



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월01일
 (11) 등록번호 10-1466777
 (24) 등록일자 2014년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 19/34 (2006.01) C09K 19/32 (2006.01)
 C07D 279/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0029829
 (22) 출원일자 2013년03월20일
 심사청구일자 2013년03월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0115500
 (43) 공개일자 2014년10월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070086613 A
 KR1020070090214 A

(73) 특허권자
 건국대학교 산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
 (72) 발명자
 문두경
 서울 서초구 효령로49길 57, 203동 802호 (서초동, 서초2차이-편한세상)
 송호준
 서울 강남구 압구정로 113, 28동 1205호 (압구정동, 미성아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이은철

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 서대중

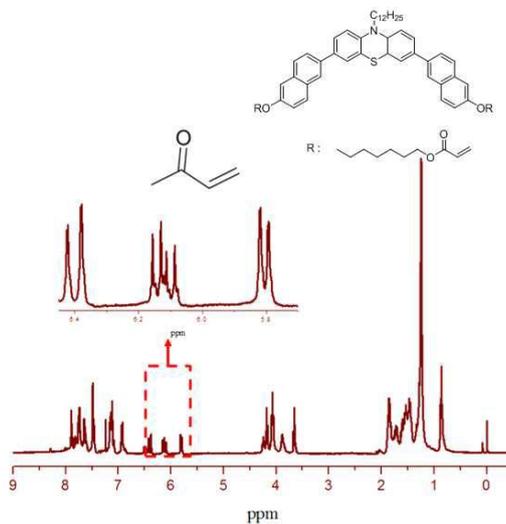
(54) 발명의 명칭 **막대형 반응성 액정화합물**

(57) 요약

본 발명은 막대형(rod-like) 반응성 액정 화합물에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 페노시아진-나프탈렌 또는 페노시아진-바이페닐을 주쇄로 하고 광중합 말단기를 갖는 액정화합물을 제공함으로써, 액정화합물을 광학적으로 배향한 후 바로 광중합을 실시하여 광학적으로 배향된 액정화합물을 용이하게 고정시킬 수 있을 뿐만 아니라 상기 액정화합물을 포함하는 광학보상필름 및 FPR(film patterned retarder)의 제조가 용이하며 정밀한 광학적 보상이 가능한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김두현

서울 광진구 능동로 120, 공과대학 B동 255-1호 (화양동, 건국대학교)

전성재

서울 동작구 상도로34나길 15, 01호 (상도동, 스포츠빌)

허정림

서울 성동구 한림말길 50, 103동 1501호 (옥수동, 옥수하이츠아파트)

고의진

서울 동대문구 사가정로 245-3, 101동 1306호 (장안동, 한신아파트)

이의진

경기도 성남시 분당구 운중동 A3-1 804-203

이주영

서울 관악구 인현16길 33-14, 104동 501호 (봉천동, 세진아파트)

이태호

서울 동작구 동작대로39가길 55, 106동 902호 (동작동, 동작동금강KCC아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012A0110020

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재원천기술개발사업

연구과제명 투과도 98% 이상의 반응형 액정소재 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 건국대학교 산학협력단

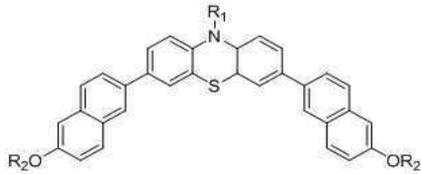
연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

페노시아진-나프탈렌을 주쇄로하고 광중합 말단기를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 액정화합물.

[화학식 1]

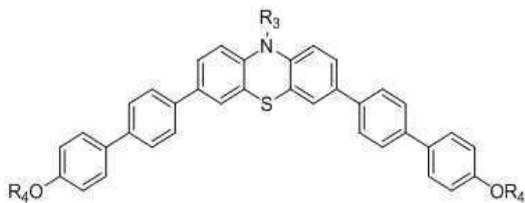


상기 화학식 1에서 R₁은 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 25의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되며, R₂는 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 1 내지 15의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

페노시아진-바이페닐을 주쇄로하고 광중합 말단기를 갖는 하기 화학식 2로 표시되는 액정화합물.

[화학식 2]



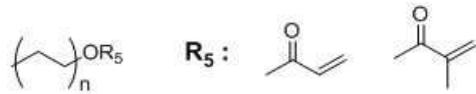
상기 화학식 1에서 R₃은 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 25의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되며, R₄는 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 1 내지 15의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 R₂와 R₄는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 액정화합물.

[화학식 3]

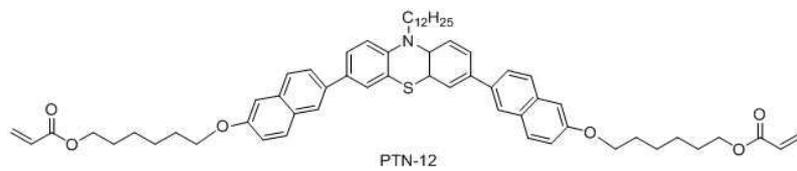


상기 n은 1 내지 15의 정수이고, R₅는 메틸아크릴레이트 또는 메틸 메타아크릴레이트 중에서 선택된다.

청구항 4

페노시아진-나프탈렌을 주쇄로하고 광중합 말단기를 갖는 하기 화학식 4로 표시되는 액정화합물.

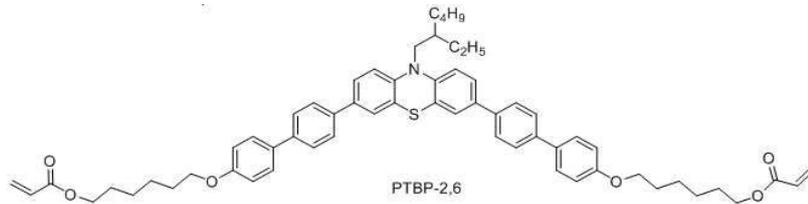
[화학식 4]



청구항 5

페노시아진-바이페닐을 주쇄로하고 광중합 말단기를 갖는 하기 화학식 5로 표시되는 액정화합물.

[화학식 5]



청구항 6

제1항 또는 제2항 또는 제4항 또는 제5항 중에서 선택되는 어느 한 항의 액정화합물을 포함하는 광학보상필름.

청구항 7

제3항의 액정화합물을 포함하는 광학보상필름.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 막대형(rod-like) 반응성 액정 화합물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화합물의 분자구조상 페노시아진(phenothiazine) 막대형상 구조를 가져 광학적 배열이 가능한 네마틱(nematic) 특성도 가지는 액정 화합물 및 상기 액정화합물을 포함하는 광학보상필름 및 FPR(film patterned retarder)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 수년 동안 디스플레이 장치는 급속한 발전을 하였으며 그 중에서 액정 표시장치(LCD)는 현재 디스플레이장

치의 대표라고 할 수 있다. 이러한 액정표시장치(LCD)는 액정셀과 편광 소자를 포함하는데, 상기 편광 소자 사이에 위치하는 액정셀 내의 액정 고분자의 배열에 따른 편광 작용에 의해 빛을 선택적으로 통과시키는 원리를 이용하여 화소를 표현한다. 상기 액정셀은 한 쌍의 기관에 배치된 막대 형태의 액정 화합물 및 전극층을 포함하는데, 이러한 액정셀은 크게 TN(twisted nematic), IPS(in-plane switching), STN(super twisted nematic), VA(vertically aligned) 모드 등으로 나눌 수 있다. 그런데 상기 액정셀과 편광소자만으로 표시장치를 구성할 경우, 화면에 수직한 정면이 아닌 수직에서 벗어난 다른 시야각에서 화면을 관찰할 경우 밝기 또는 콘트라스트가 현저히 저하되거나, 빛샘 현상 등이 발생하는 문제가 있다. 그래서 일반적으로 액정 표시 장치는 액정셀과 편광 소자 외에 광학보상필름을 포함한다. 즉, 위상차 필름이나 시야각 보상필름과 같은 광학보상필름을 편광소자에 부착하거나, 또는 상기 위상차 필름이나 시야각 보상필름 등을 별도로 디스플레이 패널에 부착하여 사용한다. 상기 광학보상필름은 액정셀의 이방성으로 인한 굴절을 보상하여, 디스플레이 장치에 표시되는 영상이 착색되는 것을 방지하고 시야각을 확대시키는 역할을 하기 때문에 액정표시장치에는 필수적으로 사용되고 있다.

[0003] 상기와 같은 용도로 사용하기 위한 광학보상필름은 크게 나누어, 고분자 필름을 연신하여 광학 이방성을 부여한 연신필름과 플라스틱 필름 기재 위에 중합성 액정화합물을 도포하여 건조하고 자외선을 조사하여 경화시켜서 만든 액정필름이 있다. 상기 연신필름과 액정필름은 모두 광학적 이방성을 가지며, 특히 액정필름은 연신 필름에서 구현하기 어려운 여러 가지 형태의 광학성질을 가질 수 있다.

[0004] 최근 액정표시장치에 대한 높아진 기대수준을 맞추기 위해서는 보다 뛰어난 액정셀의 광학적 보상이 필요하며 이를 위한 광학보상필름이 필요한 실정이다. 그러나 연신에 의하여 광학적 이방성을 부여한 연신필름은 이러한 기대수준을 맞추는 데에 어려움이 있다.

[0005] 한편, 액정화합물에 관한 종래기술로는 한국등록특허 제10-1098648호(새로운 액정화합물, 이를 포함하는 액정조성물 및 이액정 조성물을 사용한 광학 필름), 한국공개특허 제10-2010-0041469호(네마틱 액정화합물, 이를 포함하는 광학보상필름 및 이의 제조방법) 등이 있으나 페노시아진-나프탈렌 또는 페노시아진-바이페닐을 주쇄로 하는 액정화합물에 대하여는 개시된바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자는 종래의 연신 복굴절 중합체 필름보다 더욱 정교하고 성능이 뛰어난 광학 보상이 가능한 광학보상필름을 제조할 수 있는 새로운 액정화합물을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

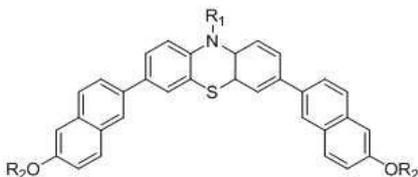
[0007] 결국, 본 발명의 목적은 넓은 시야각 보상 및 광학특성의 개선이 가능하고 필름형성이 용이한 페노시아진-나프탈렌 또는 페노시아진-바이페닐을 주쇄로 하고 광중합이 가능한 말단기를 갖는 액정화합물로서 액정화합물의 배향 후 광중합에 의하여 상기 배향된 액정화합물이 용이하게 고정될 수 있는 액정화합물을 제공함에 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 액정화합물을 포함하는 광학보상필름을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 페노시아진-나프탈렌을 주쇄로하고광중합 말단기를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 액정화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]

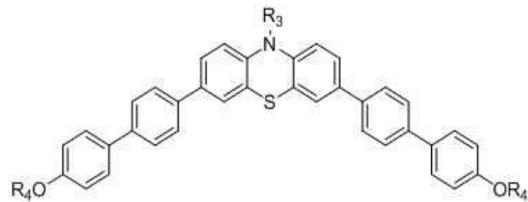


[0011] 상기 화학식 1에서 R₁은 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 알릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 25의 아릴

기로 이루어진 군에서 선택되며, R₂는 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 1 내지 15의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0013] 또한, 페노시아진-바이페닐을 주쇄로하고 광중합 말단기를 갖는 하기 화학식 2로 표시되는 액정화합물을 제공한다.

[0014] [화학식 2]

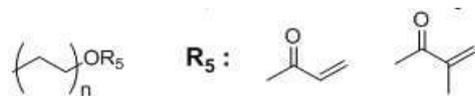


[0015]

[0016] 상기 화학식 1에서 R₃은 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 25의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되며, R₄는 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 1 내지 15의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0017] 또한, 상기 R₂와 R₄는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 액정화합물을 제공한다.

[0018] [화학식 3]

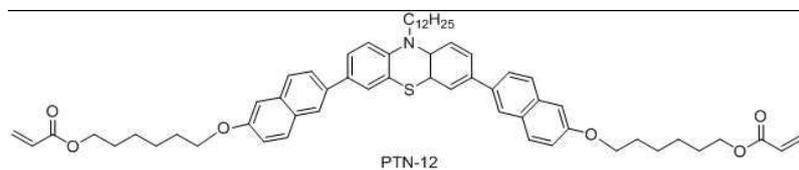


[0019]

[0020] 상기 n은 1 내지 15의 정수이고, R₅는 메틸아크릴레이트 또는 메틸 메타아크릴레이트 중에서 선택된다.

[0021] 또한, 페노시아진-나프탈렌을 주쇄로 하는 하기 화학식 4로 표시되는 액정화합물을 제공한다.

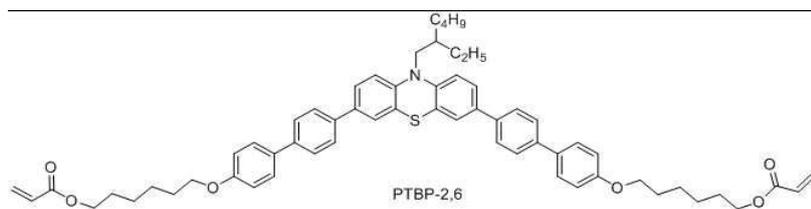
[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] 또한, 페노시아진-바이페닐을 주쇄로 하는 하기 화학식 5로 표시되는 액정화합물을 제공한다.

[0025] [화학식 5]



[0026]

[0027] 한편, 상기 액정화합물 중 선택되는 어느 하나의 액정화합물을 포함하는 광학보상필름을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 넓은 시야각 보상 및 광학특성의 개선이 가능하고 필름형성이 용이한 페노시아진-나프탈렌 또는 페노시아진-바이페닐을 주쇄로 하고 광중합 말단기를 갖는 액정화합물을 제공함으로써, 액정화합물을 광학적으로 배향한 후 바로 광중합을 실시하여 광학적으로 배향된 액정화합물을 용이하게 고정시킬 수 있을 뿐만 아니라 상기 액정화합물을 포함하는 광학보상필름 및 FPR(film patterned retarder)의 제조가 용이하며 정밀한 광학적 보상이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 은 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 2 는 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 3 은 본 발명에 따른 화학식 4와 화학식 5로 표시되는 화합물의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA) 그래프이다.

도 4 는 본 발명에 따른 화학식 4와 화학식 5로 표시되는 화합물의 UV 흡수 스펙트럼이다.

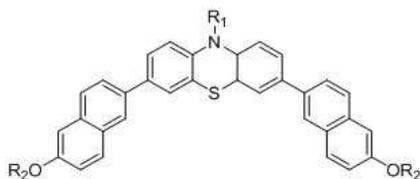
도 5는 본 발명에 따른 화학식 4와 화학식 5로 표시되는 화합물의 시차 주사 열량측정(Differential scanning calorimetry; DSC) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

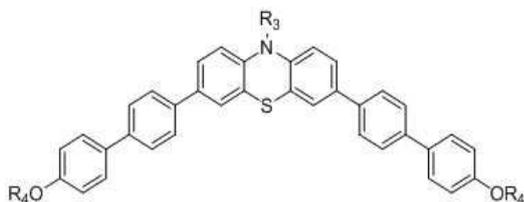
[0031] 본 발명은 네마틱 특성을 나타내는 막대 형태의 부분에 페노시아진-나프탈렌 혹은 페노시아진-바이페닐을 주쇄로 하고 아울러 광중합이 가능한 말단기를 갖는 액정화합물 하기 화학식 1 또는 화학식 2 로 표현되는 액정화합물을 제공한다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] [화학식 2]



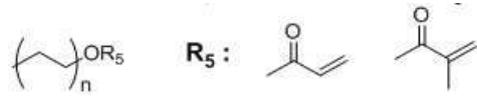
[0035]

[0036] 상기 화학식 1에서 R₁, R₂은 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 알릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환되거나 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 10 내지 25의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되며, R₃, R₄는 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 15

의 알킬기가 치환된 아릴렌기; 수소원자, 탄소수 1 내지 15의 알킬기가 치환된 아릴기; 융합된 방향족 고리화합물을 갖는 탄소수 1 내지 15의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0037] 한편, 상기 화학식 1, 2에서 R₂, R₄는 하기 화학식 3인 것이 바람직하다.

[0038] [화학식 3]



[0039]

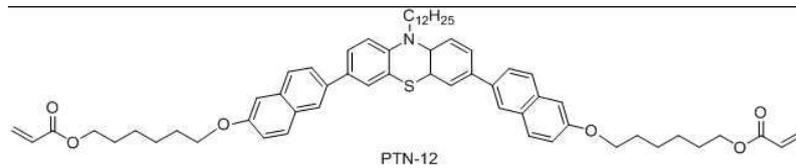
[0040] 상기 n은 1 내지 15의 정수이고, R₅는 메틸아크릴레이트 또는 메틸 메타아크릴레이트 중에서 선택된다.

[0041] 한편, 막대형 타입의 액정화합물은 평면(planar), 수직(homeotropic), 경사(tilted), 퍼짐(splay), 꼬임(cholesteric) 등의 다양한 배향 형태가 존재하기 때문에 그로부터 비롯되는 광학성질도 다양하며 독특하다. 따라서, 액정의 다양한 배향특성을 그대로 적용할 수 있게 되어, 다양한 응용이 가능하다.

[0042] 본 발명에 의한 상기 액정화합물은 상기 막대형 타입 액정화합물의 장점을 가지며, 발명에 의한 액정화합물은 말단에 광중합기가 포함되어 있기 때문에, 본 발명에 의한 액정화합물을 광학적으로 배향한 후, 바로 광중합을 실시함으로써 광학적으로 배향된 액정화합물을 용이하게 고정시킬 수 있다. 그 결과 광학보상필름 등의 제조가 용이해진다.

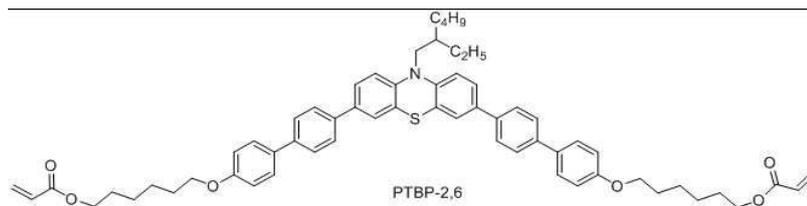
[0043] 본 발명은 네마틱 특성을 나타내는 막대 형태의 부분에 광중합이 가능한 말단기를 갖는 액정화합물로서 하기 화학식 4의 PTN-12(Phenothiazine Naphthalene 12) 또는 화학식 5의 PTBP-2,6 (Phenothiazine Biphenyl 2,6) 로 표시되는 액정화합물을 제공한다.

[0044] [화학식 4]



[0045]

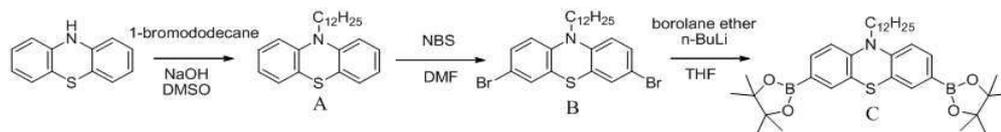
[0046] [화학식 5]



[0047]

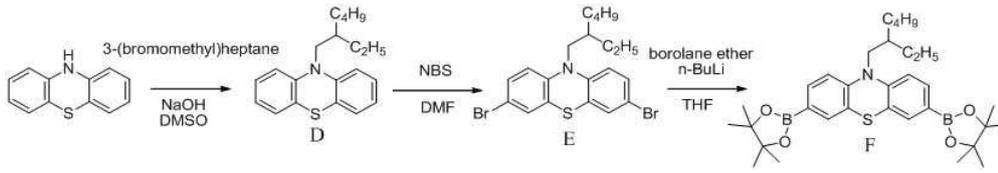
[0048] 한편, 상기 화학식 4, 5로 표시되는 액정화합물은 하기의 반응식 1 내지 6의 과정에 의해 제조될 수 있다. 다만, 본 발명의 액정화합물 제조방법은 하기의 반응식으로 특별히 한정시킬 필요는 없다.

[0049] [반응식 1]



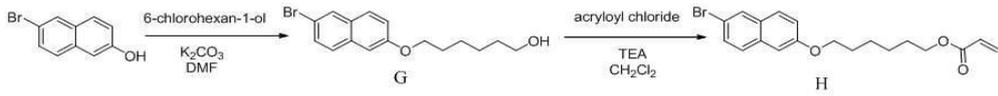
[0050]

[0051] [반응식 2]



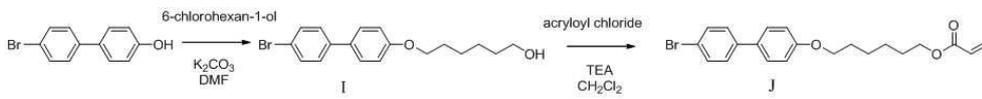
[0052]

[0053] [반응식 3]



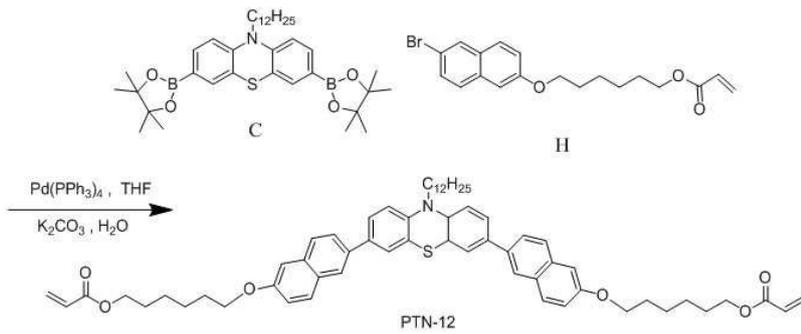
[0054]

[0055] [반응식 4]



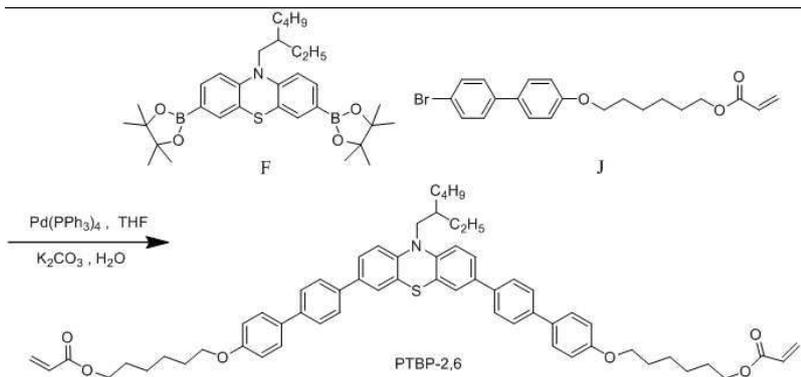
[0056]

[0057] [반응식 5]



[0058]

[0059] [반응식 6]

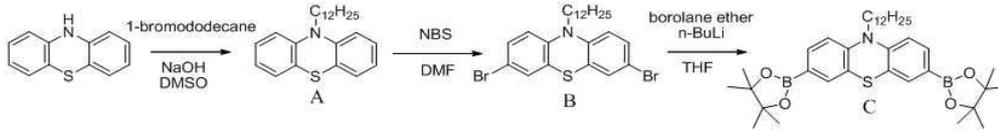


[0060]

[0061] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0062] 실시예 1. 반응식 1에 의한 화합물 C의 제조

[0063] [반응식 1]



[0064]

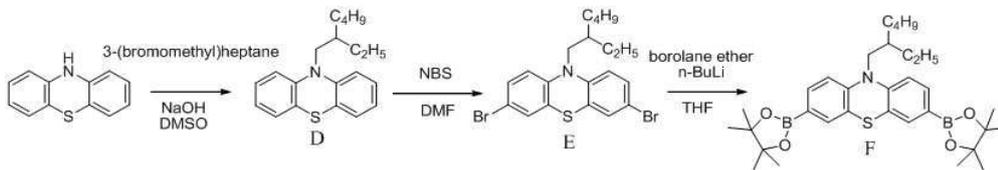
[0065] 소듐 하이드록사이드(NaOH, 삼천사) 6.27g과 페노시아진(phenothiazine, Aldrich사) 5g을 넣고 진공 질소 치환한 후에 디메틸폼아מיד(DMF, Aldrich사) 에 녹이고, 1-브로모도데칸(1-bromododecane, Aldrich사) 6ml을 천천히 첨가하고 90℃에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후 유기물을 추출 후 재결정하여 화합물 A(10-dodecyl-10H-phenothiazine) 7.4g 을 얻었다.

[0066] 상기 화합물 A 7g을 디메틸폼아מיד(DMF, Aldrich사)에 용해 시킨 뒤, 엔-브로모석시미드(NBS, Aldrich사) 7.3g을 조금씩 첨가한 후 24시간 교반하였다. 반응이 종결되면 유기물을 클로로포름(Chloroform, 삼천사)으로 추출 및 세척 후, 수분 제거하고 컬럼 정제하여 화합물 B(3,7-dibromo-10-dodecyl-10H-phenothiazine) 7.2g을 얻었다.

[0067] 상기 얻어진 화합물 B 5g을 건조된 테트라하이드로퓨란(THF, Aldrich사) 75ml에 녹이고, -78℃로 온도를 낮춘 후 2.2당량의 노르말부틸리튬(n-BuLi, Aldrich사) 1.8ml를 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물은 2시간 동안 -78℃에서 교반한 다음, 2-아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, Aldrich사) 1.67ml를 첨가하고, 2시간 동안 -78℃에서 교반 후 서서히 상온으로 온도를 높이면서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 유기물을 추출하고, 물로 씻은 후 컬럼 정제하여 화합물 C (10-dodecyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine) 3g을 얻었다.

[0068] 실시예 2. 반응식 2에 의한 화합물 F의 제조

[0069] [반응식 2]



[0070]

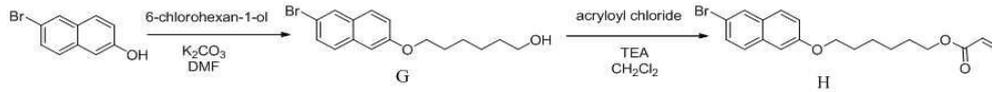
[0071] 소듐 하이드록사이드(NaOH, 삼천사) 6.27g과 페노시아진(phenothiazine, Aldrich사) 5g을 넣고 진공 질소 치환한 후에 디메틸폼아מיד(DMF, Aldrich사) 에 녹이고, 2-에틸헥실 브로마이드(2-ethylhexyl bromide, Aldrich사) 5.35ml을 천천히 첨가하고 90℃에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후 유기물을 추출 후 재결정하여 화합물 D(10-(2-ethylhexyl)-10H-phenothiazine) 5.86g 을 얻었다.

[0072] 상기 화합물 D 5.86g을 디메틸폼아מיד(DMF, Aldrich사)에 용해 시킨 뒤, 엔-브로모석시미드(NBS, Aldrich사) 7.4g을 조금씩 첨가한 후 24시간 교반하였다. 반응이 종결되면 유기물을 클로로포름(Chloroform, 삼천사)으로 추출 및 세척 후, 수분 제거하고 컬럼 정제하여 화합물 E(3,7-dibromo-10-(2-ethylhexyl)-10H-phenothiazine) 3.02g을 얻었다.

[0073] 상기 얻어진 화합물 E 3g을 건조된 테트라하이드로퓨란(THF, Aldrich사) 68ml에 녹이고, -78℃로 온도를 낮춘 후 2.2당량의 노르말부틸리튬(n-BuLi, Aldrich사) 10.06ml를 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물은 2시간 동안 -78℃에서 교반한 다음, 2-아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, Aldrich사) 3.94ml를 첨가하고, 2시간 동안 -78℃에서 교반 후 서서히 상온으로 온도를 높이면서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 유기물을 추출하고, 물로 씻은 후 컬럼 정제하여 화합물 F (10-(2-ethylhexyl)-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine) 1.5g을 얻었다.

[0074] 실시예 3. 반응식 3에 의한 화합물 H의 제조

[0075] [반응식 3]



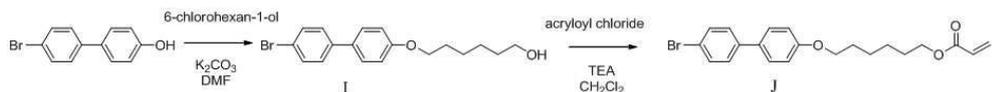
[0076]

[0077] 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 15.48g, 6-브로모나프탈렌올(6-bromonaphthalen-ol, Aldrich사) 5g, 6-클로로헥산올(6-chlorohexan-1-ol, Aldrich사) 4.47ml 을 넣고 진공 후 질소 치환한 후에 디메틸폼아미트(DMF, 삼천사)를 넣어 90℃에서 48시간 교반하였다. 감압 제거 후 유기물을 클로로포름(Chloroform, 삼천사)로 추출 및 워싱 후 수분제거하고 컬럼 정제하여 화합물 G (6-(6-bromonaphthalen-2-yloxy)hexan-1-ol) 2.57g을 얻었다.

[0078] 상기 얻어진 화합물 G 5g을 50ml 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, 삼천사)에 녹이고 트리에틸아민(triethylamine, Aldrich사)을 넣고 0℃에서 1시간 교반하였다. 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, 삼천사) 20ml에 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride, Aldrich사)를 녹여 0℃에서 천천히 첨가하고 0℃에서 1시간 교반하였다. 반응 종결 후 클로로포름(chloroform, 삼천사)으로 추출 후 컬럼 정제하여 화합물 H(6-(6-bromonaphthalen-2-yloxy)hexyl acrylate) 3.00g 을 얻었다.

[0079] **실시예 4. 반응식 4에 의한 화합물 J의 제조**

[0080] [반응식 4]



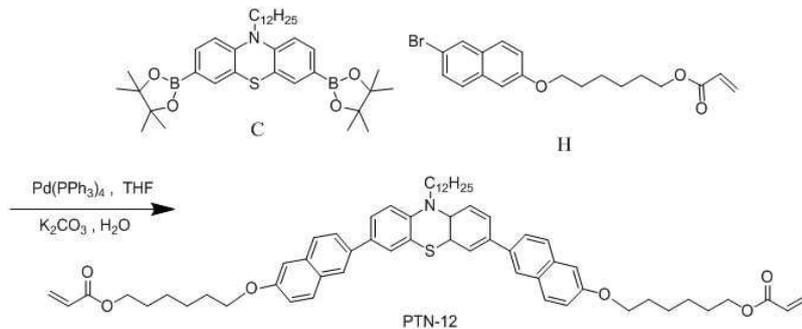
[0081]

[0082] 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 8.3g, 4,4'-브로모바이페놀(4'-bromobiphenyl-4-ol, Aldrich사) 5g, 6-클로로헥산올(6-chlorohexan-1-ol, Aldrich사) 5.3ml 을 넣고 진공 후 질소 치환한 후에 디메틸폼아미트(DMF, 삼천사)를 넣어 90℃에서 48시간 교반하였다. 감압 제거 후 유기물을 클로로포름(Chloroform, 삼천사)로 추출 및 워싱 후 수분제거하고 컬럼 정제하여 화합물 I (6-(4-bromobiphenyl-4-yloxy)hexan-1-ol) 5.9g을 얻었다.

[0083] 상기 얻어진 화합물 I 5.5g을 100ml 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, 삼천사)에 녹이고 트리에틸아민(triethylamine, Aldrich사)을 넣고 0℃에서 1시간 교반하였다. 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride, 삼천사) 20ml에 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride, Aldrich사)를 녹여 0℃에서 천천히 첨가하고 0℃에서 1시간 교반하였다. 반응 종결 후 클로로포름(chloroform, 삼천사)으로 추출 후 컬럼 정제하여 화합물 J(6-(6-bromobiphenyl-4-yloxy)hexyl acrylate) 3.4g 을 얻었다.

[0084] **실시예 5. 반응식 5에 의한 화학식 4의 액정화합물 제조**

[0085] [반응식 5]



[0086]

[0087] 상기 실시예 1 및 3에서 제조한 화합물 C(10-dodecyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-

10H-phenothiazine) 0.44g 및 화합물 H(6-(6-bromonaphthalen-2-yloxy)hexyl acrylate) 0.59g을 건조된 테트라하이드로퓨란(THF, Aldrich사) 8ml에 녹이고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), Aldrich사) 0.12g을 첨가하여 10분간 교반한 후, 2몰 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 수용액 10ml을 넣어 80℃에서 48시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 정제하여 하기 화학식 4로 표시되는 RM 화합물 PTN-12 0.4g을 얻었다.

[0088] [화학식 4]



[0090] 실시예 6. 반응식 6에 의한 화학식 5의 액정화합물 제조

[0091] [반응식 6]



[0093] 상기 실시예 2 및 4에서 제조한 화합물 F(10-(2-ethylhexyl)-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine) 0.7g 및 화합물 J(6-(6-bromobiphenyl-4-yloxy)hexyl acrylate) 1.25g을 건조된 테트라하이드로퓨란(THF, Aldrich사) 14ml에 녹이고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), Aldrich사) 0.25g을 첨가하여 10분간 교반한 후, 2몰 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 수용액 10ml을 넣어 80℃에서 48시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 정제하여 하기 화학식 5로 표시되는 RM 화합물 PTBP-2,6 0.5g을 얻었다.

[0094] [화학식 5]



[0096] 실험예 1. 열중량 분석, UV 흡수 스펙트럼, 시차 주사 열량 측정

[0097] 상기 실시예 5 및 6에 의해 제조된 상기 화학식 4 및 5로 표시되는 액정화합물을 이용하여 열중량 분석(TGA) 및 UV 측정하였다.

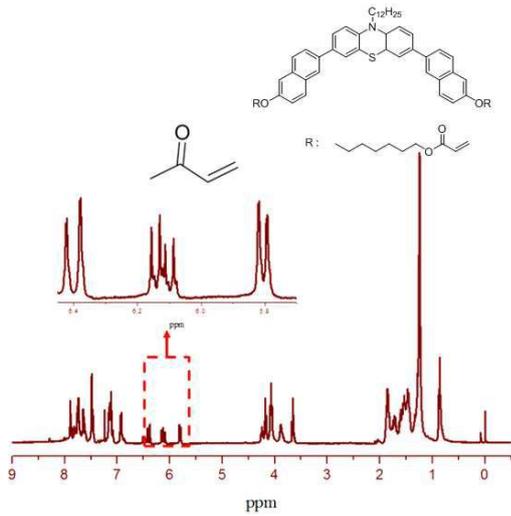
[0098] 그 결과 도 3에 나타난 바와 같이, TGA 측정 결과는 PTN-12와 PTBP-2,6의 경우, 각각 377, 385℃에서 5%의 무게 손실이 있는 것으로 높은 열적 안정도를 평가하였으며, 도 4에 나타난 바와 같이 UV는 용액 상태에서 두 물질 모두 400 ~ 900 nm에서 98% 이상의 투과율을 갖는 것을 확인하였다.

[0099] 또한, 도 5는 시차 주사 열량측정(Differential scanning calorimetry; DSC) 을 나타내는 도면이다

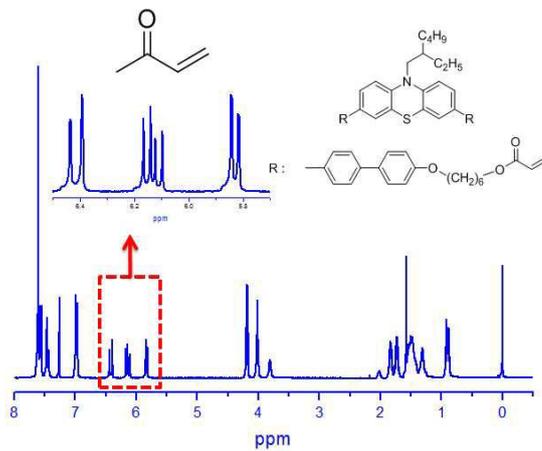
[0100] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

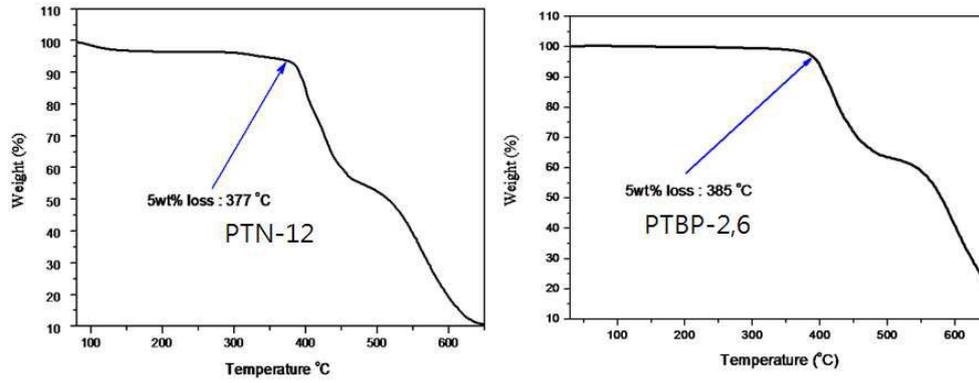
도면1



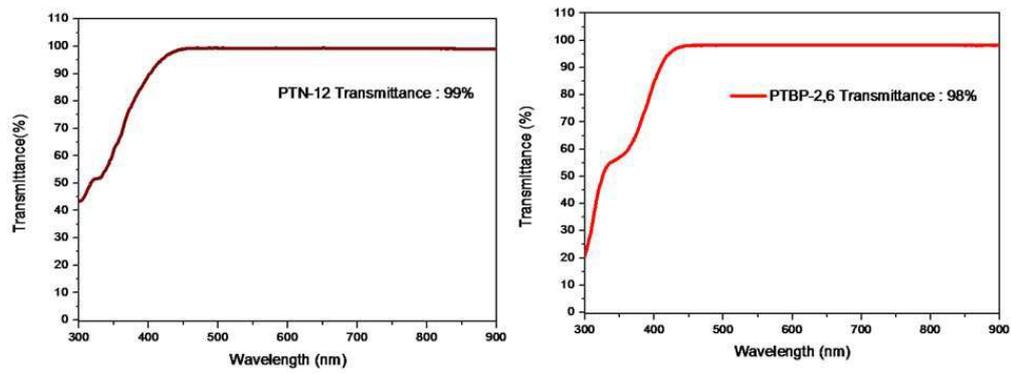
도면2



도면3



도면4



도면5

