(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07C 69/76

(45) 공고일자 2004년03월09일
(11) 등록번호 10-0405930
(24) 등록일자 2003년11월04일

(21) 출원번호 10-1996-0005504
(22) 출원일자 1996년03월02일

(65) 공개번호 10-1996-0034161
(43) 공개일자 1996년10월22일

(30) 우선권주장 607/95 1995년03월03일 스위스(CH)

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

(72) 발명자 스티븐 켈리
영국 이스트 요크셔 베벌레이 에이치유17 8 엑스에이 리치몬드 웨이 25

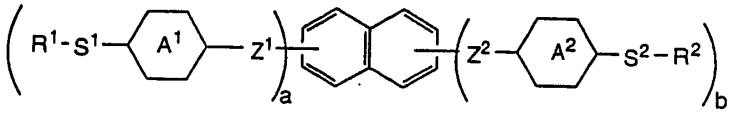
(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 신건일

(54) 광가교결합성나프탈렌유도체

요약

본 발명은 하기 일반식 (I)의 화합물, 상기 화합물을 함유하는 액정 혼합물 및 광학 소자를 위한 가교결합된 상태에서의 이들의 용도에 관한 것이다:



I

상기식에서,
R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 메틸, 메톡시, 시아노 및/또는 할로겐에 의해 임의로 치환된 에틸렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 2-클로로아크릴레이트, 2-페닐아크릴레이트, 아크릴로일페닐렌, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-클로로아크릴아미드, 2-페닐아크릴아미드, 에폭시, 이타콘산 에스테르, 비닐옥시, 비닐 에스테르, 스티렌 유도체, 실록산, 에틸렌이민 유도체, 말레산 유도체, 푸마르산 유도체 또는 신남산 유도체와 같은 가교결합성 그룹이고;
S^1 및 S^2 는 $-(CY_2)_m-$, $-O(CY_2)_m-$, $-(CY_2)_mO-$, $-(CY_2)_mCOO-$, $-(CY_2)_mOOC-$, $-(Si[(CH_3)_2]O)_m-$, $-OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2O-$ 또는 $-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2NH-$이고;
Y는 수소, 불소 또는 메틸이고;
a는 0 또는 1이고;
b는 1 또는 2이나, 단 a와 b의 합은 2이며;
m은 1 내지 16의 정수이고;
A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 메틸, 메톡시 및/또는 아세틸에 의해 임의로 일치환 또는 다치환된 1,4-페닐렌; 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일이고;
Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 단일결합, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_4-$, $-O(CH_2)_3-$ 또는 $-(CH_2)_3O-$이다.

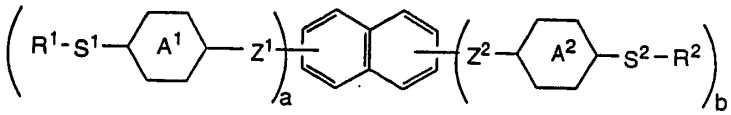
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

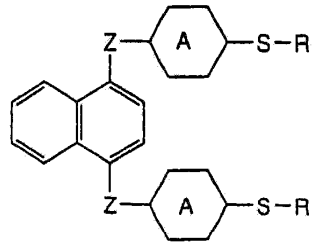
본 발명은 광 가교결합성 나프틸 유도체, 상기 화합물을 함유하는 혼합물, 및 가교결합된 상태에서의 광학 소자로서의 그의 용도에 관한 것이다.
2개 이상의 광화학적으로 올리고머화될 수 있거나 중합될 수 있는 그룹을 갖는 액정은, 예를들면 층을 배향시키므로써 기재상 또는 셀중에, 또는 임의의 영역중에서 배향될 수 있다. 적당량의 광개시제를 갖는 이들 배향된 액정은 적합한 파장의 광을 조사시키므로써 중합된다. 이렇게 생성된 가교결합 구조는 고온에서 균일하게 유지된다. 이러한 층은, 예를들면 스위스연방 특허원 제 CH 2016/94 호 및 제 CH 2017/94 호에 기재된 바와 같은 하이브리드층의 일부일 수 있다. 또한, 지연 소자, 도파관, 광학 그리드(grid) 및 필터, 집적된 색 필터 또는 셀과 같은 압전 특성을 갖는 광학 소자 및 비선형 광학 (NLO) 특성 등을 갖는 광학 소자를 제조할 수 있다. 이러한 광학 소자는 예를들면 투영 시스템에 사용된다.
또한, 예를들면 복굴절률, 굴절률, 투명도 등과 같은 특성은 사용 분야에 따라 다른 요구를 충족시켜야만 한다. 예를들면, 광학 지연 소자용 물질은 집적 광학 소자의 층 두께를 가능한 최소한으로 유지시키기 위해 높은 복굴절률을 가져야 한 다.
광학 소자용 광 가교결합성 액정에 대한 일반적인 관심 이외에, 이러한 액정 물질은 광학 데이타 전달용 유리 섬유의 클래딩(cladding)으로서 적합하다. 이러한 물질의 사용은 섬유의 종축에서 탄성계수를 증가시키고, 열팽창계수를 감소시키고, 미세 변형 손실을 방지한다. 이는 기계적 안정성을 증가시킨다.
광 가교결합성 액정은 우수한 화학적 및 열적 안정성, 통상적인 용매에서의 우수한 가용성, 및 전기장 및 전자선에 대한 우수한 안정성을 가져야 한다. 또한, 상기 액정은 약 25℃ 내지 약 80℃, 가능하다면 약 25℃ 내지 약 100℃에서 적합한 메조상, 예를들면 상기 언급된 용도를 위한 넓은 스멕틱 또는 네마틱 메조상 또는 키랄 스멕틱 또는 콜레스테릭 메조상을 가져야 한다.
이러한 액정은 통상 몇개 성분의 혼합물로서 사용되기 때문에, 상기 성분은 서로 우수한 혼화성을 갖는 것이 중요하다. 기존의 광화학적으로 올리고머화될 수 있거나 또는 중합될 수 있는 액정은 통상 고융점 및 고투명점을 갖는다. 이는 투명점 바로 아래의 온도에서 액정상태의 점도가 가장 낮아 우수한 배향성 면에서 바람직하기 때문에 상기 온도에서 수행하는 가공시 미리 자발적으로 열 중합된다는 단점을 갖는다. 이러한 자발적인 중합은 도메인(domain) 형성을 유도하고, 이에 의해 제조되는 가교결합층의 광학 및 열 특성은 상당한 영향을 받는다. 융점은 몇개 성분을 갖는 복합 혼합물의 제조에 의해 감소되어, 보다 낮은 온도에서 가공할 수 있지만, 기존의 중합가능한 액정이 결정화될 위험이 있다. 광화학적으로 올리고머화될 수 있거나 중합될 수 있는 화합물은, 예를들면 유럽 특허원 제 A-0 331 233 호 에 기재되어 있다.
특히 광학 필터에 사용하기 위해, 특히 높은 광학 이방성을 특징으로 하고, 동시에 실온 이상의 온도에서 액정 상태로 또한 용액중에서 매우 쉽게 가공될 수 있기 위하여 저융점 및 저투명점을 갖는 광화학적으로 올리고머화될 수 있거나 또는 중합될 수 있는 화합물을 제조할 필요가 있다. 또한, 이들은 가능한한 도메인이 존재하지 않도록 배향 및 구조화될 수 있어야 하고, 또한 탁월한 열 안정성 및 가교결합상태에서 장기간의 안정성을 가져야 한다.
본 발명은 광학 소자용 단일 성분으로서 또는 액정 혼합물의 성분으로서 상당히 적합한 화합물, 즉 하기 일반식 (I)의 화합물을 제공한다:



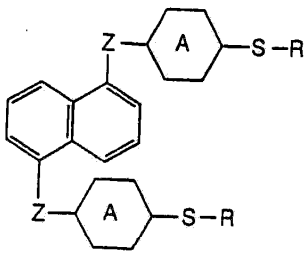
I

상기식에서,
R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 메틸, 메톡시, 시아노 및/또는 할로겐에 의해 임의로 치환되는 에틸렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 2-클로로아크릴레이트, 2-페닐아크릴레이트, 아크릴로일페닐렌, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-클로로아크릴아미드, 2-페닐아크릴아미드, 에폭시, 이타콘산 에스테르, 비닐옥시, 비닐 에스테르, 스티렌 유도체, 실록산, 에틸렌이민 유도체, 말레산 유도체, 푸마르산 유도체 또는 신남산 유도체와 같은 가교결합성 그룹이고;
S^1 및 S^2 는 $-(CY_2)_m-$, $-O(CY_2)_m-$, $-(CY_2)_mO-$, $-(CY_2)_mCOO-$, $-(CY_2)_mOOC-$, $-(Si[(CH_3)_2]O)_m-$, $-OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2O-$ 또는 $-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2NH-$이고;
Y는 수소, 불소 또는 메틸이고;
a는 0 또는 1이고;
b는 1 또는 2이나, 단 a와 b의 합은 2이며;
m은 1 내지 16의 정수이고;
A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 메틸, 메톡시 및/또는 아세틸에 의해 임의로 일치환 또는 다치환된 1,4-페닐렌; 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일

이고;
Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 단일결합, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, -COO-, -OOC-, $-(CH_2)_4-$, $-O(CH_2)_3-$ 또는 $-(CH_2)_3O-$이다.
일반식 (I)의 화합물은 비교적 낮은 점도를 특징으로 한다. 따라서 이들은 적합한 표면에 아무 문제없이 적용할 수 있다. 일반적으로 스핀(spin)-코팅에 의해 적용한다. 또한 본 발명에 따르는 화합물은 액정상을 갖기 때문에, 전기장을 적용시키므로써 이들을 가교결합전에 유도할 수 있다.
본 발명의 범위에 포함되는 '할로겐, 시아노, 메틸, 메톡시 및/또는 아세틸 에 의해 일치환 또는 다치환된 1,4-페닐렌' 이란 용어는 1,4-페닐렌, 불소, 브롬, 염소, 시아노, 메틸, 메톡시 또는 아세틸로 치환된 1,4-페닐렌, 예를들면 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-, 2,6- 또는 3,5-디플루오로-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-클로로-1,4-페닐렌, 2,3-, 2,6- 또는 3,5-디클로로-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-브로모-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-시아노-1,4-페닐렌, 2,3-디시아노-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-아세틸-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-메틸-1,4-페닐렌, 2- 또는 3-메톡시-1,4-페닐렌 등을 의미한다. 특히 바람직한 일반식 (I)의 화합물은 고리 A^1 및 A^2 가 동일하고, 1,4-페닐렌 또는 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌을 의미하는 일반식 (I)의 화합물이다.
스페이서(spacer) 그룹인 S^1 및 S^2 는 또한 경우에 따라서 키랄성일 수 있다. 바람직한 일반식 (I)의 화합물은 S^1 및 S^2 가 동일한 일반식 (I)의 화합물이다. 바람직한 스페이서 그룹은 Y가 수소이고, m이 4 내지 12인 그룹이다.
바람직한 잔기 R^1 및 R^2 는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 2-클로로아크릴레이트, 2-페닐아크릴레이트, 아크릴로일페닐렌, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-페닐아크릴아미드, 에폭시, 비닐옥시, 비닐 에스테르, 스티렌 유도체, 말레산 유도체, 푸마르산 유도체 등이다. 적합한 담체를 일반식 (I)의 화합물로 코팅시킨 후에 광화학적으로 가교결합할 수 있는 것이 이들 잔기이다. 특히, 잔기 R^1 및 R^2 가 동일한 일반식 (I)의 화합물이 바람직하다. 이들은 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크 릴레이트, 2-클로로아크릴레이트, 2-페닐아크릴레이트, 비닐옥시 또는 에폭시이다.
특히 바람직한 일반식 (I)의 화합물은 나프틸 고리가 1 및 5번 위치 또는 1 및 4번 위치에서 Z^1 및 Z^2 와 결합된 화합물, 특히 Z^1 및 Z^2 가 동일하고, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, -COO- 또는 -OOC-인 화합물이다.
특히 바람직한 화합물은 하기 일반식 (I-A) 및 (I-B)의 화합물이다:



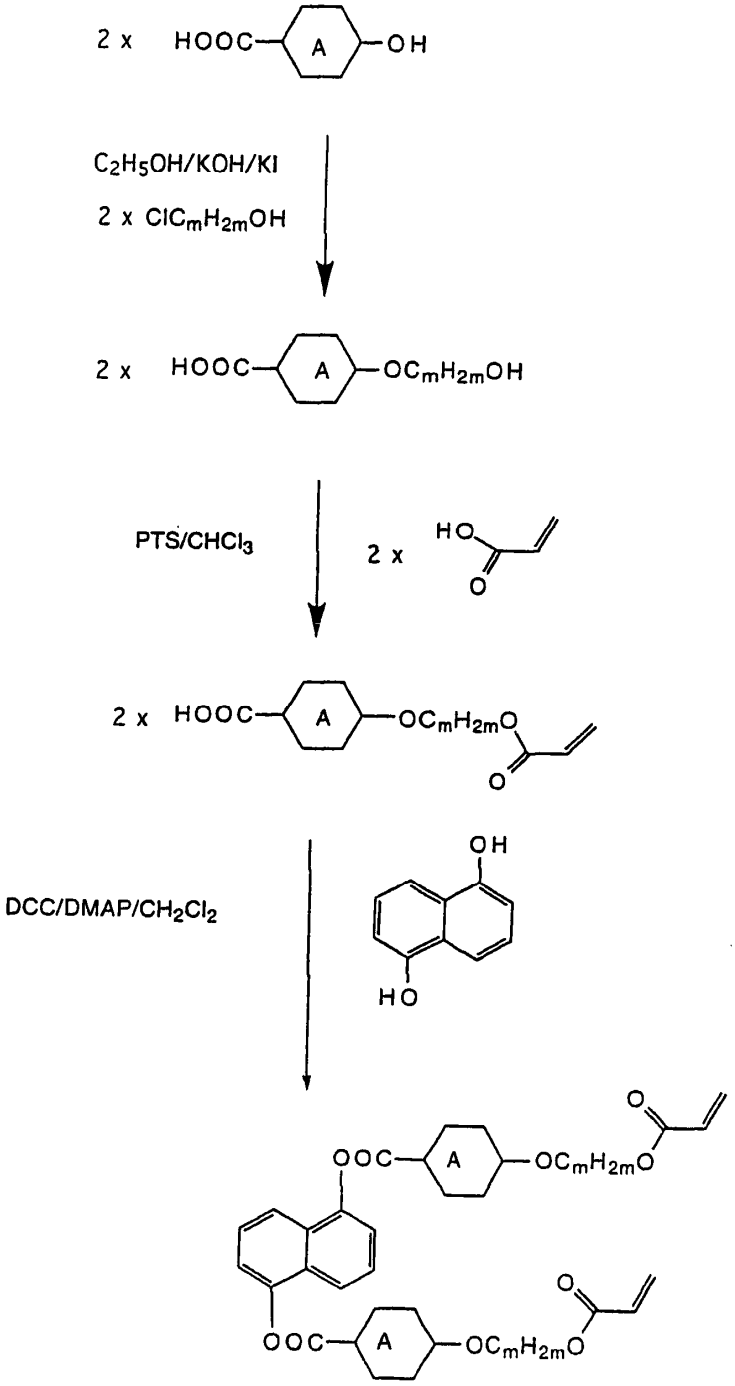
I-A



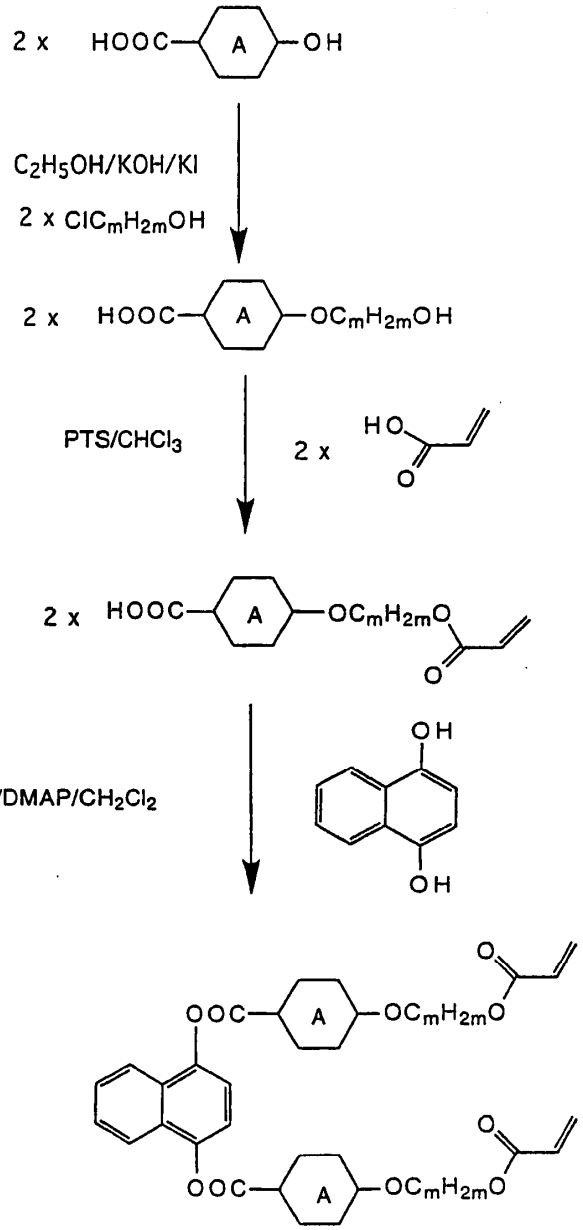
I-B

상기식에서,
R은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 2-클로로아크릴레이트, 2-페닐아크릴레이트, 비닐옥시 또는 에폭시이고;
S는 $-(CH_2)_{m'}-$, $-O(CH_2)_{m'}-$ 또는 $-(CH_2)_{m'}O-$이고;
m'는 4 내지 12의 정수이고;
A는 1,4-페닐렌 또는 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌이고;
Z는 $-OCH_2-$ 또는 -OOC-이다.
일반식 (I)의 화합물은 매우 쉽게 합성할 수 있다. 예를들면, Z가 그룹 -OOC-인 화합물은 4-[ω-아크릴옥시알킬옥시]-벤조산 및 상응하는 나프토하이드로퀴논 (참고, 도식 1 및 2)으로부터 생성시킬 수 있다. 에스테르화는 공지된 방법 그대로 사용할 수 있다. 바람직한 방법은 나프토하이드로퀴논을 4-(디메틸아미노)피리딘(DMAP) 및 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(DCC)의 존재하에 극성 불활성 유기용매 (예: 디메틸포름아미드(DMF) 또는 디클로로메탄과 같은 할로겐화 탄화수소)중에서 카복실산과 반응시킴을 포함한다. 4-[ω-아크릴옥시알킬옥시]벤조산은 공지되어 있고, 강염기 및 ω-할로겐화 알콜 뿐만 아니라 요오드화칼륨의 존재하에 4-하이드록시벤조산을 알킬화시키고, 이어서 p-톨루엔설폰산(PTA)의 존재하에 4-[ω-하이드록시알킬옥시]벤조산을 아크릴산으로 에스테르화시키므로써 생성시킬 수 있다.
하기 도식에 사용된 기호는 상기 언급된 정의를 갖는다.

도 식 1


2 x HOOC A OH
C2H5OH/KOH/KI
2 x ClCmH2mOH
2 x HOOC A OCmH2mOH
PTS/CHCl3
2 x HO O
2 x HOOC A OCmH2mO O
DCC/DMAP/CH2Cl2
OH
HO
OOC A OCmH2mO O
OOC A OCmH2mO O

도 식 2



목적하지 않은 열 가교결합을 중단시키기 위해 각 단계에서 소량의 BHT (2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀/'부틸하이드록시톨루엔')을 혼합한다.

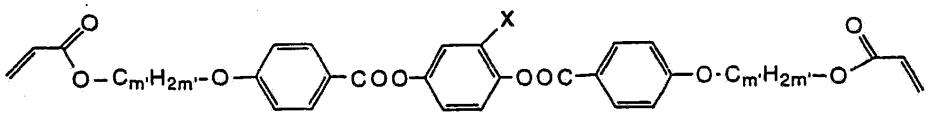
1,4-비스(4-[ω-아크릴로일옥시알킬옥시]페닐메틸렌옥시)-나프탈렌 유도체, 즉 Z가 그룹 -OCH $_2$ -인 일반식 (I)의 화합물은 공지된 방법 그대로 상응하는 1,4-나프토하이드로퀴논을 4-[ω-아크릴로일옥시알킬옥시]벤질 알콜로 에테르화시키므로써 생성시킬 수 있다. 상기 반응은 예를들면 디알킬 아조디카복실레이트 및 트리페닐포스핀의 존재하에서 촉진된다. 유리체로서 사용된 4-[ω-아크릴로일옥시알킬옥시)]벤질 알콜은 4-[ω-하이드록시알킬옥시]벤질 알데히드와 아크릴산의 반응 생성물을 환원시키므로써 생성시킬 수 있다. 4-[ω-하이드록시알킬옥시]벤즈알데히드는 통상적인 염기의 존재하에 4-하이드록시벤즈알데히드를 ω-하이드록시알킬 할라이드로 에테르화시키므로써 생성시킬 수 있다.

일반식 (I)의 화합물은 단일 화합물로서 또는 서로와의 혼합물 및/또는 다른 액정 성분과의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

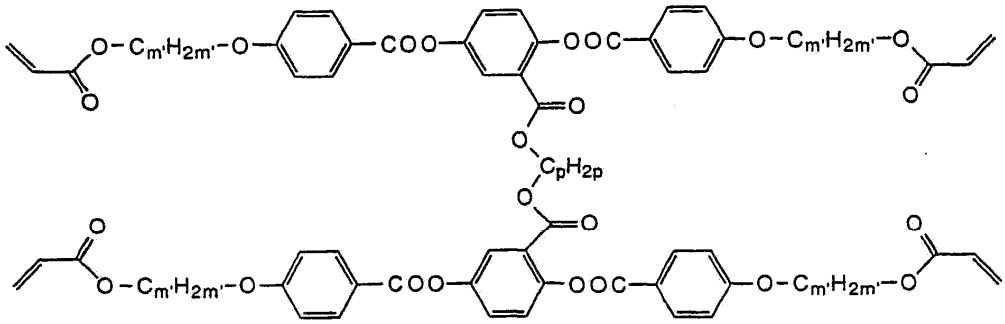
본 발명에 따르는 액정 혼합물은 하나 이상의 성분이 일반식 (I)의 화합물인 2개 이상의 성분을 함유한다. 제 2 성분 및 임의의 다른 성분은 일반식 (I)의 또다른 화합물일 수 있거나, 또는 광 가교결합성 그룹을 갖거나 또는 갖지 않는 기타 공지된 액정 화합물일 수 있다. 하나 이상의 키랄 성분 또한 혼합물중에 존재할 수 있다.

일반식 (I)의 화합물이 우수한 용해성 및 다른 화합물과의 우수한 혼화성을 갖기 때문에, 본 발명에 따르는 혼합물에서 일반식 (I)의 서로 다른 화합물들의 함량은 높을 수 있고, 100 중량%에 이를 수 있다.

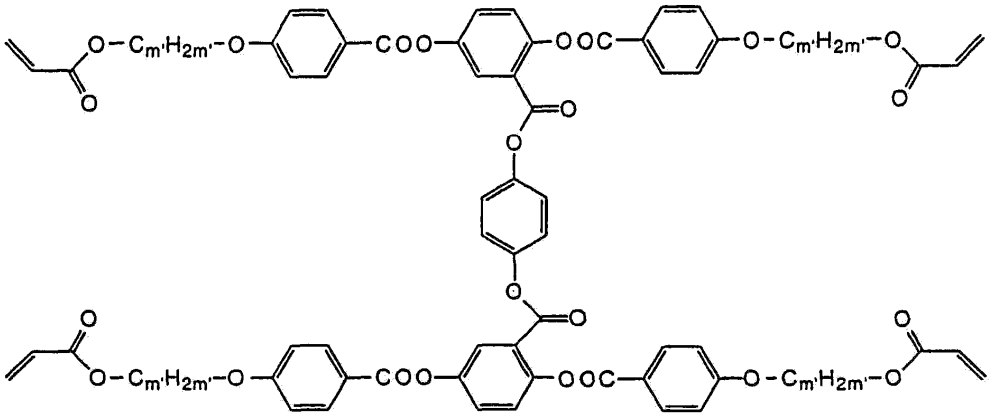
본 발명에 따르는 혼합물은 바람직하게는 하나 이상의 일반식 (I)의 화합물 이외에 하기 일반식의 화합물 그룹중의 하나 이상의 화합물을 함유한다:



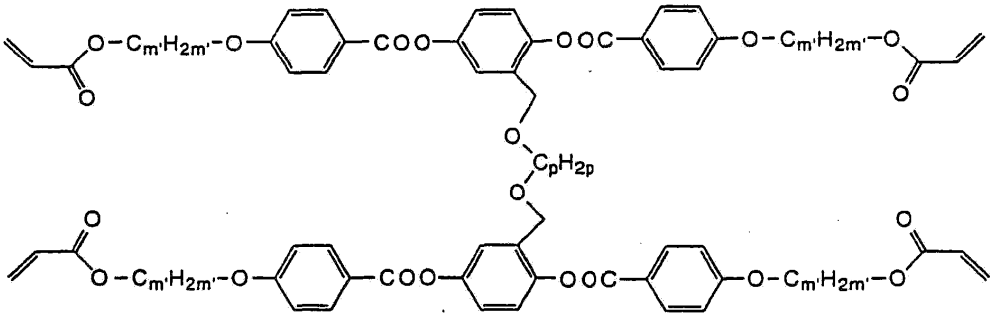
II



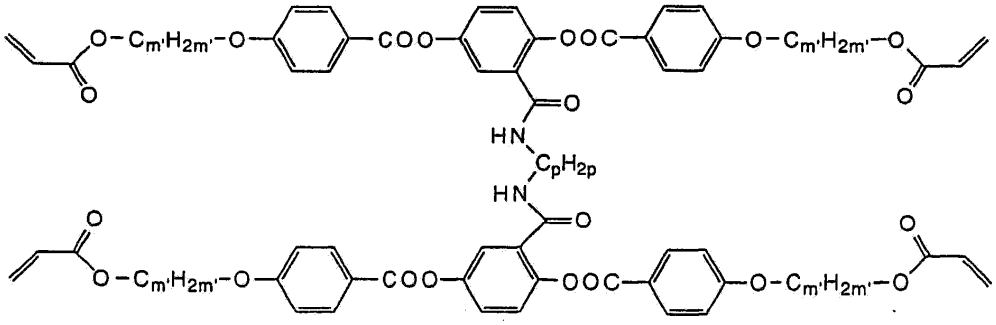
III



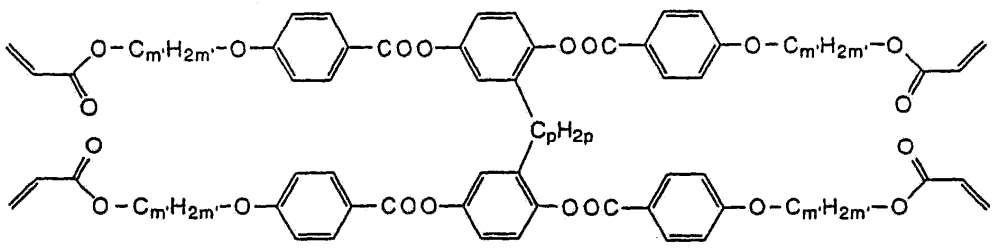
IV



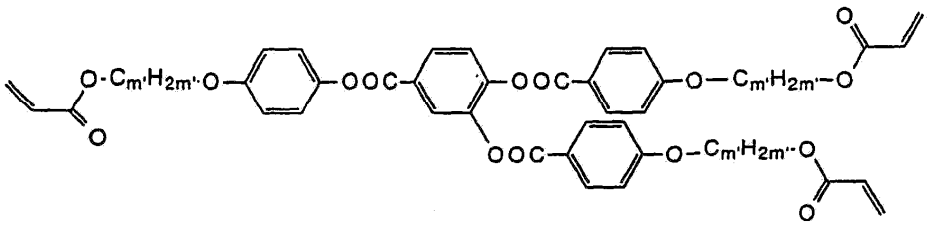
V



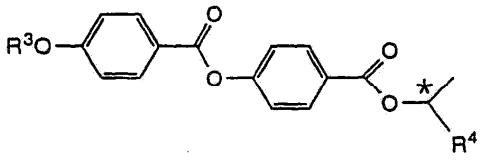
VI



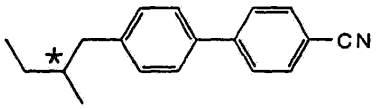
VII



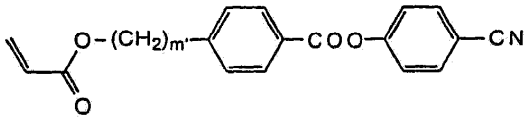
VIII



IX

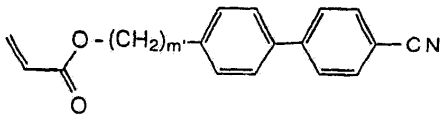


X



XI

및



XII

상기식에서,
p는 2 내지 12의 정수이고;
R ^{3} 및 R ^{4} 는 각각 독립적으로 탄소원자수 2 내지 12의 알킬 또는 알케닐이고;
X는 수소, 저급 알킬, 불소, 브롬, 염소 또는 시아노이고;
m'는 4 내지 12의 정수이고;
*는 키랄 중심이다.
일반식 (II)의 화합물에 관련된 '저급 알킬'은 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, i-부틸 및 3급-부틸을 포함한다.
일반식 (I)의 화합물 및 이들 화합물을 함유하는 액정 혼합물의 제조는 하기 실시예에 의해 보다 구체적으로 예시된다. C는 결정상, S는 스멕틱상, N은 네마틱상, I 는 등방성상을 나타낸다.

실 시 예 1

0.8 g의 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(DCC)를 실온에서 20 ml의 디클로로메탄중의 1.25 g의 4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시)]벤조산, 0.25 g의 1,4-나프토하이드로퀴논 및 0.2 g의 4-디메틸아미노피리딘(DMAP)의 용액에 교반하면서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤동안 교반하고, 100 ml의 물중에 붓고, 이어서 매회 50 ml의 디클로로메탄으로 3회 추출하였다. 유기상을 모으고, 매회 100 ml의 물로 2회 세척하고, 마그네슘 설페이트상에서 건조시키고, 여과시키고, 이어서 여액을 농축시켰다. 사이클로헥산/에틸 아세테이트(용량비 8:2)에 의해 실리카 겔상에서 잔사를 크로마토그래피하여 정제시키고, 박막 크로마토그래피에 의해 순수한 것으로 판명된 분획물을 에틸 알콜로부터 2배로 재결정시켜, 0.2 g의 1,4-비스(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]-페닐카보닐옥시)나프탈렌을 수득하였다; 융점 (C-N) 94℃, 투명점 (N-I) 104℃.

하기 화합물을 상기와 유사한 방법으로 제조할 수 있다:
1,4-비스(4-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]페닐카보닐옥시)-나프탈렌;
1,4-비스(4-[4-아크릴로일옥시부틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[10-아크릴로일옥시데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
융점 (C-I) 106℃, 투명점 (N-I) 98℃;
1,4-비스(4-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[3-아크릴로일옥시프로필옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[4-아크릴로일옥시부틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[5-아크릴로일옥시펜틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[6-아크릴로일옥시헥실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[7-아크릴로일옥시헵틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스-(4-[8-아크릴로일옥시옥틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
융점 (C-I) 130℃, 투명점 (N-I) 108℃;
1,5-비스(4-[9-아크릴로일옥시노닐옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[10-아크릴로일옥시데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[11-아크릴로일옥시운데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[12-아크릴로일옥시도데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌.

실 시 예 2

0.8 g의 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드를 실온에서 20 ml의 디클로로메탄중의 1.25 g의 4-[8-비닐옥시옥틸옥시]벤조산, 0.25 g의 1,4-나프토하이드로퀴논 및 0.2 g의 4-디메틸아미노피리딘의 용액에 교반하면서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하고, 100 ml의 물중에 붓고, 이어서 매회 50 ml의 디클로로메탄으로 3회 추출하였다. 유기상을 모으고, 매회 100 ml의 물로 2회 세척하고, 마그네슘 설페이트상에서 건조시키고, 여과시키고, 이어서 여액을 농축시켰다. 사이클로헥산/에틸 아세테이트(용량비 8:2)에 의해 실리카 겔상에서 잔사를 크로마토그래피하여 정제시키고, 박막 크로마토그래피에 의해 순수한 것으로 판명된 분획물을 에틸 알콜로부터 2배로 재결정시켜, 0.5 g의 1,4-비스(4-[8-비닐옥시옥틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌을 수득하였다;
하기 화합물을 상기와 유사한 방법으로 제조하였다:
1,4-비스(4-[3-비닐옥시프로필옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[4-비닐옥시부틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[5-비닐옥시펜틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[6-비닐옥시헥실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[7-비닐옥시헵틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[9-비닐옥시노닐옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[10-비닐옥시데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[11-비닐옥시운데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[12-비닐옥시도데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[3-비닐옥시프로필옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[4-비닐옥시부틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[5-비닐옥시펜틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[6-비닐옥시헥실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[7-비닐옥시헵틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[8-비닐옥시옥틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[9-비닐옥시노닐옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[10-비닐옥시데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[11-비닐옥시운데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[12-비닐옥시도데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌.

실 시 예 3

0.8 g의 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드를 실온에서 20 ml의 디클로로메탄중의 1.25 g의 4-[7,8-옥시란옥틸옥시]벤조산, 0.25 g의 1,4-나프토하이드로퀴논 및 0.2 g의 4-디메틸아미노피리딘의 용액에 교반하면서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하고, 100 ml의 물중에 붓고, 이어서 매회 50 ml의 디클로로 메탄으로 3회 추출하였다. 유기상을 모으고, 매회 100 ml의 물로 2회 세척하고, 마그네슘 설페이트상에서 건조시키고, 여과시키고, 이어서 여액을 농축시켰다. 사이클로헥산/에틸 아세테이트(용량비 8:2)에 의해 실리카 겔상에서 잔사를 크로마토그래피하여 정제시키고, 박막 크로마토그래피에 의해 순수한 것으로 판명된 분획물을 에틸 알콜로부터 2배로 재결정시켜, 0.5 g의 1,4-비스(4-[7,8-옥시란옥틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌을 수득하였다;
하기 화합물을 상기와 유사한 방법으로 제조하였다:

1,4-비스(4-[2,3-옥시란프로필옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[3,4-옥시란부틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[4,5-옥시란펜틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[5,6-옥시란헥실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[6,7-옥시란헵틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[8,9-옥시란노닐옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[9,10-옥시란데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[10,11-옥시란운데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,4-비스(4-[11,12-옥시란도데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[2,3-옥시란프로필옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[3,4-옥시란부틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[4,5-옥시란펜틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[5,6-옥시란헥실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[6,7-옥시란헵틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[7,8-옥시란옥틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[8,9-옥시란노닐옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[9,10-옥시란데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[10,11-옥시란운데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌;
1,5-비스(4-[11,12-옥시란도데실옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌.

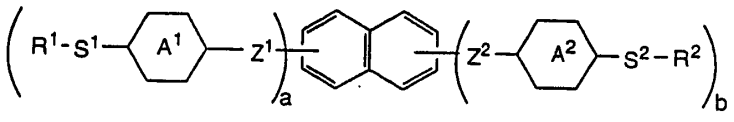
실 시 예 4

80 중량%의 1,4-비스(4-[8-이크릴로일옥시옥틸옥시]페닐카보닐옥시)나프탈렌 및 20 중량%의 1-클로로-2,5-비스(4-[6-아크릴로일옥시헥실옥시)]페닐카보닐옥시)벤젠의 혼합물 (C-N:20℃ 미만, N-I:105℃)을 준비하여 1 중량%의 광개시제 (어가큐어(IRGACURE), 시바 가이기(Ciba Geigy)사 제품)로 처리하고, 아니솔 (40 중량%)중에 용해시키고, 이어서 분당 2000회의 회전속도로 유리판상으로 회전시켰다. 유리판을 미리 폴리 [메타크릴로일옥시에틸 3-(E)-[4-시아노-4'-비페닐]아크릴레이트]로 코팅시키고, 이어서 스위스연방 특허원 제 CH 2016/94 호에 기재된 바와 같이 선형 편광으로 조사시켰다. 이에 의해, 미리 측정된 구조를 (PPN)층중의 마스크에 의해 석판술로 새겨 넣었다. (PPN층상의) 새로운 층을 가열 블록상에서 90℃에서 건조시키고, 이어서 90℃에서 진공하에 진공 오븐에서 크세논 광으로 조사하였다. 새겨진 본래의 구조물이 남았고, 이를 새로운 망구조물로 정확히 복사하였다. 투명한 이중굴절(Δn)을 인식할 수 있었다. 상기 층은 구조화된 광학 지연 소자로서 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식 (I)의 화합물:



I

상기식에서,
R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 2-클로로아크릴로일옥시, 비닐옥시 또는 에폭시와 같은 가교결합성 그룹이고;
S^1 및 S^2 는 $-(CY_2)_m-$, $-O(CY_2)_m-$, $-(CY_2)_mO-$, $-(CY_2)_mCOO-$, $-(CY_2)_mOOC-$, $-(Si[(CH3)_2]O)_m-$, $-OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2O-$ 또는 $-NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2NH-$이고;
Y는 수소, 불소 또는 메틸이고;
a는 0 또는 1이고, b는 1 또는 2이나, 단 a와 b의 합은 2이며;
m은 1 내지 16의 정수이고;
A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 할로겐, 시아노, 메틸, 메톡시 및/또는 아세틸에 의해 일치환 또는 다치환되거나 치환되지 않은 1,4-페닐렌; 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일이고;
Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 단일결합, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-(CH_2)_4-$, $-O(CH_2)_3-$ 또는 $-(CH_2)_3O-$이고,
나프틸 고리는 1번 및 5번 위치 또는 1번 및 4번 위치에서 Z^1 및 Z^2 와 결합된다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,
R^1 및 R^2 가 동일한 그룹인 화합물.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

S^1 및 S^2 가 동일한 그룹인 화합물.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Z^1 및 Z^2 가 동일한 그룹이고, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, -COO- 또는 -OOC-인 화합물.

청구항 5.

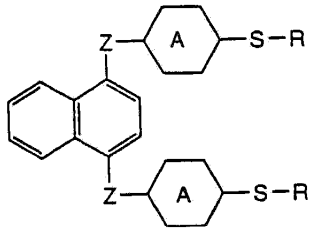
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

고리 A^1 및 A^2 가 동일한 그룹이고, 1,4-페닐렌 또는 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌인 화합물.

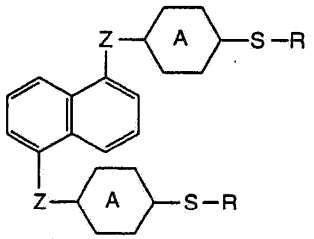
청구항 6.

제 1 항에 있어서,

하기 일반식 (I-A) 또는 (I-B)의 화합물인 화합물:



I-A



I-B

상기식에서,

R은 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 2-클로로아크릴로일옥시, 비닐옥시 또는 에폭시이고;

S는 $-(CH_2)_{m'}-$, $-O(CH_2)_{m'}-$ 또는 $-(CH_2)_{m'}O-$이고;

m'는 4 내지 12의 정수이고;

A는 1,4-페닐렌 또는 2- 또는 3-플루오로-1,4-페닐렌이고;

Z는 -OCH2- 또는 -OOC-이다.

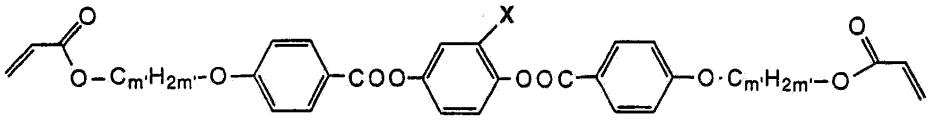
청구항 7.

하나 이상의 성분이 제 1 항에 정의된 일반식 (I)의 화합물인, 2개 이상의 성분으로 구성된 가교결합성 혼합물.

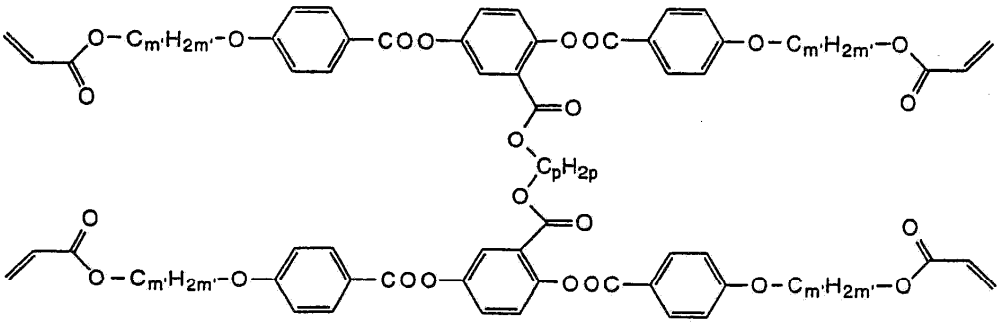
청구항 8.

제 7 항에 있어서,

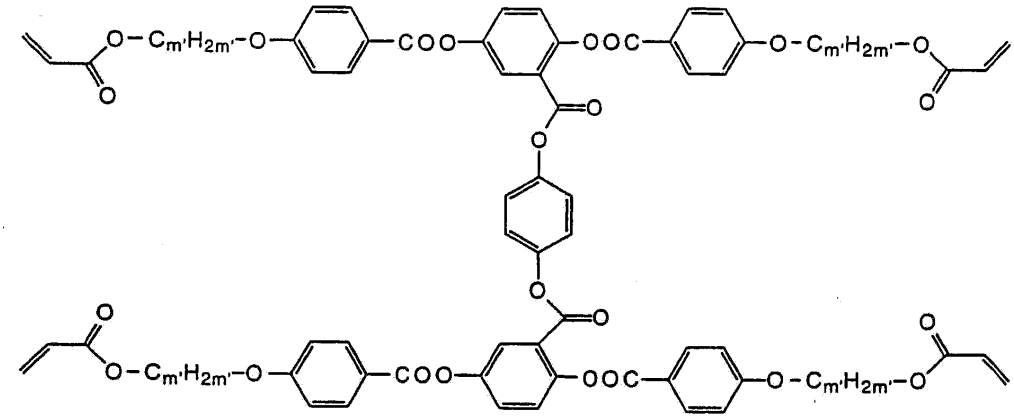
하나 이상의 일반식 (I)의 화합물에 더하여, 하기 그룹중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 함유하는 가교결합성 혼합물:



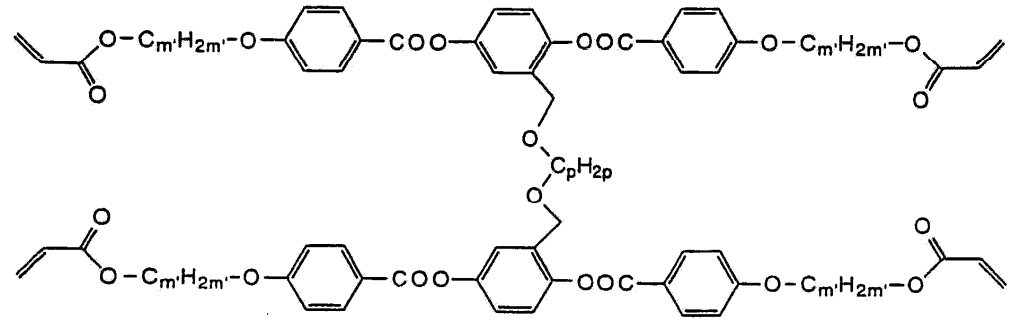
II



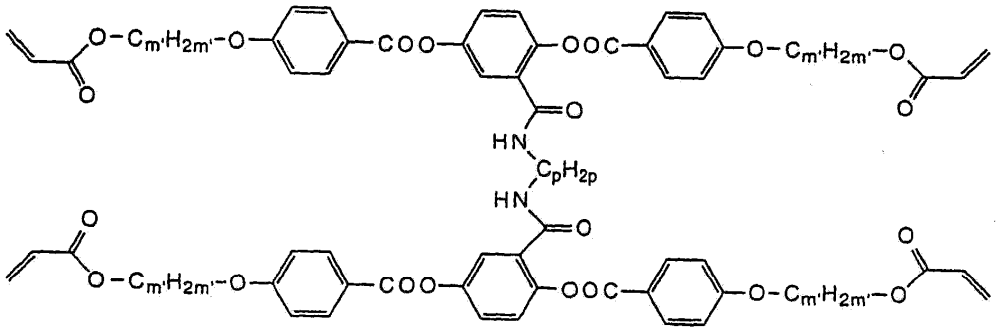
III



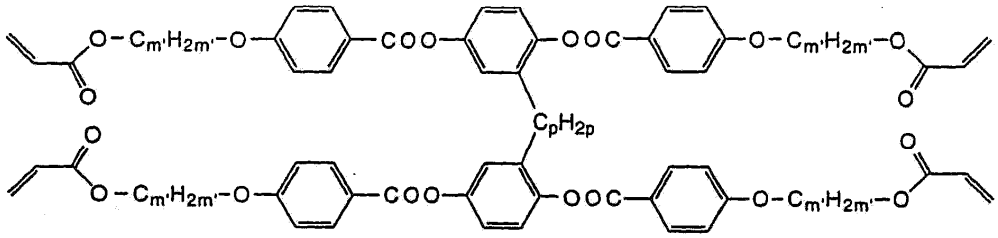
IV



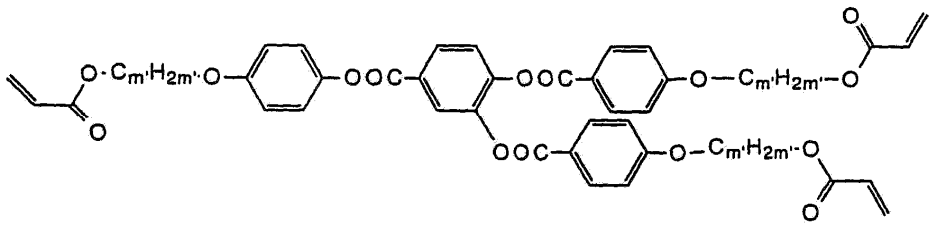
V



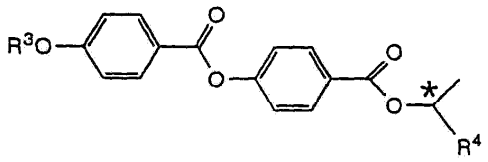
VI



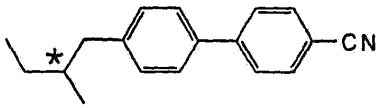
VII



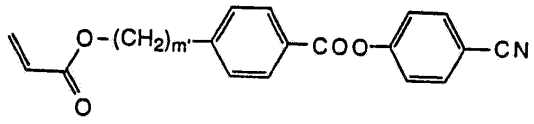
VIII



IX

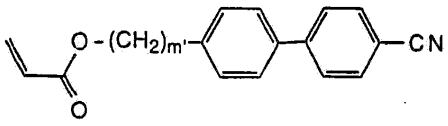


X



XI

및



XII

상기식에서,
p는 2 내지 12의 정수이고;
R ^{3} 및 R ^{4} 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 12의 알킬 또는 알케닐이고;
X는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, i-부틸, t-부틸, 플루오로, 브로모, 클로로 또는 시아노이고;
m'는 4 내지 12의 정수이고;
*는 키랄 중심이다.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
가교결합된 상태로 광학 소자에 사용되기 위한 화합물.

청구항 10.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,
가교결합된 상태로 광학 소자에 사용하기 위한 가교결합성 혼합물.