



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월13일
 (11) 등록번호 10-1746789
 (24) 등록일자 2017년06월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 32/08 (2006.01) *C08F 232/08* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 45/00* (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 32/08 (2013.01)
C08F 232/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0180478
- (22) 출원일자 2015년12월16일
 심사청구일자 2016년01월18일
- (65) 공개번호 10-2016-0074418
- (43) 공개일자 2016년06월28일
- (30) 우선권주장
 1020140183431 2014년12월18일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020080081731 A
 KR1020090019721 A
 KR1020110033183 A
 KR1020120069652 A

- (73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
박은석
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박정하
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

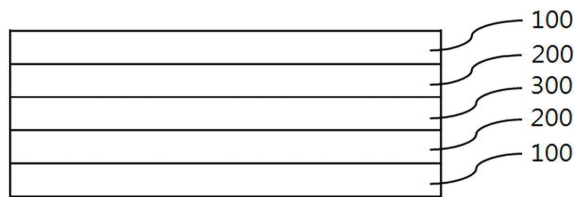
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하는 수직 배향막**

(57) 요약

본 발명은 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하는 수직 배향막에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 특정 치환기를 가지는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하여, 저온 공정에서도 배향성을 가질 수 있으며, 우수한 액정 수직 배향성을 나타낼 수 있는 수직 배향막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 45/00 (2013.01)

G02F 1/133711 (2013.01)

(72) 발명자

최대승

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

황승연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이민형

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

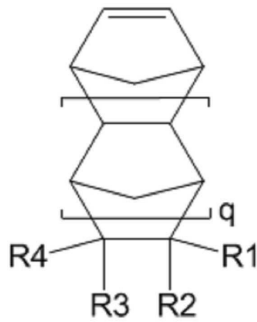
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하는 수직 배향막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

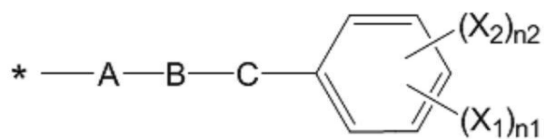
q는 0 내지 4의 정수이고,

R1 내지 R4 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a로 표시되는 라디칼이며,

화학식 1a의 라디칼인 것을 제외한 나머지 R1 내지 R4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 R1 내지 R4가 수소; 할로젠; 또는 극성 작용기가 아닌 경우, R1 과 R2 또는 R3 와 R4의 하나 이상의 조합이 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리텐 그룹을 형성하거나, 또는 R1 또는 R2 가 R3 및 R4 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]



상기 화학식 1a에서

A 및 C는 각각 독립적으로 단순결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌이고,

B는 에스테리이고,

n1 및 n2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수로, n1+n2는 1 내지 5의 정수이며,

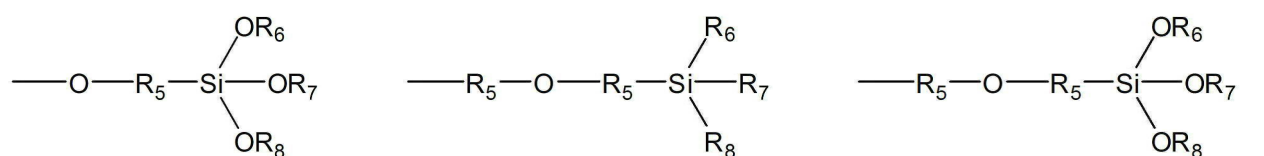
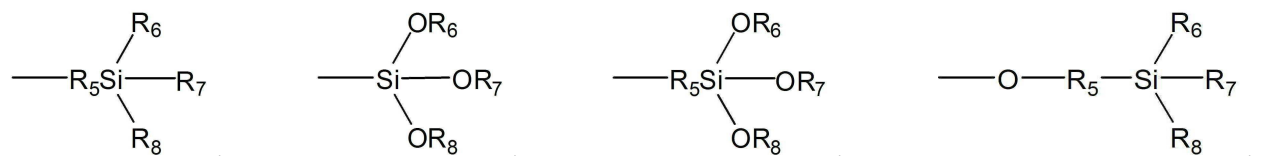
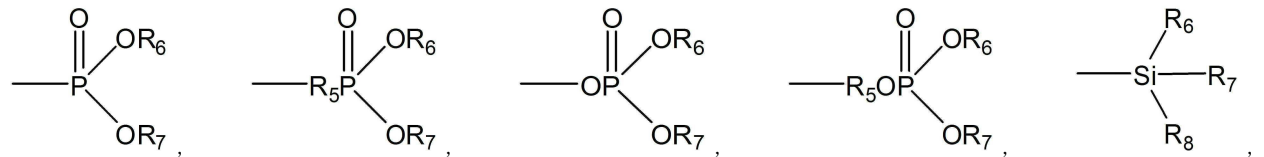
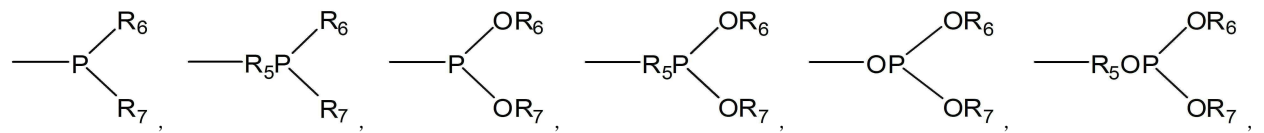
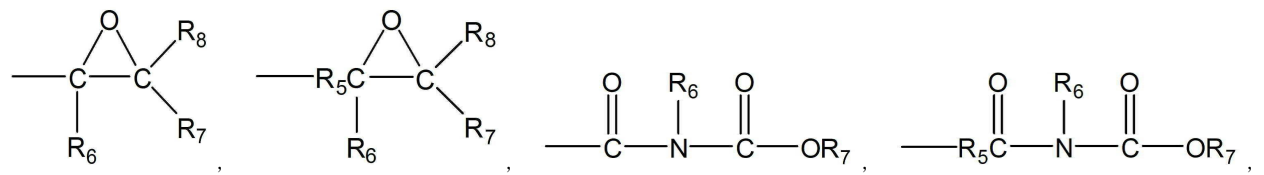
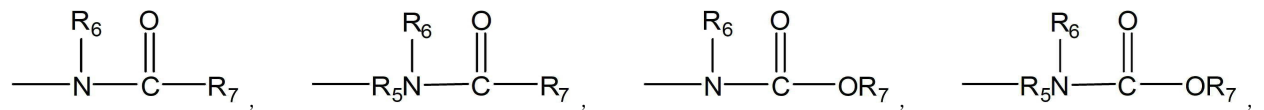
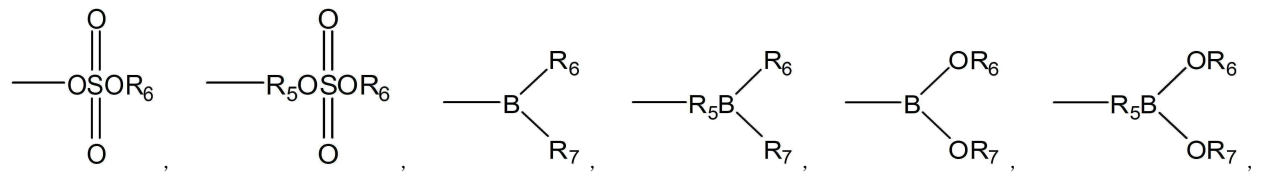
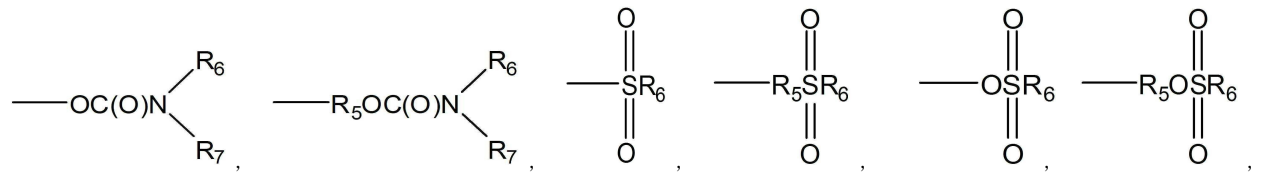
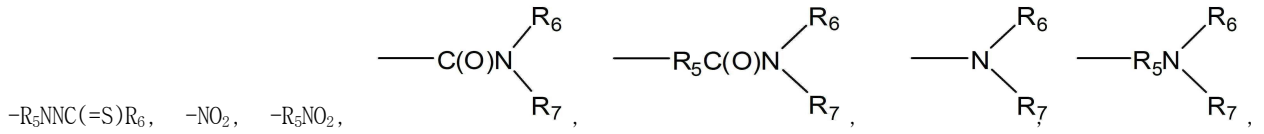
X₁ 및 X₂는 벤젠고리에 치환된 치환기로, 각각 독립적으로, 불소 원자(F), 탄소수 1 내지 5의 불화알킬, 탄소수 1 내지 5의 불화알콕시, 탄소수 6 내지 20의 불화아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 불화알콕시아릴이다.

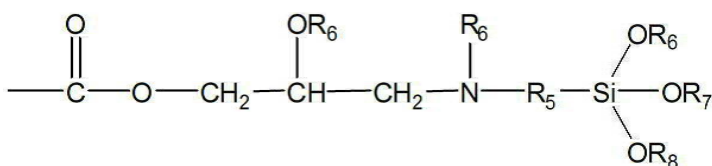
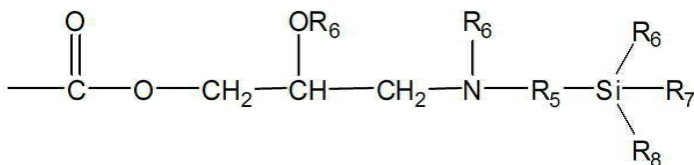
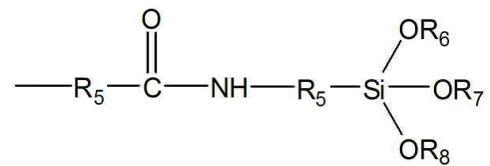
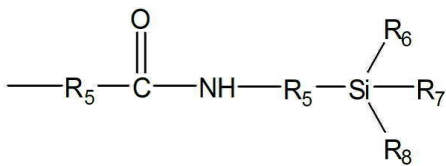
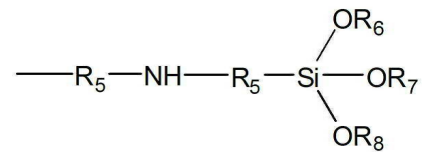
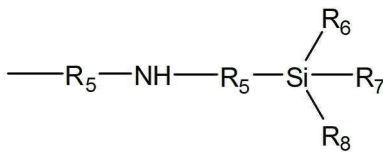
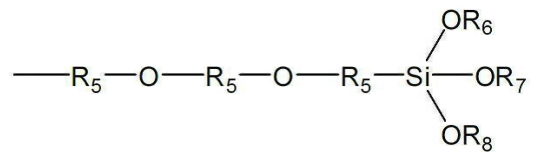
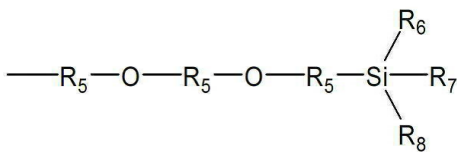
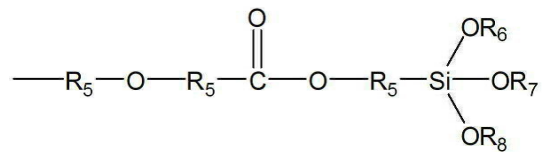
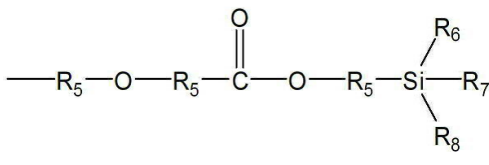
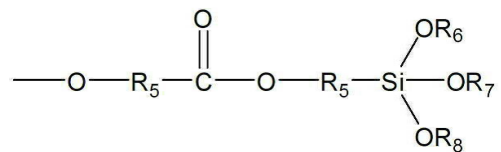
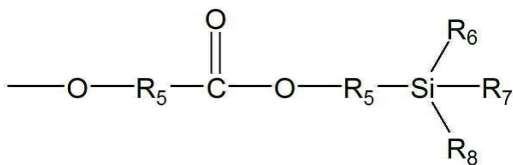
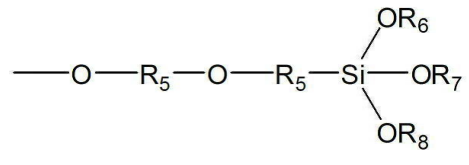
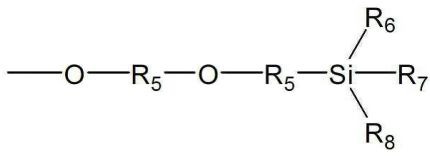
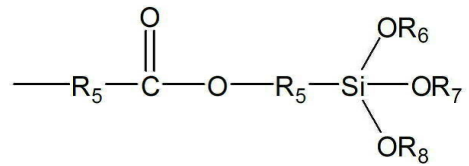
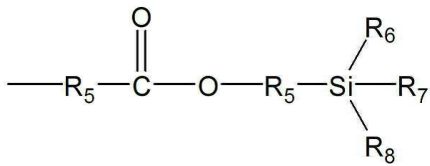
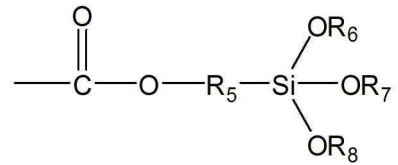
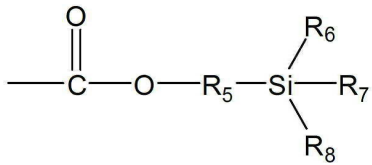
청구항 2

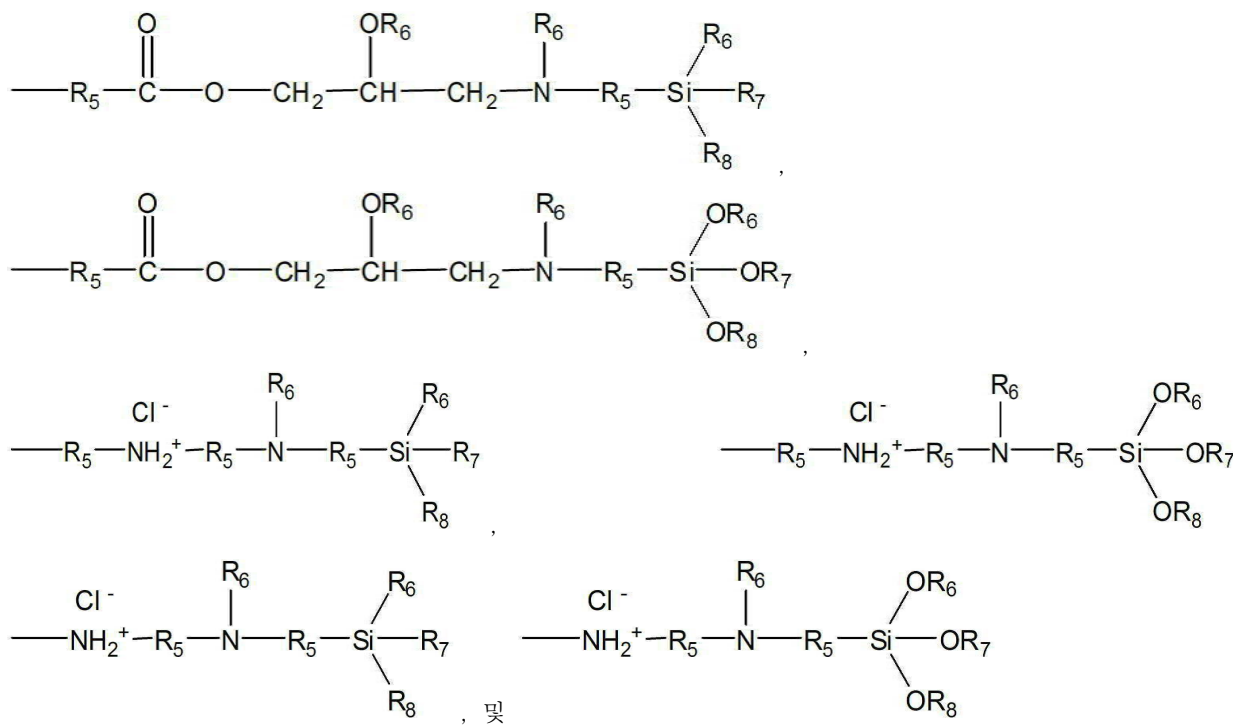
제1항에 있어서,

상기 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기는 이하에 나열된 작용기로 이루어진 군에서 선택되는, 수직 배향막:

-OR₆, -OC(O)OR₆, -R₅OC(O)OR₆, -C(O)OR₆, -R₅C(O)OR₆, -C(O)R₆, -R₅C(O)R₆, -OC(O)R₆, -R₅OC(O)R₆, -(R₅O)_p-OR₆,
 -(OR₅)_p-OR₆, -C(O)-O-C(O)R₆, -R₅C(O)-O-C(O)R₆, -SR₆, -R₅SR₆, -SSR₆, -R₅SSR₆, -S(=O)R₆, -R₅S(=O)R₆,
 -R₅C(=S)R₆, -R₅C(=S)SR₆, -R₅SO₃R₆, -SO₃R₆, -R₅N=C=S, -N=C=S, -NCO, -R₅-NCO, -CN, -R₅CN, -NNC(=S)R₆,







상기 극성 작용기에서, p는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고,

R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 카보닐옥실렌; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌이고,

R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 카보닐옥시로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

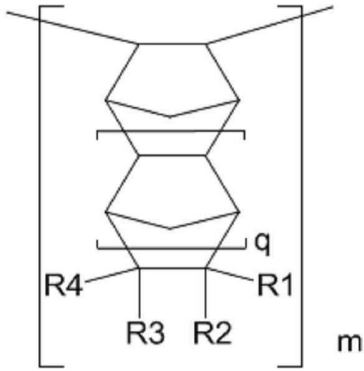
상기 R₅ 내지 R₈의 각 작용기는 비치환된 것이거나, 할로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아릴알킬, 할로아릴알킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴 및 실록시로 이루어진 군에서 선택된 작용기로 치환된, 수직 배향막.

청구항 4

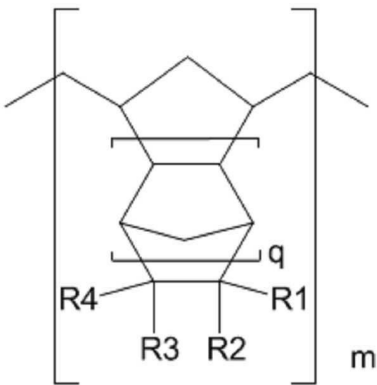
제1항에 있어서,

상기 (공)중합체는 하기 화학식 2a 또는 2b의 반복 단위를 포함하는 배향성 (공)중합체인, 수직 배향막:

[화학식 2a]



[화학식 2b]



상기 화학식 2a 및 2b에서 각각 독립적으로,

m은 50 내지 5000이고,

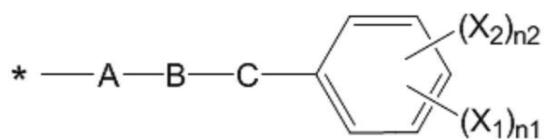
q는 0 내지 4의 정수이고,

R1 내지 R4 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a로 표시되는 라디칼이며,

화학식 1a의 라디칼인 것을 제외한 나머지 R1 내지 R4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 R1 내지 R4가 수소; 할로젠; 또는 극성 작용기가 아닌 경우, R1 과 R2 또는 R3 와 R4의 하나 이상의 조합이 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성하거나, 또는 R1 또는 R2 가 R3 및 R4 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]



상기 화학식 1a에서

A 및 C는 각각 독립적으로 단순결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌이고,

B는 에스테리고,

n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수로, n_1+n_2 는 1 내지 5의 정수이며,

X_1 및 X_2 는 벤젠고리에 치환된 치환기로, 각각 독립적으로, 불소 원자(F), 탄소수 1 내지 5의 불화알킬, 탄소수 1 내지 5의 불화알콕시, 탄소수 6 내지 20의 불화아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 불화알콕시아릴이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 수직 배향막 및 액정층을 포함하는 액정 셀.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 수직 배향막을 포함하는 표시 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하는 수직 배향막에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 특정 치환기를 가지는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하여, 저온 공정에서도 배향성을 가질 수 있으며, 우수한 액정 수직 배향성을 나타낼 수 있는 수직 배향막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 들어, 디스플레이 장치의 대형화로, 스마트폰이나 노트북 등 모바일 기기뿐 아니라, 대형 벽걸이 TV 등으로 용도가 확장됨에 따라, 고화질, 고품위화, 및 광 시야각 등이 요구되고 있다.

[0004] 특히 박막 트랜지스터에 의해서 구동되는 박막 트랜지스터 액정 디스플레이 장치(TFT-LCD)는 개개의 화소를 독립적으로 구동시킬 수 있기 때문에, 액정의 응답 속도가 매우 빠르고, 이에 따라 고화질의 동화상을 구현할 수 있어, 점차 응용 범위가 확장되고 있다.

[0005] 이러한 TFT-LCD에서는 액정이 광스위치로 사용될 수 있도록 액정층 하부에 배향막이 사용되고 있는데, 이러한 배향막 내에 배향성 (공)중합체 등이 액정 분자의 초기 배향에 적용되고 있다.

[0006] 여기서, 초기 배향이란, (공)중합체의 주쇄가 일정 방향으로 배열을 하게 됨으로써, 전압이 인가되지 않은 상태에서 액정 분자가 배향되는 메커니즘을 지칭한다.

[0007] 즉, TFT-LCD에서 액정이 광스위치로 사용되기 위해서는, 디스플레이 셀 가장 안쪽의 박막 트랜지스터가 형성된 층 위에 액정이 일정 방향으로 초기 배향되어야 하는데, 이를 위해 배향성 (공)중합체가 포함된 배향막이 사용되고 있다.

[0008] 따라서, 이러한 초기 배향을 보다 효과적으로 일으키기 위해서는, 상기 배향막에 포함되는 배향성 (공)중합체가 액정층 내의 분자들과 상호 작용을 잘 일으킬 수 있어야 한다.

[0009] 일반적으로, 이러한 액정 배향을 위해, 폴리아믹산 내열성 고분자를 투명 유리 위에 도포하고, 고온에서의 열처리를 통해 폴리이미드 고분자 배향막을 성층하는 방법이 사용된다.

[0010] 그러나, 플렉서블 디스플레이 또는 스마트 윈도우 등에 적용되는 디스플레이 장치의 경우, 고분자 필름 기판을 사용하기 때문에, 기판 상에 폴리아믹산 고분자를 도포하고, 고온에서의 열처리를 진행하는 위의 방법이 적합하지 않다.

[0011] 이에, 저온 공정에서도 배향성을 가질 수 있으면서, 우수한 액정 배향성을 나타낼 수 있는 수직 배향막에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

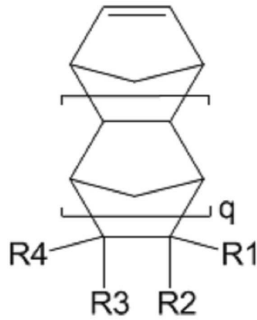
[0013] 본 발명은 특정 치환기를 가지는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하여, 저온 공정에서도 배향성을 가질 수 있으며, 우수한 액정 수직 배향성을 나타낼 수 있는 수직 배향막을 제공하는 것이다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 수직 배향막을 포함하는 표시 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하는 수직 배향막을 제공한다.

[0017] [화학식 1]

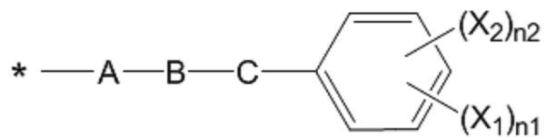


[0018] 상기 화학식 1에서,
 [0019] q는 0 내지 4의 정수이고,
 [0020] R1 내지 R4 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a로 표시되는 라디칼이며,

[0022] 화학식 1a의 라디칼인 것을 제외한 나머지 R1 내지 R4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0023] 상기 R1 내지 R4가 수소; 할로젠; 또는 극성 작용기가 아닌 경우, R1 과 R2 또는 R3 와 R4의 하나 이상의 조합이 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성하거나, 또는 R1 또는 R2 가 R3 및 R4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0024] [화학식 1a]



[0025] 상기 화학식 1a에서
 [0026] A 및 C는 각각 독립적으로 단순결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌이고,
 [0027] B는 에스테리고,
 [0028] n1 및 n2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수로, n1+n2는 1 내지 5의 정수이며,

[0030] X₁ 및 X₂는 벤젠고리에 치환된 치환기로, 각각 독립적으로, 불소 원자(F), 탄소수 1 내지 5의 불화알킬, 탄소수 1 내지 5의 불화알콕시, 탄소수 6 내지 20의 불화아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 불화알콕시아릴이다.

[0031] 또한 본 발명은 상기 수직 배향막을 포함하는 표시 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 수직 배향막은 특정 고리형 치환체가 치환된 구조를 갖는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하여, 저온 공정에서도 액정 분자와 향상된 상호작용을 나타낼 수 있으며, 이로 인해 우수한 배향성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수직 배향막을 포함하는 액정 셀의 구조를 모식적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 또한 본 발명에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

[0038] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 본 발명을 설명하기에 앞서, 본 명세서에서 사용되는 각 치환기의 정의를 구체적으로 설명하면 다음과 같다:

[0040] 먼저, "알킬"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 알킬기의 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 도데실, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 요오도메틸, 브로모메틸 등을 들 수 있다.

[0041] "알케닐"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 알케닐기의 예로서 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 펜테닐, 5-헥세닐, 도데세닐 등을 들 수 있다.

[0042] "시클로알킬"은 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예컨대, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥세닐, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 테카하이드로나프탈레닐, 아다만틸, 노르보닐 (즉, 바이시클로 [2,2,1] 헵트-5-에닐) 등을 들 수 있다.

[0043] "아릴"은 6 내지 40개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐 및 플루오레닐 등을 들 수 있다.

[0044] "알콕시아릴"은 상기 정의된 아릴기의 수소원자 1개 이상이 알콕시기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 알콕시아릴기의 예로서 메톡시페닐, 에톡시페닐, 프로톡시페닐, 부톡시페닐, 펜톡시페닐, 헥톡시페닐, 헵톡시, 옥톡시, 나녹시, 메톡시바이페닐, 메톡시나프탈레닐, 메톡시플루오레닐 혹은 메톡시안트라세닐 등을 들 수 있다.

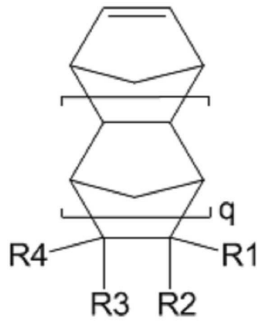
[0045] "아릴알킬"은 상기 정의된 알킬기의 수소원자가 1개 이상이 아릴기로 치환되어 있는 것을 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 벤질, 벤즈하이드릴 및 트리틸 등을 들 수 있다.

[0046] "알킬닐"은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2개 내지 6개의 선형 또는 분지형의 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬닐기는 탄소-탄소 삼

중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알킬닐기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 에틸닐 및 프로피닐 등을 들 수 있다.

- [0047] "알킬렌"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 포화된 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬렌기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 알킬렌기의 예로서 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌 등을 들 수 있다.
- [0048] "알케닐렌"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알케닐렌기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 및/또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐렌기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다.
- [0049] "시클로알킬렌"은 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예컨대, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌 등을 들 수 있다.
- [0050] "아릴렌"은 6 내지 20개, 바람직하게는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 2가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴렌기의 예로서 페닐렌 등을 들 수 있다.
- [0051] "알키닐렌"은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2개 내지 6개의 선형 또는 분지형의 2가 탄화수소 부위를 의미한다. 알키닐렌기는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알키닐렌기는 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 에틸닐렌 또는 프로피닐렌 등을 들 수 있다.
- [0052] 이상에서 설명한 치환기가 "치환 또는 비치환"되었다 함은 이들 각 치환기 자체뿐 아니라, 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄됨을 의미한다. 본 명세서에서, 특별히 다른 정의가 없는 한, 각 치환기에 더욱 치환될 수 있는 치환기의 예로는, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아릴알킬, 할로아릴알킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴, 실록시 또는 후술하는 "산소, 질소, 인, 황, 실리콘 또는 보론을 포함하는 극성 작용기" 등을 들 수 있다.
- [0053] 또한, (공)중합체란, 단일 단량체의 중합으로 이루어진 단일중합체(Homopolymer)와 둘 이상의 서로 다른 단량체의 공중합으로 이루어진 공중합체(copolymer, terpolymer)를 모두 포괄하는 중합체를 의미한다.
- [0054] 그리고, 본 명세서에서 "수직 배향막"이란, 액정 표시 소자에서 유전 이방성을 갖는 액정 분자에 전압 인가 전의 초기의 액정 분자의 배향 상태를 결정하는 배향막의 일종으로, 액정 분자의 초기 배향이 기관의 법선 방향에 완전히 평행하거나, 기관의 법선 방향으로부터 기관면 내의 일방향을 향해 약간 기울어지도록 형성하여, 전압 인가에 의해 액정 분자가 기관에 평행하도록, 원하는 일정한 방향을 통해 넘어지거나, 일정한 방향없이 넘어지면서 배향 변화가 일어나게되는, 배향막을 의미한다.
- [0055] 이러한 수직 배향막을 포함하는 수직 배향 광학 필름은 단독으로 혹은 다른 필름과 조합시킴으로써, TN(Twist Nematic) 모드, STN(Super Twist Nematic) 모드, IPS(In Plane Switching) 모드, VA(Vertical Alignment) 모드, OCB(Optically Compensated Birefringence) 모드 등의 액정 디스플레이(LCD) 장치에서 액정 배향용 배향막으로 사용될 수 있으며, 통상 배향제를 코팅하여 얇은 배향막을 형성시킨 후에, 두 장을 겹쳐 액정을 주입하는 방식으로 제조될 수 있다.
- [0057] 이하, 발명의 구현예에 따른 수직 배향막에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0058] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체를 포함하는 수직 배향막이 제공된다.

[0059] [화학식 1]



[0060]

[0061] 상기 화학식 1에서,

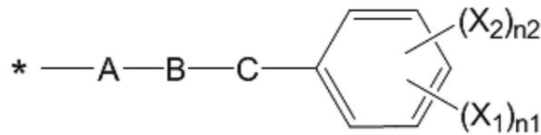
[0062] q는 0 내지 4의 정수이고,

[0063] R1 내지 R4 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a로 표시되는 라디칼이며,

[0064] 화학식 1a의 라디칼인 것을 제외한 나머지 R1 내지 R4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬; 및 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0065] 상기 R1 내지 R4가 수소; 할로젠; 또는 극성 작용기가 아닌 경우, R1 과 R2 또는 R3 와 R4의 하나 이상의 조합이 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성하거나, 또는 R1 또는 R2 가 R3 및 R4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 고리, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0066] [화학식 1a]



[0067]

[0068] 상기 화학식 1a에서

[0069] A 및 C는 각각 독립적으로 단순결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌이고,

[0070] B는 에스테리이고,

[0071] n1 및 n2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수로, n1+n2는 1 내지 5의 정수이며,

[0072] X1 및 X2는 벤젠고리에 치환된 치환기로, 각각 독립적으로, 불소 원자(F), 탄소수 1 내지 5의 불화알킬, 탄소수 1 내지 5의 불화알콕시, 탄소수 6 내지 20의 불화아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 불화알콕시아릴이다.

[0073] 상기 화학식 1a로 표시될 수 있는 화합물은 다양한 화합물의 전구체나 중합체의 단량체 등으로 사용될 수 있는 고리형 올레핀 구조에 소정의 치환기(화학식 1a), 예를 들어, 치환된 벤조산 에스터 구조나 페닐 에스터 구조와 같은 작용기를 도입한 화학 구조를 가질 수 있다. 이러한 작용기가 도입된 화학 구조로 인해 상기 화학식 1의 고리형 올레핀 화합물은 그 자체로 배향성 화합물로 사용될 수 있다.

[0074] 또, 전구체 등으로 사용 가능한 고리형 올레핀 구조의 특성상 상기 화학식 1의 화합물로부터 다양한 화합물 또는 (공)중합체를 제조할 수 있으며, 이렇게 제조된 화합물 또는 중합체 또한 별도의 UV 공정 등에 의하지 않아도, 우수한 배향성을 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 고리형 올레핀 화합물을 이용해 다양한 광 응용 분야에 적용 가능한 여러 가지 배향성 화합물 또는 (공)중합체 등을 제조하는 것이 가능해 진다.

[0075] 그리고, 상기 고리형 올레핀 화합물은 불소 원자(F), 불화알킬기, 불화알콕시기, 불화아릴기, 또는 불화알콕시아릴기로 치환된 벤조산 에스터 또는 불소 원자(F), 불화알킬기, 불화알콕시기, 불화아릴기, 또는 불화알콕시아릴기로 치환된 페닐 에스터가 결합된 화학 구조를 가질 수 있다. 이러한 화학 구조로 인해, 상기 화학식 1a로 표

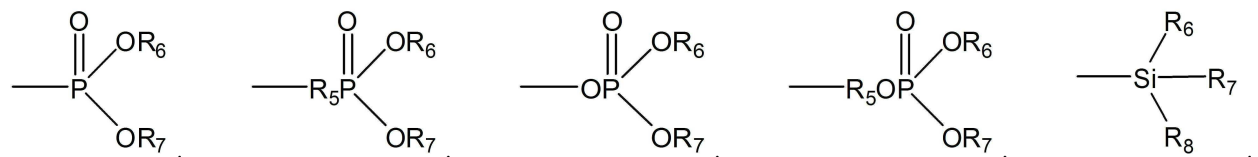
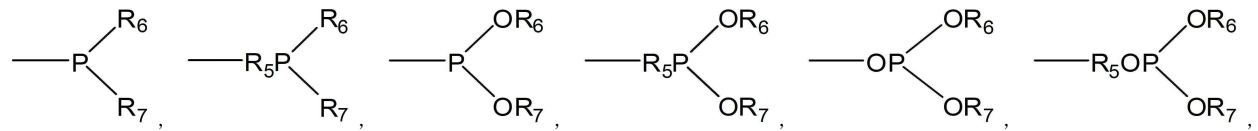
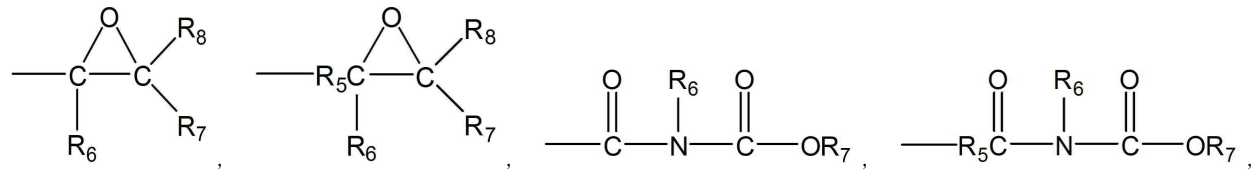
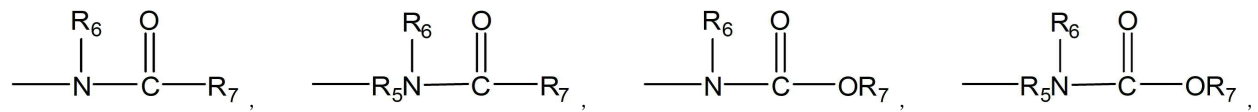
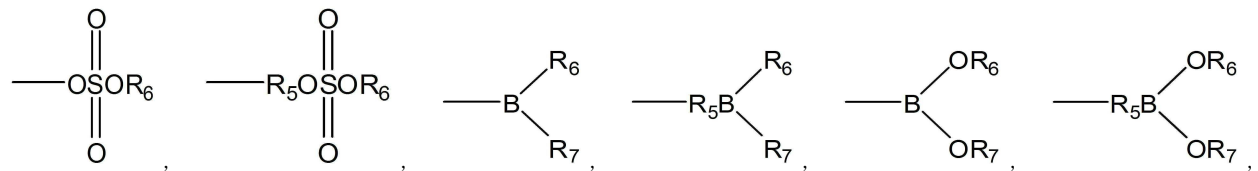
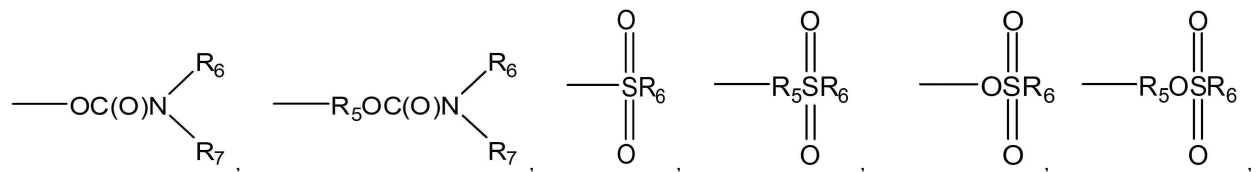
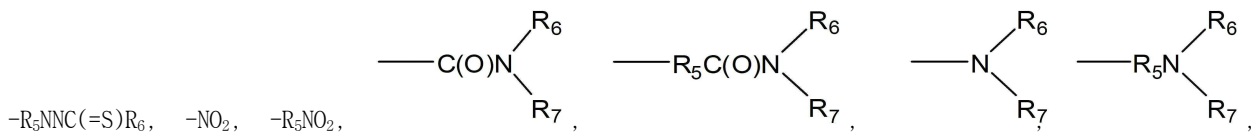
시되는 고리형 올레핀 화합물로부터 얻어진 배향성 (공)중합체는 액정 분자와의 향상된 상호 작용을 나타낼 수 있으며, 저온 공정에서도 배향을 보다 효과적으로 일으킬 수 있고, 별도의 고온 이미드화 공정이 필요하지 않기 때문에, 폴리이미드가 사용되는 배향막 등에 비해 상대적으로 저온 공정이 요구되는 액정 배향막 등에 바람직하게 사용될 수 있다.

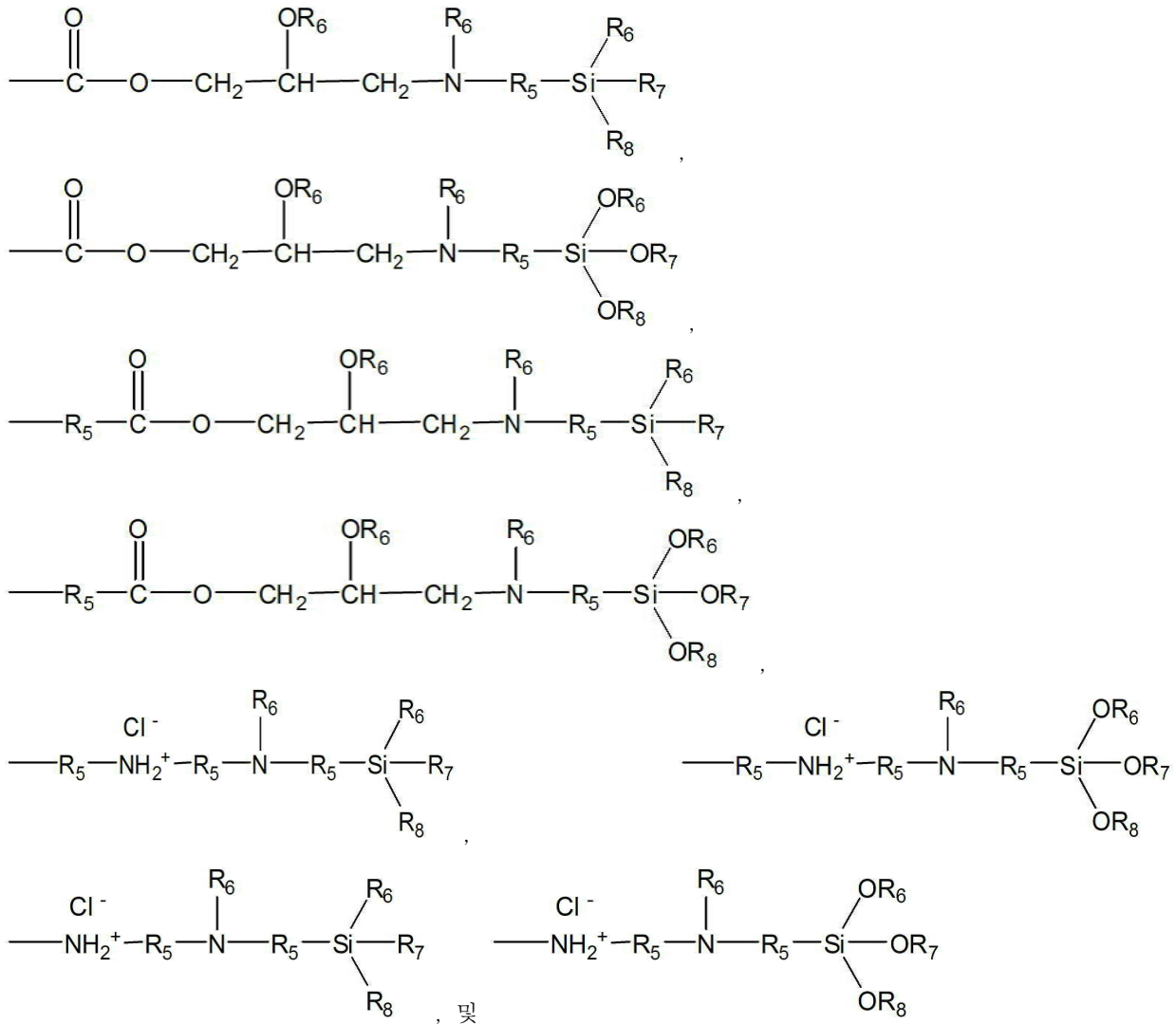
[0076] 부가하여, 상기 화학식 1a의 구조 중, A 및 C를 다양한 길이의 알킬렌으로 조절하거나, X₁ 및 X₂를 다양한 구조의 치환체로 조절하여, 이로부터 얻어진 (공)중합체에 대한 저온 공정에서의 배향성을 쉽게 조절할 수 있게 된다.

[0077] 이하에서는 상기 고리형 올레핀 화합물 및 이로부터 얻어지는 배향성 (공)중합체 등에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0078] 상기 고리형 올레핀 화합물에서 상기 R1 내지 R4에 치환될 수 있는 극성 작용기, 즉, 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 및 보론 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 극성 작용기는 이하에 나열된 작용기들로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 이외에도 산소, 질소, 인, 황, 실리콘 또는 보론 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 다양한 극성 작용기로 될 수 있다:

[0079] -OR₆, -OC(O)OR₆, -R₅OC(O)OR₆, -C(O)OR₆, -R₅C(O)OR₆, -C(O)R₆, -R₅C(O)R₆, -OC(O)R₆, -R₅OC(O)R₆, -(R₅O)_p-OR₆, -(OR₅)_p-OR₆, -C(O)-O-C(O)R₆, -R₅C(O)-O-C(O)R₆, -SR₆, -R₅SR₆, -SSR₆, -R₅SSR₆, -S(=O)R₆, -R₅S(=O)R₆, -R₅C(=S)R₆, -R₅C(=S)SR₆, -R₅SO₃R₆, -SO₃R₆, -R₅N=C=S, -N=C=S, -NCO, -R₅-NCO, -CN, -R₅CN, -NNC(=S)R₆,





[0080] 이러한 극성 작용기에서, p는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이고, R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌; 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 카보닐옥실렌; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌이고, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로, 수소; 할로겐; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 카보닐옥시로 이루어진 군에서 선택된다.

[0081] 또, 상기 화학식 1a의 구조 중, A 및 C의 단순결합 또는 알킬렌기를 통해 고리형 올레핀과 연결되는 벤젠고리는, X₁ 및 X₂에 해당하는, 불소 원자(F), 불화알킬기, 불화알콕시기, 불화아릴기, 또는 불화알콕시아릴기에 의해 1 내지 5치환된 것일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로, 불소 원자(F); 적어도 하나 이상의 수소가 상기 불소 원자로 치환된, 탄소수 1 내지 5의 알킬기; 적어도 하나 이상의 수소가 상기 불소 원자로 치환된, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기; 적어도 하나 이상의 수소가 상기 불소 원자로 치환된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 알콕시그룹에 포함된 적어도 하나 이상의 수소가 상기 불소 원자로 치환된, 탄소수 7 내지 20의 불화알콕시아릴기일 수 있다.

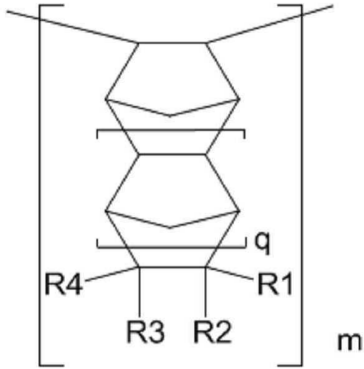
[0082] 상술한 특정 치환기들이 고리형 올레핀에 도입됨으로 해서, 화학식 1의 고리형 올레핀 화합물은 강한 소수성 표면에너지를 갖게 되어, 액정 분자의 초기 배향이 필름에 수직하는 방향으로 결정될 수 있게 하는 특징을 가질 수 있게 된다.

[0083] 상술한 고리형 올레핀 화합물은 고리형 올레핀, 예를 들어, 노보넨계 화합물에 소정의 치환기, 보다 구체적으로

는 상기 화학식 1a의 작용기 등을 도입하는 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 노보넨 메탄올 등의 노보넨 알킬올과, 화학식 1a에 대응하는 작용기를 갖는 카르복시산 화합물 또는 아실 클로라이드 화합물을 축합 반응시켜 상기 고리형 올레핀 화합물을 제조할 수 있으며, 기타 화학식 1a의 작용기의 구조 및 종류에 따라 다양한 방법으로 상기 작용기를 도입하여 상술한 고리형 올레핀 화합물을 제조할 수 있다.

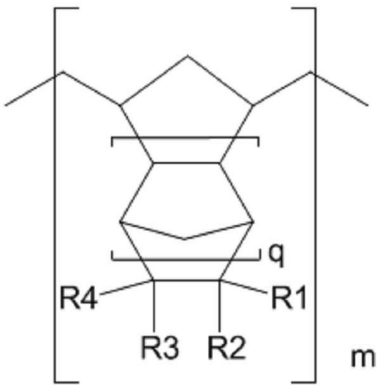
[0084] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 고리형 올레핀 화합물의 (공)중합체는 하기 화학식 2a 또는 2b의 반복 단위를 포함하는 배향성 (공)중합체일 수 있다.

[0085] [화학식 2a]



[0086]

[0087] [화학식 2b]



[0088]

[0089] 상기 화학식 2a 및 2b에서 각각 독립적으로,

[0090] m은 50 내지 5000이고,

[0091] q 및 R1 내지 R4는 상기 화학식 1의 고리형 올레핀 화합물에서 설명한 바와 같다.

[0092] 이러한 배향성 (공)중합체는 상술한 고리형 올레핀 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 것으로, 우수한 배향성을 나타낼 수 있다. 특히 상술한 화학식 1a의 구조를 가짐에 따라, 액정 분자와의 향상된 상호 작용을 나타낼 수 있다. 또, 상기 화학식 1a의 치환기 중 A, 및 C를 다양한 길이의 알킬렌으로 선택 및 조절하고, 벤젠고리의 치환체를 불소 원자(F), 불화알킬기, 불화알콕시기, 불화아릴기, 또는 불화알콕시아릴기 중에 선택 및 조절함에 따라, 배향성을 쉽게 조절할 수 있다.

[0093] 또, 상기 배향성 (공)중합체는 화학식 2a 또는 2b의 노보넨계 반복 단위를 주된 반복 단위로 포함한다. 이러한 노보넨계 반복 단위는 구조적으로 단단하고, 이를 포함하는 배향성 (공)중합체는 유리 전이 온도(Tg)가 약 300 °C 이상, 바람직하게는 약 300 내지 350°C로 비교적 높기 때문에, 기존에 알려진 배향성 (공)중합체 등에 비해 우수한 열적 안정성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 배향성 (공)중합체는 상기 노보넨계 반복 단위에 작용기가 결합된 구조적 특성상 작용기가 고분자 주쇄 내에서 비교적 자유롭게 이동할 수 있으므로, 우수한 배향성을 나타낼 수 있다.

[0094] 따라서, 상기 배향성 (공)중합체는 배향을 위한 액정 배향층에 바람직하게 사용될 수 있으며, 기타 다양한 광 응용 분야에 바람직하게 적용될 수 있다.

- [0095] 상기 배향성 (공)중합체에 결합된 각 치환기의 정의에 관해서는 이미 화학식 1에 관하여 상세히 설명한 바가 있으므로, 이에 대한 더 이상의 설명은 생략하기로 한다.
- [0096] 또한, 상기 배향성 (공)중합체를 이루는 화학식 2a 또는 2b의 반복 단위는 약 50 내지 약 5,000의 중합도, 바람직하게는 약 100 내지 약 4,000의 중합도, 보다 바람직하게는 약 1,000 내지 약 3,000의 중합도를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 배향성 (공)중합체가 배향막 형성을 위한 코팅 조성물에 적절하게 포함되어 우수한 코팅성을 나타낼 수 있으면서도, 이로부터 형성된 배향막이 우수한 액정 배향성 등을 나타낼 수 있다.
- [0097] 상술한 배향성 (공)중합체는 다음의 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0098] 제조 방법의 일 실시예는 10족의 전이금속을 포함하는 전촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 상기 화학식 1의 단량체를 부가 중합하여 상기 화학식 2a의 반복 단위를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0099] 이때, 상기 중합 반응은 10℃ 내지 200℃의 온도에서 진행될 수 있다. 상기 반응 온도가 10℃ 보다 작은 경우 중합 활성이 낮아질 수 있고, 200℃ 보다 큰 경우 촉매가 분해될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0100] 또한, 상기 조촉매는 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 제1조촉매; 및 15족 전자주개 리간드를 포함하는 화합물을 제공하는 제2조촉매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 조촉매는 상기 루이스 염기를 제공하는 제1조촉매, 및 선택적으로 중성의 15족 전자주개 리간드를 포함하는 화합물 제2조촉매를 포함하는 촉매 혼합물로 될 수 있다.
- [0101] 이때, 상기 촉매 혼합물은 상기 전촉매 1 몰에 대해 상기 제1조촉매를 약 1 내지 약 1000 몰로 포함할 수 있고, 상기 제2조촉매를 약 1 내지 약 1000 몰로 포함할 수 있다. 제1조촉매 또는 제2조촉매의 함량이 지나치게 작은 경우 촉매 활성도가 제대로 이루어지지 않을 수 있고, 반대로 지나치게 커지는 경우 오히려 촉매 활성이 낮아질 수 있다.
- [0102] 그리고, 상기 10족 전이금속을 포함하는 전촉매로는 루이스 염기를 제공하는 제1조촉매에 의해 쉽게 분리되어 중심 전이금속이 촉매 활성종으로 바뀔 수 있도록, 루이스 산-염기 반응에 쉽게 참여하여 중심 금속에서 떨어져 나가는 루이스 염기 작용기를 가지고 있는 화합물을 사용할 수 있다. 예컨대 [(Allyl)Pd(Cl)]₂(Allylpalladiumchloride dimer), (CH₃CO₂)₂Pd [Palladium(II)acetate], [CH₃COCH=C(O-)(CH₃)₂]₂Pd [Palladium(II)acetylacetonate], NiBr(NP(CH₃)₃)₄, [PdCl(NB)O(CH₃)₂] 등이 있다.
- [0103] 또한, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 제1조촉매로는 루이스 염기와 쉽게 반응하여 전이금속의 빈자리를 만들며, 또한 이와 같이 생성된 전이금속을 안정화시키기 위하여 전이금속 화합물과 약하게 배위 결합하는 화합물 혹은 이를 제공하는 화합물이 사용될 수 있다. 예컨대, B(C₆F₅)₃과 같은 보레인 또는 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트(dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)와 같은 보레이트, 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 Al(C₂H₅)₃와 같은 알킬알루미늄, 혹은 AgSbF₆와 같은 전이금속 할라이드 등이 있다.
- [0104] 그리고, 상기 중성의 15족 전자주개 리간드를 포함하는 화합물을 제공하는 제2조촉매로는 알킬 포스핀, 시클로알킬 포스핀 또는 페닐 포스핀 등을 사용할 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 제1조촉매와 제2조촉매를 별도로 사용할 수도 있지만, 이들 2 가지 조촉매를 하나의 염으로 만들어 촉매를 활성화시키는 화합물로서 사용할 수도 있다. 예컨대, 알킬 포스핀과 보레인 또는 보레이트 화합물을 이온결합시켜 만든 화합물 등이 사용될 수 있다.
- [0106] 상술한 방법을 통해 화학식 2a의 반복 단위 및 이를 포함하는 일 구현예의 배향성 (공)중합체를 제조할 수 있다. 부가하여, 상기 배향성 (공)중합체가 올레핀계 반복 단위, 고리형 올레핀계 반복 단위 또는 아크릴레이트계 반복 단위 등을 더 포함하는 경우, 각 반복 단위의 통상적 제조 방법으로 이들 반복 단위를 형성하고, 상술한 방법으로 제조된 화학식 2a의 반복 단위와 공중합하여 상기 배향성 (공)중합체를 얻을 수 있다.
- [0107] 한편, 배향성 (공)중합체가 상기 화학식 2b의 반복 단위를 포함하는 경우, 상기 제조 방법의 다른 실시예에 따라 제조될 수 있다.
- [0108] 이러한 다른 실시예의 제조 방법은 4족, 6족, 또는 8족의 전이금속을 포함하는 전촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 노보넨올 계 단량체 또는 노보넨알킬올 계 단량체를 개환 중합하여 개환 중합체를 형성하는 단계; 및 상기 개환 중합체에 상기 화학식 1a로 표시되는 작용기를 도입하여 상기 화학식 2b의 반복 단위

를 형성하는 단계를 포함한다.

- [0109] 이때, 상기 작용기의 도입은 상기 개환 중합체를 화학식 1a에 대응하는 작용기를 갖는 카르복시산 화합물 또는 아실 클로라이드 화합물과 축합 반응시키는 반응으로 진행될 수 있다.
- [0110] 선택 가능한 다른 방법으로, 4족, 6족, 또는 8족의 전이금속을 포함하는 전촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 상기 화학식 1의 단량체를 개환 중합하여 화학식 2b의 반복 단위를 형성하는 단계를 통해, 제조될 수도 있다.
- [0111] 상기 개환 중합 단계에서는 상기 화학식 1 등의 단량체에 포함된 노보넨 고리 중의 이중 결합에 수소가 첨가되면 개환이 진행될 수 있고, 이와 함께 중합이 진행되어 상기 화학식 2b 등의 반복 단위 및 이를 포함하는 배향성 (공)중합체가 제조될 수 있다.
- [0112] 상기 개환 중합은 4족(예컨대, Ti, Zr, Hf), 6족(예컨대, Mo, W), 또는 8족(예컨대, Ru, Os)의 전이금속을 포함하는 전촉매, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매 및 선택적으로 상기 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 활성화제(activator) 등으로 이루어지는 촉매 혼합물 존재 하에, 진행할 수 있다. 또, 이러한 촉매 혼합물의 존재 하에, 분자량 크기를 조절할 수 있는 1-알켄, 2-알켄 등 선형 알켄(linear alkene)을 단량체 대비 약 1 내지 약 100mol% 첨가하여, 약 10°C 내지 약 200°C의 온도에서 중합을 진행할 수 있고, 4족(예컨대, Ti, Zr) 혹은 8족 내지 10족(예컨대, Ru, Ni, Pd)의 전이금속을 포함하는 촉매를 단량체 대비 약 1 내지 약 30중량% 를 첨가하여 약 10°C 내지 약 250°C의 온도에서 노보넨 고리 중의 이중 결합에 수소 첨가하는 반응을 진행할 수 있다.
- [0113] 상기 반응 온도가 지나치게 낮은 경우 중합 활성이 낮아지는 문제가 생기고, 지나치게 높은 경우 촉매가 분해되는 문제가 생겨 바람직하지 않다. 또, 상기 수소첨가 반응 온도가 지나치게 낮은 경우 수소첨가 반응의 활성이 낮아지는 문제가 생기고, 지나치게 높은 경우 촉매가 분해 되는 문제가 생겨 바람직하지 않다.
- [0114] 상기 촉매 혼합물은 4족(예컨대, Ti, Zr, Hf), 6족(예컨대, Mo, W), 또는 8족(예컨대, Ru, Os)의 전이금속을 포함하는 전촉매 1 몰에 대해 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매를 약 1 내지 약 100,000 몰, 및 선택적으로 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 원소를 포함하는 활성화제(activator)를 전촉매 1 몰에 대해 약 1 내지 약 100몰을 포함한다.
- [0115] 상기 조촉매의 함량이 약 1 몰 보다 작은 경우 촉매 활성화가 이루어지지 않는 문제가 있고, 약 100,000 몰 보다 큰 경우 촉매 활성이 낮아지는 문제가 있어 바람직하지 않다. 상기 활성화제는 전촉매의 종류에 따라 필요하지 않을 수 있다. 활성화제의 함량이 약 1 몰보다 작은 경우 촉매 활성화가 이루어지지 않는 문제가 있고, 약 100몰 보다 큰 경우 분자량이 낮아지는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0116] 수소 첨가반응에 사용되는 4족(예컨대, Ti, Zr) 혹은 8족 내지 10족(예컨대, Ru, Ni, Pd)의 전이금속을 포함하는 촉매의 함량이 단량체 대비 약 1 중량%보다 작을 경우 수소첨가가 잘 이루어지지 않는 문제가 있고 약 30 중량%보다 큰 경우 중합체가 변색되는 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [0117] 상기 4족(예컨대, Ti, Zr), 6족(예컨대, Mo, W), 또는 8족(예컨대, Ru, Os)의 전이금속을 포함하는 전촉매는 루이스 산을 제공하는 조촉매에 의해 쉽게 떨어져서 중심 전이금속이 촉매 활성종으로 바뀔 수 있도록, 루이스 산-염기 반응에 쉽게 참여하여 중심 금속에서 떨어져 나가는 작용기를 가지고 있는 $TiCl_4$, WCl_6 , $MoCl_5$ 혹은 $RuCl_3$ 나 $ZrCl_4$ 와 같은 전이금속 화합물을 지칭할 수 있다.
- [0118] 또한, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매는 $B(C_6F_5)_3$ 과 같은 보레인 또는 보레이트, 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 $Al(C_2H_5)_3$, $Al(CH_3)Cl_2$ 와 같은 알킬알루미늄, 알킬알루미늄할라이드, 알루미늄할라이드를 이용할 수 있다. 혹은 알루미늄 대신에 리튬(lithium), 마그네슘(magnesium), 게르마늄(germanium), 납, 아연, 주석, 규소 등의 치환체를 이용할 수 있다. 이와 같이 루이스 염기와 쉽게 반응하여 전이금속의 빈자리를 만들며 또한 이와 같이 생성된 전이금속을 안정화시키기 위하여 전이금속 화합물과 약하게 배위 결합하는 화합물 혹은 이를 제공하는 화합물이다.
- [0119] 중합의 활성화제를 첨가할 수 있지만, 전촉매의 종류에 따라서는 필요하지 않을 수도 있다. 상기 전촉매 금속의 활성을 증진시킬 수 있는 중성의 15족 및 16족의 원소를 포함하는 활성화제(activator)는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 벤질알코올, 페놀, 에틸메르캡탄(ethyl mercaptan), 2-클로로에탄올, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘(pyridine), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), t-부틸

퍼록사이드(t-butyl peroxide) 등이 있다.

- [0120] 수소 첨가반응에 사용되는 4족(예컨대, Ti, Zr) 혹은 8족 내지 10족(예컨대, Ru, Ni, Pd)의 전이금속을 포함하는 촉매는 용매와 즉시 섞일 수 있는 균일(homogeneous)한 형태이거나, 상기 금속 촉매 착화합물을 미립자 지지체 상에 담지시킨 것이 있다. 상기 미립자 지지체는 실리카, 티타니아, 실리카/크로미아, 실리카/크로미아/티타니아, 실리카/알루미나, 알루미늄 포스페이트겔, 실란화된 실리카, 실리카 히드로겔, 몬트모릴로로나이트 클레이 또는 제올라이트인 것이 바람직하다.
- [0121] 상술한 방법을 통해 화학식 2b의 반복 단위 및 이를 포함하는 일 구현예의 배향성 (공)중합체를 제조할 수 있다. 또, 상기 배향성 (공)중합체가 올레핀계 반복 단위, 고리형 올레핀계 반복 단위 또는 아크릴레이트계 반복 단위 등을 더 포함하는 경우에도, 각 반복 단위의 통상적 제조 방법으로 이들 반복 단위를 형성하고, 상술한 방법으로 제조된 화학식 2b의 반복 단위와 공중합하여 상기 배향성 (공)중합체를 얻을 수 있다.
- [0122] 상술한 배향성 (공)중합체를 포함하는 수직 배향막은, 박막의 형태뿐 아니라 필름 형태의 배향 필름 또한 포괄될 수 있다.
- [0123] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수직 배향막을 포함하는 액정 셀의 구조를 모식적으로 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 상기 액정 셀은 기재(100), 기재 상에 형성된 수직 배향막(200), 및 상기 수직 배향막 상의 액정층(300)을 포함하며, 구체적으로는, 배향막(200)이 형성된 기재(100)가 2장 겹쳐지고, 그 사이에 액정이 주입되어 액정층(300)이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0124] 이러한 수직 배향막 상술한 배향성 (공)중합체를 배향 중합체로 포함하는 것을 제외하고는, 당업계에서 알려진 구성 성분 및 제조 방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0125] 예를 들어, 상기 수직 배향막은 상기 배향성 (공)중합체, 바인더 수지 및 광개시제를 혼합하고 유기 용매에 용해시켜 코팅 조성물을 얻은 후, 이러한 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하고 UV 경화를 진행하여 형성할 수 있다.
- [0126] 이때, 상기 바인더 수지로는 아크릴레이트계 수지를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-아크릴로일옥시에틸) 이소시아누레이트 등을 사용할 수 있다.
- [0127] 또, 상기 광개시제로는 수직 배향막에 사용 가능한 것으로 알려진 통상적인 광개시제를 별다른 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상품명 Irgacure 907, 819로 알려진 광개시제를 사용할 수 있다.
- [0128] 그리고, 상기 유기 용매로는 톨루엔, 아니솔, 클로로벤젠, 디클로로에탄, 시클로헥산, 시클로펜탄, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상술한 배향성 노보넨계 공중합체는 다양한 유기 용매에 대해 우수한 용해도를 나타내므로, 이외에도 다양한 유기 용매가 별다른 제한없이 사용될 수 있다.
- [0129] 상기 코팅 조성물에서, 상기 배향성 (공)중합체, 바인더 수지 및 광개시제를 포함하는 고형분 농도는 1 내지 15 중량%로 될 수 있고, 상기 수직 배향막을 필름 형태로 캐스팅하기 위해서는 10 내지 15중량%가 바람직하며, 박막 형태로 형성하기 위해서는 1 내지 5중량%가 바람직하다.
- [0130] 이렇게 형성된 수직 배향막은, 예를 들어, 도 1에 도시된 바와 같이, 기재 상에 형성될 수 있고, 액정의 아래에 형성되어 이를 배향시키는 작용을 할 수 있다. 이때, 상기 기재로는 고리형 중합체를 포함하는 기재, 아크릴 중합체를 포함하는 기재 또는 셀룰로오스 중합체를 포함하는 기재 등을 사용할 수 있고, 전기적으로 액정을 구동하기 위해 전도성이 있는 AgNW 기재, ITO 기재, FTO 기재 등 역시 사용할 수 있다. 상기 코팅 조성물을 바코팅, 스핀 코팅, 블레이드 코팅 등의 다양한 방법으로 기재 상에 코팅한 후 UV 경화하여 수직 배향막을 형성할 수 있다.
- [0131] 상기 UV로는, ①석영유리, 소다라임 유리, 소다라임프리 유리 등의 투명 기관 표면에 유전이방성의 물질이 코팅된 기관을 이용한 편광 장치, ②미세하게 알루미늄 또는 금속 와이어가 증착된 편광판, 또는 ③석영유리의 반사에 의한 브루스터 편광 장치 등을 통과 또는 반사시키는 방법으로 편광 처리된 UV 중에서 선택된 편광 UV를 적용할 수 있다.
- [0132] 상기 UV를 조사할 때의 기관 온도는 상온이 바람직하다. 그러나, 경우에 따라서는 100℃ 이하의 온도 범위 내에서 가열된 상태로 UV를 조사할 수도 있다. 상기과 같은 일련의 과정으로 형성되는 최종 도막의 막두께는 약 30 내지 약 1000nm인 것이 바람직하다.
- [0133] 상술한 방법으로 수직 배향막을 형성하고, 두 장을 겹친 후 액정을 주입하는, 통상적인 방법에 따라 액정 셀을

제조할 수 있다. 이러한 수직 배향막은 상기 배향성 (공)중합체를 포함함에 따라, 액정 분자와의 우수한 상호작용을 나타낼 수 있고, 이를 통해 효과적인 액정 분자의 초기 배향 진행이 가능해 진다.

- [0134] 상술한 수직 배향막 또는 액정 셀은 입체 영상을 구현하기 위한 광학 필름 또는 광학 필터에 적용될 수도 있다.
- [0135] 이에 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 수직 배향막을 포함하는 표시 소자가 제공된다. 이러한 표시 소자는 상기 수직 배향막이 액정의 배향을 위해 포함된 액정 표시 장치나, 상기 수직 배향막이 입체 영상을 구현하기 위한 광학 필름 또는 필터 등에 포함된 입체 영상 표시 장치 등으로 될 수 있다. 다만, 이들 표시 소자의 구성은 상술한 배향성 (공)중합체 및 수직 배향막을 포함한다는 점을 제외하고는, 통상적인 소자의 구성에 따르므로, 이에 대한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0137] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.
- [0138] 또한, 이하의 실시예에서 공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 쉘랭크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 사용하여 실시하였다. 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 브루커 300 스펙트로미터(Bruker 300 spectrometer)를 사용하여 얻었으며, 이때 ¹H NMR은 300 MHz에서 그리고 ¹³C NMR은 75 MHz에서 각각 측정하였다. 개환 수소 첨가 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하였다
- [0139] 툴루엔은 칼륨/벤조페논(potassium/benzophenone)에서 증류하여 정제하였으며, 디클로로메탄은 CaH₂에서 증류 정제되었다.
- [0141] <실시예>
- [0142] **광중합성 올레핀의 제조**
- [0143] [제조예 1]
- [0144] 3-(trifluoromethyl)phenyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate 의 합성
- [0145] 3-Hydroxybenzotifluoride (100.0g, 0.62mol, Fw=162.11), N-(3-디메틸아미노프로필)-N'-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드 (EDCI, 142.83g, 0.92mol, Fw=155.25), N,N-디메틸아미도피리딘 (DMAP, 112.40g, 0.92mol, Fw=122.17)을 플라스크에 넣고, CH₂Cl₂ 1000ml를 가하였다.
- [0146] 5-노보넨-2-메탄올(76.99g, 0.28mol, Fw=124.18)을 가하고, 상온에서 20시간 동안 교반하였다.
- [0147] 반응이 완료된 후, 물을 가하고 유기층으로 추출한 후, 유기층을 소금물로 세척하였다.
- [0148] 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 여과하고, 컬럼 크로마토그래피 (EA:Hex=1:7)를 통하여, 상기 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0149] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0150] 1.50(1, quin), 1.75-1.99(2, m), 1.99(1, quin), 2.37(1, q), 2.84(1, m), 3.69(1, m), 6.05(2, dd), 7.33-7.35(2, m), 7.52(1, dd)
- [0152] [제조예 2]
- [0153] 2,4,5-trifluorobenzyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate의 합성
- [0154] 3-Hydroxybenzotifluoride 대신 2, 4, 5-Trifluorobenzyl alcohol을 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0155] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0156] 1.50(1, quin), 1.75-1.99(2, m), 1.99(1, quin), 2.37(1, q), 2.84(1, m), 3.69(1, m), 5.34(2, s), 6.05(2, dd), 6.69(1, m), 6.93(1, m)
- [0158] [제조예 3]

- [0159] bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl 4-(trifluoromethoxy)benzoate의 합성
- [0160] 4-(Trifluoromethoxy)benzoic acid (0.485mol), norbornene-5-ol (0.485mol), Zr(AcAc)(0.2mol%)를 자일렌에 넣고, 190℃에서 2시간 동안 교반하였다. 교반 후, 1M HCl, 1M NaHCO₃ 수용액으로 각각 세척하고, 용매를 제거하여, 고체 상태의 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0161] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0162] 1.31(1, m), 1.50-1.56(2, m), 1.75(1, m), 2.13(1, sex), 2.58(1, m), 2.84(1, m), 4.41(1, dd), 4.66(1, dd), 6.05(2, dd), 7.04(2, d), 7.94(1, d)
- [0164] [제조예 4]
- [0165] bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl 3,4-difluorobenzoate의 합성
- [0166] 4-(Trifluoromethoxy)benzoic acid 대신 3, 4-Difluorobenzoic acid를 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 3과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0167] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0168] 1.31(1, m), 1.50-1.56(2, m), 1.75(1, m), 2.13(1, sex), 2.58(1, m), 2.84(1, m), 4.41(1, dd), 4.66(1, dd), 6.05(2, dd), 7.29(1, m), 7.61(1, m), 7.76(1, m)
- [0170] [제조예 5]
- [0171] 4'-fluorobiphenyl-4-yl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate의 합성
- [0172] 3-Hydroxybenzotrifluoride 대신 4-Fluouro-4'-hydroxybiphenyl을 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0173] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0174] 1.50(1, quin), 1.74-1.75(2, m), 1.99(1, m), 2.37(1, m), 2.84(1, m), 3.69(1, m), 6.05(2, dd), 7.13(2, d), 7.15(2, d), 7.52(2, m), 7.74(2, d)
- [0176] [제조예 6]
- [0177] bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl 4'-(trifluoromethoxy)biphenyl-4-carboxylate 의 합성
- [0178] 4-Methoxycarbonylphenylboronic acid (14.93g, 0.082mol)와 4-Bromobenzotrifluoride (20g, 0.08298mol), K₂CO₃ (25.23g, 0.18mol, 2.2eq)를 EGME(Ethylene glycol monomethyl ether):H₂O=3:1인 용매에 넣고, 교반하였다. Pd(OAc)₂를 EGME(Ethylene glycol monomethyl ether):H₂O=3:1인 용매에 녹여 아르곤 분위기 하에 주사기로 주입하였다. 유기용매로 추출한 후, Hexane:EA(ethyl acetate)=20:1의 컬럼 크로마토그래피를 이용하여, Methyl-4'-(trifluoromethoxy)-[1, 1'-biphenyl]-4-carboxylate 18.73g(수율:76%)를 얻었다.
- [0179] Methyl-4'-(trifluoromethoxy)-[1, 1'-biphenyl]-4-carboxylate 18.4g (0.06mol)을 메탄올에 넣고 교반하면서 50℃에서 용해시켰다. KOH(20.90g, 0.37mol)를 메탄올에 녹인 후, 위 교반하고 있는 플라스크에 넣어주었다.
- [0180] 50℃에서 밤새 반응시킨 후, 1M HCl을 동일 부피로 부어, 반응에 참여하지 않은 KOH를 중화시키고, 결과물을 석출시켰다.
- [0181] 필터링 후 50℃ 진공 오븐에서 12시간 건조하여, 위 화학식의 화합물 16.8g(수율: 95.86%)를 얻었다.
- [0182] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0183] 1.31(1, m), 1.50-1.56(2, m), 1.75(1, m), 2.13(1, sex), 2.58(1, m), 4.41(1, dd), 4.66(1, dd), 6.05(2, dd), 7.03(2, d), 7.61(2, d), 7.75(2, d), 8.032(2, d)
- [0185] [제조예 7]

- [0186] bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl 4-(perfluorobutoxy)benzoate의 합성
- [0187] Methyl-4-hydroxybenzoate(1eq), nonafluorobutyl iodide (2eq), K₂CO₃ (3eq)를 DMSO에 녹여, 130℃에서 16시간 동안 교반하였다.
- [0188] 반응이 완료된 후 물과 톨루엔으로 추출하고, 유기층을 소금물로 세척하였다.
- [0189] 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 여과하고, 컬럼 크로마토그래피(EA:Hex=1:10)를 통하여 methyl-4-(2, 2, 2-trifluoroethoxy)benzoate를 얻었다. (8.6g, 56%)
- [0190] methyl-4-(2, 2, 2-trifluoroethoxy)benzoate와 KOH(10eq)를 에탄올에 넣고, 2시간 동안 환류한 후, 감압 조건에서 용매를 제거하였다.
- [0191] 다시 증류수에 녹인 후 1N HCl을 부어 침전시키고, 필터링하고 증류수로 세척한 후, 진공 오븐에서 12시간 건조하여 위 화학식의 화합물 5.2g(수율: 76%)을 얻었다.
- [0192] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0193] 1.31(1, m), 1.50-1.56(2, m), 1.75(1, m), 2.13(1, sex), 2.58(1, m), 2.84(1, m), 4.41(1, dd), 4.66(1, dd), 6.05(2, dd), 7.04(2, d), 7.94(2, d)
- [0195] [제조예 8]
- [0196] bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl 4-(2,2,2-trifluoroethoxy)benzoate의 합성
- [0197] nonafluorobutyl iodide 대신 1, 1, 1-Trifluoro-2-iodoethane을 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 7과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0198] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0199] 1.31(1, m), 1.50-1.56(2, m), 1.75(1, m), 2.13(1, sex), 2.58(1, m), 2.84(1, m), 4.41-4.46(3, m), 4.66(1, dd), 6.05(2, dd), 7.07(2, d), 7.94(2, d)
- [0201] [제조예 9]
- [0202] bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl 3,5-bis(trifluoromethyl)benzoate의 합성
- [0203] 4-(Trifluoromethoxy)benzoic acid 대신 3, 5-bis(Trifluoromethyl)benzoic acid를 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 3과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0204] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0205] 1.31(1, m), 1.50-1.56(2, m), 1.75(1, m), 2.13(1, sex), 2.58(1, m), 2.84(1, m), 4.41(1, dd), 4.66(1, dd), 6.05(2, dd), 8.12-8.14(3, m)
- [0207] [제조예 10]
- [0208] bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl 4-fluoro-3-(trifluoromethyl)benzoate의 합성
- [0209] 4-(Trifluoromethoxy)benzoic acid 대신 4-Fluoro-3-(trifluoromethyl)benzoic acid를 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 3과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0210] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0211] 1.31(1, m), 1.50-1.56(2, m), 1.75(1, m), 2.13(1, sex), 2.58(1, m), 2.84(1, m), 4.41(1, dd), 4.66(1, dd), 6.05(2, dd), 7.24(1, t), 7.99(1, m), 8.12(1, d)
- [0213] [제조예 11]
- [0214] 2,3,4-trifluorophenyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate의 합성
- [0215] 3-Hydroxybenzotrifluoride 대신 2, 3, 4-Trifluorophenol을 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예

1과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.

- [0216] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0217] 1.50(1, m), 1.74-1.75(2, m), 1.99(1, m), 2.37(1, m), 2.84(1, m), 3.69(1, m), 6.05(2, dd), 6.88-6.95(2, m)
- [0219] [제조예 12]
- [0220] perfluorophenyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate의 합성
- [0221] 3-Hydroxybenzotifluoride 대신 Pentafluorophenol을 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0222] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0223] 1.50(1, m), 1.74-1.75(2, m), 1.99(1, m), 2.37(1, m), 2.84(1, m), 3.69(1, m), 6.05(2, dd)
- [0225] [비교제조예 1]
- [0226] Cholestrol-norbornene의 합성
- [0227] 3-Hydroxybenzotifluoride 대신 콜레스테롤을 같은 몰수로 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일하게 진행하여, 위 화학식의 화합물을 얻었다.
- [0228] ¹H-NMR (CDCl₃ 500MHz, ppm)
- [0229] 0.84(3, s), 0.88(3, d), 0.91(6, d), 10.1(3, s), 1.04-2.37(32, m), 2.84(1, m), 3.69(1, m), 4.60(1, quin), 5.27(1, t), 6.05(2, dd)
- [0231] **배향성 (공)중합체의 제조**
- [0232] [제조예 1-1]
- [0233] 250ml Schlenk 플라스크에, 상기 제조예 1에서 준비된 단량체 50mmol과, 상기 단량체 100 중량부 대비 정제된 톨루엔 400중량부를 투입하고, 1-옥텐 10mmol을 첨가하였다.
- [0234] 혼합물을 교반하면서, 90℃로 승온시키고, 촉매로 디클로로메탄 1ml에 녹인 Pd(OAc)₂ 16 μmol, 트리사이클로헥실 포스핀 32 μmol, 조촉매로, 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트 32 μmol을 첨가하고 16시간 동안 90℃에서 교반하면서 반응시켰다.
- [0235] 반응 후, 과량의 에탄올을 투입하여 흰 색의 중합체 침전물을 수득하였다.
- [0236] 침전물을 유리 깔때기를 이용하여 회수하고, 60℃ 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 중합체를 얻었다. (Mw=151,000, PDI=2.31. 수율=74%)
- [0238] 또한, 각각 하기 표 1에 정리된 내용을 제외하고는, 상기 제조예 1-1과 동일한 방법으로 건조하여 중합체를 얻었다.

표 1

비교	단량체	Mw (g/mol)	PDI	수율 (%)
제조예 1-1	제조예 1	151,000	2.31	74
제조예 2-2	제조예 2	168,000	3.11	67
제조예 3-1	제조예 3	183,000	2.34	71
제조예 4-4	제조예 4	139,000	2.39	66
제조예 5-1	제조예 5	147,000	2.48	81
제조예 6-1	제조예 6	177,000	2.32	71
제조예 7-1	제조예 7	149,000	2.97	54
제조예 8-1	제조예 8	142,000	2.42	72
제조예 9-1	제조예 9	165,000	2.43	71

제조예 10-1	제조예 10	143,000	3.38	57
제조예 11-1	제조예 11	159,000	2.99	57
제조예 12-1	제조예 12	161,000	2.10	80
제조예 1-3	제조예 1 제조예 3 공중합	142,000	2.38	69
제조예 3-4	제조예 3 제조예 4 공중합	178,000	3.01	72
제조예 4-5	제조예 4 제조예 6 공중합	175,000	2.67	65
제조예 6-10	제조예 6 제조예 10 공중합	168,000	2.36	77
제조예 6-11	제조예 6 제조예 11 공중합	165,000	2.72	74
비교예 1	비교제조예 1	173,000	2.21	68

[0240] **배향막 및 필름의 제조**

[0241] **실시예 1-1 내지 실시예 6-11, 비교예 1**

[0242] 상기 제조예에 따른 배향성 ((공)중합체가 3중량%가 되도록 시클로펜타논에 녹이고, 이 용액을 ITO 기재 (1.1t) 상에 스핀 코팅하였다.

[0243] 100℃에서 2분간 건조한 후, 배향막이 코팅된 상기 ITO 기재의 가장자리에 실란트(에폭시 수지)를 바르고, 다시 배향막이 코팅된 다른 ITO 기재를 포갠 후 압착하였으며, 여기에 UV(100mW/cm²)를 조사하였다. 이때 노광에는 100mW/cm² 세기의 고압 수은등을 광원으로 사용하였으며, UV의 광량은 시간으로 조절하였다.

[0244] 두 장의 압착된 ITO 기재를, 진공 상태에서 액정에 침지하여, 액정을 주입하였으며, 실란트로 액정 주입부위를 막고, 90℃에서 20분간 열처리 하여 액정 셀을 완성하였다.

[0246] **<실험예>**

[0247] **배향성 평가**

[0248] 수직으로 배치된 두 개의 편광자 사이에서, 상기 제조된 각각의 셀을 넣고, 입사된 빛이 편광자와 셀을 통과하여 어느 정도 투과하는지를 편광 현미경으로 관찰하여, 빛샘 정도를 측정하였다.

[0249] 또한, 수평 배향막에서 45도 각도로 회전시켰을 때 투과량이 최대인 것과는 달리, 수직 배향막에서는 액정이 수직으로 배향되어 있기 때문에, 회전으로 인한 빛 통과 현상은 없으며, 틸트(tilt)시켰을 때, 액정으로 인해 빛이 굴절되어 통과하는 현상을 보이기 때문에, 틸트 후, 빛이 균일하게 통과하는지를 평가하였다.

[0250] 빛샘 정도에 따라, 10점 만점을 기준으로 평가하여, 하기 표 2 및 표 3에 정리하였다.

[0251] (10: Disclination 미발생, 1: Disclination 발생 및 배향성 없음)

표 2

비교 (공)중합체)	액정 주입 후 배향성	95℃배향성 (T _{NI} 이상의 온도)
실시예 3-1 (제조예 3-1)	10	9
실시예 3-4 (제조예 3-4)	10	10

실시예 4-5 (제조예 4-5)	10	10
비교예 1 (비교예 1)	10	1

표 3

[0254]

비교 (공)중합체	배향성 (0도)	45도 회전 배향성 (45도)	45도 회전 틸트 배향성 (45도)
실시예 3-4 (제조예 3-4)	10	0	10

[0255]

상기 표를 참조하면, 비교예의 경우, 액정 주입 후 배향성은 우수하나, T_{NI} 이상의 온도에서는, 배향성이 거의 유지되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0256]

그러나, 본원의 실시예의 경우, 액정 주입 후, 또는 T_{NI} 이상의 온도에서도 배향성이 매우 우수하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0257]

또한, 수직 배향막의 특성으로 인하여, 45도 회전 배향성은 나타나지 않으나, 틸트에 의해 우수한 배향성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

[0259]

100: 기재

200: 수직 배향막

300: 액정층

도면

도면1

