

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 9월 11일 (11.09.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/133872 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 69/035 (2006.01) C07C 67/03 (2006.01)
C07C 69/533 (2006.01) C07C 67/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/002214
- (22) 국제출원일: 2015년 3월 6일 (06.03.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0027363 2014년 3월 7일 (07.03.2014) KR
- (71) 출원인: 금오공과대학교 산학협력단 (KUMOH NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 730-701 경상북도 구미시 대학로 61 (양호동), Gyeongsangbuk-do (KR). 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-817 인천시 서구 백범로 644 (가좌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 최이준 (CHOI, E Joon); 730-799 경상북도 구미시 전기로 77, 103 동 403 호, Gyeongsangbuk-do (KR). 서영욱 (SEO, Yeong Uk); 702-803 대구시 북구 관음동로 47, Daegu (KR). 최진욱 (CHOI, Jin Wook); 441-703 경기도 수원시 권선구 수성로 47, 8 동 1504 호, Gyeonggi-do (KR). 윤성일 (YOON, Sung Il); 463-869 경

기도 성남시 분당구 성남대로 171 번길 17, 726 호, Gyeonggi-do (KR). 송정인 (SONG, Jeong In); 415-713 경기도 김포시 봉화로 182 번길 33, 1 동 104 호, Gyeonggi-do (KR). 김재훈 (KIM, Jae Hoon); 138-912 서울시 송파구 올림픽로 135, 232 동 2001 호, Seoul (KR). 이유진 (LEE, You Jin); 133-111 서울시 성동구 광나루로 190, A 동 1005 호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김순웅 (KIM, Soon Woong); 152-766 서울시 구로구 디지털로 31 길 20 (구로동) 601 호, Seoul (KR).

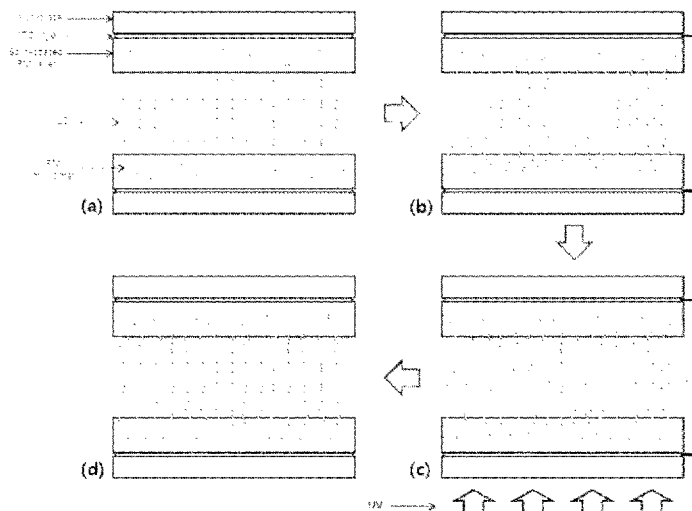
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: BENT-CORE REACTIVE MESOGEN WITH ASYMMETRIC BIFUNCTIONAL GROUP AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a bent-core reactive mesogen with an asymmetric bifunctional group, a composition for an alignment film comprising the reactive mesogen, a liquid crystal cell using the reactive mesogen, and a liquid crystal display comprising same. The molecular weight of the bent-core reactive mesogen with an asymmetric bifunctional group according to the present invention can be adjusted by adjusting the number of central phenyl groups and terminal alkyl groups, and the liquid crystal cell in a vertical aligned (VA) mode has effects of being mechanically and thermally stable, and exhibiting excellent black visibility and a high liquid crystal response speed. In addition, there is an effect of fixing the orientation state structure of the molecular semi-permanently to enable control of the pretilt angle of the liquid crystal.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/133872 A1



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠, 상기 반응성 메소젠을 포함하는 배향막 조성물, 상기 반응성 메소젠을 이용한 액정 셀 및 이를 포함하는 액정 표시 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠은 중심 페닐기 및 말단 알킬기의 개수를 조절함으로써 분자량의 조절이 가능하며, VA(vertical aligned) 모드의 액정 셀은 기계적 및 열적으로 안정하며, 우수한 블랙 시인성 및 높은 액정 응답 속도를 나타내는 효과가 있다. 또한, 분자의 배향 상태 구조를 반영구적으로 고정화하여 액정의 선경사각 조절이 가능하게 하는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠, 상기 반응성 메소젠을 포함하는 배향막 조성물, 상기 반응성 메소젠을 이용한 액정 셀 및 이를 포함하는 액정 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반응성 액정 단량체(RM, reactive mesogens)란 액정성 또는 비액정성 화합물로, 주로 액정성을 발현할 수 있는 메소젠(mesogen)과 광반응에 의해 고분자화가 가능한 하나 이상의 중합 가능한 말단기를 갖는 화합물을 말한다. 일반적으로 액정성의 발현을 위한 메소젠으로서는 네마틱(nematic) 액정상을 발현하는 막대형(calamitic) 메소젠이 사용된다. 또한, 중합 가능한 말단기로는 라디칼 중합이 쉬운 아크릴기나 메타크릴기가 많이 사용되고 있지만 그 밖에도 중합이 가능한 어떠한 작용기라도 사용될 수 있다. 액정은 액체처럼 유동성을 지니기 때문에 대면적 기판 위에 균일하게 코팅 가능하며 결정처럼 배향성을 가지고 있어 분자들이 쉽게 정렬되는 장점을 갖고 있다. 반응성 액정 단량체 분자를 액정상에서 배향시켜 중합하게 되면 배열을 유지하면서 가교된 고분자 네트워크를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한, 동일한 구조의 액정 고분자를 사용하는 경우보다 액정상에서의 상대적으로 낮은 점도를 가지기 때문에 보다 잘 배향된 구조를 갖는 대면적의 도메인을 얻을 수 있어 응용 분야가 다양하다는 점에서 반응성 액정 단량체 관련 기술은 매우 큰 관심을 끌고 있다.
- [3] 지난 수 십 년간 굽은-핵 액정은 액정 연구분야에서 상당한 관심을 받고 있으며, 주로 대칭형을 가지는 바나나-형 액정에 대하여 많이 연구 되어왔다.
- [4] 본 발명자들은 굽은핵형 반응성 메소젠의 제조방법에 대해 탐색하던 중, 메소젠의 양 쪽 말단기에 알킬 아크릴레이트를 가지며, 불소 치환기를 갖는 비대칭성 굽은핵 반응성 메소젠을 제조함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 빠른 응답시간 및 우수한 블랙시인성을 나타내는 신규한 비대칭성 이관능기를 갖는 반응성 메소젠 및 이의 용도를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명은 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠을 제공한다.
- [7] 또한, 본 발명은 상기 반응성 메소젠을 포함하는 배향막 조성물을 제공한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 반응성 메소젠을 이용한 액정 셀 및 상기 액정 셀을 포함하는 액정 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명의 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠은 중심 페닐기 및 말단 알킬기의 개수를 조절함으로써 분자량의 조절이 가능하며, 상기 반응성 메소젠을 이용한 액정 셀은 기계적 및 열적으로 안정하며, 우수한 블랙 시인성 및 높은 액정 응답 속도를 나타내는 효과가 있다. 또한, 분자의 배향 상태 구조를 반영구적으로 고정화하여 액정의 선경사각 조절이 가능하게 하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

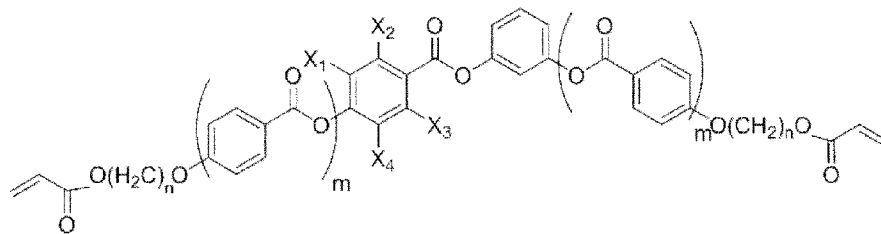
- [10] 도 1은 본 발명의 VA 모드용 액정 셀의 제조 과정을 도식화하여 나타낸 도이다.
 [11] 도 2는 본 발명의 VA 모드용 액정 셀의 광경화 실시 전 후의 광학 조직의 변화를 나타낸 도이다.
 [12] 도 3은 본 발명의 VA 모드용 액정 셀의 전압-투과율 그래프 및 응답 속도-투과율 그래프를 도식화하여 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [13] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠을 제공한다:

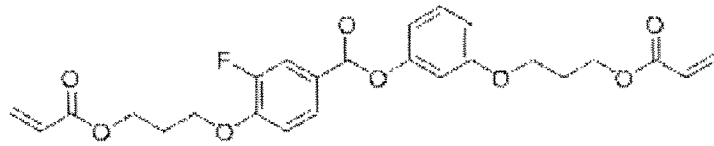
[14] [화학식 1]

[15]



- [16] 상기 화학식 1에서,
 [17] X_1, X_2, X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.
 [18] m 은 0 내지 1의 정수이다.
 [19] n 은 1 내지 20의 정수이며, 바람직하게는 3 내지 12이다.
 [20]
 [21] 본 발명에 따른 반응성 메소젠은 기본 골격 구조를 이루는 페닐기의 개수를 2 또는 4개로 하여 짝수개로 한정시키고, 하나 이상의 불소를 치환하여 그 극성을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
 [22] 상기 반응성 메소젠은 바람직하게는 하기 화학식 2 내지 17로 표시될 수 있으나, 하기 화학식은 본 발명의 기술을 나타내기 위한 화학식의 예를 도시한 것이며, 본 발명의 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.
 [23] [화학식 2]

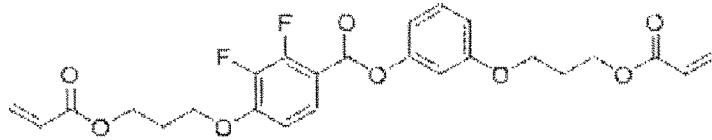
[24]



[25]

[화학식 3]

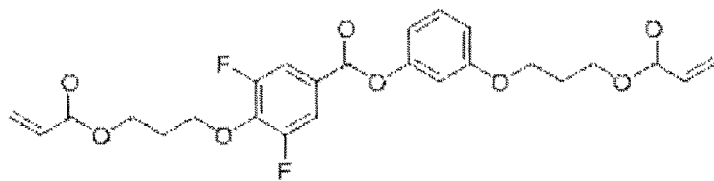
[26]



[27]

[화학식 4]

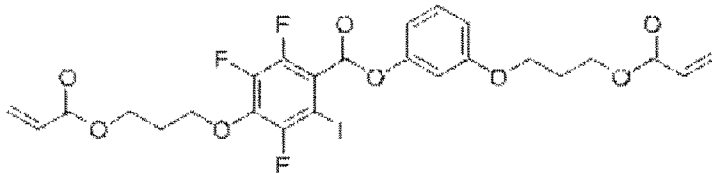
[28]



[29]

[화학식 5]

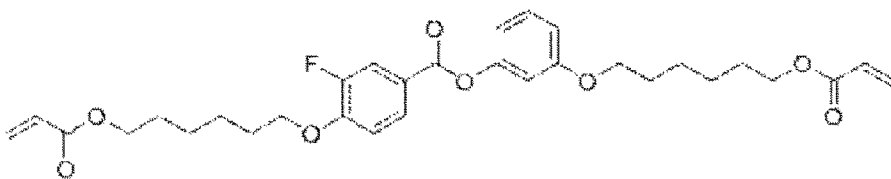
[30]



[31]

[화학식 6]

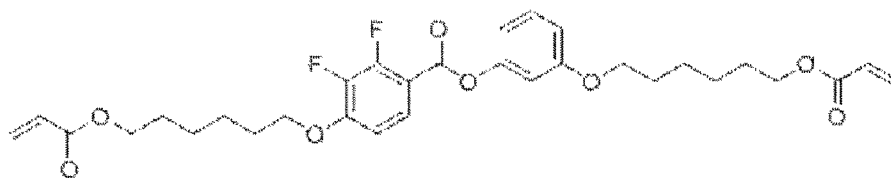
[32]



[33]

[화학식 7]

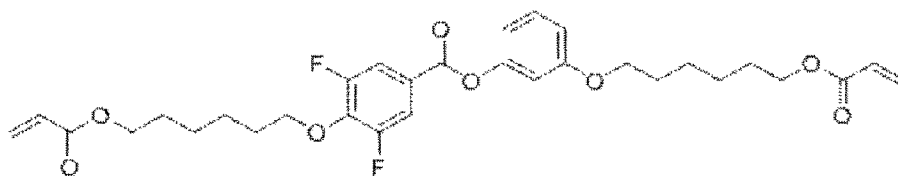
[34]



[35]

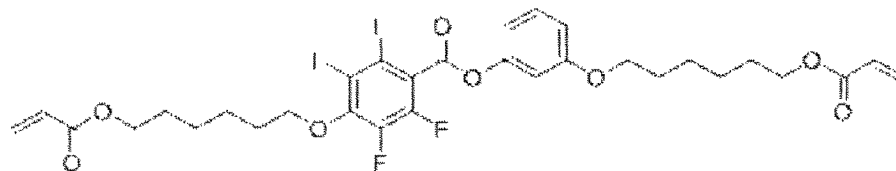
[화학식 8]

[36]



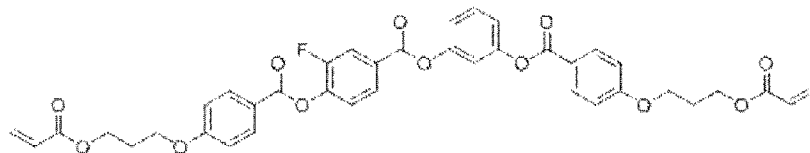
[37] [화학식 9]

[38]



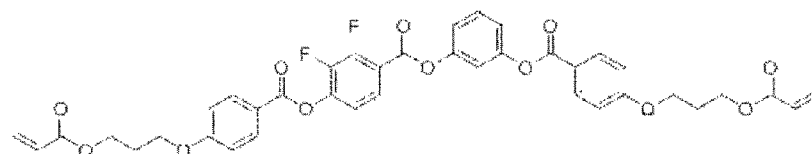
[39] [화학식 10]

[40]



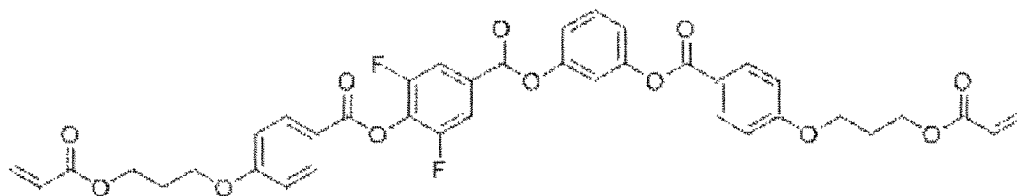
[41] [화학식 11]

[42]



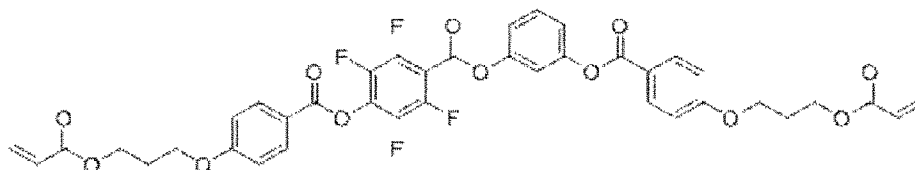
[43] [화학식 12]

[44]



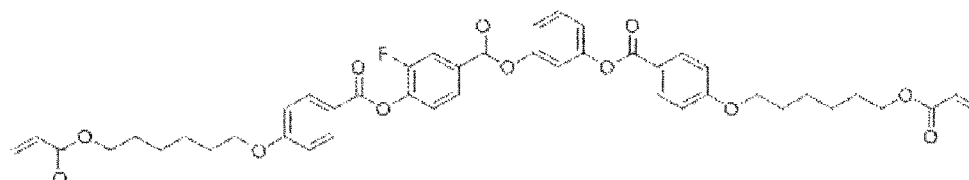
[45] [화학식 13]

[46]



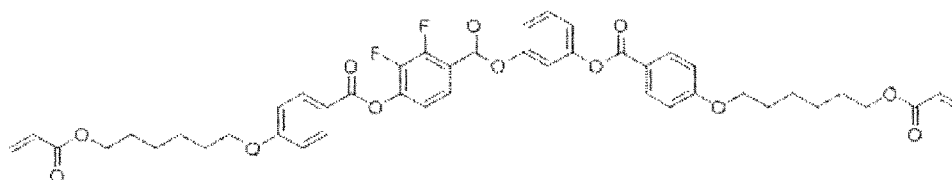
[47] [화학식 14]

[48]



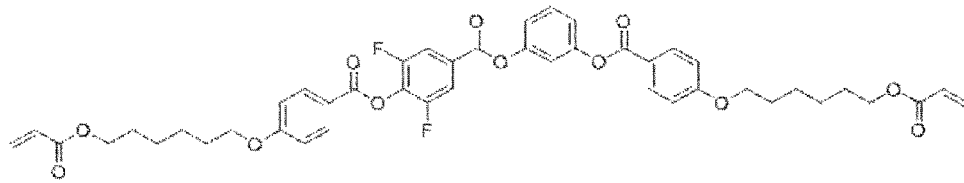
[49] [화학식 15]

[50]



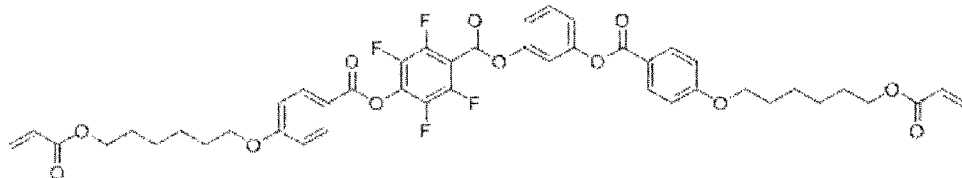
[51] [화학식 16]

[52]



[53] [화학식 17]

[54]



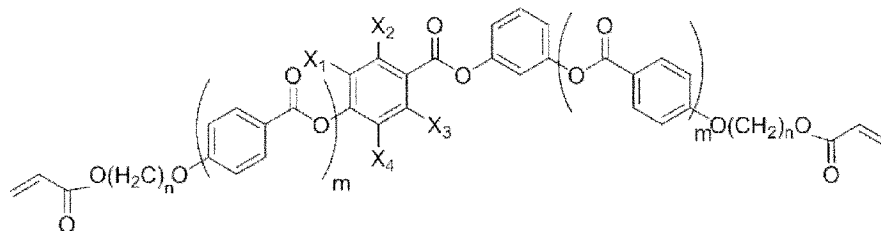
[55] 본 발명에 따른 반응성 메소젠은 양 쪽 말단기에 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타 아크릴레이트를 가지며, 이는 상기 반응성 메소젠 화합물이 실질적으로 광에 의해 활성화되는 광반응기이다. 상기 광반응기의 활성화에 의해서 상기 반응성 메소젠 화합물이 중합된다.

[56]

[57] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비대칭성 이관능기를 갖는 굵은핵 반응성 메소젠을 포함하는 배향막 조성물을 제공한다.

[58] [화학식 1]

[59]



[60] 상기 화학식 1에서,

[61] X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.

[62] m 은 0 내지 1의 정수이다.

[63] n 은 1 내지 20의 정수이며, 바람직하게는 3 내지 12이다.

[64] 상기 배향막은 상기 화학식 1로 표시되는 반응성 메소젠과 통상적으로 구할 수 있는 배향제를 혼합하여 제조하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

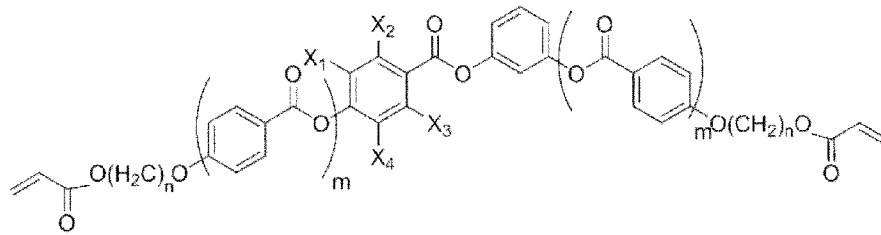
[65] 상기 반응성 메소젠은 배향제 전체 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부로 첨가될 수 있다. 상기 굵은핵 반응성 메소젠은 첨가되어 광 반응 후 호스트 액정의 점도를 크게 변화시키지 않으면서 응답속도를 효과적으로 개선시킬 수 있다.

[66] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비대칭성 이관능기를 갖는 굵은핵 반응성 메소젠과 극성 및 비극성 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물을

제공한다.

[67] [화학식 1]

[68]



[69] 상기 화학식 1에서,

[70] X_1, X_2, X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.

[71] m 은 0 내지 1의 정수이다.

[72] n 은 1 내지 20의 정수이며, 바람직하게는 3 내지 12이다.

[73] 상기 반응성 메소젠은 음의 유전율을 가지는 액정 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 첨가될 수 있다.

[74]

[75] 또한 본 발명은,

[76] ITO 막이 각각 코팅된 제 1 기판; 및 상기 제 1 기판과 마주하는 제 2 기판;

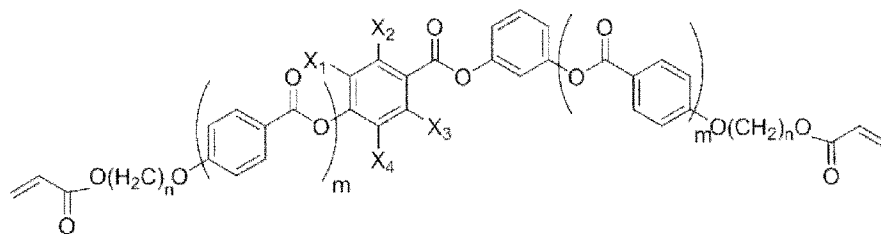
[77] 상기 제 1 기판 및 제 2 기판의 사이에 주입된 액정 조성물; 및

[78] 상기 ITO 막 위에 하기 화학식 1로 표시되는 반응성 메소젠과 배향제의 혼합물을 코팅하여 형성한 배향막 조성물;을 포함하고,

[79] 상기 ITO 막이 각각 코팅된 제 1 기판 및 제 2 기판 사이에 전압을 인가하고 자외선을 조사하여 광경화를 실시하여 형성되는 것을 특징으로 하는, 액정 셀을 제공한다.

[80] [화학식 1]

[81]



[82] 상기 화학식 1에서,

[83] X_1, X_2, X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.

[84] m 은 0 내지 1의 정수이다.

[85] n 은 1 내지 20의 정수이며, 바람직하게는 3 내지 12이다.

[86]

[87] 상기 액정은 네마틱 액정인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[88] 상기 네마틱 액정은 비페닐계 화합물, 터페닐계 화합물, 페닐 사이클로헥실계

화합물, 비페닐사이클로헥실계 화합물, 페닐비사이클로헥실계 화합물, 안식향산 페닐계 화합물, 사이클로헥실 안식향산 페닐계 화합물, 페닐 안식향산 페닐계 화합물, 비사이클로헥실 카복실산 페닐계 화합물, 아조메틴계 화합물, 아조 및 아조옥시계 화합물, 스틸벤계 화합물, 비사이클로헥실계 화합물, 페닐 피리미딘계 화합물, 비페닐 피리미딘계 화합물, 피리미딘계 화합물, 비페닐 에틴계 화합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[89] 상기 코팅은 스핀 코팅(spin coating), 롤코팅(roll coating), 딥코팅(dip coating), 스크린 코팅(screen coating), 분무코팅(spray coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[90] 상기 ITO 막이 각각 코팅된 제 1 기판 및 제 2기판 사이의 전압은 1 내지 20 V인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 V 이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[91] 상기 광경화를 위해 조사되는 자외선은 200 내지 800 nm 범위의 파장을 사용하는 것이 바람직하고, 300 내지 400 nm 파장의 자외선을 5 내지 10 J/cm² 조사하는 것이 더욱 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[92] 본 발명에 따른 액정 셀은 우수한 블랙시인성을 나타내며, 광경화를 실시한 후에는 광학 조직이 안정화되는 시간이 현저히 빨라지는 특징이 있다.

[93] 또한 본 발명은, 상기 액정 셀을 포함하는 액정 표시 장치를 제공한다.

[94] 상기 액정 표시 장치는 당업계에서 사용되는 공지의 방법을 모두 사용하여 제조될 수 있다.

[95]

[96] 본 발명에 따른 반응성 메소젠은 광중합성 단량체와 액정과 의 복합계를 이용한 PS-PVA (Polymer stabilized PVA) 모드 및 광중합성 단량체와 배향막과의 복합계를 이용한 SC-PVA (Surface controlled-PVA) 모드에 적용이 가능하며, 페닐기의 개수, 알킬기의 개수, F의 개수 및 위치와 상관없이 적용이 가능하다.

[97] 또한, 본 발명에 따른 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠을 이용하여 제조된 액정 셀은 기계적 및 열적으로 안정하며, 우수한 블랙 시인성 및 높은 액정 응답 속도를 나타내는 특징이 있으며, 액정의 분자의 배향 상태 구조를 반영구적으로 고정화하여 액정의 선경사각 조절이 가능하게 하는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[98] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[99]

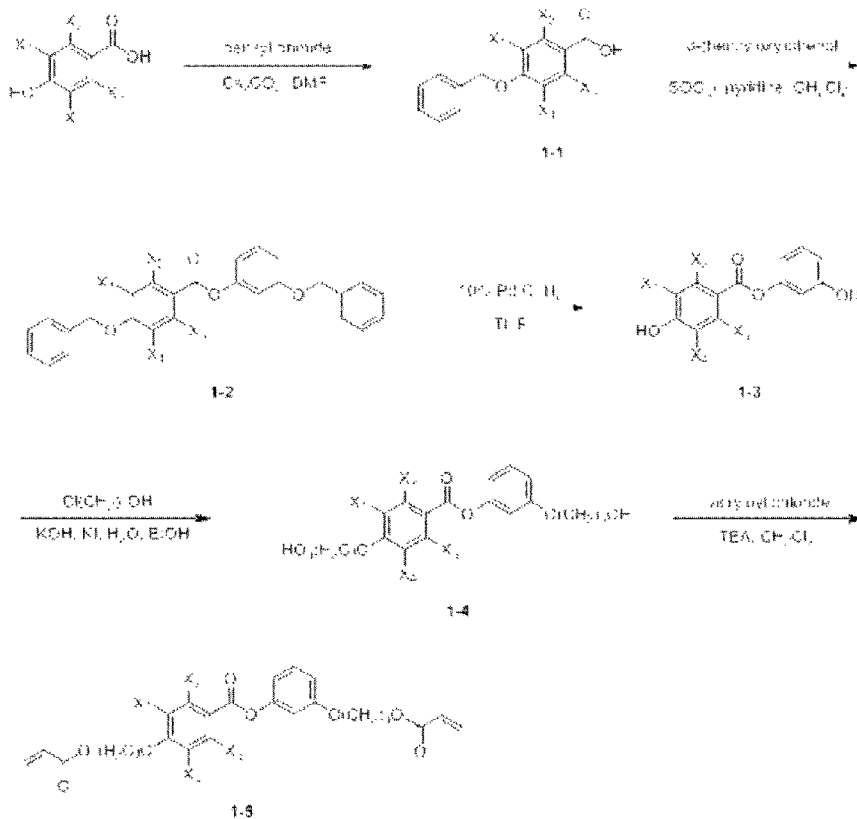
[100] **화학식 1 내지 9의 반응성 메소젠의 제조**

[101] 하기 반응식 1을 적용하여 상기 화학식 2 내지 9의 비대칭성 이관능기를 갖는

굽은핵 메소젠을 합성하였다.

[102] [반응식 1]

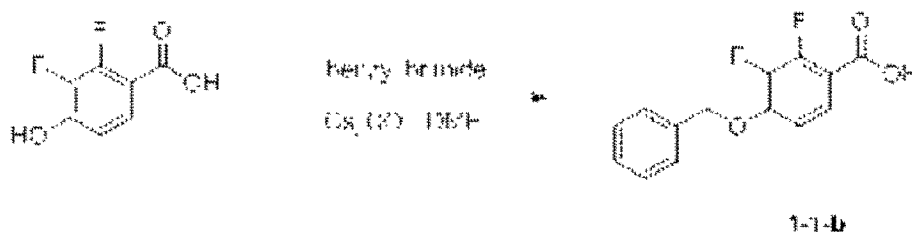
[103]



[104] 실시예 1. 화학식 3 화합물의 합성

[105] 중간화합물 1-1-b (4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid)의 합성

[106]



[107] 염기 촉매인 과량의 탄산 세슘 (56.14g, 172.3mmol)과 methyl 2,3-difluoro-4-hydroxybenzoate (15g, 86.2mmol)을 N,N-디메틸포름아미드에 넣고 교반시키면서 용해하였다. 그 후 빙점조(ice bath)를 이용하여 냉각시키면서 벤질 브로마이드 (10.3ml, 86.2mmol)를 적가하고 이 혼합용액을 상온에서 24시간동안 반응시켰다. 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료하고, pH2가 될때까지 HCl을 적하하여 침전시켰다. 침전물을 여과하여 분말형태의 고체 생성물인 표제 화합물(수득률: 74.6%)을 수득하였다.

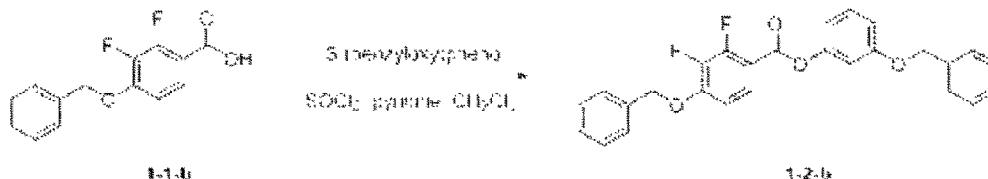
[108] 수득한 화합물 2의 $^1\text{H-NMR}$ 을 확인하였으며, 이는 하기와 같다.

[109] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.92-7.90 (d, 1H), 7.48-7.45 (d, 2H), 7.40-7.37 (t, 2H), 7.32-7.30 (t, 1H), 6.92-6.90 (d, 1H), 5.16 (s, 2H).

[110]

[111] 중간화합물 1-2-b (3-(benzyloxy)phenyl 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoate)의 합성

[112]



[113] 상기에서 합성된 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid (9.00g, 34.06mmol)를 플라스크에 넣고 디클로로메탄 50ml에 용해시켰다. 상온에서 교반하며 염화티오닐 10ml를 천천히 적가시켰다. 이때 온도를 올려 5시간동안 환류시켰다. 반응 종료 후 여분의 염화티오닐을 감압증류하여 제거하고 3-벤질옥시페놀(3-benzyloxyphenol)(6.82g, 34.06mmol)을 디클로로메탄 무수물 50ml에 첨가하여 용해시켰다. 이때 혼합용액에 피리딘 0.2ml를 천천히 적가하며 용해되지 않던 부분을 완전히 용해시키고 48시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응종료 후 용매를 감압 증류하여 제거하고 5% HCl 수용액으로 여러 번 깨끗이 세척하였다. 반어진 유기 용매에 황산마그네슘을 넣어 수분을 제거한 후 여과하여 용매를 감압 증류하고 연한 노란색 액상 물질을 얻었다. 이 물질을 디클로로메탄에 녹이고 에틸아세테이트와 헥산 혼합용매를 이용하여 칼럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 정제된 용액의 용매를 감압 증류하고 나온 투명한 액상 물질을 냉각 건조시켜 흰색 결정성 고체 생성물인 표제 화합물(수득률: 89.7%)을 수득하였다.

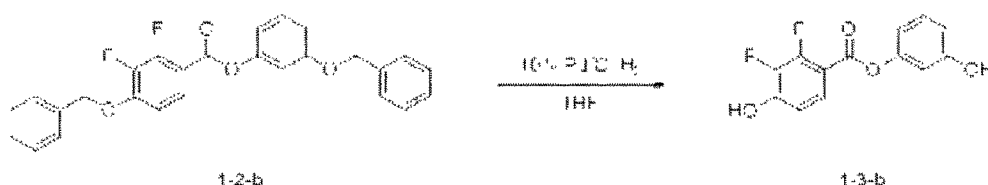
[114] 수득한 화합물 3의 ¹H-NMR을 확인하였으며, 이는 하기와 같다.

[115] ¹H NMR (300 MHz, acetone-d₆) δ 7.93-7.90 (d, 1H), 7.50-7.48 (d, 4H), 7.46-7.43 (t, 1H), 7.40-7.37 (t, 4H), 7.32-7.30 (t, 2H), 6.90-6.86 (d, 1H), 6.84-6.82 (m, 2H), 6.80-6.77 (d, 1H), 5.28 (s, 2H), 5.16 (s, 2H)

[116]

[117] 중간화합물 1-3-b (3-hydroxyphenyl 2,3-difluoro-4-hydroxybenzoate)의 합성

[118]



[119] 상기에서 합성한 3-(benzyloxy)phenyl 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoate(9.00g, 22.40mmol)를 THF에 넣고 상온에서 교반하며 용해시켰다. 10% Pd/C 촉매(0.22g)를 넣고, 반응온도를 60°C 올려 12시간동안 수소를 공급시켰다. 반응종료후 10% Pd/C 촉매를 여과하고, 감압증류하여 용매를 제거하였다. 잔여물을 소량의 클로로포름에 녹인후 노말헥산에 침전시켜 분말 형태의 고체 생성물인 표제 화합물(수득률: 91.1%)을 수득하였다.

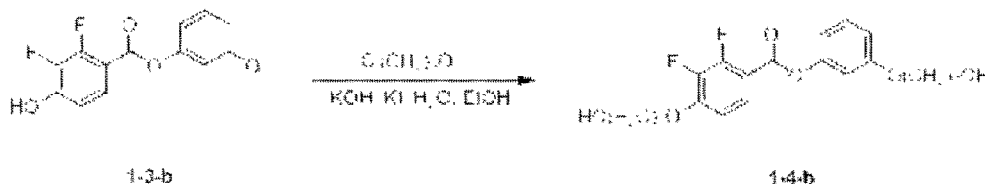
[120] 수득한 화합물 4의 ¹H-NMR을 확인하였으며, 이는 하기와 같다.

[121] ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.76-7.74 (d, 1H), 7.29-7.26 (t, 1H), 6.76-6.74 (d, 1H), 6.72-6.71 (d, 2H), 6.69 (s, 1H), 5.71 (s, 1H)

[122]

[123] **중간화합물 1-4-b (3-(3-hydroxypropoxy)phenyl 2,3-difluoro-4-(3-hydroxypropoxy)benzoate)의 합성**

[124]



[125] 질소 하에서 수산화칼륨 (10.78g, 192.12mmol)과 소량의 아이오딘화 칼륨을 에탄올과 증류수 혼합용매에 용해시킨 후 상기에서 합성한 3-hydroxyphenyl 2,3-difluoro-4-hydroxybenzoate(10g, 37.57mmol)를 첨가하고 교반하며 완전히 용해시켰다. 그 후 상온에서 3-클로로-1-프로판올 (7.10g, 75.13mmol)을 적가하고, 반응온도를 올려 48시간 동안 환류시켰다.

[126] 반응 종료 후 용매를 감압 증류하고 남은 물질을 증류수에 녹이고 디에틸에테르로 씻어준 후 수용액이 pH 2가 될 때까지 HCl을 적가하였다. 이때 흰색 고체가 침전, 이를 여과 후 증류수로 여러 번 씻어 중성화시켰다. 여과된 침전물을 에탄올로 재결정하여 흰색 분말 형태의 고체 생성물인 표제 화합물(수득률: 64.6%)을 수득하였다.

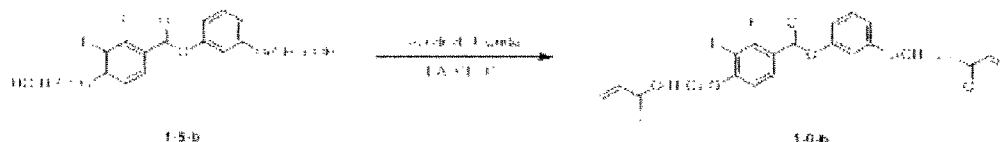
[127] 수득한 화합물 5의 ^1H -NMR을 확인하였으며, 이는 하기와 같다.

[128] ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.93-7.90 (d, 1H), 7.46-7.40 (t, 1H), 6.90-6.86 (d, 1H), 6.84-6.82 (m, 2H), 6.80-6.77 (d, 1H), 4.29-4.26 (t, 4H), 3.69-3.66 (t, 4H), 2.03-2.00 (m, 4H), 1.89 (s, 2H)

[129]

[130] **최종화합물 1-5-b (3-(3-(acryloyloxy)propoxy)phenyl 4-(3-(acryloyloxy)propoxy)-2,3-difluorobenzoate)의 합성**

[131]



[132] 상기에서 합성한 3-(3-hydroxypropoxy)phenyl 2,3-difluoro-4-(3-hydroxypropoxy)benzoate(13.47g, 56.53mmol)를 질소 하에서 디클로로메탄에 첨가하고 교반하며 용해시켰다. 빙점조(ice bath)를 이용하여 냉각시키면서 과량의 트리에틸아민과 아크릴로일 클로라이드(10.6 ml, 130.76mmol)을 적가시켰다. 그 후 상온에서 6 시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 용매를 감압 증류하여 나온 물질을 디클로로메탄에 녹이고 에틸아세테이트와 헥산 혼합용매를 이용하여 칼럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 정제된 물질을 소량의 클로로포름에 녹인 후 메탄올에 침전시켜 고체 생성물인 표제

화합물(수득률: 69.2%)을 수득하였다.

[133] 수득한 화합물 6의 $^1\text{H-NMR}$ 을 확인하였으며, 이는 하기와 같다.

[134] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, acetone- d_6) δ 7.93-7.90 (d, 1H), 7.46-7.40 (t, 1H), 6.90-6.86 (d, 1H), 6.84-6.82 (m, 2H), 6.80-6.76 (d, 1H), 6.41-6.38 (d, 2H), 6.12-6.10 (t, 2H), 5.83-5.80 (d, 2H), 4.29-4.25 (t, 4H), 4.20-4.16 (t, 4H), 2.12-2.09 (m, 4H)

[135]

[136] 실시예 2, 화학식 2 화합물의 합성

[137] 실시예 1에서 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid 대신에 동일한 몰비의 4-(benzyloxy)-2-fluorobenzoic acid를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[138]

[139] 실시예 3, 화학식 4 화합물의 합성

[140] 실시예 1에서 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid 대신에 동일한 몰비의 4-(benzyloxy)-2,6-difluorobenzoic acid를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[141]

[142] 실시예 4, 화학식 5 화합물의 합성

[143] 실시예 1에서 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid 대신에 동일한 몰비의 4-(benzyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzoic acid를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[144]

[145] 실시예 5, 화학식 6 화합물의 합성

[146] 실시예 2에서 3-chloropropanol대신에 동일한 몰비의 6-chlorohexanol를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[147]

[148] 실시예 6, 화학식 7 화합물의 합성

[149] 실시예 1에서 3-chloropropanol대신에 동일한 몰비의 6-chlorohexanol를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[150]

[151] 실시예 7, 화학식 8 화합물의 합성

[152] 실시예 3에서 3-chloropropanol대신에 동일한 몰비의 6-chlorohexanol를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[153]

[154] 실시예 8, 화학식 9 화합물의 합성

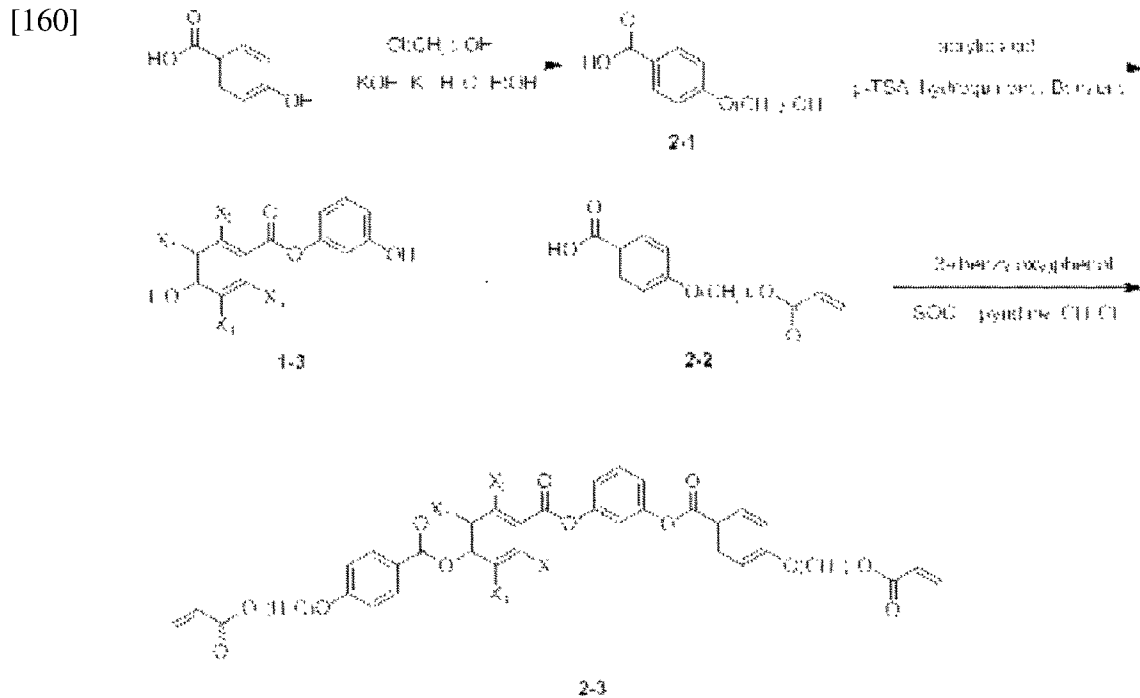
[155] 실시예 4에서 3-chloropropanol대신에 동일한 몰비의 6-chlorohexanol를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[156]

[157] 화학식 10 내지 17의 반응성 메소제의 제조

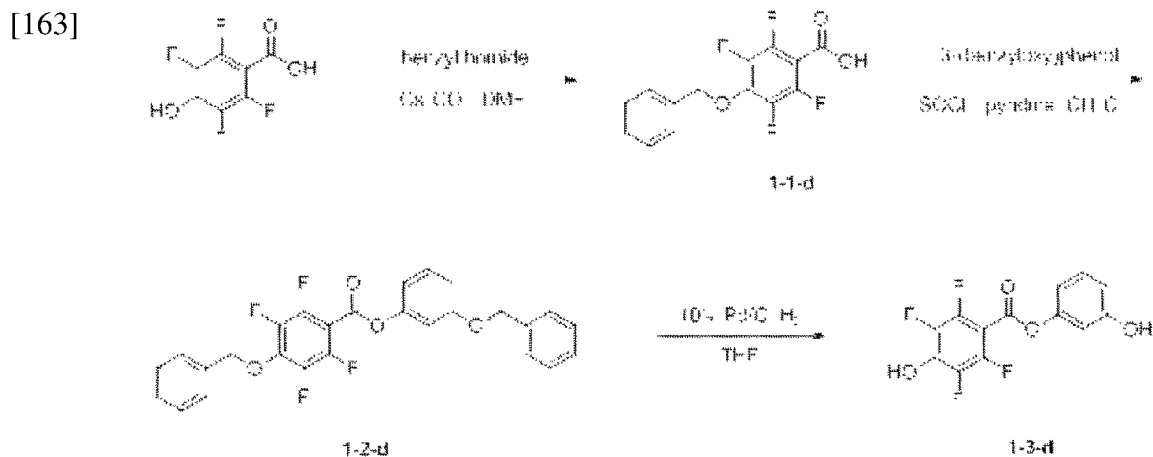
[158] 하기 반응식 2를 적용하여 상기 화학식 10 내지 17의 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 메소젠을 합성하였다.

[159] [반응식 2]



[161] 실시예 9. 화학식 17 화합물의 합성

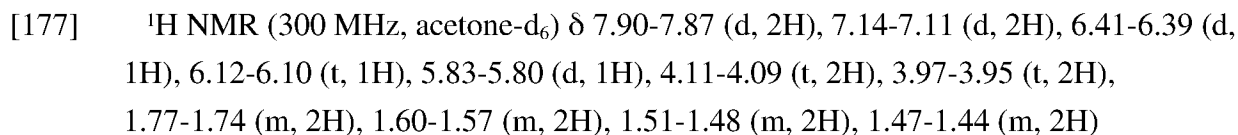
[162] 중간화합물 1-3-d (3-hydroxyphenyl 2,3,5,6-tetrafluoro-4-hydroxybenzoate)의 합성



[164] 실시예1에서 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid 대신에 동일한 몰비의 4-(benzyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzoic acid를 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 4-(3-hydroxyphenyl 2,3,5,6-tetrafluoro-4-hydroxybenzoate)의 합성을 진행하였다.

[165]

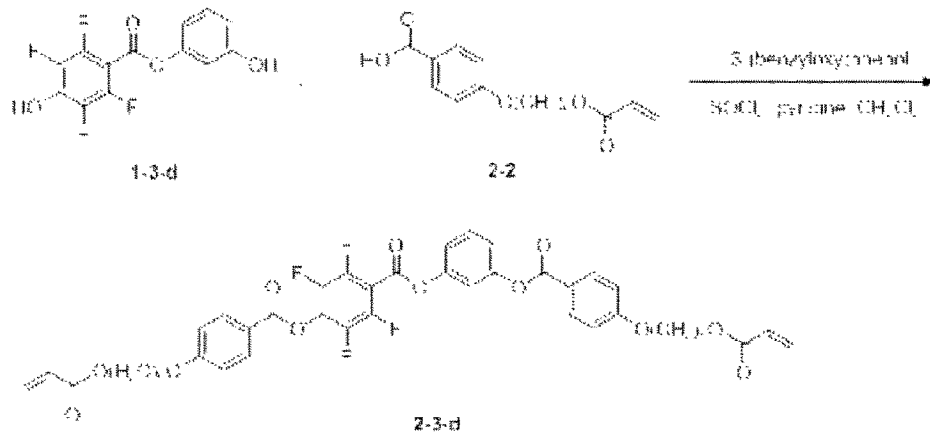
[166] 중간화합물 2-1 (4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid)의 합성



[178]

[179] 최종화합물 2-3 (3-(4-(6-(acryloyloxy)hexyloxy)benzoyloxy)phenyl4-(4-(6-(acryloyloxy)hexyloxy)benzoyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzoate)의 합성

[180]



[181] 상기에서 합성한 4-(6-(acryloyloxy)hexyloxy)benzoic acid (8.59g, 29.39mmol)를 플라스크에 넣고 디클로로메탄 50ml에 용해시켰다. 상온에서 교반하며 염화티오닐 6ml를 천천히 적가시켰다. 이때 온도를 올려 5시간동안 환류시켰다. 반응 종료 후 여분의 염화티오닐을 감압증류하여 제거하고 3-hydroxyphenyl 2,3,5,6-tetrafluoro-4-hydroxybenzoate (4.44g, 14.69mmol)를 넣어 디클로로메탄 무수물 50ml에 용해시켰다. 이때 혼합용액에 피리딘 0.2ml를 천천히 적가시켜 용해되지 않던 부분을 완전히 용해시키고 48시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응종료 후 용매를 감압 증류하여 제거하고 5% HCl 수용액으로 여러 번 깨끗이 세척하였다. 받아진 유기 용매에 황산마그네슘을 넣어 수분을 제거한 후 여과하여 용매를 감압 증류하고 연한 노란색 액상 물질을 얻었다. 이 물질을 디클로로메탄에 녹이고 에틸아세테이트와 헥산 혼합용매를 이용하여 칼럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 정제된 용액의 용매를 감압 증류하고 나온 투명한 액상 물질을 냉각 건조시켜 흰색 결정성 고체 생성물인 표제 화합물(수득률: 50.3%)을 수득하였다.

[182] 수득한 화합물 9의 ¹H-NMR을 확인하였으며, 이는 하기와 같다.

[183] ¹H NMR (300 MHz, acetone-d₆) δ 8.10-8.06 (d, 4H), 7.53-7.50 (t, 1H), 7.46-7.43 (s, 1H), 7.10-7.08 (d, 4H), 7.06-7.04 (d, 2H), 6.41-6.39 (d, 2H), 6.12-6.10 (t, 2H), 5.83-5.80 (d, 2H), 4.11-4.09 (t, 4H), 3.97-3.96 (t, 4H), 1.77-1.74 (m, 4H), 1.60-1.57 (m, 4H), 1.52-1.49 (m, 4H), 1.47-1.44 (m, 4H)

[184]

[185] 실시예 10. 화학식 13 화합물의 합성

[186] 실시예 9에서 4-(benzyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzoic acid 대신에 동일한 몰비의 4-(benzyloxy)-2-fluorobenzoic acid를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

[187]

- [188] 실시예 11. 화학식 14 화합물의 합성
- [189] 실시예 9에서 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid 대신에 동일한 몰비의 4-(benzyloxy)-2,6-difluorobenzoic acid를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.
- [190]
- [191] 실시예 12. 화학식 15 화합물의 합성
- [192] 실시예 9에서 4-(benzyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid 대신에 동일한 몰비의 4-(benzyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzoic acid를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.
- [193]
- [194] 실시예 13. 화학식 9 화합물의 합성
- [195] 실시예 10에서 6-chlorohexanol 대신에 동일한 몰비의 3-chloropropanol 를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.
- [196]
- [197] 실시예 14. 화학식 10 화합물의 합성
- [198] 실시예 11에서 6-chlorohexanol 대신에 동일한 몰비의 3-chloropropanol 를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.
- [199]
- [200] 실시예 15. 화학식 11 화합물의 합성
- [201] 실시예 12에서 6-chlorohexanol 대신에 동일한 몰비의 3-chloropropanol 를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.
- [202]
- [203] 실시예 16. 화학식 12 화합물의 합성
- [204] 실시예 9에서 6-chlorohexanol 대신에 동일한 몰비의 3-chloropropanol 를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.
- [205]
- [206] 실시예 17. 복합계 셀(cell)의 제작
- [207] 복합계 시편을 제작하기 위하여 배향제는 수직 배향특성을 가지는 JSR 사의 AL60702를 사용하였고, 액정은 음의 유전율 이방성을 가지는 Merck 사의 MLC-6608 (Δn :0.083, $\Delta \epsilon$:-4.1, T_{NI} :90°C)을 사용하였다. 또한, 셀 제작에 앞서 균일한 분산을 위해 상기 실시예 1에서 제조한 반응성 메소젠(화학식 3의 화합물)(2wt%)와 수직배향제를 혼합하여 24시간동안 교반하였다.
- [208] 셀의 제조 공정은, 먼저 ITO 막이 각각 코팅된 제 1 기판 및 제 2기판을 적정 크기(2 cm x 2.5 cm)로 자르고 세정한 후, 상기 균일하게 분산된 수직배향제(AL60702) 및 상기 실시예 1에서 제조한 반응성 메소젠(2 wt%)을 ITO막 위에 스핀코팅하였다. 이 후 용매를 제거하기 위해 10분 동안 100°C에서 선-열처리(pre-bake)한 후, 이미드화(imidization)가 되도록 1시간 동안 180°C에서 후-열처리(hard-bake) 하였다. 셀(두께: 3.01 μ m)을 제작하고, 음의 유전율 이방성을

가지는 네마틱 액정을 녹는 점(clearing point)인 90°C에서 제 1기판 및 제 2기판 사이에 주입하였다. 이 후 상온에서 제 1 기판 및 제 2기판 사이에 10V의 전압을 인가하고 365nm 파장의 자외선을 조사하여 30분 동안 광경화를 실시하였다. 상기 과정에 따른 액정 셀의 제조과정을 도 1에 도식화하여 나타내었다.

[209] 앞서 설명한 방법으로 제작된 셀을 상온에서 편광현미경을 이용하여 1kHz AC square wave 전압 10 V를 on/off를 통해 Texture의 변화를 확인하였다.

[210] 또한 상기 실시예 2~16에서 제조된 화학식 2, 4~16의 화합물을 이용하여 상기 셀 제작법과 동일한 방법으로 셀을 제작하였다.

[211]

[212] **실험예 1. VA 모드용 액정 셀의 전기 및 광학 특성 평가**

[213] 상기 실시예 17에서 제조된 액정 셀에 대하여 전기 및 광학 특성을 평가하였으며, 비교예로서, 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠 대신 RM257(BASF)을 사용한 것을 제외하고 동일하게 액정 셀을 제조한 후 평가를 진행하였다.

[214] 먼저 상기 액정 셀에 대하여 광경화를 실시하기 전, 및 후의 1kHz 교류 전압 10V를 on / off 하여 배향된 액정의 광학 조직의 변화를 확인하였다. 대표적으로 화학식 3의 화합물로 제조된 액정으로 확인하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[215] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 굽은핵 반응성 메소젠은 광경화를 실시하기 전에는 화학식 3의 화합물이 포함된 배향막 모두에서 전압을 on / off 할 때마다 광학 조직이 변하는 것을 확인하였다. 그러나 광경화를 실시한 후에는 전압을 on / off 하였을 때마다 동일한 형상의 광학 조직이 나타내어 반응성 메소젠의 영향으로 인하여 방향자가 고정됨을 확인하였다.

[216] 또한, 상기 실시예 17에서 화학식 3(페닐기가 2개일 때의 대표적 화합물)과 화학식 17(페닐기가 4개일 때의 대표적 화합물)로 제조된 액정 셀을 이용하여 액정 셀에 10V AC의 구동전압을 인가하여 수광량이 10%에서 90%로 되기까지의 시간을 rising time으로, 수광량이 90%에서 10%될 때까지의 시간을 falling time으로 측정하여 두 값을 더해 응답속도를 측정하였다. 그 후 전압-투과율(Voltage-Transmittance) 및 응답 속도-투과율(Response Time-Transmittance)을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었으며, 가장 우수한 성능을 나타낸 화학식 3의 화합물의 전기광학특성을 RM257과 비교하여 도 3에 그래프로 나타내었다.

[217] 표 1 및 도 3에 나타난 바와 같이, 제조된 비대칭성 이관능기를 가지는 굽은핵 반응성 메소젠은 기존 대비 응답속도가 개선됨을 관찰되었다. 특히, Falling time은 약 30% 개선되었다. 이는 비대칭성 이관능기를 가지는 굽은핵 반응성 메소젠이 광경화에 의해 고분자 네트워크화 되면서 선경사각을 유지, 높은 표면고정에너지를 형성하는데 기인한 것으로 판단된다.

[218] 표 1

[Table 1]

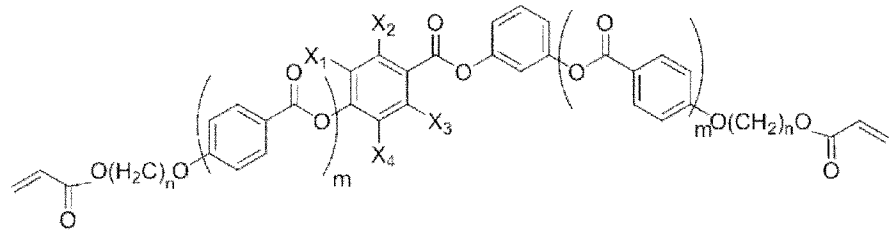
RM	UV	5V		10V	
		Rising time(ms)	Falling time(ms)	Rising time(ms)	Falling time(ms)
RM257	Before	5.6	3.5	25.6	4.2
	After 30min	5.0	3.6	1.8	4.4
화학식 3	Before	3.4	2.1	7.2	2.5
	After 30min	3.6	2.1	1.8	2.5
화학식 17	Before	4.3	2.1	22.0	2.5
	After 30min	3.9	2.1	9.8	2.5

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 비대칭성 이관능기를 갖는 곁은핵 반응성 메소젠.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

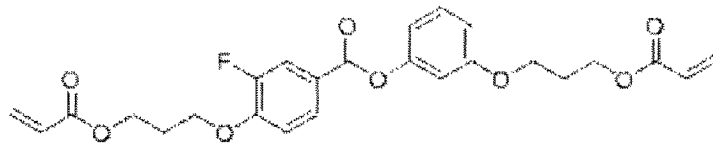
X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.

m 은 0 내지 1의 정수이다.

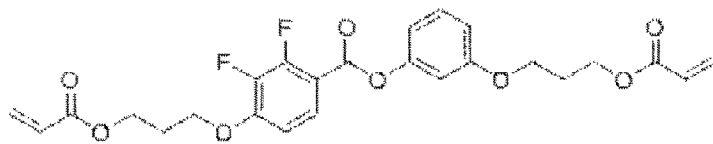
n 은 1 내지 20의 정수이다.

[청구항 2]

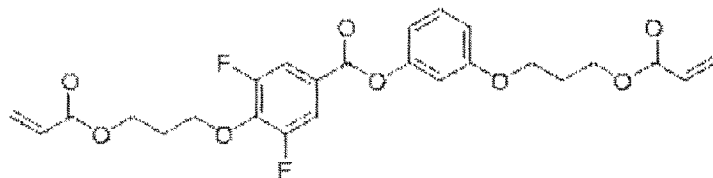
[화학식 2]



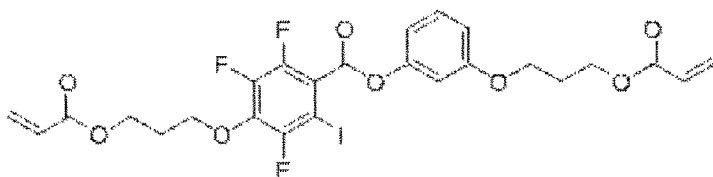
[화학식 3]



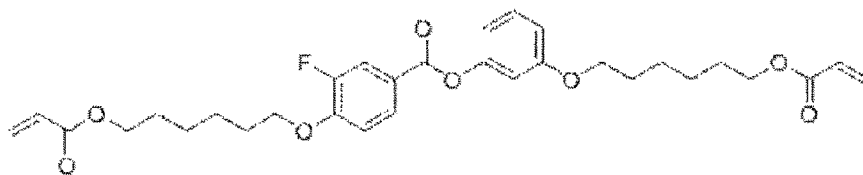
[화학식 4]



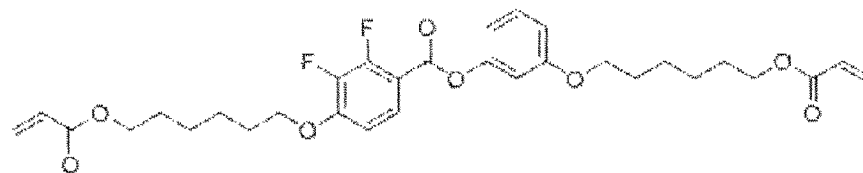
[화학식 5]



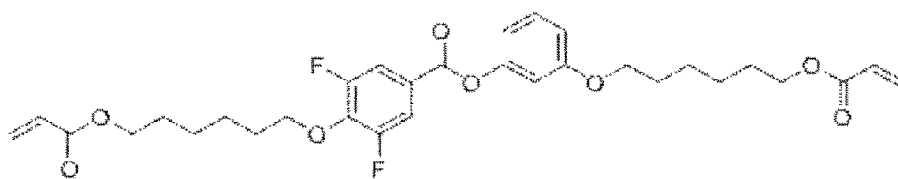
[화학식 6]



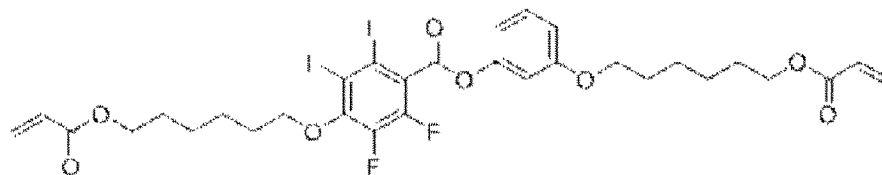
[화학식 7]



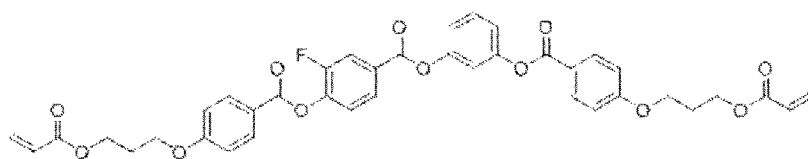
[화학식 8]



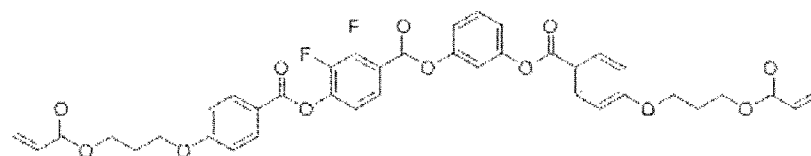
[화학식 9]



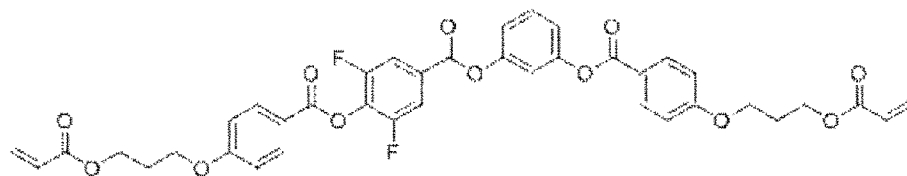
[화학식 10]



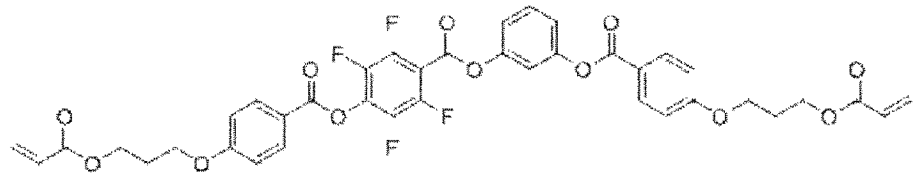
[화학식 11]



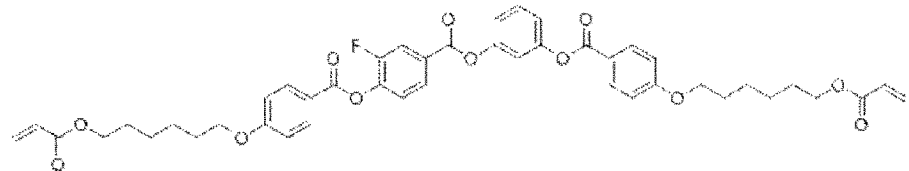
[화학식 12]



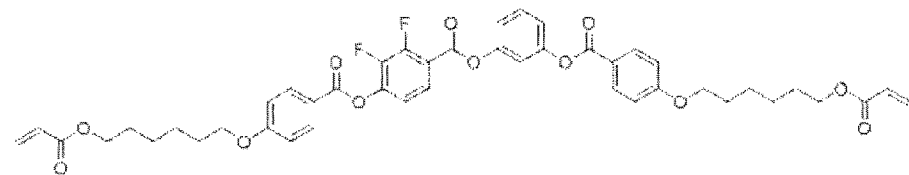
[화학식 13]



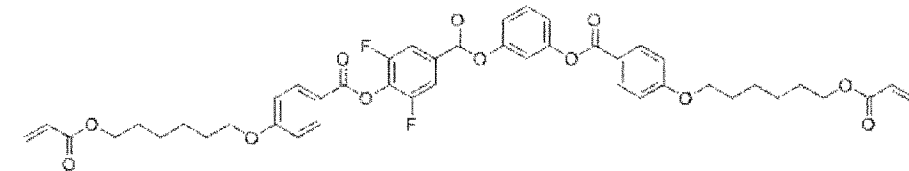
[화학식 14]



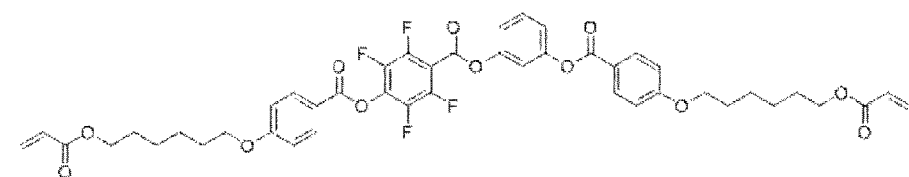
[화학식 15]



[화학식 16]



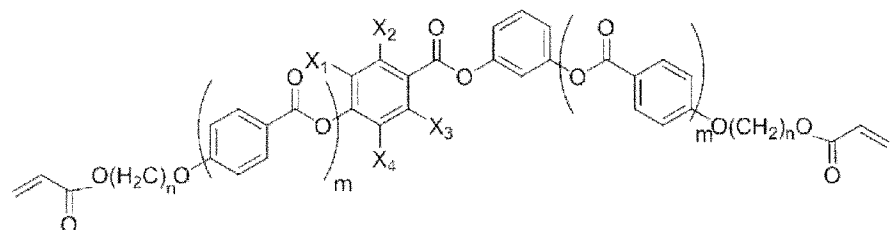
[화학식 17]



[청구항 3]

하기 화학식 1로 표시되는 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠을 포함하는 배향막 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.

m은 0 내지 1의 정수이다.

n은 1 내지 20의 정수이다.

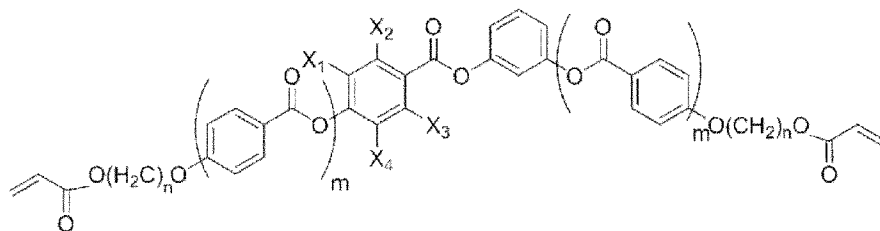
[청구항 4]

제3항에 있어서, 상기 굽은핵 반응성 메소젠은 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 배향막 조성물.

[청구항 5]

하기 화학식 1로 표시되는 비대칭성 이관능기를 갖는 굽은핵 반응성 메소젠과 극성 및 비극성 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.

m은 0 내지 1의 정수이다.

n은 1 내지 20의 정수이다.

[청구항 6]

제5항에 있어서, 상기 굽은핵 반응성 메소젠은 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 액정 조성물.

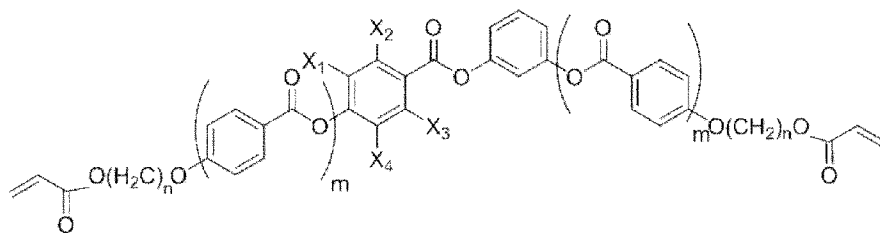
[청구항 7]

ITO 막이 각각 코팅된 제 1 기판; 및 상기 제 1기판과 마주하는 제 2기판;

상기 제 1기판 및 제 2기판의 사이에 주입된 액정 조성물; 및
상기 ITO 막 위에 하기 화학식 1로 표시되는 반응성 메소젠과 수직배향제의 혼합물을 코팅하여 형성한 배향막 조성물;을 포함하고,

상기 ITO 막이 각각 코팅된 제 1 기판 및 제 2기판 사이에 전압을 인가하고 자외선을 조사하여 광경화를 실시하여 형성되는 것을 특징으로 하는, VA 모드용 액정 셀:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 -H 또는 -F이며, 모두 -H인 경우를 제외한다.

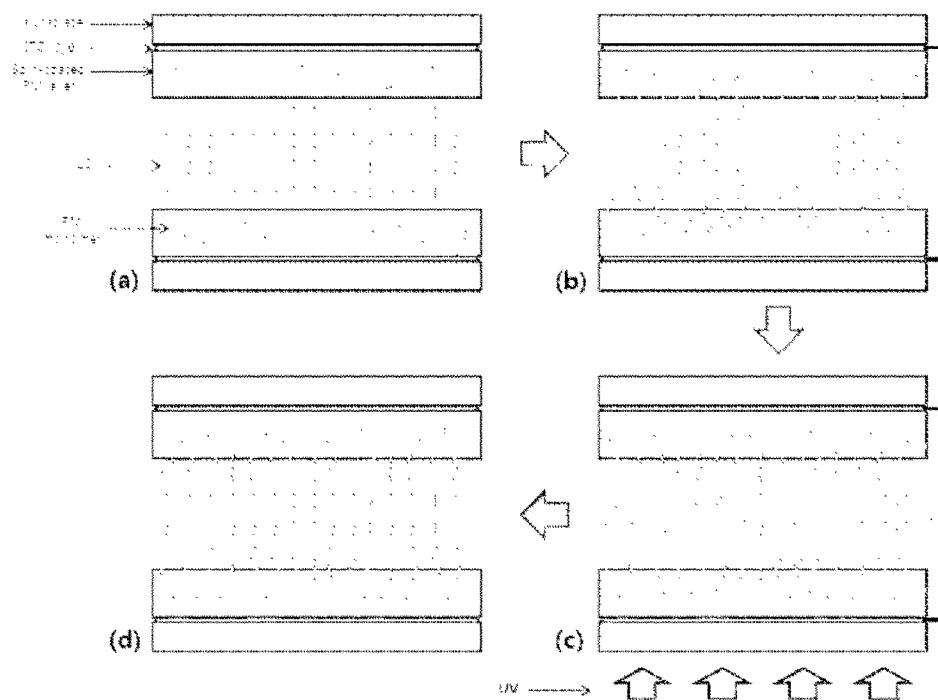
m 은 0 내지 1의 정수이다.

n 은 1 내지 20의 정수이다.

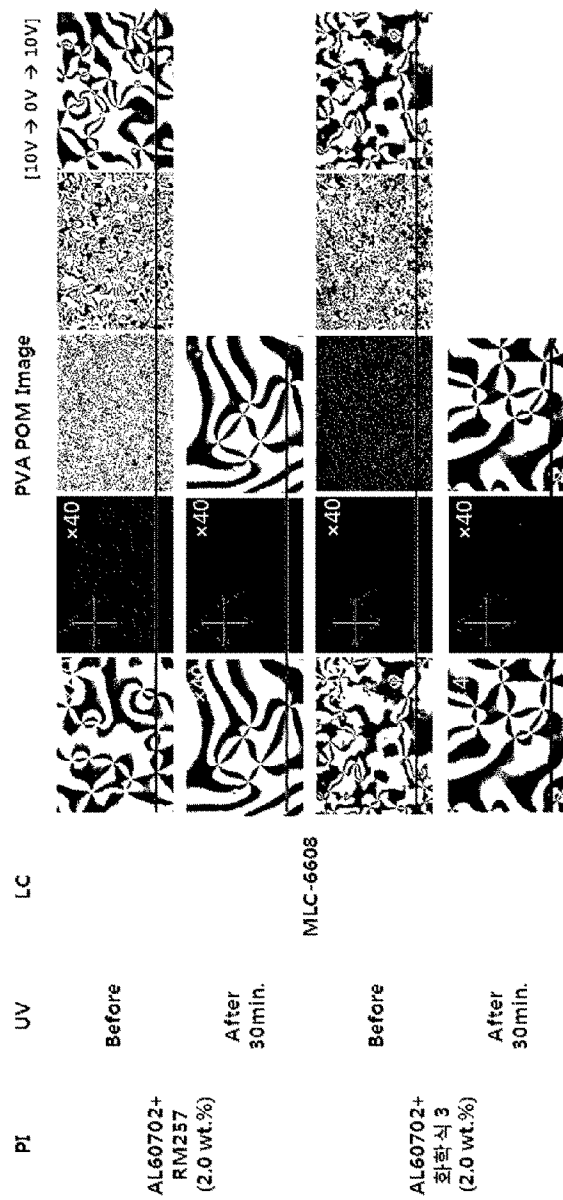
[청구항 8]

제7항의 액정 셀을 포함하는 액정 표시 장치.

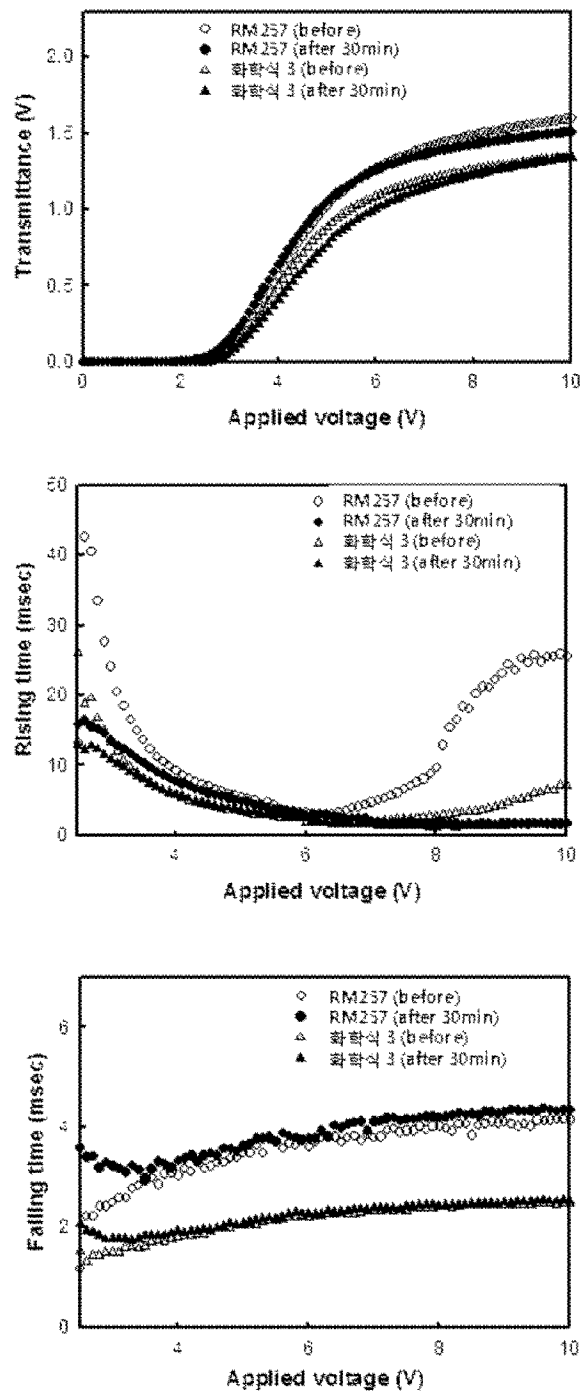
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/002214**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 69/035(2006.01)i, C07C 69/533(2006.01)i, C07C 67/03(2006.01)i, C07C 67/14(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 69/035; G03F 7/004; C07C 69/533; C07C 67/03; C07C 67/14

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: acryloyloxy, propoxy, hexyloxy, phenyl, benzoate**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0391862 B1 (ROLIC AG) 18 June 2004 See abstract, description pages 2-27 and claims 1-12.	1-8
A	TAKASHI IWATA et al., Control of Cross-Linking Polymerization Kinetics and Polymer Aggregated Structure in Polymer-Stabilized Liquid Crystalline Blue Phases, <i>Macromolecules</i> , 2009, 42, 2002-2008 See the entire document.	1-8
A	SEIJI KURIHARA et al., Photochemical Switching Behavior of Liquid Crystalline Polymer Networks Containing Azobenzene Molecules, <i>Macromolecules</i> , 1999, 32, 6493-6498 See the entire document.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 APRIL 2015 (07.04.2015)

Date of mailing of the international search report

07 APRIL 2015 (07.04.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/002214

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0391862 B1	18/06/2004	CN 1065265 C	02/05/2001
		CN 1154368 A	16/07/1997
		EP 0755918 A2	29/01/1997
		EP 0755918 A3	05/08/1998
		EP 0755918 B1	06/09/2000
		HK 1011014 A1	29/12/2000
		JP 09-040585 A	10/02/1997
		JP 4023852 B2	19/12/2007
		SG 64395 A1	27/04/1999
		US 5800733 A	01/09/1998

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 69/035(2006.01)i, C07C 69/533(2006.01)i, C07C 67/03(2006.01)i, C07C 67/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 69/035; G03F 7/004; C07C 69/533; C07C 67/03; C07C 67/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 아크릴로일옥시, 프로폭시, 헥실옥시, 페닐, 벤조에이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0391862 B1 (물리크 아게) 2004.06.18 요약, 명세서 2-27면 및 청구항 1-12 참조.	1-8
A	TAKASHI IWATA 외, Control of Cross-Linking Polymerization Kinetics and Polymer Aggregated Structure in Polymer-Stabilized Liquid Crystalline Blue Phases, Macromolecules, 2009, 42, 2002-2008 전문 참조.	1-8
A	SEIJI KURIHARA 외, Photochemical Switching Behavior of Liquid Crystalline Polymer Networks Containing Azobenzene Molecules, Macromolecules, 1999, 32, 6493-6498 전문 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 04월 07일 (07.04.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 04월 07일 (07.04.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

김지은

전화번호 +0424818155



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0391862 B1	2004/06/18	CN 1065265 C	2001/05/02
		CN 1154368 A	1997/07/16
		EP 0755918 A2	1997/01/29
		EP 0755918 A3	1998/08/05
		EP 0755918 B1	2000/09/06
		HK 1011014 A1	2000/12/29
		JP 09-040585 A	1997/02/10
		JP 4023852 B2	2007/12/19
		SG 64395 A1	1999/04/27
		US 5800733 A	1998/09/01