

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 7월 15일 (15.07.2010)

PCT

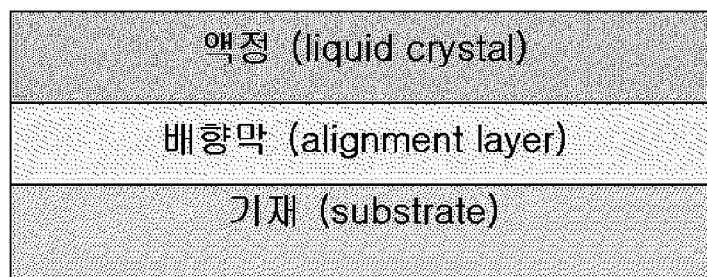
(10) 국제공개번호
WO 2010/080010 A2

- (51) 국제특허분류:
C08G 61/02 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)
C08G 61/00 (2006.01) G02F 1/133 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/000171
- (22) 국제출원일: 2010년 1월 12일 (12.01.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0002316 2009년 1월 12일 (12.01.2009) KR
10-2010-0002496 2010년 1월 12일 (12.01.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 권
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 유동우 (YOO, Dong-Woo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 102 동 1704 호, 305-729 Daejeon Metropolitan City (KR). 전성호 (CHUN, Sung-Ho) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 1 동 크로바아파트 109 동 1305 호, 302-772 Daejeon Metropolitan City (KR). 최대승 (CHOI, Dai-Seung) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 송림마을 3 단지 303 동 602 호, 305-759 Daejeon Metropolitan City (KR). 원영철 (WON, Young-Chul) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 2 동 동지아파트 103 동 703 호, 302-734 Daejeon Metropolitan City (KR).
- (74) 대리인: 한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM); 서울특별시 강남구 도곡동 412-1 한양빌딩, 135-854 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: NORBORNENE POLYMER INCLUDING PHOTOREACTIVE FUNCTIONAL GROUP THAT HAS HALOGEN SUBSTITUENT, METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND ALIGNMENT LAYER USING THE SAME

(54) 발명의 명칭 : 할로겐계 치환기를 갖는 광반응성 작용기를 포함하는 노보넨계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 배향막

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a photoreactive norbornene polymer, a method for preparing the same, and an alignment layer using the same, wherein the photoreactive norbornene polymer includes a photoreactive functional group having a halogen, specifically a fluorine, substituent group, and affords a compositional gradient in the alignment layer so that the orientation rate, orientation properties, and adhesive properties can be enhanced.

(57) 요약서: 본 발명은 광반응성 노보넨계 단량체를 포함하는 광반응성 노보넨계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 배향막에 관한 것으로, 상기 광반응성 노보넨계 중합체는 할로겐계 특히, 불소계 치환기를 갖는 광반응성 작용기를 포함하고 있어, 배향막 내의 조성 비탈을 주어 배향속도, 배향성 및 접착성을 향상시킬 수 있다.



WO 2010/080010 A2

명세서

발명의 명칭: 할로겐계 치환기를 갖는 광반응성 작용기를 포함하는 노보넨계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 배향막 기술분야

- [1] 본 발명은 광반응성 노보넨계 단량체를 포함하는 광반응성 노보넨계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 배향막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 액정의 배향속도 및 배향성을 향상시킬 수 있고, 접착성이 우수한 광반응성 노보넨계 단량체를 포함하는 광반응성 노보넨계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 배향막에 관한 것이다. 본 출원은 2009년 1월 12일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2009-0002316호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [2] 최근 액정 디스플레이가 대형화되면서 모바일폰, 노트북 등의 개인용에서 점차 벽걸이 TV 등의 가정용으로 용도가 확장됨에 따라 액정 디스플레이에 대해서는 고화질, 고품위화 및 광시야각이 요구되고 있다. 특히, 박막 트랜지스터에 의해서 구동되는 박막 트랜지스터 액정 디스플레이(TFT-LCD)는 개개의 화소를 독립적으로 구동시키기 때문에, 액정의 응답속도가 매우 뛰어나 고화질의 동화상을 구현할 수 있어 점차 응용범위를 확장해 가고 있다.
- [3] 이러한 TFT-LCD에서 액정이 광스위치로서 사용될 수 있기 위해서는 디스플레이 셀의 가장 안쪽에 박막 트랜지스터가 형성된 층 위에 액정이 일정 방향으로 초기 배향되어야만 하는데, 이를 위해 액정 배향막을 사용하고 있다.
- [4] 액정 디스플레이에 있어 현재까지 액정을 배향시키는 방법은, 폴리이미드 등의 내열성 고분자를 투명 유리 위에 도포하여 고분자 배향막을 성층하고, 나일론, 레이온 등의 러빙 천을 감은 회전 롤러를 고속 회전시키면서 배향막을 문질러 배향시키는 방법인데, 이를 러빙 공정(rubbing process)이라고 부른다.
- [5] 그러나, 러빙 공정은 러빙시 액정 배향제 표면에 기계적인 스크래치를 생기게 하거나, 높은 정전기를 발생시키기 때문에 박막 트랜지스터를 파괴한다. 또한, 러빙 천에서 발생하는 미세한 파이버 등으로 인해 불량이 발생되어 생산수율 향상에 장애가 되고 있다.
- [6] 이와 같은 러빙의 문제점을 극복하여 생산적인 측면에 혁신을 이루고자 새롭게 고안된 액정 배향 방식이 UV, 즉 광에 의한 액정 배향(이하, 광 배향)이다.
- [7] 광 배향이란 선편광된 UV에 의해서 고분자에 결합된 감광성 그룹이 광반응을 일으키고 이 과정에서 고분자의 주쇄가 일정 방향으로 배열을 하게 됨으로써 결국 액정이 배향되는 광중합형 액정 배향막을 형성하는 메커니즘을 말한다.
- [8] 이와 같은 광 배향의 대표적인 예가 M. Schadt 등(Jpn. J. Appl. Phys., Vol31\, 1992, 2155), Dae S. Kang 등(미국 특허 제5,464,669호), Yuriy Reznikov(Jpn. J.

Appl. Phys. Vol. 34, 1995, L1000)이 발표한 광중합에 의한 광 배향이다.

- [9] 상기와 같은 기존의 특허 및 논문에서 사용된 광 배향 중합체는 PVCN(poly(vinyl cinnamate))과 PVMC(poly(vinyl methoxycinnamate))와 같은 폴리신나메이트계의 폴리머가 주로 이용되었다. 이를 광 배향시킬 경우, 조사된 UV에 의해서 신나메이트의 이중 결합이 [2+2] 고리화 첨가([2+2] cycloaddition) 반응을 하여 시클로부탄(cyclobutane)이 형성되며, 이로 인해 이방성이 형성되어 액정 분자를 한 방향으로 배열시켜 액정의 배향이 유도되는 것이다.
- [10] 기존 광 배향 중합체로는, 일본 공개 공보 평11-181127에 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등의 주쇄에 신나메이트기 등의 광반응기를 포함하는 측쇄를 갖는 고분자형 배향막 제조방법과 이에 의해 제조된 배향막이 기재되어 있으나, 고분자 주쇄의 열적 안정성이 떨어져, 배향막의 안정성에도 안 좋은 영향을 미친다. 또한, 신나메이트의 치환기를 통한 광반응 속도의 조절도 용이하지 않다.
- [11] 한국 공개 2002-006819에서는 폴리메타크릴계 중합체로 된 광 배향막의 사용에 대해 제공하고 있으나, 기재된 고분자의 경우, 표면 경도 및 접착력이 떨어지는 단점이 있다.
- [12] 이러한 단점들을 해결하고자, 광반응기를 포함한 고분자와 바인더로써 아크릴레이트 또는 에폭시 같은 단량체를 조합하여 코팅 경화를 한다. 그러면, 광반응을 통하여 경도가 높은 배향막을 얻을 수 있다. 하지만, 이 방법을 사용하면, 액정 배향에 영향을 주는 광반응기들의 농도가 떨어지게 되어, 배향성을 떨어뜨리는 결과를 초래할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

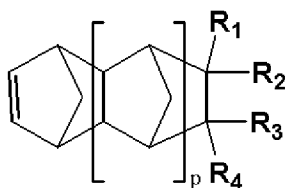
- [13] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해, 광반응성 작용기의 치환기를 변화시킴으로써 광배향막의 조성에 변화를 주어 배향막의 배향 성능을 향상시킬 수 있는 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨계 단량체를 포함하는 광반응성 노보넨계 중합체를 제공한다.

[15] [화학식 1]

[16]



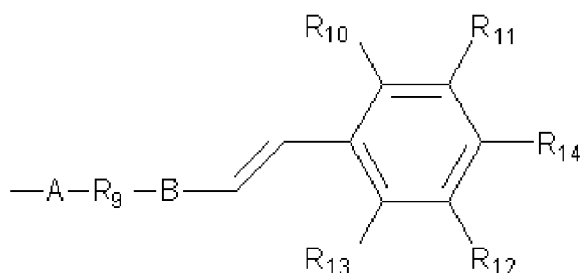
[17] 상기 화학식 1에서,

[18] p는 0 내지 4의 정수이고,

- [19] R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a 및 1b로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼이며,
- [20] 나머지는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 또는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기(polar group)로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [21] 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아닌 경우, R_1 과 R_2 , 또는 R_3 와 R_4 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성하거나, 또는 R_1 또는 R_2 가 R_3 및 R_4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

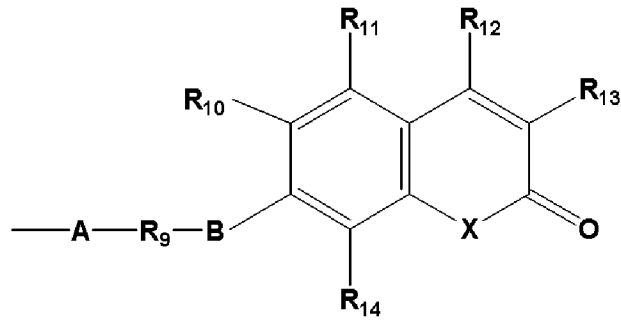
[22] [화학식 1a]

[23]



[24] [화학식 1b]

[25]



[26] 상기 화학식 1a 및 1b에서,

[27] A는 단순 결합, O, S, 또는 -NH-이며;

[28] B는 단순 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 카보닐, 카르복시, 에스테르, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[29] X는 O 또는 S 이고;

[30] R₉는 단순결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아릴알킬렌, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되며,[31] R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, 및 R₁₄ 중 적어도 하나는 할로젠 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬이고,

[32] 나머지는 서로 동일하거나 상이하고, 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, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴, 14족, 15족, 16족의 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 알콕시아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[33] 또한, 본 발명은 10족 전이금속을 포함하는 전촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨계 단량체를 10 ~ 200°C의 온도에서 중합시키는 단계를 포함하는 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[34] 또한, 본 발명은 상기 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 배향막을 제공한다.

[35] 또한, 본 발명은 상기 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 배향 필름을 제공한다.

발명의 효과

[36] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체는 할로계계 치환기를 포함함으로써,

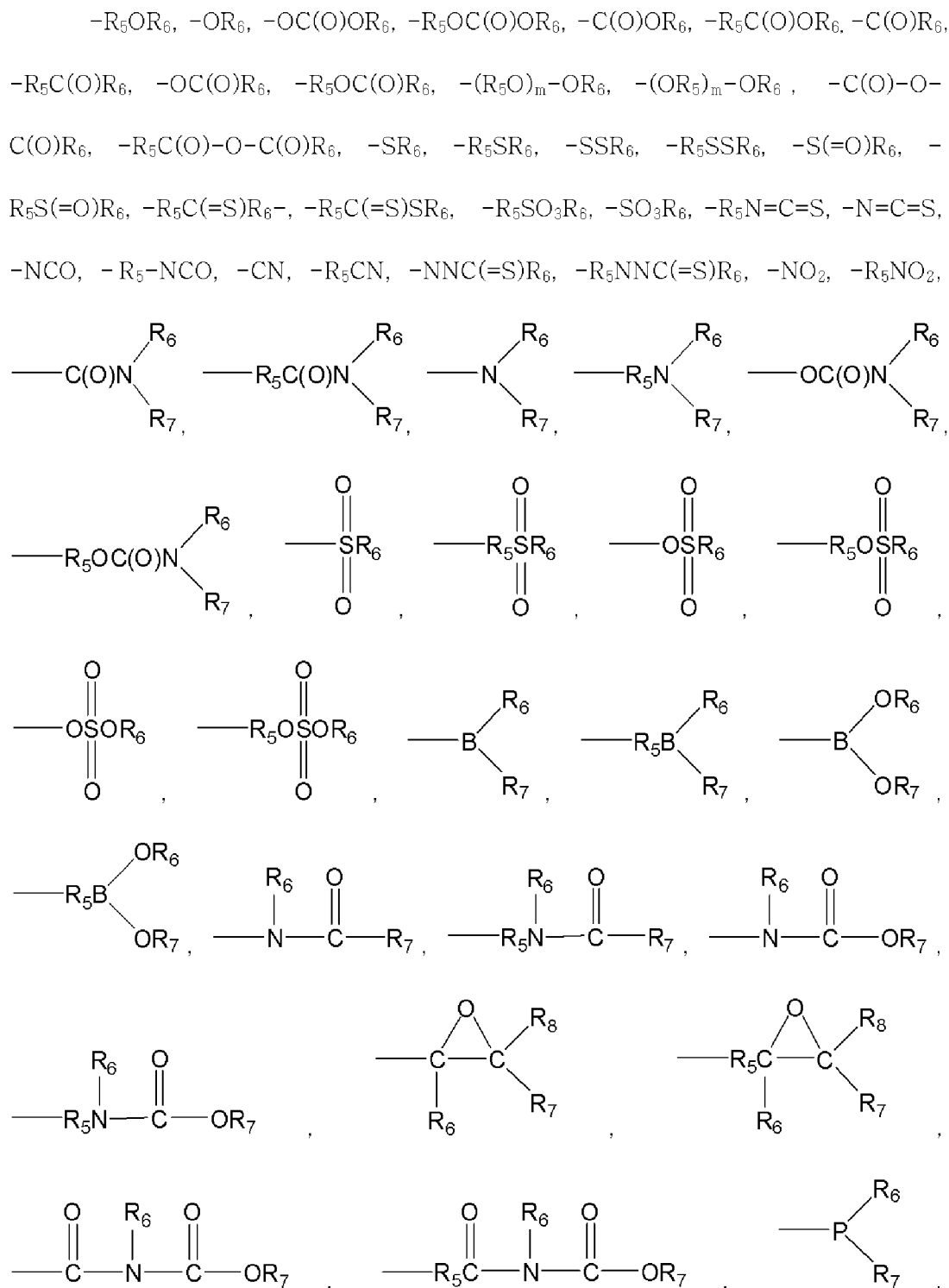
상기 광반응성 노보넨계 중합체를 이용하여 배향막 제조시 다른 첨가물보다 표면 쪽으로 드러나게 되어 배향속도, 배향성, 접착성 등을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

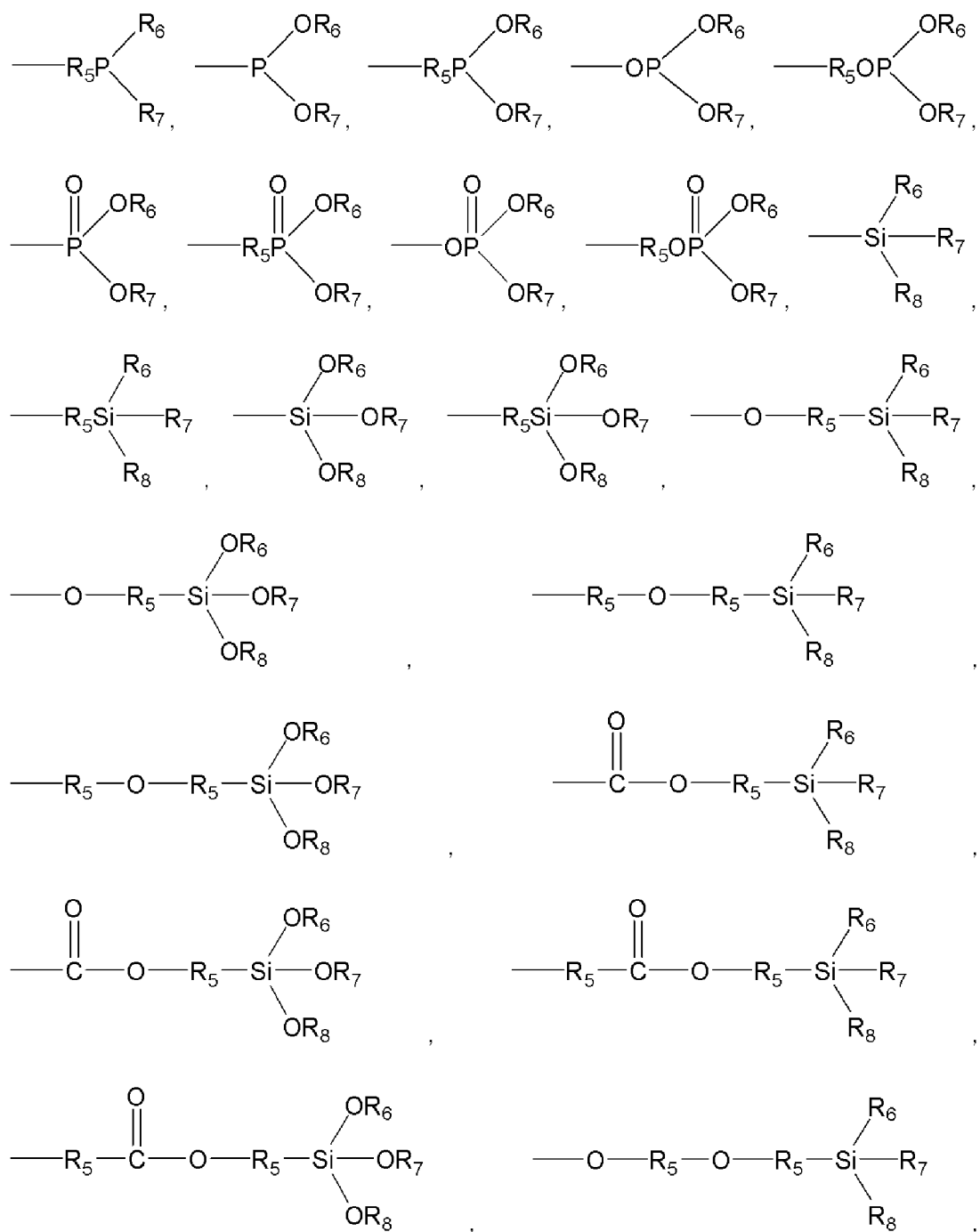
- [37] 도 1은 본 발명에 따른 배향막의 하나의 구조를 나타낸 도이다.
- [38] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 광반응성 노보넨계 중합체와 종래의 폴리비닐신나메이트의 열적 안정성을 비교한 도이다.
- [39] 도 3은 UV-Vis Spectrometer를 통한 이방성 및 반응성을 나타낸 도이다.
- [40] 도 4는 본 발명의 실험예 3에 따른 배향막에 대한 ESCA 결과를 나타낸 도이다.

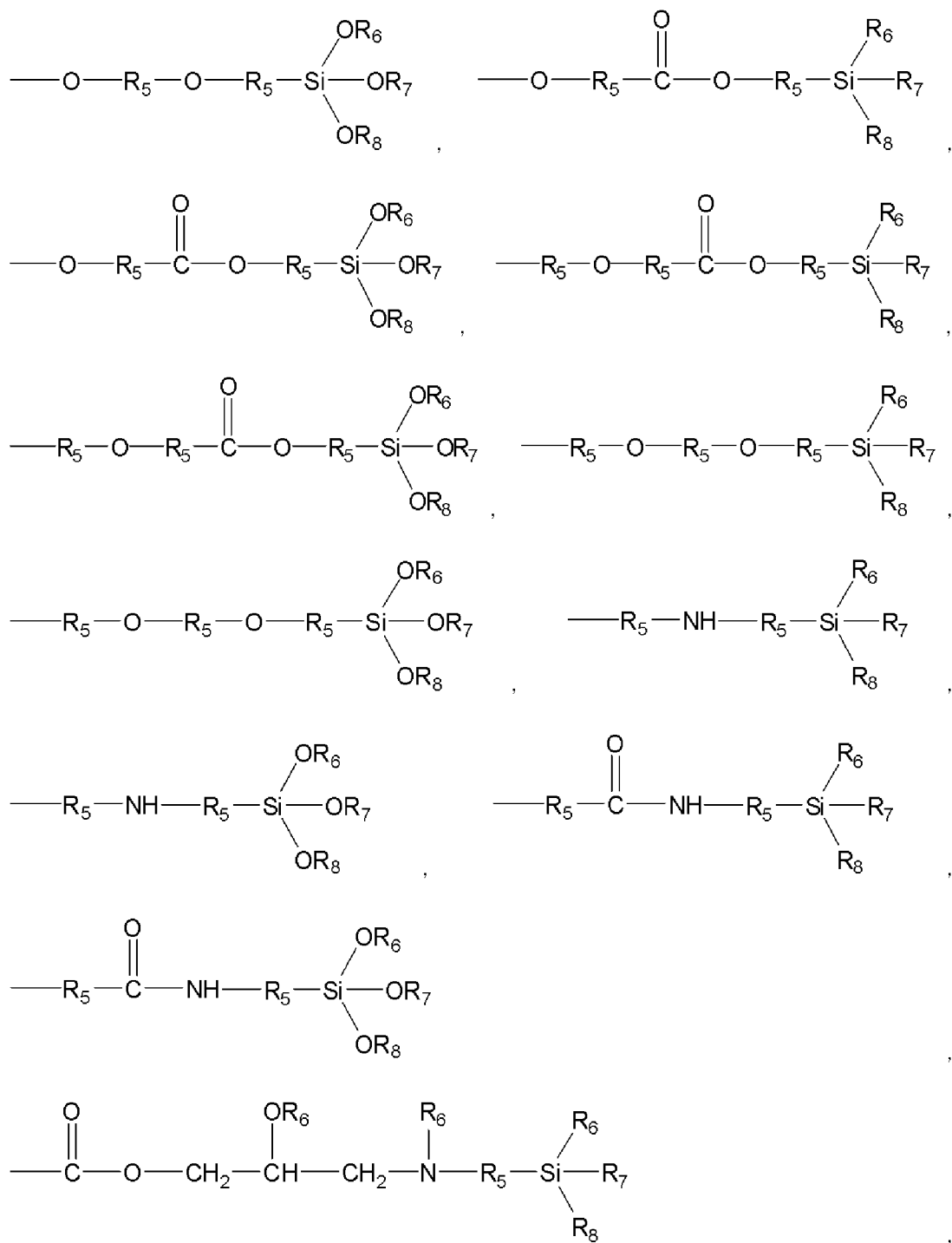
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [41] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [42] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨계 단량체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체는 구조적으로 단단하며, $T_g(> 300^{\circ}\text{C})$ 가 높기 때문에, 기존에 알려진 아크릴계 중합체를 사용한 광반응성 중합체보다 열적인 안정성이 우수하다(도 2).
- [43] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체는 특정의 광반응성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 포함함으로써, 할로젠계 치환기를 삽입함에 의하여 UV 조사에 의한 광반응성 및 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [44] 구체적으로, 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체는 광반응 성질을 갖는 신나메이트와 노보넨을 공유 결합으로 연결된 노보넨계 단량체를 포함하는 것으로서, 광반응성 작용기에 할로젠계 치환기를 삽입함으로써 상기 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 배향막은 배향막 내의 조성 비탈을 주어 액정 배향 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 배향막에서의 조성 비탈이란 배향막을 구성하는 배향막 고분자, 바인더가 기재에 코팅된 후, 기재와 가까울수록 바인더가 많이 존재하게 되고, 기재와 멀어질수록 배향막 물질이 더 많이 존재하게 되는 현상이다. 혹은 그 반대의 경우도 해당된다. 본 발명에서 할로젠계로 치환된 광반응 물질은 다른 치환체에 비하여 기재에 대하여 더욱 이러한 조성 비탈 현상을 강하게 일으킨다. 특히, F으로 치환된 광반응 물질은 특유의 낮은 극성으로 인하여 기재에 따른 조성 비탈은 더욱 강하게 일어난다. 예를 들어, 기재의 극성이 높으면, 반발력으로 인하여 바인더가 기재쪽으로 많이 존재하게 되고, 광반응 물질은 표면쪽, 즉, 액정과 만나는 쪽으로 많이 존재하게 된다. 이렇게 배향 물질이 액정과 만나는 부분에 많이 존재하면 할수록 액정의 배향성은 향상하게 된다.
- [45] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨계 단량체를 보다 구체적으로 설명하면 아래와 같다.
- [46] 상기 화학식 1의 극성 작용기는 구체적으로,
- [47]

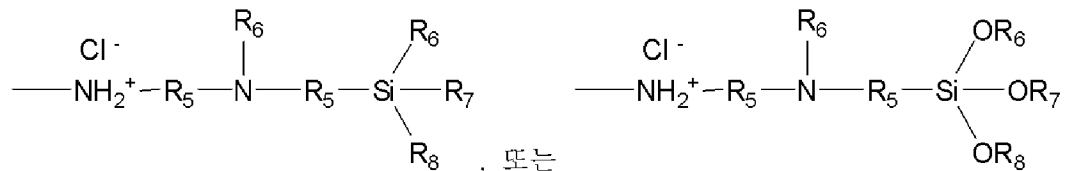
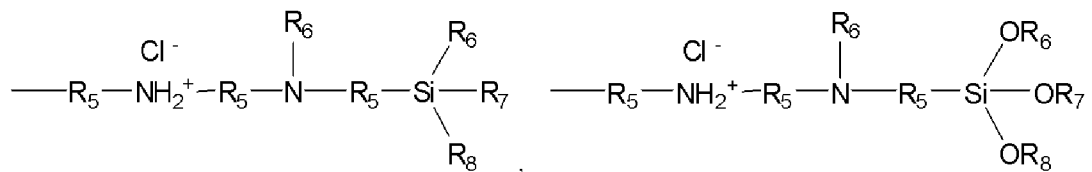
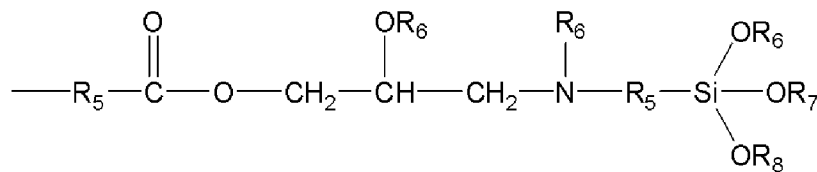
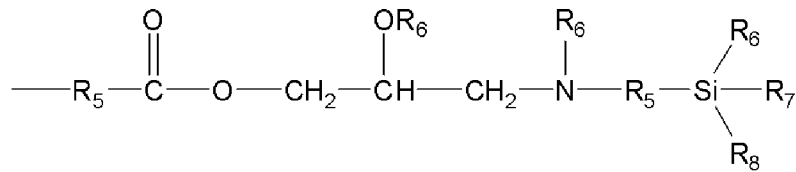
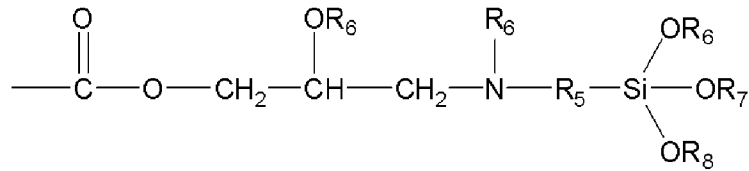


[48]





[50]



, 또는

[51] 이며;

[52] 상기 극성 작용기에서,

[53] R_5 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐렌; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬,

할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌; 또는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 카보닐옥실렌이고,

- [54] R_6 , R_7 및 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및

실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 카보닐옥시이며,

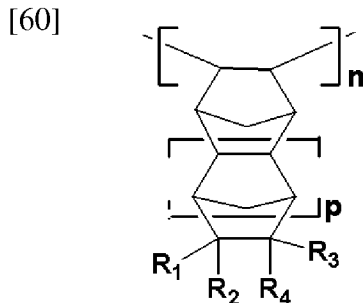
[55] m 은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[56] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체에 있어서, 상기 화학식 1a 및 1b의 할로젠으로는 F, Cl, Br, I 등을 들 수 있고, 특히 F인 것이 보다 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[57] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체에 있어서, 상기 화학식 1의 R_1 은 상기 화학식 1a로 표시되고, 상기 화학식 1a의 R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , 및 R_{14} 중 적어도 하나는 F 또는 F로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬인 것이 보다 바람직하다.

[58] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[59] [화학식 2]



[61] 상기 화학식 2에서,

[62] n 은 50 내지 5,000 이고,

[63] p , R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[64] 전술한 치환기의 정의를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[65] "알킬"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 포화 1가 탄화수소를 의미한다. 알킬기는 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 상기 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.

[66] "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 탄화수소를 의미한다. 알케닐기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐기는 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 상기 알케닐기의

예로서 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 펜테닐, 5-헥세닐, 도데세닐 등을 들 수 있다.

[67] "시클로알킬"은 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소를 의미하며, 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 상기 시클로알킬의 예로서 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥세닐, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 데카하이드로나프탈레닐, 아다만틸, 노르보닐(즉, 바이시클로 [2.2.1] 헵트-5-에닐) 등을 들 수 있다.

[68] "아릴"은 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소를 의미하며, 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 상기 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있다.

[69] "알콕시아릴"은 상기 정의된 아릴기의 수소 원자 1개 이상이 알콕시기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 상기 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.

[70] "아릴알킬"은 상기 정의된 알킬기의 수소 원자가 1개 이상이 아릴기로 치환되어 있는 것을 의미하며, 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 벤질, 벤즈하이드릴 및 트리틸 등을 들 수 있다.

[71] "알키닐"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 탄화수소를 의미한다. 알키닐기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알키닐기는 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 에티닐, 프로피닐 등을 들 수 있다.

[72] "알킬렌"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄의 포화된 2가 탄화수소를 의미한다. 알킬렌기는 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 상기 알킬렌의 예로서 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌 등을 들 수 있다.

[73] "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 탄화수소를 의미한다. 알케닐렌기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 및/또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐렌기는 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[74] "시클로알킬렌"은 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소를 의미하며, 1 이상의

할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예컨대, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌 등을 들 수 있다.

[75] "아릴렌"은 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소를 의미하며, 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 아릴기의 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴렌기의 예로서 페닐렌 등을 들 수 있다.

[76] "아릴알킬렌"은 상기 정의된 알킬기의 수소 원자가 1개 이상이 아릴기로 치환되어 있는 2가 부위를 의미하며, 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 벤질렌 등을 들 수 있다.

[77] "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 탄화수소를 의미한다. 알킬닐렌기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알킬닐렌기는 1 이상의 할로젠에 의해 임의로 치환될 수 있다. 예를 들면, 에틸닐렌 또는 프로필닐렌 등을 들 수 있다.

[78] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체의 중량 평균 분자량은 10,000 ~ 1,000,000 인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[79] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체는 10족 전이금속을 포함하는 전촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 상기 화학식 1로 표시되는 노보넨계 단량체를 10 ~ 200°C의 온도에서 중합시키는 단계를 포함함으로써 제조될 수 있다.

[80] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 반응 온도가 10°C 미만인 경우에는 중합 활성이 매우 낮아지는 문제가 발생할 수 있고, 200°C를 초과하는 경우에는 촉매가 분해되는 문제가 발생할 수 있어서 바람직하지 않다.

[81] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 10족 전이금속을 포함하는 전촉매는 루이스 산을 제공하는 조촉매에 의해 쉽게 분리되어 중심 전이금속이 촉매 활성종으로 바뀔 수 있도록, 루이스 산-염기 반응에 쉽게 참여하여 중심 전이금속에서 떨어져 나가는 루이스 염기 작용기를 가지고 있는 화합물을 사용할 수 있다. 예컨대, [(Allyl)Pd(Cl)]₂ (Allylpalladium chloride dimer), (CH₃CO₂)₂Pd [Palladium(II) acetate], [CH₃COCH=C(O-)-CH₃]₂ Pd [Palladium(II) acetylacetonate], NiBr(NP(CH₃)₃)₄, [PdCl(NB)O(CH₃)₂]₂ 등이 있다.

[82] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 조촉매는 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 제1 조촉매 및 중성의 15족 전자주개 리간드를 포함하는 화합물을 제공하는 제2 조촉매로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[83] 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 제1 조촉매로는 루이스 염기와 쉽게 반응하여 전이금속의 빈자리를 만들며, 또한

이와 같이 생성된 전이금속을 안정화시키기 위하여 전이금속 화합물과 약하게 배위 결합하는 화합물 또는 이를 제공하는 화합물이 사용될 수 있다. 예컨대, $B(C_6F_5)_3$ 과 같은 보레인 또는 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate)와 같은 보레이트, 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 $Al(C_2H_5)_3$ 와 같은 알킬알루미늄, 또는 $AgSbF_6$ 와 같은 전이금속 할라이드 등이 있다.

- [84] 상기 중성의 15족 전자주개 리간드를 포함하는 화합물을 제공하는 제2 조촉매로는 알킬 포스핀, 시클로알킬 포스핀, 페닐 포스핀 등을 들 수 있다.
- [85] 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법에 있어서, 상기 촉매 조성물은 전촉매 1몰에 대해 제1 조촉매를 1 ~ 1,000몰을 포함하고, 제2 조촉매를 1 ~ 1,000몰을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 제1 및 제2 조촉매의 함량이 1몰 미만인 경우에는 촉매 활성화가 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있고, 1,000몰을 초과하는 경우에는 촉매 활성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있어 바람직하지 않다.
- [86] 또한, 상기 제1 조촉매와 제2 조촉매를 하나의 염으로 만들어 촉매를 활성화시키는 화합물이 사용될 수 있다. 예컨대, 알킬 포스핀과 보레인 화합물을 이온결합시켜 만든 화합물 등이 사용될 수 있다.
- [87] 또한, 본 발명은 상기 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 배향막을 제공한다.
- [88] 또한, 본 발명은 상기 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 배향 필름을 제공한다.
- [89] 상기 배향막 및 배향 필름은 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 것을 제외하고는, 당 기술분야에 알려진 구성성분 및 제조방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [90] 예컨대, 상기 배향막 및 배향 필름은 본 발명에 따른 광반응성 노보넨계 중합체, 바인더 수지, 광개시제를 혼합하여 유기 용매에 녹인 후, 기재 상에 코팅을 하고, UV 경화를 하여 제조할 수 있다.
- [91] 상기 바인더 수지로는 아크릴레이트계를 사용할 수 있고, 보다 구체적으로는 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리스(2-아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트(tris(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate) 등을 들 수 있다.
- [92] 상기 광개시제로는 Irgacure 907, 819 등을 들 수 있다.
- [93] 상기 유기 용매로는 톨루엔(toluene), 아니솔(anisole), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로에탄(dichloroethane), 시클로헥산(cyclohexane), 시클로펜탄(cyclopentane), 플로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate) 등을 들 수 있다.
- [94] 상기 광반응성 노보넨계 중합체, 바인더 수지, 광개시제를 혼합하여 유기

용매에 녹인 용액의 고형분은 용액 대비 1 ~ 15%가 적당하며, 필름으로 캐스팅하기 위해서는 10 ~ 15%가 바람직하며, 박막으로 만들기 위해서는 1 ~ 5%가 바람직하다.

- [95] 상기 기재로는 고리형 중합체를 포함하는 기재, 아크릴 중합체를 포함하는 기재, 셀룰로오스 중합체를 포함하는 기재 등을 들 수 있고, 상기 코팅 방법은 바 코팅, 스핀 코팅, 블레이드 코팅 등을 이용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [96] 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것은 아니다.

- [97] <실시예>

- [98] <제조예 1> 4-F 신남산(4-F cinnamic acid)의 합성

- [99] 4-F 벤즈알데히드(4-F benzaldehyde, 10g, 80.6mmol), 말론산(malonic acid, 29.5g, 2eq.), 피페리딘(piperidine, 1.21g, 0.1eq.)을 피리딘(pyridine, 33.7g, 3eq.)에 넣고 상온에서 약 1시간 동안 교반하였다. 온도를 80°C로 올린 후, 12시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 내리고, 1M HCl을 천천히 가하여 용액의 pH가 약 4 정도 되도록 적정하였다. 생성된 파우더를 필터하고 물로 세척하고, 그 파우더를 진공 오븐에서 건조하였다(수율 : 90%).

- [100] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 6.42(d, 1H) 7.44(d, 2H) 7.75(d, 2H) 7.80(d, 1H).

- [101] <제조예 2> 3-F 신남산(3-F cinnamic acid)의 합성

- [102] 3-F 벤즈알데히드(3-F benzaldehyde, 5g, 40.1mmol), 말론산(malonic acid, 8.38g, 2eq.), 피페리딘(piperidine, 0.34g, 0.1eq.)을 피리딘(pyridine, 9.52g, 3eq.)에 넣고 상온에서 약 1시간 동안 교반하였다. 온도를 80°C로 올린 후, 12시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 내리고, 1M HCl을 천천히 가하여 용액의 pH가 약 4 정도 되도록 적정하였다. 생성된 파우더를 필터하고 물로 세척하고, 그 파우더를 진공 오븐에서 건조하였다(수율 : 84%).

- [103] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 6.43(d, 1H) 7.12-7.41(m, 4H) 7.75(d, 1H).

- [104] <제조예 3> 3,4-디-F 신남산(3,4-di-F cinnamic acid)의 합성

- [105] 3,4-디-F 벤즈알데히드(3,4-di-F benzaldehyde, 10g, 70.4mmol), 말론산(malonic acid, 14.65g, 2eq.), 피페리딘(piperidine, 0.59g, 0.1eq.)을 피리딘(pyridine, 16.7g, 3eq.)에 넣고 상온에서 약 1시간 동안 교반하였다. 온도를 80°C로 올린 후, 12시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 내리고, 1M HCl을 천천히 가하여 용액의 pH가 약 4 정도 되도록 적정하였다. 생성된 파우더를 필터하고 물로 세척하고, 그 파우더를 진공 오븐에서 건조하였다(수율 : 95%).

- [106] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 6.41(d, 1H) 7.15-7.45(m, 3H) 7.68(d, 1H).

- [107] <제조예 4> 펜타-F 신남산(penta-F cinnamic acid)의 합성

- [108] 펜타-F 벤즈알데히드(penta-F benzaldehyde, 20g, 42mmol), 말론산(malonic acid, 21.23g, 2eq.), 피페리딘(piperidine, 0.85g, 0.1eq.)을 피리딘(pyridine, 24g, 3eq.)에

넣고 상온에서 약 1시간 동안 교반하였다. 온도를 80°C로 올린 후, 12시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 내리고, 1M HCl을 천천히 가하여 용액의 pH가 약 4 정도 되도록 적정하였다. 생성된 파우더를 필터하고 물로 세척하고, 그 파우더를 진공 오븐에서 건조하였다(수율 : 13%).

[109] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 6.76(d, 1H) 7.80(d, 1H).

[110] <제조예 5> 5-노보넨-2-메탄올(5-norbornene-2-methanol)의 합성

[111] 디시클로펜타디엔(dicyclopentadiene, 132g, 1mol)과 알릴 알코올(allyl alcohol, 116.2g, 2mol)을 300ml 고압 반응기에 넣고 190°C에서 교반을 3 ~ 4시간 동안 진행하였다. 진공 상태 80°C에서 증류를 하여

5-노보넨-2-메탄올(5-norbornene-2-methanol)을 얻었다(수율: 67%, 166g).

[112] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 0.5(dd, 1H) 1.1(m, 1H) 1.2~1.45(m, 2H) 1.58~1.8(m, 1H) 2.31(b, 1H) 2.76~2.92(m, 2H) 3.25~4.6(m, 2H) 5.96~6.17(m, 2H)

[113] <제조예 6> 5-노보넨-2-올(5-norbornene-2-ol)의 합성

[114] 디시클로펜타디엔(dicyclopentadiene, 132g, 1mol)과 비닐 아세테이트(vinyl acetate, 172.2g, 2mol)을 300ml 고압 반응기에 넣고 190°C에서 교반을 3 ~ 4시간 동안 진행하였다. 진공 상태 80°C에서 증류를 하여

5-노보넨-2-에세테이트(5-norbornene-2-acetate)를 얻었다(수율: 61%, 186g).

[115] 5-노보넨-2-에세테이트(5-norbornene-2-acetate, 100g), NaOMe(2eq)을 MC(300ml)에 녹인 후, 5시간 동안 환류(reflux) 하였다. 물로 추출한 후, 1M HCl로 pH 2 ~ 3 정도로 산성화(acidification)를 진행하였다. 그리고, EA로 5-노보넨-2-올(5-norbornene-2-ol)을 추출하였다(수율: 80%, 72g).

[116] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 0.5(dd, 1H) 1.15~1.56(m, 3H) 2.28(b, 1H) 2.66~2.38(m, 2H) 4.1~4.32(m, 1H) 5.88~6.32(m, 2H)

[117] <실시예 1> 5-노보넨-2-메틸-(4-F 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)]의 합성

[118] 4-F 신남산(4-F cinnamic acid, 10g, 60mmol), 5-노보넨-2-메탄올(5-norbornene-2-methanol, 7.45g, 60mol), 지르코늄 아세테이트 히드록시드(zirconium(IV) acetate hydroxide, 0.3g, 0.02eq.)을 톨루엔(toluene, 50ml)에 넣고 교반하였다. N₂ 대기 하에서 145°C로 온도를 올리고 24시간 동안 공비 환류(azeotropic reflux)를 실시하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고, 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)를 100 v%만큼 가하였다. 1M HCl로 추출하고, 물로 한번 더 세척하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고, 용매를 날린 후, 점성이 높은 액상 물질을 얻었다(수율 : 68%, 순도(GC) : 92%).

[119] <실시예 2> 5-노보넨-2-메틸-(3-F 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(3-F-cinnamate)]의 합성

[120] 3-F 신남산(3-F cinnamic acid, 5g, 43mmol), 5-노보넨-2-메탄올(5-norbornene-2-methanol, 5.35g, 43mol), 지르코늄 아세테이트 히드록시드(zirconium(IV) acetate hydroxide, 0.21g, 0.02eq.)을 톨루엔(toluene,

50ml)에 넣고 교반하였다. N₂ 대기 하에서 145°C로 온도를 올리고 24시간 동안 공비 환류(azeotropic reflux)를 실시하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고, 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)를 100 v%만큼 가하였다. 1M HCl로 추출하고, 물로 한번 더 세척하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고, 용매를 날린 후, 점성이 높은 액상 물질을 얻었다(수율 : 54%, 순도(GC) : 73%).

[121] <실시예 3> 5-노보넨-2-메틸-(3,4-디-F 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(3,4-di-F-cinnamate)]의 합성

[122] 3,4-디-F 신남산(3,4-di-F cinnamic acid, 5g, 27.2mmol), 5-노보넨-2-메탄올(5-norbornene-2-methanol, 3.38g, 1eq), 지르코늄 아세테이트 히드록시드(zirconium(IV) acetate hydroxide, 0.13g, 0.02eq.)을 자일렌(xylene, 50ml)에 넣고 교반하였다. N₂ 대기 하에서 145°C로 온도를 올리고 24시간 동안 공비 환류(azeotropic reflux)를 실시하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고, 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)를 100 v%만큼 가하였다. 1M HCl로 추출하고, 물로 한번 더 세척하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고, 용매를 날린 후, 점성이 높은 액상 물질을 얻었다(수율 : 63%, 순도(GC) : 80%).

[123] <실시예 4> 5-노보넨-2-메틸-(퍼플루오로 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(per-F-cinnamate)]의 합성

[124] 펜타-F 신남산(penta-F cinnamic acid, 10g, 42mmol), 5-노보넨-2-메탄올(5-norbornene-2-methanol, 5.7g, 1eq), 지르코늄 아세테이트 히드록시드(zirconium(IV) acetate hydroxide, 0.2g, 0.02eq.)을 자일렌(xylene, 50ml)에 넣고 교반하였다. N₂ 대기 하에서 145°C로 온도를 올리고 24시간 동안 공비 환류(azeotropic reflux)를 실시하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고, 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)를 100 v%만큼 가하였다. 1M HCl로 추출하고, 물로 한번 더 세척하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고, 용매를 날린 후, 점성이 높은 액상 물질을 얻었다(수율 : 32%, 순도(GC) : 85%).

[125] <실시예 5> 5-노보넨-2-(4-F 신나메이트) [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)]의 합성

[126] 4-F 신남산(4-F cinnamic acid, 10g, 60mmol), 5-노보넨-2-올(5-norbornene-2-ol, 6.6g, 60mmol), 지르코늄 아세테이트 히드록시드(zirconium(IV) acetate hydroxide, 0.3g, 0.02eq.)을 톨루엔(toluene, 50ml)에 넣고 교반하였다. N₂ 대기 하에서 145°C로 온도를 올리고 24시간 동안 공비 환류(azeotropic reflux)를 실시하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮추고, 에틸 아세테이트(Ethyl acetate)를 100 v%만큼 가하였다. 1M HCl로 추출하고, 물로 한번 더 세척하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고, 용매를 날린 후, 점성이 높은 액상 물질을 얻었다(수율 : 72%, 순도(GC) : 95%).

[127] <실시예 6> 5-노보넨-2-메틸-(4-F 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)]의 중합

[128] 5-노보넨-2-메틸-(4-F 신나메이트) [5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)] (5g,

18.4mmol)을 톨루엔(toluene, 15ml)에 녹인 후, N₂를 불어주며 30분간 교반하였다. 온도를 90°C로 올리고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, 1ml)에 녹아있는 Pd(acetate)₂(4.13mg, 18.4μmol), 트리스(사이클로헥실) 히드로젠 포스피노 테트라키스(펜타플루오로벤즈)보레이트(tris(cyclohexyl) hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 37.2mg, 38.6μmol)를 가하였다. 90°C에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮춘 후, 에탄올을 사용하여 침전을 얻어, 필터 후 진공오븐에서 건조하였다(수율 : 85%, Mw : 158,000(PDI = 2.88)).

[129] <실시예 7> 5-노보넨-2-메틸-(3-F 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(3-F-cinnamate)]의 중합

[130] 5-노보넨-2-메틸-(3-F 신나메이트) [(5-norbornene-2-methyl-(3-F-cinnamate))(5g, 18.4mmol)을 톨루엔(toluene, 15ml)에 녹인 후, N₂를 불어주며 30분간 교반하였다. 온도를 90°C로 올리고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, 1ml)에 녹아있는 Pd(acetate)₂(4.1mg, 18.4μmol), 트리스(사이클로헥실) 히드로젠 포스피노 테트라키스(펜타플루오로벤즈)보레이트(tris(cyclohexyl) hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 37.1mg, 38.6μmol)를 가한다. 90°C에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮춘 후, 에탄올을 사용하여 침전을 얻어, 필터 후 진공오븐에서 건조하였다(수율 : 42%, Mw : 23,000(PDI = 2.05)).

[131] <실시예 8> 5-노보넨-2-메틸-(3,4-디-F 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(3,4-di-F-cinnamate)]의 중합

[132] 5-노보넨-2-메틸-(3,4-디-F 신나메이트) [5-norbornene-2-methyl-(3,4-di-F-cinnamate)](5g, 17.2mmol)을 톨루엔(toluene, 15ml)에 녹인 후, N₂를 불어주며 30분간 교반하였다. 온도를 90°C로 올리고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, 1ml)에 녹아있는 Pd(acetate)₂(1.29mg, 5.7μmol), 트리스(사이클로헥실) 히드로젠 포스피노 테트라키스(펜타플루오로벤즈)보레이트(tris(cyclohexyl) hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 11.5mg, 11.97μmol)를 가한다. 90°C에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮춘 후, 에탄올을 사용하여 침전을 얻어, 필터 후 진공오븐에서 건조하였다(수율 : 65%, Mw : 85,000(PDI = 2.11)).

[133] <실시예 9> 5-노보넨-2-메틸-(퍼플루오로 신나메이트)

[5-norbornene-2-methyl-(per-F-cinnamate)]의 중합

[134] 5-노보넨-2-메틸-(퍼플루오로 신나메이트) [5-norbornene-2-methyl-(perfluoro-cinnamate)](5g, 14.3mmol)을 톨루엔(toluene, 15ml)에 녹인 후, N₂를 불어주며 30분간 교반하였다. 온도를 90°C로 올리고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, 1ml)에 녹아있는 Pd(acetate)₂(1.07mg, 4.7μmol), 트리스(사이클로헥실) 히드로젠 포스피노 테트라키스(펜타플루오로벤즈)보레이트(tris(cyclohexyl) hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 11.5mg, 11.97μmol)를 가한다. 90°C에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮춘 후, 에탄올을 사용하여 침전을

얻어, 필터 후 진공오븐에서 건조하였다(수율 : 23%, Mw : 25,000(PDI = 3.55)).

[135] <실시예 10> 5-노보넨-2-(4-F 신나메이트) [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)]의 중합

[136] 5-노보넨-2-(4-F 신나메이트) [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)](4.75g, 18.4mmol)을 톨루엔(toluene, 15ml)에 녹인 후, N₂를 불어주며 30분간 교반하였다. 온도를 90°C로 올리고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, 1ml)에 녹아있는 Pd(acetate)₂(4.13mg, 18.4μmol), 트리스(사이클로헥실) 히드로젠 포스피노 테트라키스(펜타플루오로벤즈)보레이트(tris(cyclohexyl) hydrogen phosphino tetrakis(pentafluorobenz)borate, 37.2mg, 38.6μmol)를 가하였다. 90°C에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 후, 온도를 상온으로 낮춘 후, 에탄올을 사용하여 침전을 얻어, 필터 후 진공오븐에서 건조하였다(수율 : 78%, Mw : 132,000(PDI = 2.13)).

[137] <실험예 1>

[138] 상기 실시예 6 및 7에서 얻은 광반응성 노보넨계 중합체의 광반응성과 이방성을 확인하기 위하여 UV-vis spetrometer로 흡광도(absorbance)를 측정하였다. 실시예 6 또는 7의 광반응성 노보넨계 중합체(2 wt%), 펜타에리스리톨 트리스아크릴레이트(PETA)(2 wt%), 이가큐어 819(0.2 wt%)를 용매에 녹이고, 퀴츠 플레이트(quartz plate) 위에 스핀 코팅(spin-coating, 4,000rpm, 30sec)하고, 2분간 80°C에서 건조하였다. 그리고, UV 조사기를 사용하여 15 mw/cm²의 빛을 조사하였다. 이때, UV 램프(lamp) 앞에 편광판을 놓고 진행하였다. 그리고, 시간대 별로 조사한 샘플(sample)에 대하여 수직 방향과 수평 방향의 흡광도(absorbance)를 측정한 뒤, 이방성((A_⊥-A_{||})/(A_⊥+A_{||}))을 계산하였고, 남아있는 신나메이트의 이중 결합의 양((A_⊥+A_{||})/2)를 통하여 반응성을 계산하였다. 상기 실험결과를 도 3에 나타내었다.

[139] <실험예 2>

[140] 상기 실시예 6 및 7로 이루어진 배향막의 액정 배향성을 확인하기 위하여 상기 실험예 1과 같은 용액을 만들고, 상기 기재된 기재 위에 바 코팅(bar-coating)을 하고, 오븐(oven)에서 60°C, 2분간 건조하였다. 그리고, 스플레이(splay)가 가능한 액정을 역시 바 코팅하고 80°C, 2분간 건조하였다. 그리고, 배향성을 육안 및 편광 현미경으로 확인하였다. 또한, 비교실험으로써 알콕시 치환체 및 알킬 치환체를 갖고 있는 광배향 고분자와 비교하였다. 상기 실험결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[141] [표 1]

[142]

	중합체	바인더	배향성 ¹	접착성 ²
실험예 2-1	3F	PETA	○	○
실험예 2-2	3F	DPHA	△	○
실험예 2-3	3F	이소시아누레이트계	△	○
실험예 2-4	4F	PETA	○	○
실험예 2-5	4F	DPHA	○	○
실험예 2-6	4F	이소시아누레이트계	△	○
실험예 2-7	4F(2)	PETA	○	○
실험예 2-8	4F(2)	DPHA	○	○
실험예 2-9	4F(2)	이소시아누레이트계	△	○
비교실험예 2-1	EtO	PETA	○	△
비교실험예 2-2	EtO	DPHA	×	△
비교실험예 2-3	EtO	이소시아누레이트계	×	×
비교실험예 2-4	Et	PETA	○	△
비교실험예 2-5	Et	DPHA	×	△
비교실험예 2-6	Et	이소시아누레이트계	×	×
비교실험예 2-7	PVCi	PETA	△	△
비교실험예 2-8	PVCi	DPHA	×	△
비교실험예 2-9	PVCi	이소시아누레이트계	×	×

[143] 3F : 5-노보넨-2-메틸-(3-F 신나메이트) [5-norbornene-2-methyl-(3-F-cinnamate)]

[144] 4F : 5-노보넨-2-메틸-(4-F 신나메이트) [5-norbornene-2-methyl-(4-F-cinnamate)]

[145] 4F(2) : 5-노보넨-2-(4-F 신나메이트) [5-norbornene-2-(4-F-cinnamate)]

[146] EtO : 5-노보넨-2-메틸-(4-에톡시 신나메이트) [5-norbornene-2-methyl-(4-ethoxy cinnamate)]

[147] Et : 5-노보넨-2-메틸-(4-에틸 신나메이트) [5-norbornene-2-methyl-(4-ethyl cinnamate)]

[148] PVCi : 폴리비닐신나메이트(Poly vinyl cinnamate)

[149] PETA : 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate)

[150] DPHA : 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate)

[151] 이소시아누레이트계 : 트리스(2-아크릴로일옥시에틸)

이소시아누레이트(tris(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate)

[152] 상기 표 1에서, 배향성은 UV 경화시 광량을 100 mJ/cm^2 으로 일정하게 하여 각 배향막 경화 후 액정 배향성을 평가하였다(평가 기준; ○: 전면 배향 우수, △: haze 존재, ×: 배향되지 않음).

[153] 또한, 상기 접착성은 테이프 테스트를 통하여 평가하였다(평가 기준; ○: 테이프 테스트 > 95%, △: 테이프 테스트 > 50%, ×: 테이프 테스트 < 50%).

[154] 상기 표 1의 결과로 확인할 수 있듯이, 불소로 치환된 중합체를 사용한 경우, 배향성 및 접착성이 다른 치환체를 사용한 경우보다 우수하게 얻어졌다. 불소에 의하여 박막 내의 물질 경사가 생겨, 배향막 물질은 표면쪽으로 더 많이 존재하게 되고, 바인더 물질은 기재쪽으로 더 많이 존재하게 되어, 배향성 및 기재에 대한 접착성이 우수하게 얻어진다. 또한, PVCi와 비교하였을 때, PVCi는 배향성 및 접착성이 모두 상당히 떨어졌는데, 이는 노보넨이 갖고 있는 열적, 구조적 안정성을 PVCi는 갖고 있지 못하기 때문에, 배향이 망가지게 되며, 접착성 또한, 물질의 농도 구배가 발생하지 않기 때문에, 안 좋게 얻어진다.

[155] <실험예 3>

[156] 상기 실시예 3에서 얻은 광반응성 노보넨계 중합체를 이용하고, 상기 실험예 1과 같은 방법으로 만든 배향막에 대한 깊이 분포(depth profile)을 ESCA로 확인하였다. 화학종은 플루오린(Fluorine)에 대해서 확인하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

[157] 도 4에서와 같이 각 기재 별로 표면에 플루오린(fluorine)의 양이 많고 기재쪽으로 내려갈수록 점점 적어짐을 알 수 있다.

[158] 배향막의 액정 배향 능력은 배향막 표면의 배향 물질의 농도에 기인하는데, 순수한 배향 물질로 이루어진 배향막은 배향 물질의 밀도가 높아서, 배향 능력이 향상될 수는 있어도, 배향막의 경도는 떨어지게 된다. 그렇기 때문에, 배향막에 아크릴레이트와 같은 바인더를 섞게 되는데, 이렇게 되면 배향 물질의 농도가 떨어지기 때문에 배향 능력이 떨어지게 된다.

[159] 도 3의 결과를 보면, 치환체에 관계없이 배향 물질로만 이루어진 배향막이 이방성이 높은 것을 알 수 있다. 또한, 도 3에서 바인더와 같이 섞었을 경우, 치환체에 관계없이 이방성이 유사한 것을 알 수 있다.

[160] 그런데, 이방성과 반응성은 UV-vis spectrometer로 측정한 것으로 배향막 표면 쪽에 얼마나 많은 배향 물질이 있는지 확인이 되지 않는다. 실제로 액정을 배향하여 보면, 액정 배향의 정도가 치환체에 따라 차이가 있음을 확인할 수 있다(표 1).

[161] 이러한 이유는 배향막을 이루고 있는 배향 물질이 기재부터 표면까지 구배(gradient)를 형성하기 때문이라 추측하여, ESCA를 통하여 확인하였다(도 4).

[162] F의 경우, 기재에 상관없이 표면에 가장 많이 분포하고, 기재 쪽으로 갈수록 점차 작게 분포한다. 이는 F 치환체 배향 물질이 표면에 가장 많음을 의미한다. 비교예로써 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy) 치환체의 경우, 기재에 따라 차이가

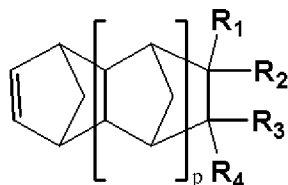
있었으며, 구배(gradient)는 F 처럼 크게 형성되지 않았다. 따라서, F 치환체에 의하여 배향 물질이 배향막의 표면으로 올라오게 되고, 이로 인하여 다른 치환체를 갖고 있는 신나메이트 배향 물질보다 좋은 배향 성능을 갖게 된다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 노보넨계 단량체를 포함하는 광반응성 노보넨계 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

p는 0 내지 4의 정수이고,

R₁, R₂, R₃, 및 R₄ 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a 및 1b로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼이며,

나머지는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소;

할로젠; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐,

할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시,

할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시,

할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬;

할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐,

아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시,

카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및

실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된

탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐; 할로젠, 알킬,

알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴,

할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시,

할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서

선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의

선형 또는 분지형 알키닐; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬,

할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬,

알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시,

할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로

치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 또는 할로젠,

알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴,

할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시,

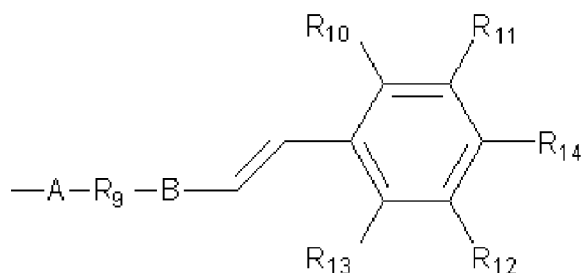
할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서

선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의

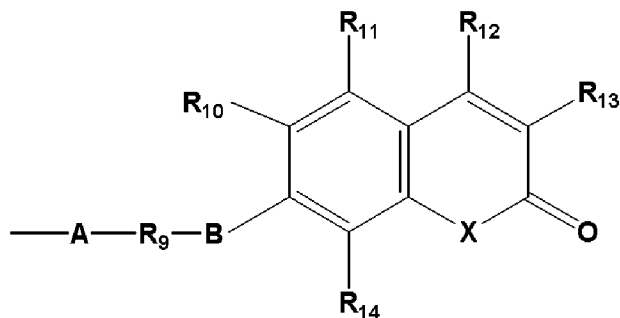
아릴; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기(polar group)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아닌 경우, R_1 과 R_2 , 또는 R_3 와 R_4 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성하거나, 또는 R_1 또는 R_2 가 R_3 및 R_4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b 에서,

A는 단순 결합, O, S, 또는 -NH-이며;

B는 단순 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 카보닐, 카르복시, 에스테르, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X는 O 또는 S 이고;

R_9 는 단순결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아릴알킬렌, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

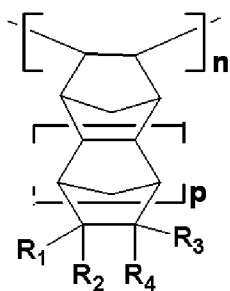
$R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$, 및 R_{14} 중 적어도 하나는 할로젠 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬이고,
나머지는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴, 14족, 15족, 16족의 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 알콕시아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1a 및 1b의 할로젠은 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광반응성 노보넨계 중합체.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 R_1 은 상기 화학식 1a로 표시되고, 상기 화학식 1a의 $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$, 및 R_{14} 중 적어도 하나는 F 또는 F로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬인 것을 특징으로 하는 광반응성 노보넨계 중합체.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 광반응성 노보넨계 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 광반응성 노보넨계 중합체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

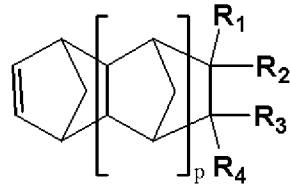
n 은 50 내지 5,000 이고,

p, R_1, R_2, R_3 , 및 R_4 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 광반응성 노보넨계 중합체의 중량 평균 분자량은 10,000 ~ 1,000,000 인 것을 특징으로 하는 광반응성 노보넨계 중합체.

[청구항 6] 10족 전이금속을 포함하는 전촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 하기 화학식 1로 표시되는 노보넨계 단량체를 10 ~ 200°C의 온도에서 중합시키는 단계를 포함하는 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

p 는 0 내지 4의 정수이고,

R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a 및 1b로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼이며,

나머지는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소;

할로젠; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐,

할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시,

할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시,

할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬;

할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐,

아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시,

카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및

실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된

탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐; 할로젠, 알킬,

알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴,

할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시,

할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서

선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의

선형 또는 분지형 알키닐; 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬,

할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬,

알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시,

할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서 선택된 1 이상의 치환기로

치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 또는 할로젠,

알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴,

할로아릴, 아랄킬, 할로아랄킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시,

할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시 중에서

선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의

아릴; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 적어도 하나

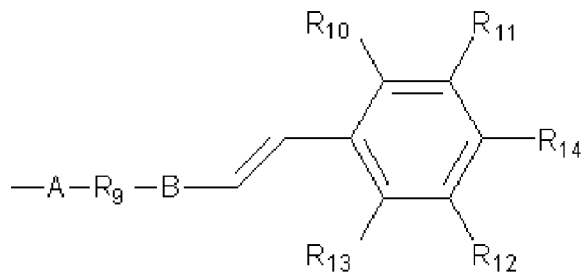
이상을 포함하는 극성 작용기(polar group)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 수소, 할로젠, 또는 극성 작용기가 아닌

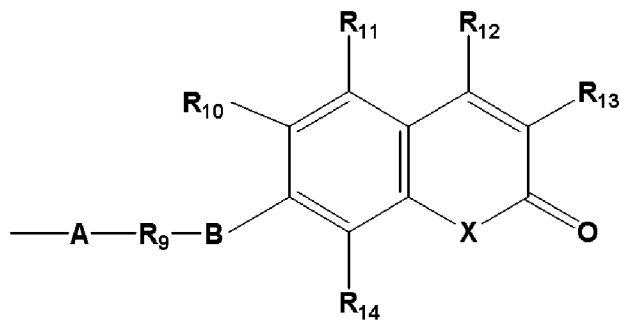
경우, R_1 과 R_2 , 또는 R_3 와 R_4 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의

알킬리덴 그룹을 형성하거나, 또는 R_1 또는 R_2 가 R_3 및 R_4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

A 는 단순 결합, O , S , 또는 $-NH-$ 이며;

B 는 단순 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 카보닐, 카르복시, 에스테르, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X 는 O 또는 S 이고;

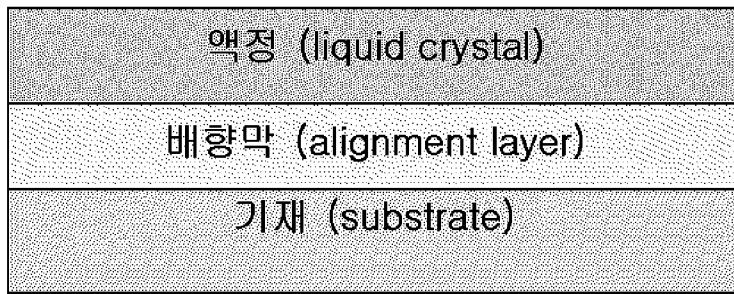
R_9 는 단순결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아릴알킬렌, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , 및 R_{14} 중 적어도 하나는 할로겐 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬이고,

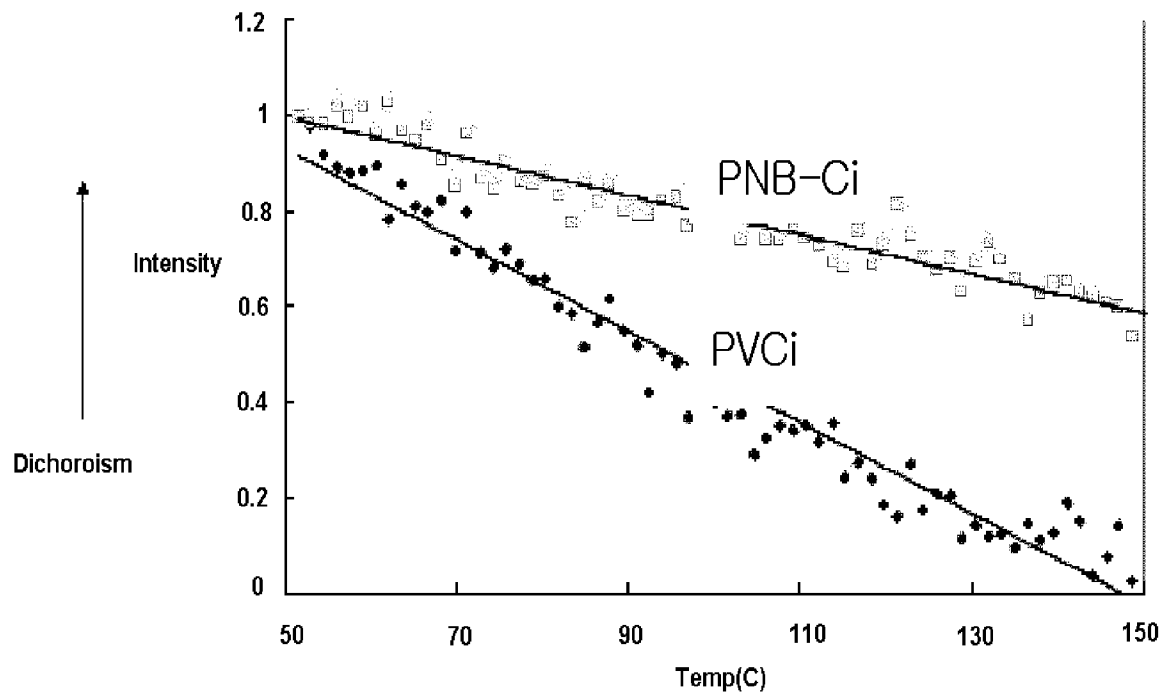
나머지는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의

- 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴, 14족, 15족, 16족의 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 알콕시아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 전촉매는 [(Allyl)Pd(Cl)]₂(Allylpalladium chloride dimer), (CH₃CO₂)₂Pd[Palladium(II) acetate], [CH₃COCH=C(O-)-CH₃]₂Pd[Palladium(II) acetylacetonate], NiBr(NP(CH₃)₃)₄, 및 [PdCl(NB)O(CH₃)]₂ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서, 상기 조촉매는 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 제1 조촉매 및 중성의 15족 전자주개 리간드를 포함하는 화합물을 제공하는 제2 조촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광반응성 노보넨계 중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 하나의 항의 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 배향막.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 배향막은 광반응성 노보넨계 중합체, 바인더 수지, 광개시제를 혼합하여 유기 용매에 녹인 후, 기재 상에 코팅을 하고, UV 경화를 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 배향막.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서, 상기 바인더 수지는 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 및 트리스(2-아크릴로일옥시에틸) 이소시아누레이트(tris(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 아크릴레이트계를 포함하는 것을 특징으로 하는 배향막.
- [청구항 12] 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 하나의 항의 광반응성 노보넨계 중합체를 포함하는 배향 필름.

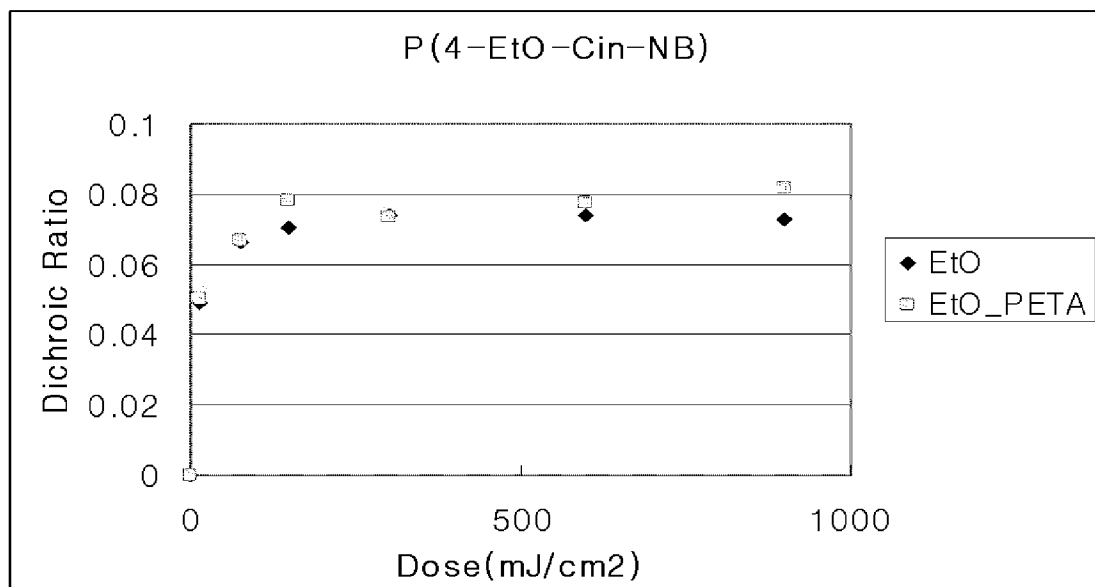
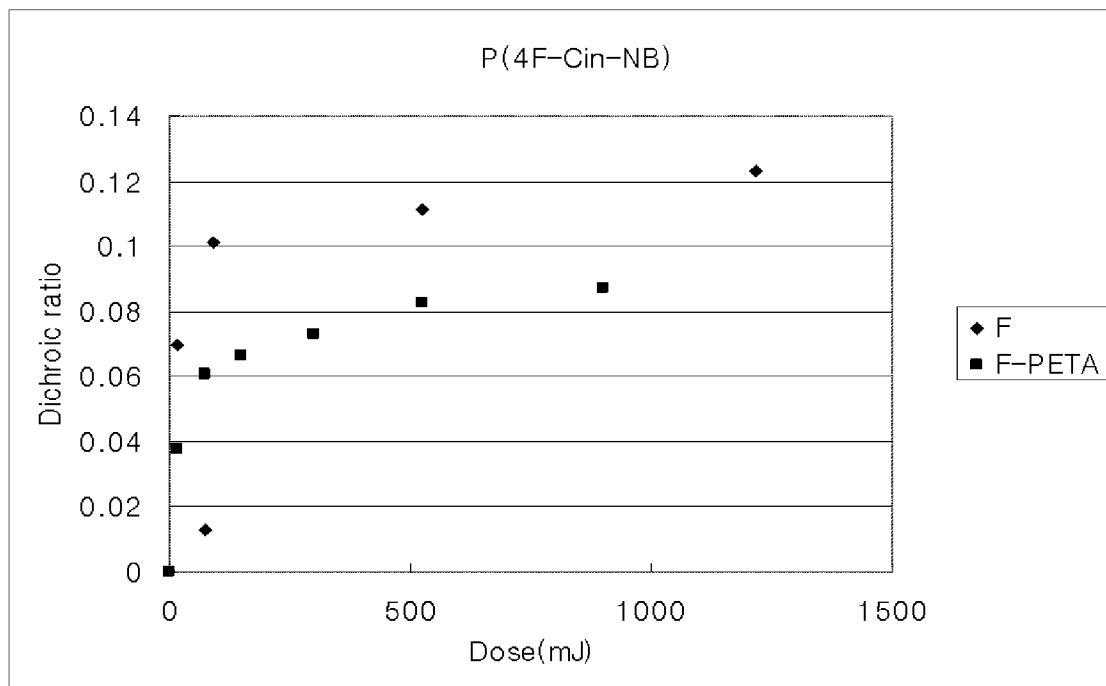
[Fig. 1]



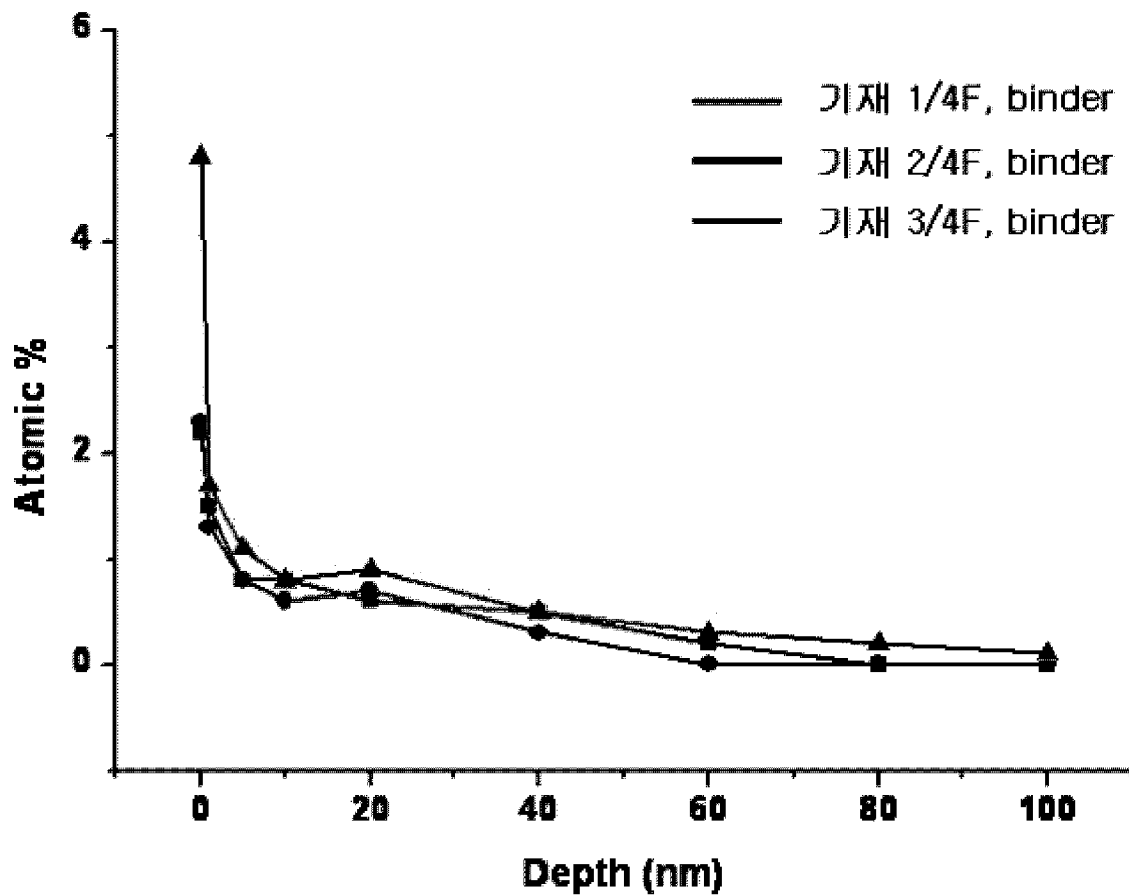
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



기재 1 : COC film, binder : 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트

기재 2 : COC film, binder : 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트

기재 3 : COP film, binder : 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트