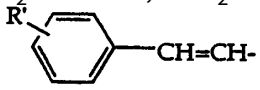
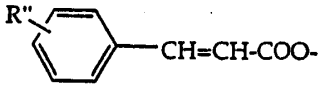
상기 식에서,

고리 C 및 D는 각각 독립적으로 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 트란스-1,4-사이클로헥실렌, 트란스-1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 할로겐, 메틸 및/또는 시아노로 치환되거나 치환되지 않은 1,4-페닐렌이고;

Z^1 은 $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)_3O-$이고;

Z^2 는 단일 결합, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_4-$, $-O(CH_2)_3-$ 또는 $-(CH_2)_3O-$이고,

Z^3 는 $-(CY_2)_m-$, $-O(CY_2)_m-$, $-(CY_2)_mO-$, $-(CY_2)_mCOO-$, $-(CY_2)_mOOC-$, $-(Si[(CH_3)_2]$

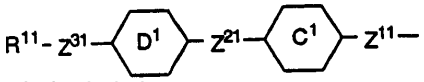
O)$_m$-, -OCH$_2$(Si[(CH$_3$)$_2$]O)$_m$Si[(CH$_3$)$_2$]CH$_2$O- 또는 -NHCH$_2$(Si[(CH$_3$)$_2$]O)$_m$Si[(CH$_3$)$_2$]CH$_2$NH-이고;
Y는 수소 또는 불소이고;
n은 0 또는 1이고;
m은 1 내지 16의 정수이고;
R^{1}은 CH$_2$=CH-, CH$_2$=CH-COO-, CH$_2$=C(CH$_3$)-COO-, CH$_2$=C(Cl)-COO-, CH$_2$=C(Ph)-COO-, CH$_2$=CH-COO-Ph-, CH$_2$=CH-CO-NH-, CH$_2$=C(CH$_3$)-CONH-, CH$_2$=C(Cl)-CONH-, CH$_2$=C(Ph)-CONH-, CH$_2$=C(COOR')-CH$_2$-COO-, CH$_2$=CH-O-, CH$_2$=CH-OOC-, Ph-CH=CH-, CH$_3$-C(=NR')-, 시스, 트란스 HOO-CR'=CR'-COO-, , , 또는 의 구조를 갖는 가교결합성 그룹이고;
Ph는 페닐이고;
R'은 저급 알킬이고;
R'은 메틸, 메톡시, 시아노 또는 할로겐이나,
단, R^1-Z^{3}는 -O-O- 또는 -N-O- 그룹을 함유하지 않는다.

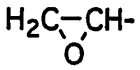
청구항 4.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,
메조상 형성 잔기 A^1 및 A^{2}가 동일한 화합물.

청구항 5.

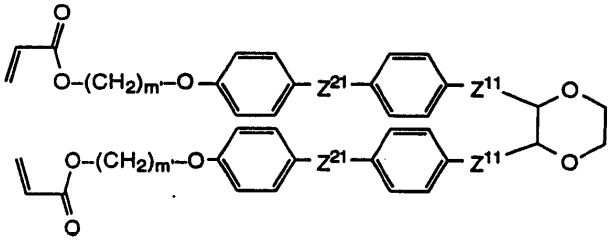
제 4 항에 있어서,
잔기 A^1 및 A^{2}가 하기 화학식 3의 잔기인 화합물:
화학식 3



상기 식에서,
고리 C^1 및 D^{1}는 각각 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 1,4-페닐렌이고;
Z^{11}은 -CH$_2$CH$_2$-, -CH$_2$O-, -COO- 또는 -OOC-이고;
Z^{21}은 단일 결합, -CH$_2$O-, -COO- 또는 -OOC-이고;
Z^{31}은 -(CH$_2$)$_{m'}$-, -(CH$_2$)$_{m'}$O-, -(CH$_2$)$_{m'}$COO- 또는 -(CH$_2$)$_{m'}$OOC-이고;
m'은 3 내지 12의 정수이고;
R^{11}은 CH$_2$=CH-COO-, CH$_2$=C(CH$_3$)-COO-, CH$_2$=CH-O- 또는  이다.

청구항 6.

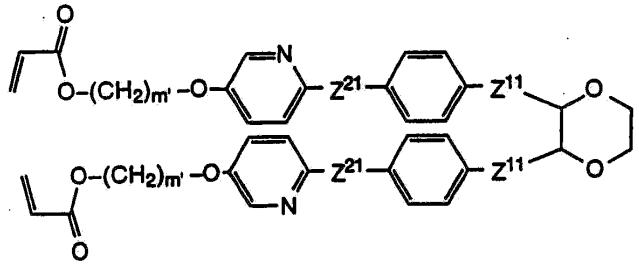
제 5 항에 있어서,
하기 화학식 4의 화합물:
화학식 4



상기 식에서,
Z^{11}는 -COO-이고;
Z^{21}은 단일 결합 또는 -COO-, 특히 -COO-이고;
m'은 3 내지 12의 정수이다.

청구항 7.

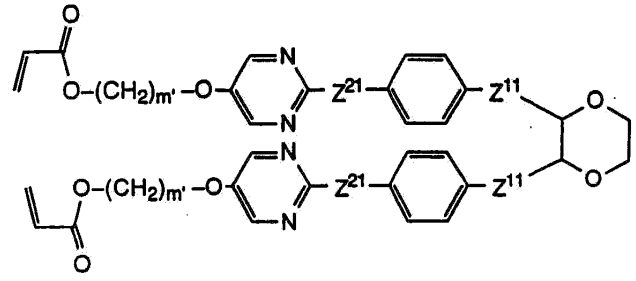
제 5 항에 있어서,
하기 화학식 5의 화합물:
화학식 5



상기 식에서,
Z^{11} 는 -COO-이고;
Z^{21} 는 단일 결합 또는 -COO-, 특히 -COO-이고;
m'은 3 내지 12의 정수이다.

청구항 8.

제 5 항에 있어서,
하기 화학식 6의 화합물:
화학식 6



상기 식에서,
Z^{11} 는 -COO-이고,
Z21는 단일 결합 또는 -COO-, 특히 -COO-이고;
m'은 3 내지 12의 정수이다.

청구항 9.

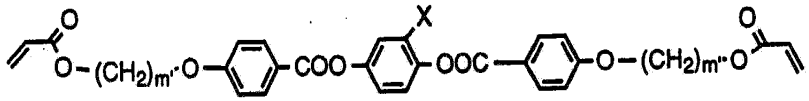
제 6 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서,
Z^{11} 및 Z^{21} 이 각각 -COO-인 화합물.

청구항 10.

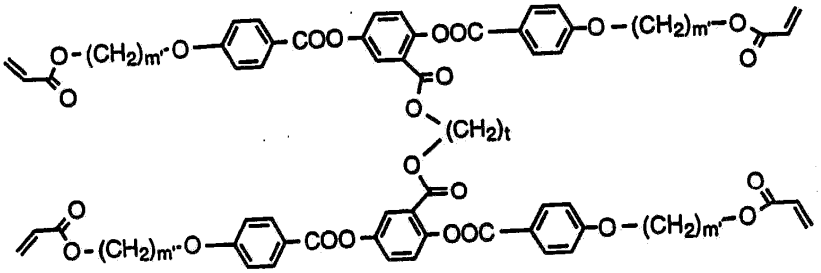
하나 이상의 성분으로서 제 1 항에서 정의된 화학식 1의 화합물을 포함하는, 2개 이상의 성분으로 이루어진 가교결합성 액정 혼합물.

청구항 11.

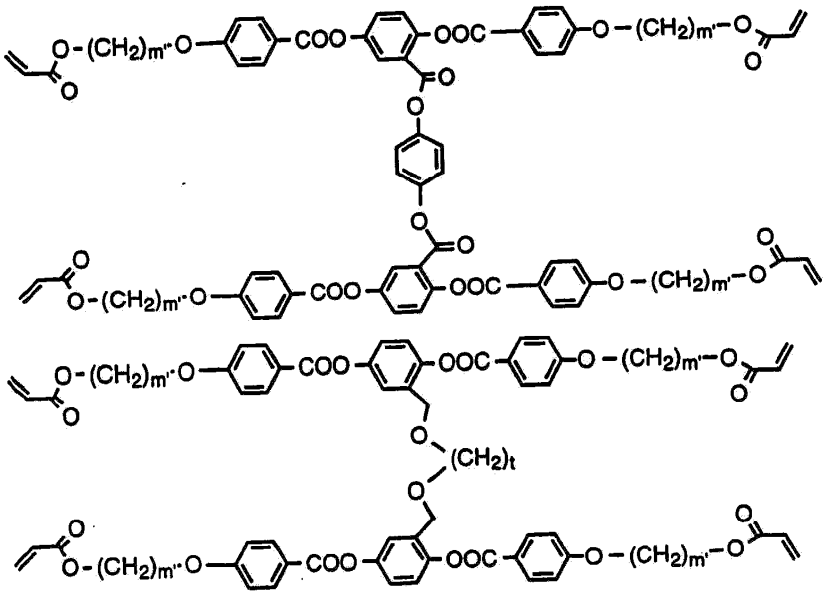
제 10 항에 있어서,
하나 이상의 화학식 1의 화합물, 및 하기 화학식 7 내지 14의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 함유하는 가교결합성 액정 혼합물:
화학식 7



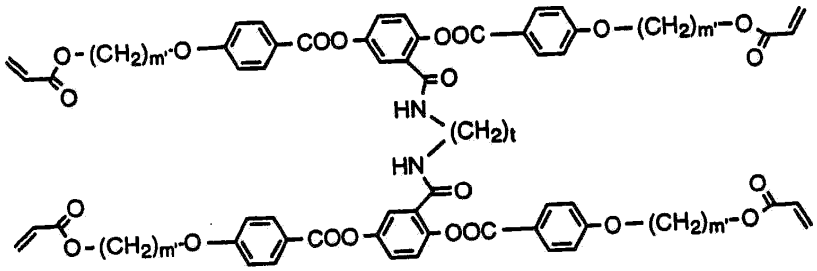
화학식 8
화학식 9



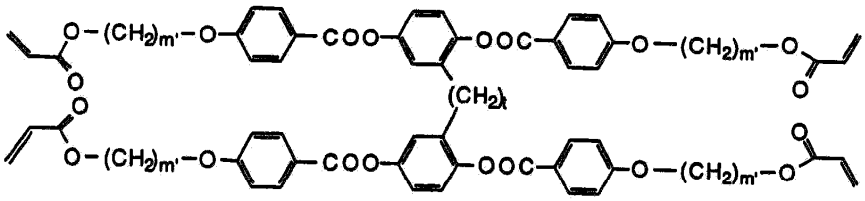
화학식 10



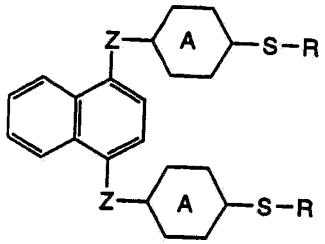
화학식 11



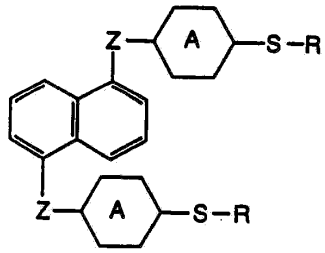
화학식 12



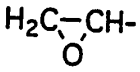
화학식 13



화학식 14



상기 식에서,
X는 수소, 불소, 염소, 브롬 또는 메틸이고;
m'은 3 내지 12의 정수이고;
t는 2 내지 12의 정수이고;
Z는 -OCH_2- 또는 -OOC- 이고;
A는 1,4-페닐렌 또는 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌이고;
S는 -$(CH_2)_{m'}$- 또는 -$(CH_2)_{m'}$O-이고;

R은 CH2=CH-COO-, CH2(CH3)-COO-, CH2=CH-O- 또는  이다.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 따른 화합물을 가교결합된 상태로 함유하는 광학 소자.

청구항 13.

제 10 항 또는 제 11 항에 따른 가교결합성 액정 혼합물을 가교결합된 상태로 함유하는 광학 소자.